

Interacción entre Ácidos Húmicos, Cationes y Minerales para explicar variaciones de Materia Orgánica del Suelo

Nanci Kloster¹, Virginia Puccia², Romina Fernández¹ and Marcelo Avena².

¹ Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, Estación Experimental Agropecuaria Anguil "Guillermo Covas", Ruta Nac. N°5 km 580, (6326) Anguil, La Pampa, Argentina. kloster.nanci@inta.gob.ar

² INQUISUR-CONICET. Universidad Nacional del Sur, Departamento de Química. Av. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca, Argentina.

Palabras clave: estabilización de materia orgánica, cationes polivalentes, interacciones materiales orgánico-inorgánico, manejo de suelo.

Resumen

Los cambios en el uso del suelo en regiones semiáridas afectan las propiedades del suelo, provocando pérdida de materia orgánica (MO), degradación y disminución de la productividad. En este escenario, es importante estudiar los mecanismos de estabilización de la MO, particularmente los ácidos húmicos (AH), por la matriz inorgánica. En este trabajo se estudian las propiedades de AH de dos suelos de la región semiárida pampeana argentina con dos manejos contrastantes, vegetación natural (VN) y agrícola (A). Se propuso una metodología de extracción de AH especial para investigar la cantidad y tipo de minerales y cationes polivalentes asociados al AH. El carbono del suelo fue más alto en VN que en A. Además, el contenido de cenizas de AH en VN fue mayor que en A. Estos resultados concuerdan con las concentraciones de calcio, hierro y aluminio en los AH, con los espectros IR e isothermas de adsorción de calcio de los AH, lo cual revela que arcillas y óxidos metálicos fueron coextraídos con los AH en mayor proporción en suelos con VN. Se concluye que existiría un mejor contacto entre MO y sustancias inorgánicas en VN que en A, lo cual sugiere una mayor estabilización de la MO en suelos con vegetación natural.

Introducción

La productividad sustentable de los agro-ecosistemas tiene por objeto mantener y mejorar el contenido de materia orgánica del suelo (MO). La MO es un material heterogéneo que incluye residuos de material vegetal, animal, microorganismos y sustancias húmicas. Estas últimas son un grupo de moléculas orgánicas clasificadas en base a su solubilidad en ácidos fúlvicos (AF) y ácidos húmicos (AH), que difieren en su tamaño molecular y contenido de grupos funcionales (Molina 2014).

La estabilización de la MO en suelos está directamente relacionada con el contenido de partículas inorgánicas de tamaño arcilla (< 2µm) y limo (2 a 50 µm) (Quiroga et al. 2006) y con la mineralogía de las partículas, debido a las diferencias de área y carga superficial que otorgan diferentes propiedades a los minerales del suelo (Falsone et al. 2016). Es así que los filosilicatos pueden contribuir a estabilizar la MO a través de la formación de puentes de enlace entre cationes y grupos funcionales de la MO. También los iones de aluminio (Al) y hierro (Fe) provenientes de óxidos metálicos (Colombo et al. 2014) y los iones calcio (Ca) en la solución del suelo pueden contribuir en este proceso de estabilización (Kloster and Avena 2015). Si bien se conoce que la MO es estabilizada en la matriz inorgánica del suelo (Chilom and Rice 2009), poco se sabe de los mecanismos de estabilización.

En la región semiárida pampeana argentina los cambios en el uso de la tierra afectan grandes áreas, donde la agricultura se vuelve predominante sobre los sistemas de producción mixtos y grandes superficies de pasturas permanentes son modificadas a tierras agrícolas (Noellemeyer et al. 2008). Los suelos de estas áreas no son resilientes a los efectos del uso inapropiado, lo cual lleva a pérdidas permanentes de MO y sustancias húmicas (Plaza et al. 2018). Sin embargo, no conoce sobre el efecto de las prácticas de manejo en la dinámica de los AH.

El objetivo de este trabajo fue investigar la relación entre la composición mineral, la presencia de cationes polivalentes y los AH en horizontes superficiales de suelos bajo manejos contrastantes para estudiar la dinámica de los AH.

Materiales y Métodos

El estudio se realizó en la región semiárida pampeana argentina, donde la precipitación anual promedio es de 660 mm y la temperatura promedio es de 16 °C. Se seleccionaron dos sitios (1 y 2), donde los suelos clasifican como Paleustol Petrocálcico, cada uno con dos manejos contrastantes: agricultura (A) y vegetación nativa (VN). En el sitio 1 (36°25'02.69'' S, 64°03' 13.38'' O) bajo VN predomina la ganadería en pastura natural de *Prosopis caldenia* con pasturas forrajeras, mientras que en el sitio 2 (36°35'23.66'' S, 63°57' 42.45'' O) bajo VN predomina una pastura implantada con 70 años de antigüedad. Los cultivos frecuentes bajo A son trigo, girasol, maíz, sorgo y cebada, desde hace 70 años en el sitio 1, y desde hace 10 años en el sitio 2.

Para el estudio se tomó una muestra compuesta de suelo del horizonte superficial (0-20 cm) de cada sitio y manejo. Las muestras se secaron al aire y tamizaron con tamiz de 2 mm. Se determinó la distribución de tamaño de partículas (arcilla, limo, arena), el pH en relación suelo:agua 1:2,5, el carbono (C) y nitrógeno (N) total por análisis elemental (Truspec CN, LECO) y la capacidad de intercambio catiónico usando acetato de amonio 1 N, pH 7. Los óxidos de Fe y Al amorfos se obtuvieron en oscuridad con ácido oxálico mientras que los óxidos cristalinos se obtuvieron con agua a ebullición (Schlichting et al. 1995). Calcio, Fe y Al total se determinaron previa digestión ácida con HCl/HF. Las diferentes fracciones de Ca, Fe y Al se cuantificaron mediante espectrometría de absorción atómica (PinAAcle 900H, Perkin Elmer). Los AH se obtuvieron del suelo por triplicado para cada muestra de suelo con una modificación esencial sobre el método de Swift (1996): se realizó sólo un tratamiento de purificación con HCl/HF (y no varios como propone el método original), con el objetivo de evaluar la capacidad del AH de retener componentes inorgánicos. Todos los análisis se realizaron por triplicado. Las diferencias entre sitios y prácticas de manejo se analizaron mediante el test de Fisher y ANOVA de una vía con un nivel de significancia 0,05, usando el software INFOSTAT (Di Rienzo et al. 2015).

Resultados

Los resultados de la caracterización físico química de los suelos de ambos sitios indicaron que son de clase textural franca, aunque el sitio 1 muestra mayor contenido de arcilla (15,7%) que el sitio 2 (11,4%). En ambos sitios el contenido de C y N fue más alto en VN que en A, lo cual se corresponde con la literatura, que registra pérdidas de C de alrededor de 40 % bajo A en regiones semiáridas (Riestra et al 2012). Es interesante notar que, si bien en A el contenido de C y N fue más bajo que en VN, las relaciones C/N fueron similares en ambos sitios y manejos, con un valor promedio de 13,6. Esto último sugiere que los residuos que se pierden del suelo asociados al manejo A también deberían tener una relación C/N de alrededor de 13,6, de otro modo, luego de la intervención agrícola la relación hubiera cambiado.

La Tabla 1 muestra los resultados de la extracción de Ca, Fe y Al. El Ca adsorbido fue más alto que el Ca soluble en ambos sitios. Además, fue significativamente más alto en el sitio 2 que en el sitio 1, para ambos manejos, lo cual es consistente con los valores de CIC mayores en el sitio 2. La suma de Ca intercambiable y soluble fue similar al Ca total, lo cual indica que no habría otras fuentes de Ca relevantes en estos suelos. El contenido de óxidos de Fe y Al cristalino es más alto que el contenido de óxidos amorfos en ambos sitios y manejos. También el contenido de óxidos de Fe es más alto en los suelos bajo VN que bajo A, y la suma de óxidos de Fe y Al amorfos y cristalinos es mucho menor que el contenido total de los mismos. Esto último revela claramente que Fe y Al están presentes en otra fracción de la fase sólida del suelo, como pueden ser los filosilicatos (Colombo et al. 2014). Sin embargo, se conoce que los óxidos de Fe y Al cumplen roles importantes en el suelo por su mayor actividad y movilidad que los elementos en la fase sólida de filosilicatos. Las

múltiples capacidades de enlace de estos elementos, los cuales forman especies hexacoordinadas (Molina 2014), hacen posible, por ejemplo, el enlace simultáneo de grupos carboxilatos de AH y grupos hidroxilo de superficies minerales, contribuyendo a la formación de una red interconectada de especies orgánicas e inorgánicas y facilitando la formación de agregados y la estabilización de las moléculas orgánicas. Este razonamiento sugiere que los materiales amorfos deberían ser relativamente altos en los sistemas donde el C orgánico es alto, lo cual se observa como tendencia en los suelos estudiados.

Tabla 1. Concentración de Ca, Fe y Al en suelos obtenida por extracción química. Vegetación Natural (VN), Agricultura (A). Letras diferentes muestran diferencias significativas ($p < 0,05$).

Parámetro (g kg ⁻¹)	Sitio 1		Sitio 2	
	VN	A	VN	A
Ca adsorbido	1,57 d	1,86 c	2,68 a	2,42 b
Ca soluble	0,55 a	- -	0,34 b	0,35 b
Ca total	2,17 d	2,54 c	2,90 a	2,75 b
Fe amorfo	0,82 a	0,50 b	0,52 b	0,40 c
Fe cristalino	2,41 a	2,02 b	2,10 ab	1,54 c
Fe total	23,63 d	26,97 c	28,69 a	28,46 b
Al amorfo	0,66 a	0,39 d	0,58 c	0,62 b
Al cristalino	1,00 a	0,71 b	0,97 a	1,02 a
Al total	108,54 d	125,79 a	121,56 b	111,82 d

La Tabla 2 muestra las propiedades de los AH en cada sitio y manejo. El rendimiento de extracción de AH en VN fue mayor que en A en ambos sitios. Aunque este resultado brinda información semi-cuantitativa, se corresponde con el contenido de MO y C de las muestras de suelo, confirmando que suelos en VN tienen contenidos de MO más altos que en A. El contenido de cenizas fue también mayor en VN que en A para ambos sitios, lo cual sugiere que la eficiencia del tratamiento de remoción de material inorgánico (HCl/HF) cambia con la práctica de manejo, siendo los AH en VN más eficaces en la retención de material inorgánico que los AH en A. El espectro IR de AH del sitio 1 bajo VN refleja el alto contenido de cenizas y su capacidad para retener material inorgánico, a partir de una banda intensa alrededor de 1050 cm⁻¹ (vibración Si-O) (Datos no mostrados). El C de los AH no mostró diferencias entre sitios y prácticas de manejo, pero el N fue más alto en el sitio 1 (VN), llevando a una relación C/N más pequeña. A pesar de estas diferencias se obtuvo un valor promedio de C/N de 13,4 para todas las muestras de AH, similar al promedio obtenido para las muestras de suelo (13,6), lo cual indica que la composición química de la MO que se pierde en A está fuertemente relacionada a la de los AH. La relación E₄/E₆ fue significativamente diferente entre manejos para el sitio 1, siendo mayor en VN, lo cual indicaría que el AH de VN tiene menor aromaticidad y mayor contenido de grupos funcionales ácidos que las demás muestras. En acuerdo con el elevado contenido de cenizas, las concentraciones de Ca, Fe y Al en el AH del sitio 1 (VN) fueron más altos que los hallados en el sitio 2 (VN).

Tabla 3. Caracterización de los AH en cada sitio y manejo. Vegetación Nativa (VN), Agricultura (A). Letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

Parámetro	Sitio 1		Sitio 2	
	VN	A	VN	A
Rendimiento (mL 100 g ⁻¹)	65,0	17,5	23,0	13,0
Carbono (g kg ⁻¹)	516,0 a	552,0 a	553,0 a	554,0 a
Nitrógeno (g kg ⁻¹)	51,3 a	37,8 b	39,6 b	36,8 b
C/N	10,0 a	14,6 b	14,0 c	15,1 d
E ₄ /E ₆	4,5 a	4,0 b	3,8 b	4,0 b
Aromaticidad (%)	31,6 a	53,4 b	52,7 b	52,8 b
Cenizas (%)	28,3 a	2,6 c	12,3 b	1,6 c
Ca+Fe+Al (meq g ⁻¹ AH)	3,7 a	0,9 d	2,4 b	2,2 c

En la Figura 2 se muestran las isotermas de adsorción de calcio por los AH del suelo. Las propiedades de enlace de Ca son similares para los AH extraídos del sitio 1 (A) y sitio 2 (VN y A). Aunque a diferencia de estos, el AH extraído del sitio 1 (VN) mostró una capacidad de enlace de Ca menor. Esto sugiere que el material inorgánico, que da origen a un alto contenido de cenizas en este AH, no es material inerte, sino que podría estar bloqueando grupos funcionales del AH, disminuyendo su capacidad de enlace de Ca.

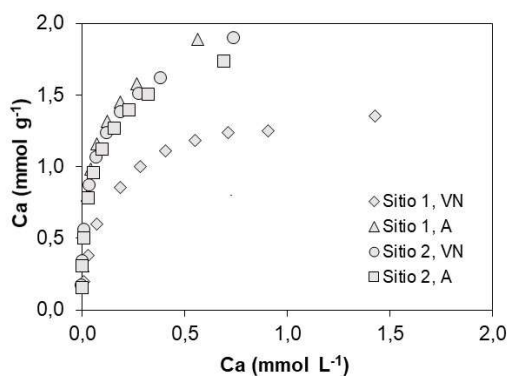


Figura 2. Isotermas de adsorción de calcio por AH del suelo de diferentes sitios (1 y 2) y manejos. Vegetación Natural (VN), Agrícola (A).

Conclusiones

Este estudio propone un punto de partida para el estudio de los mecanismos de estabilización de la MO por los componentes inorgánicos del suelo, realizando la extracción del AH con una única etapa de tratamiento ácido (HCl/HF) luego de la extracción alcalina. Esto permite comparar los minerales coextraídos con el AH. A partir de los resultados se concluye que los AH bajo diferentes prácticas de manejo del suelo difieren en su habilidad para retener componentes inorgánicos. En líneas generales los suelos en VN son más eficientes para retener iones metálicos y minerales que aquellos en A. Este comportamiento se explica por una mayor interacción entre materia orgánica e inorgánica en suelos de VN, lo cual contribuye a la estabilización de la MO. El mecanismo de esta interacción es desconocido. Aunque más estudios son necesarios se propone que las superficies minerales protegerían física y químicamente a los AH enlazados. Además, iones inorgánicos como Ca, Fe y Al también contribuirían a la estabilización por formación de puentes de enlace entre moléculas de AH y anclaje de estas moléculas a las superficies minerales.

Referencias

- Colombo, C., Palumbo, G., He, J. Z., Pinton, R. y Cesco, S. 2014. Review on iron availability in soil: interaction of Fe minerals, plants and microbes. *J. Soils Sediments* 14:538-548.
- Di Rienzo, J., Casanoves, F., Balzarini, M. G., Gonzalez, L., Tablada, M. y Robledo, C. W. 2015. Infostat.
- Falsone, G., Celi, L., Stanchi, S. y Bonifacio, E. 2016. Relative importance of mineralogy and organic matter characteristics on macroaggregate and colloid dynamic in Mg-silicate dominated soils. *Land Degrad. & Develop.* 27:1700-1708.
- Kloster, N. y Avena, M. 2015. Interaction of humic acids with soil minerals. Adsorption and surface aggregation induced by Ca²⁺. *Environmental Chemistry* 12(6):731-738.
- Molina, F. 2014. *Soil Colloids properties and ion binding*. CRC Press.
- Plaza, I., Ontiveros-Ortega, A., Calero, J. y Aranda, V. 2015. Implications of zeta potential and surface free energy in the description of agricultural soil quality: Effect of different cations and humic acid on degraded soils. *Soil & Tillage Research* 146:148-158.
- Quiroga, A., Funaro, D., Noellemeyer, E. y Peinemann, N. 2006. Barley yield response to soil organic matter and texture in the Pampas of Argentina. *Soil & Tillage Research* 90:63-68.
- Riestra, D., Noellemeyer, E. y Quiroga, A. 2012. Soil texture and forest species condition the effect of afforestation on soil quality parameters. *Soil Science*. 177:279-287.
- Schlichting, E., Blume, H. P. y Stahr, K. 1995. *Bodenkundliches Praktikum*, 2nd ed. Paul Parey Verlag. Hamburg-Berlin.
- Swift, R. S. 1996. Organic matter characterization, En: Sparks, D.L. (ed.), *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*. Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. Soil Sci. Soc. Am., pp. 1018-1020, Madison WI.