

FOSFORO ISOTOPICAMENTE INTERCAMBIABLE. REVISION CRITICA

BÁRBARO, N.O.¹

RESUMEN

La dilución isotópica ha sido utilizada para calcular el pool de elementos del suelo que participan de la nutrición vegetal. La utilización "in vitro" de la misma, con el empleo de trazadores radiactivos, ha dado lugar a la definición de términos tales como "fósforo isotopicamente intercambiable", "fósforo de superficie" o "fosforo rápidamente intercambiable", realizados a tiempos fijos de intercambio.

Sin embargo una revisión crítica de la bibliografía mundial que incluye los trabajos realizados en Argentina, permite visualizar los problemas que se plantean cuando se utiliza la metodología antedicha. Estos problemas derivan tanto de la naturaleza y propiedades del suelo, como de los factores extrínsecos, relacionados con la realización práctica del intercambio. Pero además, la cinética del intercambio isotópico, muestra la realización simultánea de varias reacciones de primer orden.

La utilización de portador isotópico afecta la velocidad de las reacciones e introduce modificaciones que alteran los resultados obtenidos, como consecuencia de que no todo el fósforo adsorbido durante el intercambio isotópico permanece intercambiable. De esta manera se obtienen valores negativos sin significado agronómico.

La complejidad del fenómeno, no permite separar el intercambio isotópico de otros fenómenos, tales como la adsorción y la precipitación. En este sentido el intercambio y la adsorción de fósforo, que ocurren simultáneamente, deberían ser visualizados no como excluyentes, sino como complementarios.

Por otra parte, el estudio de la cinética del intercambio, ha permitido el desarrollo de otro enfoque, que contribuye al conocimiento del fósforo del suelo que participa de la nutrición vegetal.

INTRODUCCION

El "Principio de la Dilución Isotópica" desarrollado por Hevesy en 1923 y la disponibilidad de isótopos radiactivos del fósforo, han permitido el desarrollo de métodos para evaluar el anión fosfato de los suelos y su disponibilidad para los vegetales.

Dichos métodos tienen como punto de partida, dos conceptos distintos. En el primero la dilución isotópica se realiza en los vegetales cultivados a partir de dos fuentes de fósforo disponibles diferentes, una sin "trazador radiactivo" (el suelo) y la otra con "trazador radiactivo" (fertilizante-³²P), (Fried y Dean 1952). De acuerdo a este concepto se define el "valor A", como el "fósforo asimilable" del suelo susceptible de ser cuantificado en función de un fertilizante patrón.

El segundo concepto, impone que la dilución isotópica entre el fósforo nativo y el ³²P se realice en el suelo. La extracción del fosfato resultante (³¹P nativo-³²P) se realiza ya sea por intermedio de los vegetales cultivados (Larsen, 1950, 1952) por microorganismos (Merzari et al, 1962) o por soluciones extractoras (S. Russell, 1954). La realización de la dilución isotópica in vitro con soluciones de intercambio, ha dado lugar al desarrollo de protocolos diferentes. Sin embargo después de 30 años de aplicación de dichos protocolos los resultados obtenidos, ponen en duda, al decir de J.C. Fardau (1980), el sentido del fósforo isotopicamente intercambiable. Esta revisión bibliográfica, no pretende ser concluyente, su objetivo es, en lo posible, destacar las contradicciones halladas.

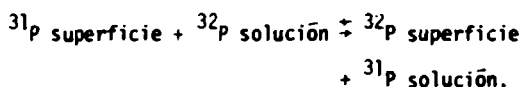
1. CONCEPTOS, PROTOCOLOS Y UTILIDAD DEL FOSFORO ISOTOPICAMENTE INTERCAMBIABLE

1.1. CONCEPTOS Y PROTOCOLOS EXPERIMENTALES

El principio de la dilución isotópica en condiciones "in vitro", ha permitido evaluar la fracción de iones fosfatos del suelo

¹ Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador, 8250, 1429 Buenos Aires, Argentina.

susceptibles de participar, en el mantenimiento de la solución del mismo. La complejidad del fenómeno en cuestión, ha sido la causa principal de que el intercambio isotópico fuera definido, sin solución de continuidad de diferentes maneras. Esta situación se ve agravada por la diversidad de los protocolos experimentales propuestos (Tabla nº 1). Las nominaciones de "fósforo en superficie" (Mc Auliffe 1947, Olsen 1953), "fósforo intercambiable adsorbido" (Wiklander 1950), "fósforo autodifusible" (Barbier 1954), "fosfato lábil" (S. Russell et al 1954), "fósforo en sólido" (Olsen et Dean 1965); designan al fósforo medido por intercambio isotópico, y son empleados como sinónimos, aunque algunos de ellos sean conceptualmente diferentes. Mc Auliffe (1947) define el fósforo en superficie como el fósforo más rápidamente intercambiable, situado aproximadamente a las 20 horas de intercambio, asumiendo que el intercambio puede ser representado por la reacción.



Larsen S. (1967) si bien asigna importancia al fósforo rápidamente intercambiable, discute la posibilidad de que el "fósforo en superficie" no involucre también otras categorías de aniones fosfatos (fosfatos de cristales en la superficie de la fase sólida) y a otros mecanismos (re-cristalización); concluye que el "fósforo adsorbido" y el fósforo precipitado no pueden ser diferenciados.

Olsen (1953) encuentra una correlación positiva entre el "fósforo en superficie" y la medida del área superficial del suelo. Sin embargo la variación del área superficial puede provocar modificaciones en otros mecanismos que involucran el fósforo intercambiable.

Según Larsen S. (1967), esto sucede con los cristales presentes, en la fase sólida del suelo. Finalmente y como veremos más adelante, la existencia de una cinética de la dilución isotópica, puesta de manifiesto en 1950 por Wiklander y estudiada por otros autores (Barbier 1954; Seatz 1954; S. Russell 1954; Ulrich 1962; Fardeau 1968; Fardeau 1980) agrega a la visualización o comprensión del problema planteado una reserva tanto conceptual (en relación a la definición de cada uno de los compartimentos a los que se refiere la cinética del intercambio) como metodológica (en lo que hace a la obtención de una cantidad absoluta, evaluada en un tiempo fijo de intercambio, dentro de un sistema dinámico).

Barbier et al (1954) ponen de manifiesto que el intercambio isotópico involucra tanto a los iones fosfatos superficiales como aquellos presentes en el interior de la fase sólida. Si bien los primeros intercambian más rápidamente, los segundos tienen un efecto más importante sobre el intercambio, dado la cantidad de iones fosfatos involucrada. Es decir, consideran la difusión del interior de

la fase sólida hacia el exterior, como fundamental. En consecuencia definen los "iones fosfatos autodifusibles".

El "fosfato isotópicamente intercambiable" es definido en 1954 por S. Russell et al, quienes la caracterizan por el término E_t , poniendo de manifiesto que el valor obtenido es función del tiempo de intercambio. Estos autores desarrollan el concepto de "fósforo lábil", empleando luego en la literatura mundial.

Larsen S. 1967, define el "fósforo lábil" como la fracción del fósforo total que puede pasar a la solución del suelo en un tiempo determinado, de acuerdo con la siguiente reacción:



Esta visualización del anión fosfato en el suelo, ha llevado a definir un "pool de iones fosfatos homogéneo". Para Abedi et Talibudeen (1974), el fósforo lábil del suelo estaría representado en tres pools homogéneos, definidos ya en 1958 por Talibudeen.

Ahora bien, Fardeau (1980), deduce que la presencia de la cinética del intercambio, no permite considerar al fósforo intercambiable como un pool homogéneo. En otras palabras, la definición de iones móviles, haría necesaria la consideración de un factor cinético.

Si se consideran nuevamente las definiciones y protocolos de la Tabla nº 1, se observa que las expresiones matemáticas presentadas, derivan de la dilución isotópica directa, aplicada con portador isotópico (fórmulas con índice 1) o sin él (fórmulas con índice 2).

Las fórmulas con índice 3; obtenidas para soluciones iniciales sin portador isotópico y referidas al fósforo intercambiable de la fase sólida, derivan de la ecuación general:

$$\frac{P_s}{P_t} = \frac{A_s}{A_t} \quad (1)$$

donde A_s y A_t son las cantidades de ^{32}P en la fase sólida en la solución respectivamente; P_s y P_t las cantidades de fósforo total en ambas fases.

Si A_0 es la cantidad de ^{32}P agregado al sistema tenemos que

$$A_s = A_0 - A_t$$

y entonces

$$P_s = \frac{A_0 - A_t}{A_t} \cdot P_t \quad (2)$$

Por otra parte, para un sistema en equilibrio tenemos que el fósforo isotópicamente intercambiable (P_{ii}) tiene la expresión

$$P_{ii} = P_s + P_t$$

es decir que

TABLA N°1 - Dilución isotópica directa. Fósforo isotópicamente intercambiable: Conceptos, protocolos y fórmulas.

Autor	Fósforo agregado (ua P/a suelo)	Tiempo (horas) t.e.p. t.i.		Concepto	Fórmula
McAuliffe (1947)		96	20	Fósforo en superficie	(3)
Barbier (1954)	2.5	Variable		Fosfato autodifusible	(3)
S. Russell (1954)	250-500	Variable		E _t -Fosfato lábil-Fosfato isotópicamente intercambiable	(1)
Talibudeen (1954, 1957a, 1957b)		20	24	Fósforo rápidamente inter-cambiable	(2)
		20	150	Fósforo intercambiable total	
Olsen y Dean (1965)	0.1	1	24	Fósforo en sólido	(3)
	62.0		24	Fósforo lábil	(2)
	50.0		24	Fósforo lábil	(1)
Gachon (1966, 1972)			504	Fósforo lábil	(1)
IAEA (1976)	0.6	23	1	Fósforo en superficie	(3)
				Fósforo lábil	(2)

Fórmulas:

- (1) P.i.i. = $\frac{A_0}{A_t} P_t - P_0 = \left(\frac{S_0}{S_t} - 1\right) P_0$; con portador P.i.i. = P_{ii} sólido + P solución
- (2) P.i.i. = $\frac{A_0}{A_t} P_t = \frac{P_t}{S_t} = \frac{A_0}{S_t}$; sin portador
- (3) P.i.i. sólido = $\frac{A_i - A_t}{A_t} P_t$; sin portador A_i - A_t = A_s

t.e.p.: tiempo de equilibrio previo; t.i.: tiempo de intercambio; A₀: ³²P agregado inicialmente; A_t: ³²P en solución final; A_s: ³²P en sólido; P₀: ³¹P inicialmente agregado; P_t: P total en solución final; S₀ = A₀/P₀: Actividad específica inicial S_t = A_t/P_t: Actividad específica final

$$P_s = P_{ii} - P_t \quad (3)$$

$$P_{ii} = \frac{S_t}{S_0 - S_t} \cdot P_0 \quad (5)$$

y dado que

$$P_i = \frac{A_0}{A_t} \cdot P_t$$

donde S₀ e S_t son las actividades específicas inicial y final en la solución de equilibrio; P₀ el fósforo agregado.

$$P_s = \frac{A_0}{A_t} \cdot P_t - P_t \quad (4)$$

Amer et al (1969), emplean el principio de la dilución isotópica inversa aunque, como lo señala White (1976), utilizan una expresión matemática incorrecta.

que es una expresión matemática idéntica a la ecuación (2).

El método de la dilución isotópica inversa fue también utilizado en el estudio del fósforo intercambiable de los suelos. Mekhael et al (1962) y Ghelfi et al (1984) emplearon la dilución isotópica inversa en estudios realizados en invernáculo.

En estudios "in vitro" el protocolo experimental consiste en lo esencial, en la utilización de ³²P sin portador durante un determinado período de intercambio, al finalizar el intercambio se separa la solución y se agrega al suelo una nueva solución con cantidades conocidas de portador.

La forma de la dilución isotópica inversa es la siguiente

Fardeau y Marini (1968); Fardeau y Jappe (1980); Fardeau (1980) emplean un protocolo experimental similar al anterior, pero sin portador isotópico. Estos autores asumen que, la presencia de una cinética de la dilución isotópica no permite conocer la fracción de la actividad inicialmente agregada que se encuentra en cada uno de los compartimentos y en especial en el compartimento de iones más móviles, al que definen como el "pool de iones móviles" del sistema suelo-solución.

Como se verá más adelante, el empleo de portador isotópico entraña una modificación del sistema y una variación en el valor de fósforo intercambiado evaluado, máxime si se considera que las expresiones matemáticas empleadas no tienen en cuenta la fracción del fósforo adsorbido que no permanece

intercambiable, a igualdad del tiempo de intercambio.

1.2. UTILIDAD DEL FOSFORO INTERCAMBIABLE

El fósforo isotópicamente intercambiable es empleado por distintos autores para "evaluar" el fósforo disponible para los vegetales. Sin embargo, en muchos casos, este objetivo no ha podido ser alcanzado. De hecho, es correcto preguntarse las razones de la escasa relevancia de la relación fósforo intercambiable-rendimiento de los vegetales

cultivados. La respuesta atañe sin dudas, a dos tipos de factores, a saber, los que afectan la evaluación del fósforo intercambiable y los que se refieren al concepto del mismo. El primero de los factores ha sido ampliamente discutido (Talibudeen, 1957; Jose *et al*, 1972; White 1976).

Barbier G. y Lesaint (1954) pusieron de manifiesto que los iones involucrados en el intercambio isotópico, son varias veces más que los utilizados por un cultivo anual.

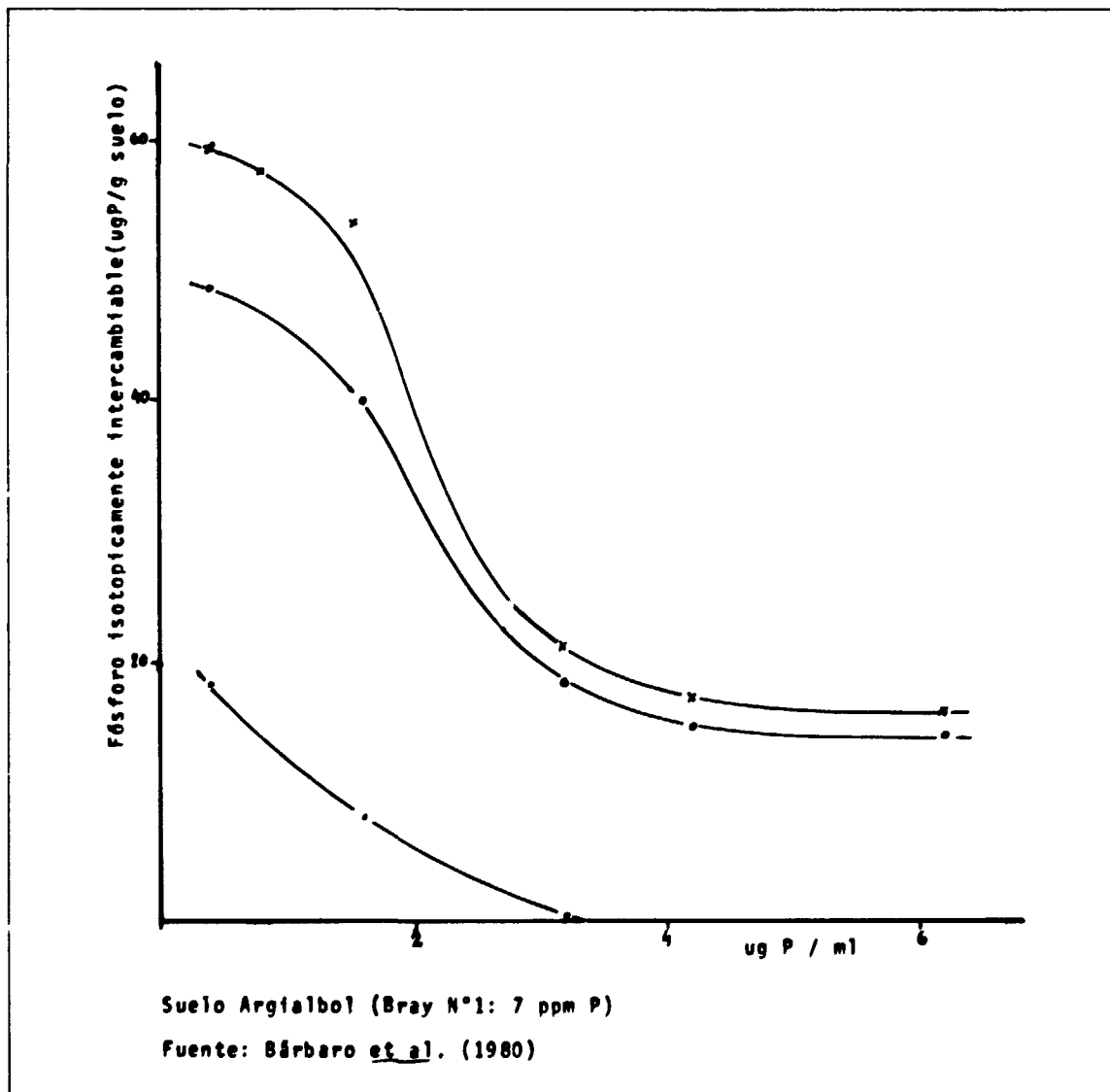


GRAFICO N°1

Fósforo isotópicamente intercambiable en función del fósforo agregado para distintos tiempos de intercambio:

- 0.5 horas
- 24.0 horas
- 72.0 horas

Para Ulrich (1962) no existe relación de causa a efecto entre el fósforo isotópicamente intercambiable y la cantidad del anión fosfato asimilable por los vegetales.

S. Russell et al (1954) muestran que el "fósforo intercambiable" y el "fósforo asimilable" (Fried et Dean 1952) medidos ambos mediante dilución isotópica, no eran equivalentes. Ahora bien, el fósforo asimilable, medido en condiciones de invernáculo correlaciona con el rendimiento vegetal y ha sido utilizado para calibrar métodos analíticos de rutina (Nicolier et al 1976).

En contrapartida no ha sucedido lo mismo con el fósforo isotópicamente intercambiable medido tanto en condiciones de invernáculo como de laboratorio.

La provisión del fósforo a los vegetales está gobernada por distintos factores. Wiklander (1950) y también Larsen (1967), definen dichos factores como de capacidad de intensidad y cinético. El factor de capacidad estaría cuantificado por el fósforo lábil. Para White y Beckett (1964) citado por Fardeau (1980) la fertilidad fosfórica estaría definida por un factor de intensidad, por un factor de cantidad y por un factor de capacidad. El factor de cantidad (Q) representa a los iones fosfatos intercambiables; el factor de intensidad (I) a los iones activos de la solución del suelo (Aslyng 1954, Schofield 1955) y el factor de capacidad a la relación AQ/AI. Uno o varios de estos factores, pueden ser limitantes y explicarían, en gran medida, la dotación de los aniones fosfatos disponibles, para los vegetales cultivados.

Gunary y Sutton (1967) encontraron correlación significativa entre el rendimiento vegetal por una parte y el fósforo lábil y la concentración de la solución del suelo por la otra.

Gachon (1966a; 1966b) propone un índice de fertilidad (I_e) que combina el "fósforo intercambiable" (E) y el fósforo sorbido (F) cuya expresión matemática, es la siguiente:

$$I_e = E \times \frac{E}{E + F} \quad (5)$$

En 1979, el mismo autor (Gachon 1979) estudiando 415 ensayos en invernáculo, encontró una relación significativa ($P < 0.001$) entre el índice I_e y el rendimiento vegetal.

Fardeau J.C. (1982), comenta que los resultados obtenidos por Gachon (1979), mediante el empleo del "Índice de fertilidad" (I_e), son importantes pero faltaría definir e incorporar el factor cinético.

Es decir que la falta de una relación de simple causa-efecto entre el fósforo lábil y el rendimiento de los cultivos se debe fundamentalmente, a que el fósforo lábil define cantidad de aniones fosfatos susceptibles de mantener la concentración de la solución del suelo, pero esta

transferencia (sólido + solución) está afectada por un conjunto de factores (cantidad, intensidad y capacidad).

En otro orden de cosas, el intercambio isotópico aparece como una metodología importante en el estudio de la reacción fertilizante-fase sólida del suelo y en la evaluación de la fracción del fertilizante que permanece en estado lábil. Si embargo, los protocolos experimentales empleados no han permitido, a veces dar cuenta de este enriquecimiento del pool fosfato del suelo.

Amer et al (1969) obtienen valores de fósforo intercambiable menores para los suelos fertilizados que para el suelo testigo. Este resultado no tiene ningún sentido físico.

Talibudeen O. (1958) y Mattingly G.E.G. y Talibudeen (1960) estudian la evolución de los fertilizantes fosfatados utilizando la relación del "fósforo rápidamente intercambiable" (24 horas de intercambio) y del "fósforo intercambiable total" (a 150 horas de intercambio). Esta manera de proceder implica el reconocimiento de compartimentos (o pools de iones fosfatos homogéneos) a los que se le asigna una magnitud físico-química (Talibudeen 1957). Más allá de la discusión sobre la veracidad de este último concepto, la fertilización provoca cambios en la cinética del intercambio isotópico (Fardeau 1980) lo que llevaría a definir y estudiar el poder residual de los fertilizantes, en función de la variación del fósforo intercambiable o lábil. Barrow (1974) muestra que el enriquecimiento causado por la fertilización, provoca una reducción de la capacidad del suelo para adsorber nuevas cantidades de fosfato y una disminución de su capacidad de buffer (Ozanne y Shaw 1968). Es decir que una fracción de los aniones fosfatos que reaccionan con la fase sólida, bloquean sitios de adsorción y no permanecen en estado intercambiable. Lo antes dicho nos lleva nuevamente comprender la necesidad de estudiar el poder residual en función de los parámetros antes definidos de Q, I y AQ/AI.

Finalmente el fósforo isotópicamente intercambiable, ha sido empleado en forma conjunta con el fósforo sorbido, durante la realización de las isotermas de intercambio.

Según Olsen y Watanabe (1957) uno de los factores causantes de la subestimación de los parámetros de adsorción de las isotermas de Freundlich y de Langmuir, es la cantidad de aniones fosfatados presentes en la superficie de la fase sólida, los que bloquean algunos sitios de adsorción. Barrow (1974), da cuenta que el fósforo intercambiable es un índice del fosfato que se encuentra bajo formas químicas similares al fosfato recientemente adsorbido.

Bache y Williams (1971), Barrow (1974) y López, Bárbaro y Rojas (1984), emplean la relación fosfato intercambiable más fosfato sorbido en función de la concentración de fosfato en la solución. Según Barrow (1974), esta manera de proceder da cuenta del número de sitios de adsorción en equilibrio para una determinada concentración de la solución.

El cálculo del fósforo en superficie por intermedio del intercambio isotópico será limitado, según lo hemos visto, metodológicamente. Pero además, el intercambio isotópico permitiría medir únicamente, la fracción superficial del fósforo que permanece intercambiable.

Holford et al asumen que el fósforo superficial puede ser evaluado por la expresión matemática 3 (Tabla nº 1) y emplean soluciones sin portador durante 24 horas de intercambio. Barrow et al (1974), utilizan soluciones con cantidades crecientes de portador y sin un equilibrio previo importante.

López et al (1984) desarrollaron un protocolo experimental para este caso específico. Utilizan cantidades crecientes de portador, con tiempos de equilibrio previo que se corresponden con la fase lenta de la adsorción (± 5 días), emplean tiempos de intercambios bajos, y extrapolan el valor del fósforo intercambiable en función de la concentración de fósforo en la solución.

2. ADSORCIÓN DE ANIONES FOSFATOS, FÓSFORO EMPLEADO COMO PORTADOR ISOTÓPICO.

La evaluación del fósforo intercambiable depende de la determinación de las actividades específicas. Si la concentración de equilibrio es baja, el fósforo total y, en consecuencia, la actividad específica, no pueden ser medidas con precisión. Esta imprecisión deriva de los métodos analíticos utilizados y de las interferencias ocasionadas por otros compuestos presente en la solución.

Este hecho ha llevado a algunos autores a utilizar portador isotópico en las soluciones de equilibrio (Tabla nº 1). S. Russell (1954) emplea soluciones de intercambio con concentraciones que van desde 250 hasta 2000 $\mu\text{g P/g}$ de suelo y obtiene valores de fósforo intercambiable similares para concentraciones de fósforo menores a 500 $\mu\text{g P/g}$ suelo. Para concentraciones mayores el fósforo intercambiable aumenta, Barbier et al (1980), obtienen resultados que muestran la disminución del fósforo intercambiable cuando el portador aumenta (Gráfico nº 1). Fardeau y Marini (1968) y Bárbaro et al (1978) obtienen valores de fósforo intercambiables menores a la cantidad de fósforo empleado como portador, es decir valores negativos.

Los resultados anteriores han sido obtenidos para sistemas suelo-solución en los que no se efectuó una agitación previa significativa, es decir que el sistema en el que se agregó el trazador, no se encontraba en situación de equilibrio. En este caso específico, el fósforo intercambiable es resultante de dos procesos superpuestos, el de adsorción-desorción y el intercambio aniónico. La adsorción de los iones fosfatos en el suelo se realiza en una etapa rápida seguida por otra etapa lenta. S. Russell et al (1954) sugieren que cuando la adsorción es rápida los aniones fosfatos recientemente adsorbidos

pueden poseer una actividad específica mayor que la existente en la solución de equilibrio, hecho este que explicaría en parte la variación de los valores obtenidos en función del portador agregado.

Ahora bien, la perturbación causada en el suelo es más importante a medida que el fósforo agregado aumenta. Fardeau y Marini (1968) muestran que para soluciones iniciales sin portador la concentración de fósforo aumenta rápidamente hasta una concentración de equilibrio en un tiempo mucho menor a las 24 horas. En contrapartida, para soluciones iniciales con portador, este estado de alcanza después de varios días de contacto suelo-solución. (Fox y Kamprath, 1970; López y et al 1984).

Para Talibudeen (1957) el pool lábil calculado es proporcional a la cantidad de portador empleado. Amer (1965) estudiando 20 suelos con y sin portador isotópico, encuentra que la diferencia entre ambos valores, aumenta a medida que el fósforo adsorbido aumenta.

En definitiva, el fosfato empleado como portador afecta la evaluación del fósforo intercambiable en función de las características propias de cada suelo en particular. Pero además, el portador isotópico afecta tanto la cinética del intercambio como la concentración final de fósforo en las soluciones de equilibrio. Si, con los valores hallados por Bárbaro et al (1978), graficamos el $\log A_t/A_0$ en función del logaritmo del tiempo de equilibrio ($\log t$), se obtienen rectas cuya pendiente (factor cinético) aumenta cuando la concentración de fósforo en la solución de equilibrio y por lo tanto el fósforo agregado como portador, disminuye (Gráfico nº 2).

López et al (1984a) empleando sistemas con equilibrio previo, (cuando la concentración del fósforo en la solución tiende a ser constante) obtienen, a tiempos fijos de intercambio, valores de fósforo intercambiable cuyo aumento es menor a la cantidad de fósforo inicialmente agregado al sistema. Este hecho da cuenta que, efectivamente, una fracción del fósforo sorbido no permanece igualmente lábil. Pero además, existe una relación lineal entre el fósforo agregado y el fósforo intercambiable para aquellas concentraciones en la solución de equilibrio que responden a la expresión lineal de la isoterma de Langmuir.

Los problemas producidos por la adsorción de los aniones fosfatos han llevado a distintos autores a realizar diferentes propuestas. Para Mattingly y Talibudeen (1961), es necesario que el portador no altere apreciablemente el nivel de fósforo en la solución de equilibrio. Coulter (1969) muestra que la precisión en la medición del fósforo es máxima cuando el fósforo agregado es igual a la cantidad de fósforo presente en la solución de equilibrio. Las dificultades metodológicas que significan cumplir con esta condición pueden llevarnos a medir el fósforo intercambiable con soluciones con portador luego de un equilibrio previo y extrapolar los resultados obtenidos para soluciones sin

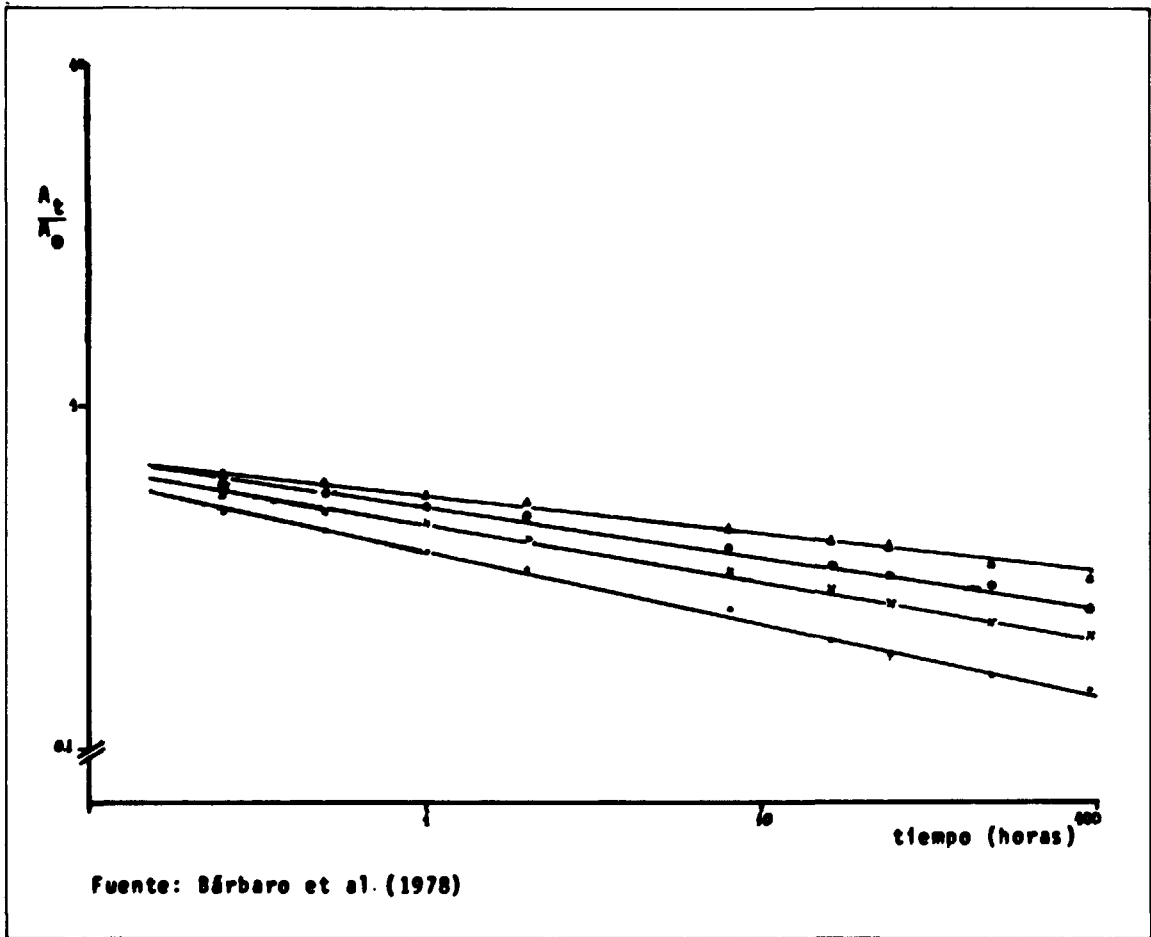


GRAFICO N° 2

Variación de la relación A_t/A_0 en función del tiempo de intercambio, para distintas dosis de fósforo agregado

$$480 \text{ µg P/g suelo : } \log A_t/A_0 = \log 0.55 - 0.11 \log t$$

$$360 \text{ µg P/g suelo : } \log A_t/A_0 = \log 0.51 - 0.14 \log t$$

$$240 \text{ µg P/g suelo : } \log A_t/A_0 = \log 0.45 - 0.16 \log t$$

$$120 \text{ µg P/g suelo : } \log A_t/A_0 = \log 0.38 - 0.21 \log t$$

portador o con bajo contenido de fósforo. Esta manera de proceder no agrega demasiadas dificultades, cuando el fósforo intercambiable se emplea como complemento del fósforo adsorbido medido por las isotermas de adsorción (López y al 1984b).

3. CINÉTICA DEL INTERCAMBIO. TIEMPO DE EQUILIBRIO.

La cinética del intercambio, fue puesta de manifiesto desde la aparición de los primeros trabajos sobre fósforo intercambiable. La respuesta a esta situación, puede sintetizarse en tres propuestas generales. Por una parte se considera el fósforo intercambiable a un tiempo fijo de intercambio, sin conceptualizar el valor obtenido.

Otra propuesta deriva de asignar un significado físico a cada una de las reacciones sucesivas de primer orden de una determinada cinética de intercambio. A cada uno de los compartimentos así obtenidos corresponderían determinados valores de fósforo de intercambio.

Finalmente, el intercambio isotópico ha sido considerado desde un punto de vista cinético, obviando la expresión de un único y determinado valor de fósforo intercambiable.

Como lo puso de manifiesto S. Russell (1954), la condición de equilibrio de la dilución isotópica, no se cumple, en el caso específico del suelo, sino en un tiempo de intercambio excesivamente largo durante el que intervendrían procesos superficiales (Mc Auliffe, 1947), pero también de difusión

(Barbier, 1954) y recristalización (Larsen, 1967). Los tiempos de intercambios impuestos por los distintos protocolos experimentales no son, por lo general, suficientes para alcanzar el estado de equilibrio.

Larsen (1967) asume que el fósforo que intercambia más rápidamente es el que tiene sentido agronómico. Amer (1962, 1969) emplea un tiempo de intercambio de 0.50 horas, para evitar la adsorción y la recristalización de los iones fosfatos, como así también, los efectos de la actividad microbiana. Gachon (1972, 1979) utiliza tiempos de intercambio que se aproximan al equilibrio.

Esta manera de proceder, define cantidades absolutas de aniones fosfatos pero no tiene en cuenta el factor cinético. En otras palabras la presencia de una cinética ha sido visualizada como un impedimento, y no como un factor susceptible de evaluar la movilidad o la actividad de los aniones fosfatos. Sin embargo, el fósforo intercambiado a tiempos fijos de intercambio, ha sido empleado con éxito en relación a valores que definen la adsorción del fósforo (Barrow et al, 1974; Gachon, 1979; López et al, 1984b).

Talibudeen (1954, 1957, 1958), estudiando la cinética de intercambio, separa el fósforo del suelo en distintos compartimentos, los que estarían definidos por fracciones de aniones fosfatos diferenciadas por la velocidad de intercambio. Asigna importancia a la relación del fósforo rápidamente intercambiable (24 horas de intercambio) con el fósforo intercambiable total (150 horas de intercambio).

Finalmente, el intercambio ha sido estudiado desde un punto de vista exclusivamente cinético, excluyendo la definición de cantidades absolutas definidas estadísticamente. Ulrich et al (1962) resuelven las curvas de intercambio asumiendo que representan a una serie de reacciones de primer orden, y que es posible definir tanto la cantidad de iones fosfatos que participan como la constante de intercambio para cada una de las reacciones. Bittencourt et al, realizan también un análisis de los compartimentos definidos por reacciones sucesivas de primer orden y evalúan dichas reacciones, por sus constantes de velocidad. Esta manera de proceder, exige relacionar distintos parámetros, que derivan de n reacciones de primer orden, con la fertilidad del suelo, hecho este que no es sencillo resolver satisfactoriamente.

Fardeau y Jappé (1978, 1980), muestran que el fósforo isotópicamente intercambiable, varía en función del tiempo de intercambio de acuerdo a la siguiente ecuación

$$E = \frac{R}{r_1} \cdot P \cdot t^n \quad (6)$$

donde, R y r_1 representan radiactividad inicial y la radiactividad después de un minuto de intercambio, P el fósforo presente en la solución, t el tiempo n un exponente experimental.

Esta caracterización del problema, a llevado a Fardeau (1980), a plantear la inconsistencia de un valor de fósforo intercambiable obtenido a un tiempo fijo de intercambio. Pero además, discute la utilidad del análisis compartimental, dado que no es posible definir un pool homogéneo en presencia de una cinética de intercambio. Estos autores caracterizan el intercambio isotópico por la siguiente ecuación empírica:

$$\frac{r}{R} = \frac{P}{P + M_2} \frac{r_1}{R_0} \cdot t^{-n} \quad (7)$$

donde M_2 es la cantidad de iones fosfatos móviles de la fase sólida y P los de la fase solución, R_0 la concentración de radiactividad en el pool Q de iones móviles, R, r_1 y r las concentraciones de actividad inicial, a un minuto de intercambio y a un determinado tiempo de intercambio (entre 1 y 100 minutos).

De esta manera es posible definir el intercambio en función de parámetros fundamentales: un parámetro cuantitativo (P y M_2), un parámetro cinético n y un parámetro que caracteriza la capacidad de adsorción de los suelos (r_1/r_0).

La aplicación de la metodología descripta, ha permitido elaborar racionalmente planes de fertilización teniendo en cuenta tanto la dosis eficaz (en función del rendimiento vegetal del poder residual del fertilizante para cada suelo) como el tipo de fertilizante (Fardeau, 1982).

CONCLUSION

La complejidad de la naturaleza del anión fosfato en los suelos, ha hecho difícil la caracterización de la fracción del fósforo susceptible de participar en la alimentación de los vegetales.

Fried y Dean (1952) afirman que la planta es el único medio que permite evaluar los elementos asimilables del suelo. Si a esta visualización del problema, le agregamos la necesidad de tener en cuenta los factores ambientales, tenemos un panorama global donde "el cultivo en condiciones naturales es, en última instancia, el instrumento final que permite conocer la fertilidad de un suelo y la efectividad de los medios empleados para aumentar, eficientemente, los rendimientos".

Sin embargo, lo antes dicho no niega la necesidad de desarrollar métodos de análisis que permitan conocer cual y cuantitativamente la dinámica del anión fosfato en los suelos y prever, racionalmente, la probabilidad de la respuesta vegetal ante un determinado tratamiento. El principio de la dilución isotópica es empleado para lograr este conocimiento. Ahora bien, la dispersión de los protocolos experimentales utilizados y la aceptación de hipótesis a veces sin fundamentos, han transformado los métodos que derivan de la dilución isotópica, en convencionales.

Nuestra revisión bibliográfica muestra que cuando el fósforo intercambiable es empleado en función de objetivos concretos tomando los recaudos necesarios, se transforma en un método de utilidad, cuya información no es susceptible de ser lograda a través de otras metodologías. En este sentido el intercambio isotópico permite conocer el "nivel de actividad" de los aniones fosfatos, dato este que es más importante que la cuantificación de una determinada fracción del fósforo total de los suelos.

La cinética del intercambio adquiere su importancia cuando es tomada como un parámetro específico del suelo. Su resolución por medio de una ecuación única, permite cuantificar los aniones fosfatos más móviles y evaluar los factores cinéticos y de adsorción. Los parámetros obtenidos reflejan la realidad del suelo y transforman la metodología en una herramienta válida tanto para la investigación como para el asesoramiento.

BIBLIOGRAFIA

- Abedi et Talibudeen. 1974. The calcareous soil of Azerbaidjan. II Phosphate Status. *J. of Soil Science*, vol. 25 n° 3: 373-383.
- Amer F. 1962. Determination of ³²P exchangeable phosphorus in soils. *Radioisotopes in Soil-Plant Nutrition Studies*. Symposium held in Bombay. IAEA: 43-58.
- Amer, F.; Mahdi, S. and Alradi, A. 1969. Limitations of isotopic measurements of labile phosphate in soils. *Journal of Soil Science*, Vol. 20, n° 1: 91-100.
- Aglyng, H.C. 1954. The lime and phosphate potentials of soils; the solubility and availability of phosphates. *Yearb. Royal Veter. and Agr. Coll. Copenhagen*, 1-50.
- Bache, B.N. and Williams, E. 1971. A phosphate sorption index for soils. *J. Soil Sci.* 22: 289-301.
- Barbier, G.; Lesaint, M.; Tyszkiewicz, E. 1954. Recherches, au moyen d'isotopes, sur les phenomenes d'autodiffusion dans le sol et sur l'alimentation des plantes. *Annales Agronomiques* 6: 923-959.
- Barbier, G. et Lesaint, M. 1954. Definition au moyen d'isotopes de P₂O₅ assimilable du sol et des engrais. *C. R. Acad. Sci. Fr.* 238, 14, 1532-1534.
- Bárbaro, N.O.; López, S. y Estévez, J.C. 1978. Aportes metodológicos al estudio del fósforo intercambiable. Influencias del fósforo utilizado como portador. VIII Reunión Argentina de la Ciencia del Suelo, Bs.As.
- Bárbaro, N.O.; López, S. y Rojas de Tramontini, S. 1980. Fósforo isotópicamente intercambiable y fósforo adsorbido en suelos de la Provincia de Entre Ríos.
- IX Reunión Argentina de la Ciencia del Suelo. Actas del Congreso V II: 267-271.
- Barrow, N. 1974. Effect of previous additions of phosphate on phosphate adsorption by soils. *Soil Sci.* 118: 82-90.
- Bittencourt, U.C. y Zambello Jr. 1975. Comportamento do fósforo em solos tropicais. III Razões de Retenção. *CENA. Boletim Científico*.
- Blanchet, R. 1957. Relations entre la vitesse de dilution isotopique du phosphore du sol et l'alimentation phosphate des plantes. *Académie des Sciences. (Science du 27 mai 1957)*.
- Coulter, B.S. 1959. Calculation of precision in isotope dilution experiments. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes* vol. 20, 271-274.
- Fardeau, J. et Marini. 1968. Sur la détermination des cinématiques d'échange isotopique de ions phosphate. *C. R. Acad. Sci. du Sol, Paris*, 267
- Fardeau, J.C. et Jappe, J. 1976. Nouvelle méthode de détermination du phosphore du sol assimilable par les plantes: extrapolation des cinétiques de dilution isotopique. *C. R. Acad. Sci., Paris*, 282, 1137-1140.
- Fardeau, J.C. et Jappe J. 1978. Analyse par dilution isotopique de la fertilization phosphorique de quelques sols du Quebec. *Can. J. Soil. Sci.* 58: 251-258.
- Fardeau, J.C. et Jappe J. 1980. Choix de la fertilization phosphorique des sols tropicaux: Emploi du phosphore 3. *Agronomie Tropicale XXXV* 3, 225-231.
- Fardeau, J.C. 1980. Sol et fertilizants. These de doctorat d'Etat Sciences. Université Pierre et Marie Curie. Paris, 6.
- Fardeau, J.C.; Diatta, S.; Ndiaye, J.P.; Jappe, J. 1983. Choix de la fertilization phosphorique dau des sols type du Senegal.
- Fox, R.L. and Kamprath, E.J. 1970. Phosphate sorption isotherm for evaluating the phosphate requirements of soils. *Soils Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol. 34.
- Fried, M. and Dean, L.A. 1952. A concept concerning the measurement of available soil nutrients. *Soil Science* 73: 263-271.
- Gachon. 1966a. Observations sur la mesure du phosphore isotopiquement diluable des sols. *C. R. Acad. Agric. de France*, 52: 1103-08.
- Gachon. 1966b. Phosphore isotopiquement diluable et pouvoir fixateur des sols. *C. R. Acad. Agric. de France*, 52(15): 1108-1116.

- Gachon. 1972. Fractionement du phosphore labile en relation avec le type de sol. *Ann. Agron.* 23: 429-444.
- Gachon. 1979. Diagnostic de la fertilité phosphatée au moyen du phosphore isotopiquement échangeable et du pouvoir fixateur des sols. *Proceedings of a Symposium Colombo.* IAEA.
- Ghelfi, R.A.; Quitegui, M.C. y Bujan, A. Métodos radioisotópicos para la evaluación de la eficiencia de fertilizantes fosfóricos. No marcados. *Ciencia del Suelo*, 2, 1: 107-113.
- Holford, I.C.R.; Wedderburn, R.W.M. and Mattingly, G.E.G. 1972. A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *J. Soil. Sci.* 25: 242-255.
- Ipinmidum, W.B. 1973. Assessment of residues of phosphate application in some soils of Northern Nigeria. I Examination of L and E values. *Plant and Soil* 39: 213-225.
- Jose, A.I. and Krishnamoorth, K.K. 1972. Isotopic exchange of phosphate in soil: Evalue. *Soils and Fertilizers* 35: 620-627.
- Larsen, S. 1952. The use of ^{32}P in studies on the uptake of phosphorus by plants. *Plant and Soil* 4, 1-10.
- Larsen, S. 1967. Soil phosphorus. *Advances in Agronomy* 19: 151-210.
- López, S.; BÁRBARO, N.O.; Rojas de Tramontini, S.; Martín, O. 1984a. Fósforo intercambiable para la corrección de las isothermas de adsorción. C.M. Y B.N., Buenos Aires.
- López, S.; Bárbaro, N.O.; Rojas de Tramontini, S.; Martín, O. 1984b. Fósforo isotópicamente intercambiable como valor de corrección para isothermas de adsorción. *Aplicaciones Agrícolas.* Piracicaba. CENA.
- Mc Auliffe, C.D.; Hall, N.C.; Dean, L.A. and Hendricks, S.B. 1947. Exchange reactions between phosphates and soil minerals. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* 12, 119-123.
- Mattingly, G.E.G. and Talibudeen. 1961. Isotopic exchange of phosphate in soil. Harpenden, Rothamsted Experimental Station, 246-264.
- Mekhael, D.; Amer, F. and Kadri, L. 1965. Comparison of isotope dilution methods for estimation of plant available soil phosphorus. *Isotopes and Radiation in Soil Plant Nutrition Studies.* Proceedings Series: 437-448. IAEA, Vienna.
- Merzari, A.H.; Ghelfi, R.A.; Brenzoni, E.O. 1962. Nueva técnica para la determinación de fósforo lábil en suelos (Valor L) utilizando *Azotobacter* en cultivo espontáneo. *Radioisotopes in Soil Plant Nutrition Studies*, 371-381. IAEA-FAO.
- Nicolier, L.I.M.; Bárbaro, N.O.; Brenzoni, E.O. 1977. Selección de técnicas para determinar fósforo asimilable, mediante su comparación con el método radioisotópico del valor A, en suelos Brunizems pampeanos. U.C.A.B. y M.N., Buenos Aires.
- Olsen, S.R. 1953. Inorganic phosphorus in alkaline and calcareous soils. *Soil and Fertilizer Phosphorus in Crop Nutrition.* Am. Soc. Agro., 89-122.
- Olsen, R.S. and Watanabe, F.S. 1957. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Proc.* 21, 144-149.
- Olsen, and Dean. 1965. Phosphorus in method of soil analysis. Part II. Chemical and Microbiological Properties. *Am. Soc. Agron.* 1047-1048.
- Ozanne, P.G. and Shaw, T.C. 1968. Advantage of the recently developed phosphate sorption test over the older extractant methods for soil phosphate. *International Congress of Soil Science*, vol nº 2, 273-280.
- Probert, E. and Larsen, S. 1972. The kinetics of heterogeneous isotopic exchange of Sc. 23, nº 1.
- Roseblum. 1957. Principle of isotope dilution assays. *Analytical Chemistry*, vol. 29, nº 12.
- Seatz, L.F. 1954. Phosphate activity measurements in soil. *Sci. Soil.* 77: 43-51.
- Russell, R.; Riksan, J.B. and Adams, S.N. 1954. Isotopic equilibria between phosphates in soil and their significance in the assessment of fertility by trace methods. *J. Soil. Sci.*, 5: 85-105.
- Schofield, R.K. 1955. Can a precise meaning be given to "available" soil phosphorus. *Soils and Fertilizers* 18(5): 373-35.
- Talibudeen. 1957. Isotopically exchangeable phosphorus in soil. II Factors influencing the estimation of "labile" phosphorus. *J. Soil. Sci.* 8(1): 86-96.
- Talibudeen. 1954. The determination of isotopically exchangeable phosphorus in some Rothamsted Soils.
- Talibudeen. 1958. Isotopically exchangeable phosphorus in soils. III The fractionation of soil phosphorus. *J. Soil. Sci.* 9(1): 120-129.
- Ulrich, B.; Lin, H. and Karapurkar, H. 1962. Kinetics of isotopic exchange between soil phosphates, soil solution and plant. *Radioisotopes in Soil Plant Nutrition Studies*, 371-381. IAEA-FAO.

Nutrition Studies, Bombay. IAEA.

White, R.E. and Beckett, P.H. 1964. Studies on the phosphate potentials of soils. *Plant and Soil*, 20(1): 1-16.

White, R.E. 1978. Concepts and methods in the measurement of isotopically

exchangeable P in soil. *Phosphorus in Agriculture* n° 67, 9-16.

Wiklander, L. 1950. Kinetics of phosphate exchange in soils. *The Annals of the Royal Agric. College of Sweden* 17, 407-424.