

REVISION

**OXIDOS DE HIERRO EN LOS SUELOS:
SUS PROPIEDADES Y SU CARACTERIZACION CON ENFASIS
EN LOS ESTUDIOS DE RETENCION DE FOSFORO****IRON OXIDES IN THE SOILS: THEIR PROPERTIES AND CHARACTERIZATION
WITH EMPHASIS IN PHOSPHORUS SORPTION STUDIES**J. Hernández¹ y E. Meurer²

Aceptado: 21 de abril de 1997.

INTRODUCCION

El estudio de los óxidos de hierro de los suelos ha sido tradicionalmente enfocado desde diferentes perspectivas:

- a) con un objetivo pedogenético, dada la importancia de su participación en diferentes procesos de formación del suelo, como ferralitización, gleización, podzolización, iluviación, ferrólisis (Blume, 1988; van Breemen, 1988b),
- b) con un objetivo de caracterización química de suelos, a través de la evaluación del contenido total de hierro en suelos provenientes de diferentes materiales de origen y condiciones de formación,
- c) desde el punto de vista de su participación en determinadas características de los suelos, como el color, el cual es función del tipo y contenido de compuestos de hierro presentes (Schwertmann, 1985; Bigham y Ciolkosz, 1993); el drenaje de los suelos (a través de la presencia de nódulos o concreciones), y la estructura,
- d) con un objetivo de clasificación de suelos, a través del contenido total de óxidos de hierro y/o el contenido de formas de baja cristalinidad, así como de propiedades relacionadas, tales como las ya mencionadas en c) (Camargo *et al.*, 1987; de Oliveira *et al.*, 1992; Soil Survey Staff, 1994).
- e) por su incidencia en las características químicas de los suelos, dentro de las cuales los procesos de adsorción de iones (principalmente fosfatos) son los más relevantes desde el punto de vista de fertilidad de suelos (Herbillon, 1988; Schwertmann, 1988a).

Diversos autores han tratado exhaustivamente diferentes aspectos del tema (Stucki *et al.*, 1988; Schwertmann y Taylor, 1977, 1989). En tal sentido, en la discusión que se presenta no se profundizarán aspectos descriptivos de los diferentes tipos de óxidos de hierro, ni de las condiciones particulares de formación de los mismos. Se realiza sí un comentario de sus características químicas, especialmente las de relevancia en la adsorción de iones, abordando posteriormente la discusión de las diferentes metodologías de caracterización de óxidos de hierro y sus alcances. Dichos enfoques metodológicos serán dirigidos al estudio de las diferentes formas de hierro de los suelos bajo forma de óxidos, y su importancia en los procesos de retención de fósforo. Finalmente se realiza una breve mención de algunos trabajos realizados a nivel nacional.

TIPO DE COMPUESTOS

El término óxidos de hierro es utilizado para referirse a todos aquellos compuestos donde el hierro se encuentra bajo forma de óxidos, oxihidróxidos y óxidos hidratados, estando estos presentes bajo forma de muy finas partículas en una o más formas minerales y a niveles variables de concentración (Schwertmann y Taylor, 1989). Su naturaleza química y alta superficie específica determinan una alta capacidad de adsorción de aniones inorgánicos y orgánicos, y también cationes, siendo el proceso de adsorción de fósforo el más estudiado por sus implicancias en la disponibilidad de uno de los nutrientes más importantes en la nutrición de las plantas.

La unidad estructural básica de todos los óxidos de hierro es el octaedro, en el cual cada átomo de hierro está rodeado por seis O, o por iones O y OH. De esta manera, los diferentes minerales difieren en el arreglo de dichos octaedros. El hierro en los óxidos puede ser reemplazado por otros cationes metálicos (sustituciones isomórficas), siendo el aluminio el catión predominante en dicha sustitución. Uno de los aspectos característicos de los óxidos de hierro es su grado de cristalinidad, entendiendo por la misma orden/desorden cristalino y tamaño de los cristales. Esta característica se muestra muy variable entre dife-

¹ Cátedra de Fertilidad de Suelos. Facultad de Agronomía, Montevideo, Uruguay.

² Dpto. de Solos. Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

Correspondencia a:

Jorge Hernández. Facultad de Agronomía, Lab. de Fertilidad de Suelos. Av. Garzón 780 CP 12900 Montevideo, Uruguay.
FAX +(598-2) 3093004. E-mail jhernan@adinet.com.uy.

rentes suelos, siendo dependiente de las condiciones de formación de los suelos. Su importancia guarda relación con el comportamiento químico de los óxidos de hierro en términos de su reactividad química (Schwertmann y Taylor, 1989). En el Cuadro N° 1 se indican los principales compuestos de tipo de óxidos de hierro en los suelos.

CUADRO 1 Minerales de tipo óxidos de hierro en los suelos

NOMBRE	FÓRMULA
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$
Ferrihidrita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$
Magnetita	Fe_3O_4
Feroxyhita	$\delta\text{-FeOOH}$

La goethita es el óxido de hierro más ampliamente difundido en los suelos, y generalmente es el único óxido de hierro de origen pedogénico en suelos de la región fría y templada. Según Sposito (1989), goethita es el óxido de hierro termodinámicamente más estable, siendo por lo tanto la forma de hierro más esperable en la fracción arcilla de los suelos. En zonas más cálidas está más frecuentemente asociada con hematita; esta asociación es muy común en suelos de regiones tropicales y subtropicales (Schwertmann, 1988b). Las bajas temperaturas, alta humedad y altos contenidos de materia orgánica favo-

recen la formación de goethita (Kämpf y Schwertmann, 1982; Curi y Franzmeier, 1984), y pueden ser responsables de la ausencia relativa de hematita en suelos de regiones frías y templadas. Otro aspecto relacionado con la predominancia de ambos minerales, guarda relación con la tasa de liberación de hierro de los materiales que dieron origen al suelo. Suelos desarrollados a partir de rocas básicas ricas en hierro (por ejemplo, basalto) generalmente son hematíticos (Daniels *et al.*, 1975; Fey, 1983; Kitagawa, 1983; cit. por Schwertmann y Taylor, 1989). Según Kämpf (1988), en el sistema Fe^{+3} la precipitación de Fe origina ferrihidrita o goethita, dependiendo de la tasa de liberación de hierro durante la meteorización. Cuando se sobrepasa el producto de solubilidad de la goethita (10^{-42}), se forma este óxido, en tanto que cuando se supera el pKs más alto de la ferrihidrita (10^{-38}), precipita esta última. La ferrihidrita es un óxido mal cristalizado, que por ordenamiento interno y deshidratación origina hematita. Por lo tanto, la ferrihidrita es el precursor necesario para la hematita, en tanto que la goethita se forma de iones Fe^{+3} de la solución o disueltos de la ferrihidrita. La formación de ferrihidrita es favorecida por la alta tasa de liberación de hierro; la baja adsorción de silicio, (el cual inhibe la cristalización de la ferrihidrita); y la rápida descomposición de la materia orgánica, lo que significa la baja complejación del hierro. Esta última condición se da en ambientes con temperatura suficientemente elevada y humedad que favorecen la actividad de los microorganismos para la mineralización de la materia orgánica. En la Figura N° 1 se indica esquemáticamente la formación de óxidos de hierro en el sistema Fe^{+3} .

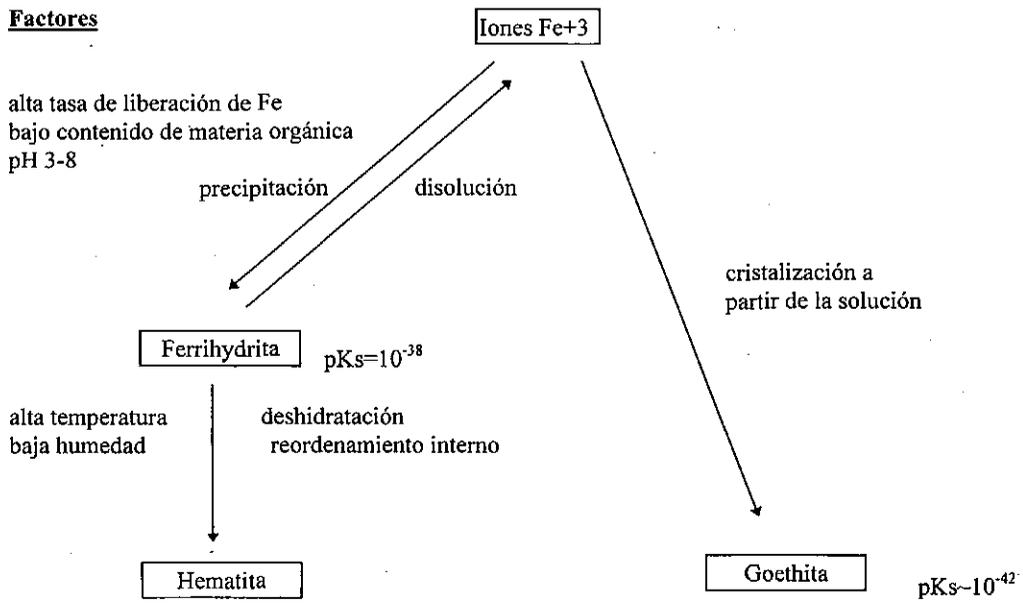


Figura 1 Representación esquemática de la formación de óxidos de hierro en el sistema Fe^{+3} . Un factor puede afectar dos procesos diferentes: altas temperaturas no solo pueden inducir la deshidratación de la ferrihidrita y de ahí favorecer la formación de hematita directamente, sino también acelerar la liberación de hierro y la descomposición de materia orgánica, y de ahí favorecer la formación de hematita indirectamente. (Schwertmann & Taylor, 1989).

Según Schwertmann y Taylor (1989), el modelo anterior no ha sido confirmado completamente, especialmente por no haberse encontrado ferrihidrita asociada con hematita en climas tropicales y subtropicales. Esto podría indicar que la tasa de formación de ferrihidrita es mucho más lenta que la de su transformación a hematita. Solo cuando la ferrihidrita se forma por rápida oxidación de altas concentraciones de Fe^{+2} en la solución, la ferrihidrita se acumula. Puede entonces ser estabilizada por la adsorción de silicatos, fosfatos o materia orgánica. La materia orgánica retarda o inhibe la transformación de ferrihidrita a óxidos de hierro más estables (Schwertmann, 1966, 1973). También las moléculas orgánicas pueden ligar las pequeñas partículas de ferrihidrita en una estructura tipo red, previniendo su agregación y fusión a hematita (Schwertmann y Fischer, 1973). Bajo clima templado o frío, esta ferrihidrita se convierte lentamente vía solución a goethita, pero no a hematita.

En el sistema Fe^{+2} , a partir de la oxidación del "green rust" se origina lepidocrocita o goethita, o aún, ferrihidrita. Los factores que favorecen la formación de uno u otro de estos óxidos son: concentración de Fe^{+2} , velocidad de la oxidación, la presencia de carbonatos o CO_2 , y la concentración de aluminio (Schwertmann y Kämpf, 1983; Kämpf, 1988). En la Figura N° 2 se indican esquemáticamente dichos procesos y factores que afectan. La lepidocrocita en el suelo se encuentra generalmente concentrada en moteados, canales, bandas o concreciones. Esta concentración localizada indica su ocurrencia

característica en suelos de regiones templadas y subtropicales, donde el hierro está heterogeneamente distribuido debido a procesos de reducción periódicos (Schwertmann, 1988b).

En condiciones de reducción, el Fe^{+3} actúa como aceptor de electrones del sistema redox, frente a la ausencia de oxígeno y otros aceptores (Rowell, 1981). Los altos contenidos de materia orgánica de rápida descomposición aumentan la tasa de reducción (Ponnamperuma, 1972; Patrick y Reddy, 1978). Los compuestos de estructura más desordenada (tipo ferrihidrita) son reducidos preferencialmente a los de estructura más ordenada (goethita, hematita) (Gotoh y Patrick, 1974; Munch *et al.*, 1978; Munch y Ottow, 1980; Fischer, 1988; de Mello *et al.*, 1992). Las condiciones de reducción pueden ser periódicas o permanentes, afectando en diferente grado las propiedades químicas de los suelos (van Breemen, 1988a). El efecto en el largo plazo conduce por un lado a un aumento en la proporción de formas de baja cristalinidad, y por el otro, a la pérdida de hierro como consecuencia de la mayor solubilidad de las formas reducidas y migración vertical u horizontal en el perfil (van Breemen, 1988b).

En el pasado han sido utilizados otros nombres para describir algunos compuestos de tipo óxidos de hierro. Tal es el caso de limonita u óxidos férricos hidratados. Actualmente estas denominaciones no son aceptadas. Por otra parte, existen menciones a los óxidos de hierro de los suelos como materiales "amorfos", en virtud de las dificultades metodológicas para detectar pequeñas concentraciones de formas sobre-

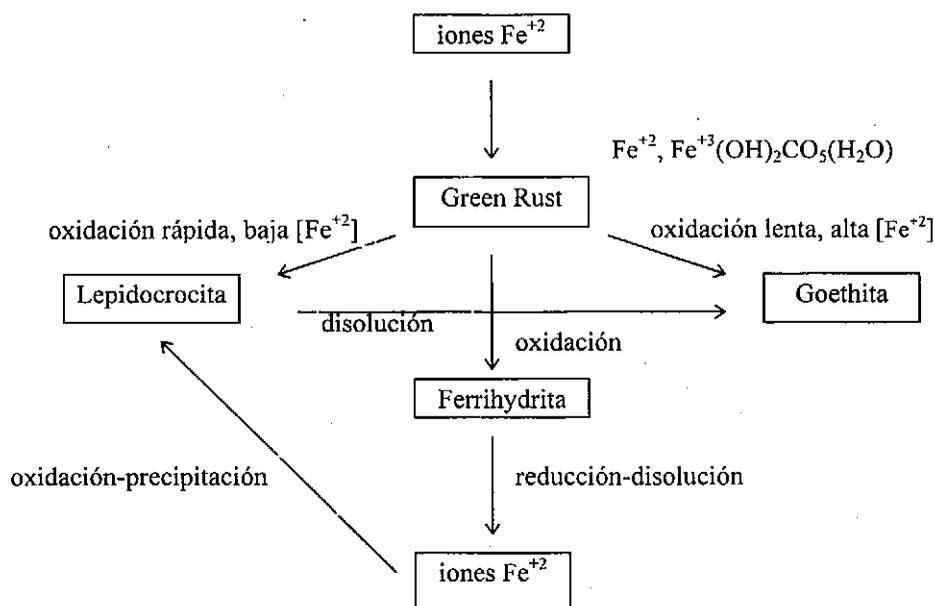


Figura 2 Representación esquemática de la formación de óxidos de hierro en el sistema Fe^{+2} . (Kämpf, 1988).

mente cristalinas. Hoy se sabe que corresponden a la ferrihidrita, la cual no es considerada amorfa. En la medida que la ferrihidrita pasa a ser menos ordenada, la distinción entre lo que es cristalino y lo que no es cristalino se torna arbitraria; mas bien se trata de un continuo entre formas estructuralmente ordenadas y formas estructuralmente desordenadas (Schwertmann y Taylor, 1989).

REACTIVIDAD QUIMICA

El tamaño de los cristales de óxidos de hierro en los suelos generalmente oscila entre 10 y 100 nm. Junto con los aluminosilicatos de baja cristalinidad (tales como alofano) y los compuestos húmicos, los óxidos de hierro están entre las partículas más pequeñas encontradas en los suelos. En consecuencia, las partículas de óxidos de hierro pueden contribuir considerablemente al área superficial total del suelo, aún si su contenido es proporcionalmente bajo (Schwertmann, 1988; Sposito, 1989).

En general, la superficie de los óxidos de hierro en contacto con la fase acuosa de un suelo se encuentra hidroxilada. Tal superficie generalmente desarrolla una carga a través de la desorción o adsorción de iones H^+ u OH^- . El signo y la magnitud de las cargas dependen de la concentración de H^+ de la fase acuosa que la rodea, y controla las características de adsorción de los óxidos de hierro para un rango de compuestos iónicos y no iónicos. Puede también ocurrir una interacción con otras fases sólidas del suelo, dando como resultado la agregación y cementación de partículas (Schwertmann, 1988b).

AREA DE SUPERFICIE

Una de las metodologías empleadas para evaluar el área de superficie de óxidos de hierro es a través de la adsorción de gases inertes o moléculas dipolares. Mediante el uso de esta metodología se ha constatado que el área de superficie de los diferentes óxidos de hierro ha mostrado grandes variaciones, aún dentro de grupos homogéneos de suelos. El área de superficie de goethi-

ta y hematita del suelo oscila entre 50 y 200 $m^2 g^{-1}$. La goethita parecen tener área de superficie mayor que la hematita, lo cual estaría de acuerdo con evaluaciones realizadas sobre tamaño de los cristales (Schwertmann, 1988a). En el caso de la ferrihidrita, los valores son generalmente mayores, en virtud de su pequeño tamaño de partícula. Borggaard (1982a, 1983) encontró valores que oscilaron entre 150 y 550 $m^2 g^{-1}$ de óxidos de hierro extractados con EDTA (ácido etileno-diamino tetra acético, equivalente al soluble en oxalato de amonio) en suelos de Dinamarca y Tanzania.

Goldberg y Sposito (1984a,b) calcularon el área de superficie de los óxidos de hierro a partir de la máxima adsorción de fósforo, dando una densidad de empaquetamiento del orden de $0.6 \pm 0.2 nm^2$ por molécula de fosfato. Para dicho cálculo utilizaron goethitas de diferente área de superficie. En base a resultados de diversos autores, Schwertmann (1988a) indica que la máxima adsorción parece ser uniforme a aproximadamente $2.5 \mu M P m^{-2}$, lo cual corresponde a un área de empaquetamiento de 0.66 nm^2 por molécula de fosfato.

CARGA DE SUPERFICIE

En la presencia de agua, los iones hierro localizados en la superficie de un óxido completan su capa de coordinación con iones hidroxilos de manera que la superficie pasa a estar completamente hidroxilada. A continuación, se da la adsorción de moléculas de agua a través de puentes H, formándose entonces una capa monomolecular de agua. La cantidad de agua adsorbida en una capa monomolecular aumenta al aumentar el área de superficie del mineral (Schwertmann y Taylor, 1989).

En la superficie hidratada se establece una carga positiva o negativa según la adsorción o desorción de H^+ o OH^- , dando como resultado un denominado potencial de superficie. La carga de superficie y el potencial de superficie varían con la concentración de iones H^+ o OH^- de la solución. El modelo de representación propuesto por Parks y de Bruyn (cit. por Herbillon, 1988) se indica en la Figura 3.

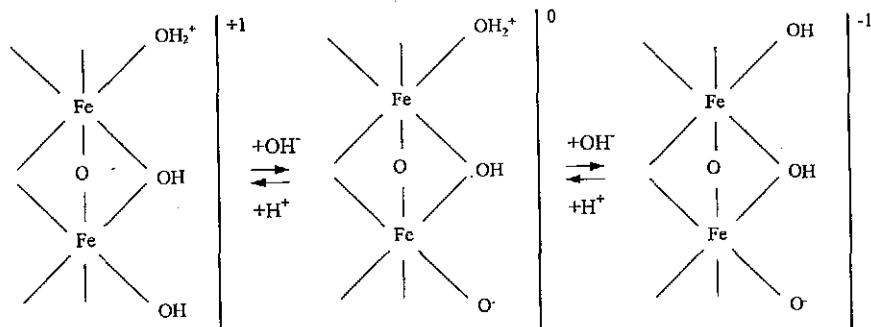


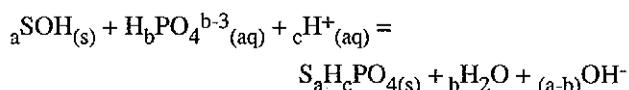
Figura 3 Mecanismo de adsorción de iones H^+ u OH^- o disociación de superficie.

Del modelo planteado surge que la carga neta de cero se logra no solo cuando todos los grupos son neutros, sino también cuando el número de sitios positivos iguala al de negativos. El pH al cual la carga neta de superficie es cero se denomina Punto de Carga Cero (PCC). Por otra parte, a un determinado pH existe siempre la posibilidad de ocurrencia de sitios positivos, neutros o negativos (Herbillon, 1988). El exceso de carga positivo o negativo va a ser balanceado por la adsorción de aniones o cationes, respectivamente, localizados en la parte externa de la doble capa difusa. Además del pH, la carga de superficie va a depender de la concentración de electrolito y la valencia de los iones de la solución en equilibrio (fuerza iónica). Por esta razón, la carga es llamada de variable. El pH del PCC de óxidos de hierro varía entre 7 y 9, aunque dependiendo del tipo y grado de adsorción iónica mostrará oscilaciones. Por ejemplo, se encontraron valores que oscilaron entre 5.3 y 7.5 para ferrihidritas con silicato adsorbido (Schwertmann y Fechter, cit. por Schwertmann y Taylor, 1989).

ADSORCION DE IONES

La adsorción de iones por parte de los óxidos de hierro puede ser de dos tipos: no específica y específica (Mott, 1981; Sposito, 1989). Según el tipo de adsorción no específica, un ión es adsorbido por fuerzas electrostáticas (coulombianas), y solo depende de la carga del ión. Otros aniones y cationes pueden ser retenidos mucho más fuertemente por penetración en la esfera de coordinación, y por intercambio ligante pasar a ligarse covalentemente en forma directa al catión estructural vía grupos O y OH. Esto es llamado sorción química, adsorción específica o intercambio ligante. Este tipo de adsorción puede ocurrir en una superficie neutra, o aún, en una superficie de igual carga que el ión adsorbido, pudiendo revertir la carga de superficie, mientras que las especies adsorbidas no específicamente no pueden. La adsorción específica de aniones polivalentes tales como HPO_4^{2-} puede por consiguiente aumentar la Capacidad de Intercambio Catiónico del suelo por la creación de cargas negativas adicionales (Schwertmann y Taylor, 1989).

Existe consenso de que el ortofosfato es adsorbido específicamente por un mecanismo de intercambio ligante. La reacción generalizada sería la siguiente:



donde:

- S es un ión metálico
- OH es un oxhidrilo reactivo de superficie
- $b \leq 3$ es el grado de protonación del ión fosfato

Cuando no hay moléculas de agua entre la superficie y el ión adsorbido, se dice que es un complejo de esfera interna. Son complejos estables, por el carácter covalente o iónico de los enlaces químicos. Estas características determinan que el mecanismo involucrado sea del tipo adsorción específica (Goldberg y Sposito, 1985). Las evidencias de este proceso son que en ausencia de cargas positivas; el ión Cl^- no es adsorbido, en tanto que la adsorción de fósforo continúa independiente del signo de la carga de superficie.

El mecanismo de adsorción de fósforo sobre óxidos de hierro Fe^{+3} es más rápido que para otros metales que forman complejos de similar estabilidad. Además de eso, la desorción de fósforo es más lenta que la adsorción. La desorción es considerada cinéticamente irreversible para los fosfatos, en comparación con la adsorción por lavado con una sal de fuerza iónica constante. Kuo y Lotse (1974) estudiaron la cinética de adsorción y desorción de fósforo por la hematita y la gibbsita, llegando a la conclusión de que la tasa de adsorción es rápida al principio, disminuyendo con el tiempo. Similares resultados fueron encontrados por Bradley *et al.* (1984) y Willett *et al.* (1988). Estos últimos autores estudiaron el proceso de adsorción de fósforo por partículas de ferrihidrita, encontrando una tasa de adsorción rápida al comienzo, disminuyendo en función del tiempo; no obstante, el fósforo continuó reaccionando hasta los 90 días de evaluación. Los resultados pueden ser explicados en términos de una única reacción de adsorción de superficie, en la cual los sitios rápidamente accesibles reaccionan rápidamente con el fosfato; dicha reacción, no obstante, ocurre hasta sitios progresivamente menos accesibles. En relación con el proceso de desorción de fósforo, Hingston *et al.* (1974) encontraron que éste ocurría en menor grado en la goethita que en la gibbsita, lo que está sugiriendo que los complejos de superficie de Al^{+3} con aniones son menos estables que aquellos que involucran al Fe^{+3} . Los autores consideran que se produce una hidrólisis del fosfato adsorbido, transformándose de una forma monodentada adsorbida en forma reversible a una forma bidentada adsorbida irreversiblemente. Kafkafi *et al.* (1967) propusieron formas como las indicadas en la Figura 4, las cuales fueron evaluadas por Parfitt y Atkinson (citados por Herbillon, 1988), explicando el mecanismo de adsorción de fósforo por la goethita, a través de la espectroscopía infrarroja:

La adsorción de fósforo en función del grado de cristalinidad de los óxidos de hierro fue estudiado por diversos autores. Bromfield (1965) encontró altas correlaciones entre la adsorción de fosfato y los contenidos de óxidos de hierro y aluminio de baja cristalinidad, (extraídos por oxalato de amonio a pH 3.2), para 47 suelos ácidos de Australia. Pa Ho Hsu (1964) confirmó que el fosfato no era fijado bajo forma de compuestos de tipo variscita o strengita a pH 7; sin embargo es adsorbido en hidróxidos de aluminio, y óxidos e hidróxidos de hierro. Similares resultados fue-

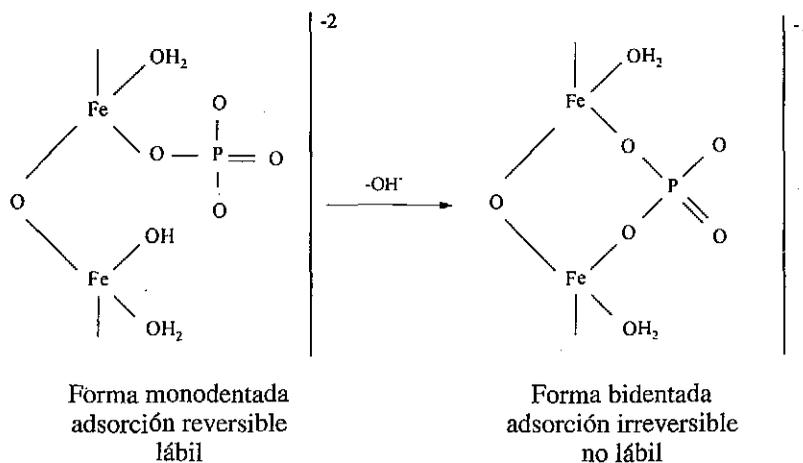


Figura 4 Mecanismo de adsorción de fósforo por la goethita

ron encontrados por otros autores (Lewis *et al.*, 1981; Molina *et al.*, 1991; Soon, 1991). También descubrió que en las muestras humedecidas y secadas alternadamente hubo una tendencia al aumento de la fracción P-Fe (compuestos del fósforo con el hierro), asociado con un aumento de los óxidos de hierro reactivos. Los hidróxidos férricos recién precipitados son altamente reactivos por el fósforo. Investigaciones realizadas por Sree Ramulu *et al.* (1967) en 12 suelos ácidos con altas relaciones Fe_o/Fe_d (hierro extraído por oxalato como porcentaje del hierro extraído por el ditionito), encontraron correlaciones más elevadas entre el fósforo adsorbido y la fracción Fe_o que con la fracción Fe_d . La fracción Fe_d estuvo altamente correlacionada con fósforo adsorbido sólo en suelos con mineralogía tipo caolinita. Syers *et al.* (1971), trabajando con 15 suelos de Río Grande del Sur, encontraron altas adsorciones de fósforo en suelos con altos contenidos de óxidos de hierro y aluminio, desarrollados sobre basalto. Borggaard (1983b), estudiando la influencia de los óxidos de hierro en la adsorción de fósforo en suelos, halló altas correlaciones entre el fósforo adsorbido y el hierro extraído por EDTA, y el hierro extraído por ditionito+EDTA. Los resultados sustentan evidencias de que la capacidad de adsorción de fósforo por los óxidos de hierro es más una función de su cristalinidad o área de superficie que de su abundancia. Ballard y Fiskell (1974), a través de un análisis de regresión múltiple encontraron un orden de reactividad de las formas de hierro y aluminio con el fósforo por unidad de peso: intercambiable > baja cristalinidad > alta cristalinidad. Madrid y Arambarri (1985) estudiaron la adsorción de fósforo en función de la porosidad, concluyendo que el grado de acceso de las superficies de óxidos es el factor determinante que controla las cantidades de fosfato adsorbidas "rápidamente" o "lentamente". Las reacciones del fosfato con los óxidos de hierro involucran un rápido y fuerte intercambio ligante, seguida de una reacción más lenta, por una lenta penetración en sitios alterados de la estructu-

ra y poros. La extensión de la reacción con el fosfato durante las reacciones de lenta penetración son dependientes probablemente de la cristalinidad o porosidad de los óxidos de hierro. El modelo de reacción propuesto por Barrow (1983) y aplicado por Bolan *et al.* (1985) indica que el aumento en la adsorción de fósforo con el tiempo es producido por la redistribución del fosfato adsorbido en el interior de las partículas de hierro e hidróxidos de aluminio por difusión en estado sólido.

METODOLOGÍAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS DE HIERRO

Las diferentes metodologías para caracterizar los óxidos de hierro de los suelos pueden ser agrupadas en dos categorías: métodos físicos y métodos químicos. En general, los métodos físicos se adaptan más a la identificación cualitativa que a la estimación cuantitativa, en tanto que los métodos químicos pueden dar más información sobre los productos estudiados (Cayssials y Puentes, 1974).

Entre los métodos físicos utilizados en caracterización de óxidos de hierro se encuentran los métodos por difracción de Rayos X, Análisis Térmico Diferencial (ATD), Espectroscopía Mössbauer y Espectroscopía Infrarrojo. Mediante el uso de estas metodologías ha sido posible obtener información sobre una serie de características diagnósticas de diferentes compuestos cristalinos de tipo óxidos de hierro (espaciados de rayos X, picos de ATD, picos de espectroscopías infrarroja y Mössbauer y morfología cristalina). Sin embargo, a nivel de identificación de estos compuestos en los suelos, surgen principalmente dos dificultades: los bajos contenidos presentes en muchas situaciones, y la mezcla con otros constituyentes de los suelos (Segalen, 1964). A estas dificultades se podría agregar la presencia de algunos materiales de muy baja cristalinidad, de difícil

identificación. De esta manera, Schwertmann y Taylor (1977) mencionaron serias limitantes de las técnicas de identificación por rayos X, relacionadas con las bajas concentraciones, la dispersión causada por pequeños tamaños de partículas y/o pobre cristalinidad, y la naturaleza de otros minerales presentes. Generalmente es necesario concentrar la muestra para lograr una identificación cualitativa. Las técnicas de concentración utilizadas corrientemente son la separación por tamaño de partícula (los óxidos de hierro están generalmente concentrados en las fracciones finas), la separación magnética o la disolución de minerales silicatados (especialmente caolinita) y gibbsita (Schwertmann y Taylor, 1989). Por otra parte, en la difracción por rayos X es preferible emplear las radiaciones de $\text{CoK}\alpha$ o $\text{FeK}\alpha$ para evitar la alta fluorescencia background causada por la radiación de $\text{CuK}\alpha$ en una muestra con alto contenido de hierro. Una forma de mejorar la identificación de los óxidos de hierro en las muestras de suelo, principalmente cuando existen mezcla de compuestos y/o compuestos de baja cristalinidad, es mediante el uso de algún tratamiento químico en la muestra, efectuado después de la identificación mineralógica, que solubilice selectivamente determinados constituyentes. Luego de dicho proceso, se realiza nuevamente la identificación de los constituyentes que no fueron solubilizados por el tratamiento. Tal es el caso de la técnica de difracción diferencial de rayos X (DDRX), utilizada para la identificación de ferrihidrita en muestras tratadas y no tratadas con oxalato de amonio (Schulze, 1981). También se ha utilizado esta metodología de solubilización química con la espectroscopía Mössbauer (Parfitt y Childs, 1988).

Otro aspecto importante a destacar referente al uso de métodos físicos es lo ya mencionado anteriormente en cuanto a que son metodologías utilizadas principalmente en la identificación de compuestos, mas que en la cuantificación de los mismos. El alcance de dicha cuantificación es al nivel semicuantitativo, es decir, expresar la presencia de determinados compuestos en términos relativos o porcentuales. Es así que se han utilizado metodologías químicas en forma complementaria para cuantificar de alguna manera los compuestos identificados a través de la aplicación de metodologías físicas (Schwertmann *et al.*, 1982).

Los métodos químicos para extraer hierro de oxihidróxidos se basan en la solubilización de los compuestos a través de diferentes reactivos. Dicha solubilización puede ser más o menos completa, dependiendo de diversos factores relativos al tipo y concentración del extractante, y al tiempo y forma de extracción. Dichas variantes en la metodología permiten caracterizar la totalidad del hierro presente en forma de oxihidróxidos o fracciones correspondientes a diferentes compuestos constituyentes de la misma.

Un grupo de metodologías se basa en el uso de extracciones ácidas fuertes para solubilizar el hierro presente en los diferentes compuestos. Sin embargo, como el hierro se encuentra en óxidos en la forma de ión férrico, una meto-

dología más recomendada sería su solubilización mediante la reducción a ión ferroso, de mayor solubilidad que el ión férrico. Otro grupo de métodos utiliza como extractantes complejos de tipo orgánico, que formen moléculas tipo quelatos con el hierro, manteniéndolo en forma soluble. No obstante, de un modo general ningún método da la seguridad de que todo el hierro extractado corresponda a la fracción deseada, pudiendo ocurrir en algunos casos la extracción parcial de hierro de determinada fracción, en tanto que también es posible solubilizar hierro de otras fracciones diferentes a la que se está estimando (Segalen, 1964). Métodos como los que utilizan ditionito de sodio u oxalato de amonio son empíricos. No diferencian exactamente el hierro presente en óxidos de aquel presente en otras combinaciones, y particularmente el de compuestos amorfos del correspondiente a compuestos cristalinos, porque todos ellos son parte de un continuo (Schwertmann, 1973). Es así que investigadores belgas han propuesto el uso de técnicas basadas en sucesivas extracciones con el mismo reactivo, elaborando una curva de disolución, la cual da información sobre distintas formas de hierro y contenidos aproximados en cada fracción detectada (Segalen, 1964; Cayssials y Puentes, 1974; Segalen, 1968, cit. por Schwertmann y Taylor, 1977).

A continuación se discutirán los métodos químicos más utilizados en los estudios de óxidos de hierro de los suelos. Se dará énfasis al comentario de aquellos métodos que estiman mejor la fracción de hierro de los suelos más relacionada con los procesos de adsorción de fósforo.

Método por reducción con ditionito de sodio

Es el método más utilizado para caracterizar la denominada fracción de óxidos de hierro libres. En 1934 Galabustskaya y Govorova (cit. por Segalen, 1964) ya habían propuesto un método empleando una solución reductora a base de ditionito de sodio. El uso de extractantes que proporcionen un potencial redox lo suficientemente bajo, como el ditionito, permite la reducción del Fe^{+3} de óxidos insolubles, hacia compuestos con Fe^{+2} de mayor solubilidad. Aún en compuestos como goethita y hematita, de muy baja solubilidad, la reducción de hierro es altamente efectiva. En base a parámetros termodinámicos es posible calcular que el ditionito reduce todo el Fe^{+3} de óxidos a Fe^{+2} a pHs inferiores a 9-10. Por otro lado, el límite inferior de pH también es crítico, ya que puede darse la precipitación de sulfuro de hierro o azufre si el pH cae debajo de 6-6.5. El rango óptimo estaría entre 7-8, por lo cual la solución debería ser buffereada (Børggaard, 1988). Una alternativa sería también complejear al hierro disuelto, para mantenerlo en solución. Tal es lo propuesto inicialmente por Deb (1950), mediante el uso de tartrato y acetato de sodio en la extracción con ditionito. Aguilera y Jackson (1953)

proponen el uso de citrato de sodio y ajuste del pH a 7.3. Kilmer (1960) realiza la modificación de trabajar a temperatura ambiente, y ajustar posteriormente el pH a 3.5-4 para disolver los sulfuros ferrosos que pudieran formarse. En la actualidad la técnica más corrientemente utilizada es la propuesta por Mehra y Jackson (1960). El tratamiento combina un reductor del hierro (ditionito de sodio), un complejante del hierro disuelto (citrato de sodio) y un buffer del pH (bicarbonato de sodio). Dicho tratamiento (DCB) da como resultado la disolución completa de los óxidos de hierro, sin diferenciar las distintas formas cristalinas. No obstante, el tamaño de partícula y la cristalinidad pueden influir en la reacción, de manera que algunas muestras pueden requerir varios tratamientos con DCB para completar la disolución de los compuestos de hierro (Mc Keague *et al.*, 1971; Schwertmann y Taylor, 1977). Mc Keague y Day (1966), analizando las extracciones con ditionito de diferentes perfiles de suelo, óxidos, materiales amorfos de hierro o aluminio y sílice, y minerales silicatados, indican que fue disuelta una gran proporción de los óxidos de hierro cristalinos, así como la mayoría de los compuestos amorfos. Parfitt y Childs (1988), haciendo una revisión de varios autores, mencionan que todos los óxidos de hierro, con la excepción de hematita, son totalmente disueltos por el ditionito.

Han sido propuestas algunas variantes a la técnica de Mehra y Jackson, con el objetivo de simplificar la metodología de extracción, conservando su poder predictivo: solución extractiva a base de ditionito de sodio y citrato de sodio (Parfitt y Childs, 1988; Darke y Walbridge, 1994); extracción durante 16 hs a temperatura ambiente (Holmgren, 1967; Borggaard, 1988); agregado de ditionito fresco durante la extracción a 80°C, para mantener el medio reductor, en virtud de la descomposición del ditionito a altas temperaturas (Jackson *et al.*, 1986).

Extracción con oxalato de amonio

Con el objetivo de estimar diferentes componentes dentro de los óxidos de hierro libres de los suelos, se han propuesto diferentes extractantes que solubilizan una parte de dicha fracción, normalmente aquella correspondiente a compuestos menos cristalinos, de estructura poco ordenada, también mencionada en alguna literatura como fracción "amorfa". Ya fue comentado el uso de complejantes orgánicos para mantener el hierro en solución. El ácido oxálico se ha utilizado desde hace mucho tiempo por su poder complejante sobre el hierro y el aluminio, y por ser levemente ácido y reductor. También han sido utilizados otros compuestos orgánicos, con radicales como tartárico, cítrico, verseno (Cayssials y Puentes, 1974). No obstante, el método propuesto inicialmente por Tamm (1922) ha sido el más corrientemente empleado. Dicho método utiliza como extractante el oxalato de amonio 0.2M a pH 3.0. Este extractante actúa mediante la formación de complejos so-

lubles de hierro y aluminio con el oxalato. Goethita y hematita son atacadas sólo ligeramente, si la extracción se realiza en la oscuridad. La recomendación de hacer la extracción con oxalato ácido en la oscuridad, es para prevenir la reducción fotoquímica del Fe^{+3} de óxidos de hierro cristalinos, en presencia de ligantes orgánicos como el oxalato (Childs, 1981). Maghemita y lepidocrocita parecen ser parcialmente solubles, mientras que la ferrihidrita se disuelve completamente. El hierro ligado a la materia orgánica también es extractado por el oxalato (Schwertmann y Taylor, 1977).

El método inicialmente propuesto por Tamm ha sufrido una serie de modificaciones tendientes a una mejor estimación del hierro de compuestos poco cristalinos. Estas modificaciones principalmente están referidas al tiempo de extracción bajo oscuridad, el cual según diferentes autores varía entre 2 h (Schwertmann *et al.*, 1982) y 4 h (Mc Keague and Day, 1966; Willett y Higgins, 1978a,b, 1980). Sin embargo, otros aspectos de la técnica, tales como la concentración de oxalato de amonio, la relación suelo:solución, el pH al cual se realiza la extracción, y hasta la temperatura de extracción han presentado variantes (Parfitt, 1989a). Este autor procuró establecer las mejores condiciones para la extracción de aluminio, hierro y sílice de varias muestras de suelos por el oxalato, encontrando que el tiempo de agitación óptimo fue variable según el contenido de hierro de la muestra y su mineralogía; altos contenidos de ferrihidrita en la muestra requerían 4 h de agitación. Respecto a la concentración de oxalato, 0.15M sería suficiente, exceptuando suelos con altos contenidos de hierro extractado por el oxalato (contenido de Fe_o superiores al 15%), donde se recomienda el uso de una concentración 0.2M. La relación suelo:solución de 1:100 sería suficiente para muestras con menos del 5% de Fe_o , en tanto que respecto al pH de la extracción fue observada una disminución de las cantidades extraídas cuando éste varió de 3 a 5, por lo que se recomienda el ajuste de la solución extractiva a pH 3. De esta manera, el contenido de ferrihidrita de la muestra puede ser estimado multiplicando el contenido de Fe_o por el factor 1.7. Lima *et al.* (1989), variando el tiempo, número y regularidad de las extracciones con oxalato de amonio en muestras de suelos de Minas Gerais, encontraron diferencias en las cantidades de hierro extraídas, comparadas con el método patrón de agitación intermitente durante 2 h. Por esta razón destacan la necesidad de cierta regularidad en el proceso analítico.

Extracción con acetato de amonio o sodio

Algunos autores han realizado la extracción de hierro con acetato de amonio 1M a pH 4.8 (Willett y Higgins, 1978, 1980; de Mello *et al.*, 1991; Krairapanond, 1993) o acetato de sodio (Willett, 1989). Dichos extractantes solubilizarían la fracción más reactiva de los óxidos de hierro de baja cristalinidad. Esta metodología ha sido utilizada principal-

mente para evaluar los cambios en las formas activas de hierro en suelos bajo cultivo de arroz y su consecuencia en la disponibilidad de fósforo durante el período de inundación del suelo y posterior período de secado.

Extracción con pirofosfato

En años recientes, la extracción de suelos con pirofosfato de sodio 0.1M a pH 10 durante 16 h ha sido usada para indicar la cantidad de hierro y aluminio asociado con la materia orgánica (Parfitt y Childs, 1988). Según Mc Keague *et al.* (1971), el pirofosfato extrae razonablemente el hierro complejado por compuestos orgánicos, siendo menos específico para complejos orgánicos con el aluminio. Los autores indican que la diferencia entre el hierro extractado por el oxalato y el extractado por el pirofosfato es una medida del hierro inorgánico amorfo, en tanto que la diferencia entre el hierro extractado por el ditionito y el hierro extractado por el oxalato da una estimación del hierro de óxidos más o menos cristalinos.

Extracción con EDTA y otros complejos orgánicos

Borggaard (1976) analizando mezclas de diferentes óxidos de hierro encontró que el EDTA puede extraer selectivamente óxidos de hierro amorfos de una mezcla de goethita y hematita. En trabajos posteriores (Borggaard, 1981), analizando suelos de Dinamarca y Tanzania, el autor plantea que el EDTA sería capaz de extraer selectivamente el Fe^{+3} de las fracciones en solución, intercambiable, el hierro presumiblemente complejado y aquel de óxidos de hierro amorfos. Con el objetivo de evaluar el contenido de hierro y fósforo en suelos arroceros, Shahandeh *et al.* (1994) compararon el acetato de amonio-EDTA (AA-EDTA), bicarbonato de amonio-ácido dietileno triamino pentacético (BA-DTPA), DTPA y oxalato de amonio, encontrando que AA-EDTA extrajo cantidades mucho mayores de hierro que el DTPA. Este último extractante, utilizado para evaluar disponibilidad de hierro para las plantas, extrae parte del hierro presente en óxidos de baja cristalinidad, y es más sensible al pH durante la extracción que el EDTA. El oxalato de amonio fue el que extrajo la mayor cantidad de hierro, seguido por el AA-EDTA.

Métodos cinéticos

Según Cayssials y Puentes (1974), algunos investigadores belgas intentaron determinar a la vez en un solo método, distintas fracciones y cantidades presentes de hierro. La técnica general que utilizan es hacer una serie de extracciones con un mismo reactivo. Gastuche *et al.* (1957) y Rondelet (1960), citados por Segalen (1964) utilizan una extracción con ácido oxálico bajo dos modalidades: por ebullición con

la muestra, los primeros; y por extracción a través de una columna, el segundo. Científicos franceses ponen a punto varios métodos basados en el mismo principio. Segalen (1968) emplea ocho extracciones consecutivas alternando HCl 8N y NaOH 0.5N. Lamouroux y Segalen (1969) aumentaron el número de extracciones a 12. En todos los casos se delinea una curva de disolución, de la cual se puede extraer información sobre distintas formas de hierro y contenidos aproximados de cada fracción detectada.

Las metodologías basadas en la cinética de disolución han permitido caracterizar los óxidos de Fe^{+3} en los suelos. Kabai (1973), citado por Schwertmann (1988b), obtuvo curvas de disolución de goethitas con HCl 6M a 25°C, encontrando que la tasa de disolución de las mismas aumenta con el aumento en el área de superficie y el grado de sustitución con aluminio. Es así que la cinética de disolución de los óxidos de hierro por protonación no solo depende del tipo de óxido, sino también de propiedades tales como tamaño de los cristales, morfología cristalina y sustituciones isomórficas. Puede, por lo tanto, ser una técnica promisoría en la caracterización de óxidos de hierro en sistemas naturales.

Evaluación de las diferentes metodologías

El reactivo oxalato ácido ha sido utilizado para estimar la concentración de ferrihidrita de los suelos (Parfitt y Childs, 1988). Sin embargo, autores como Schwertmann (1973) y Munch *et al.* (1978) ya habían indicado que el método por oxalato no extrae "cuantitativamente" la parte menos cristalina de los óxidos de hierro. Puede ser usado como una medida de esta cantidad, o más precisamente, como una medida de la "actividad" de los óxidos de hierro. De esta manera, la diferencia entre la extracción con ditionito (Fe_d) y la extracción con oxalato (Fe_o) también debería ser considerada como una "estimación" del contenido de hierro en formas cristalinas. Se sabe de algunas fuentes de error al utilizar el Fe_o para estimar el contenido de ferrihidrita de los suelos. Por un lado, la completa disolución de la ferrihidrita puede ser inhibida por la adsorción de aniones como el silicato. Por otro lado, la presencia en el suelo de lepidocrocita de baja cristalinidad o de magnetita, puede llevar a una sobreestimación de la ferrihidrita a partir del contenido de Fe_o . A esto debe agregarse lo ya mencionado anteriormente por Parfitt (1989), acerca de la diferente cantidad de hierro extractado por el oxalato, según el tiempo de extracción. Sree Ramulu *et al.* (1967), en un estudio de retención de fósforo por óxidos de hierro, realizaron la extracción con oxalato de amonio variando el número de extracciones según los suelos, hasta que el contenido de hierro de dos extracciones sucesivas fue menor al 0.1 %; el número de extracciones varió según los suelos entre 2 y 19. De aquí el intento de otros autores como Borggaard (1979, 1981) de utilizar otros extractantes como el EDTA. De sus trabajos en suelos de Dinamarca y Tanzania

surge que las cantidades de hierro extraídas por el EDTA aumentan en función del tiempo hasta que una cierta cantidad ha sido extraída, luego de la cual no se observaron aumentos con el tiempo de extracción. El oxalato de amonio extrae esta cantidad en mucho menos tiempo, pero si continúa la extracción, se sigue solubilizando hierro; luego de 6 días de agitación con oxalato, éste extrajo más hierro que el correspondiente a los óxidos de hierro "libres". A las 2 h de extracción, el oxalato extrajo la misma cantidad de hierro que aquel extractado por el EDTA a $\text{pH} > 7.5$ durante 85 días. Esto lleva al autor a proponer el método por EDTA como método de referencia para la extracción de óxidos de hierro de baja cristalinidad, teniendo en cuenta además las altas correlaciones entre ambos métodos.

La extracción de hierro con oxalato de amonio ha sido utilizada frecuentemente en estudios de retención de fósforo por los suelos, y particularmente, en estudios del proceso en suelos sujetos a procesos de humedecimiento y secado, tales como los que ocurren bajo cultivo de arroz. Varios autores han encontrado que la característica que está más relacionada con la retención de fósforo en suelos inundados es el contenido de Fe_o (Khalid *et al.*, 1977; Willett y Higgins, 1978a, 1980; Willett *et al.*, 1978; Bradley *et al.*, 1984). Los períodos alternados de oxidación-reducción dan como resultado el aumento de una fracción relativamente grande de óxidos de hierro finamente divididos, de baja cristalinidad (Munch *et al.*, 1978; Blume, 1988). La formación de óxidos de hierro estables posiblemente sea más baja que la reducción de las formas estables a hidróxidos de Fe^{+2} , los cuales pueden ser transformados rápidamente a formas finamente divididas metaestables de óxidos de Fe^{+3} (van Breemen, 1988). La ferrihidrita puede estar presente en horizontes de suelo sujetos a períodos alternados de condiciones redox, aunque su identificación no sea posible en virtud de las bajas concentraciones bajo las cuales se encuentra. Según Khalid *et al.* (1977), la mayor disolución del hierro por el oxalato en muestras de suelo bajo anaerobiosis que en muestras mantenidas en aerobiosis se debería a un posible aumento del área de superficie. Esto es lo que explicaría un mayor número de sitios para la retención de fósforo, el cual sería adsorbido a través de un mecanismo que involucra la protonación de grupos oxhidrido de la superficie de los óxidos (Kuo y Mikkelsen, 1979). De acuerdo con Munch y Ottow (1980), el hierro de baja cristalinidad es reducido más rápidamente que el hierro de compuestos cristalinos; este hierro de escasa cristalinidad es el extractado por el oxalato de amonio. Como ya fue mencionado, esta fracción representa a la ferrihidrita, la cual formaría agregados de diferentes tamaños y estaría presente con diferentes grados de cristalinidad y solubilidad. De aquí que los óxidos de hierro de reducida cristalinidad pueden aun ser separados en varios productos de transformación bajo condiciones de inundación y drenaje. Por esta razón, un fraccionamiento de los óxidos de hierro amorfos puede dar mayor información acerca de los cambios dentro de dicha fracción en tales condiciones. Tal es

lo propuesto por Sah *et al.* (1989), quienes realizan una primera extracción de hierro con oxalato de amonio a pH 6, luego de la cual realizan una segunda extracción por el método clásico de oxalato de amonio a pH 3. El hierro extractado en primera instancia se correlacionó mejor con el fósforo retenido por los suelos sujetos a períodos de inundación y drenaje, en tanto que el hierro extractado en segunda instancia solo se correlacionó en algunas situaciones. Por otra parte, los autores realizaron la comparación del hierro determinado en la primera extracción con el hierro extractado por el pirofosfato de sodio, encontrando mayores cantidades extraídas por el primer método, aunque la correlación entre ambos fue altamente significativa. El oxalato de amonio a pH 6 extraería la fracción más reactiva dentro de los óxidos de hierro de baja cristalinidad (ferrihidrita). Esta metodología, aunque con la modificación de realizar las dos extracciones en forma separada y no en forma secuencial, fue utilizada también por Vahl *et al.* (1993) para estimar en muestras secas el contenido de hierro que pasará a estado reducido (Fe^{+2}) al realizar la inundación de un suelo para cultivo de arroz.

La extracción por oxalato de amonio a pH 3 ha sido utilizada también como forma de estimar el contenido de fósforo asimilable del suelo, en situaciones donde el suelo permanece bajo inundación. En tal sentido, Van der Zee y van Riemsdijk (1988) utilizaron la extracción de hierro con oxalato de amonio para determinar el fósforo presente en ella. Según Wolf y Baker (1990), que ajustaron la metodología para la determinación colorimétrica, el fósforo extraído por el oxalato de amonio representa una medida del fósforo potencialmente asociado con los compuestos amorfos de hierro y aluminio. Los trabajos realizados por Shahandeh *et al.* (1994a,b) indican que el fósforo extraído por el oxalato, y adsorbido en óxidos de hierro poco cristalizados bajo condiciones aeróbicas, puede tener un significativo efecto en la asimilabilidad del fósforo para el cultivo de arroz luego de la inundación.

Otra de las metodologías ya mencionadas y utilizadas para evaluar óxidos de hierro de alta reactividad fue a través de una extracción con acetato de amonio 1M a pH 4.8. Willett y Higgins (1980) compararon este método con el método por oxalato de amonio, en muestras de suelos de rotaciones de arroz con otros cereales. Los autores encontraron que las cantidades de hierro extractadas por el acetato fueron menores que aquellas extractadas por el oxalato, y disminuyeron luego del drenaje de los suelos, lo cual haría al método como más selectivo en detectar los cambios en los oxihidróxidos de Fe^{+3} durante el drenaje de los suelos. De Mello *et al.* (1991) también realizaron esta comparación en muestras de suelos de planicies (Várzeas) de Minas Gerais. Ellos utilizaron el acetato de sodio a pH 3 como extractante, con un tiempo de extracción de 5 minutos; también utilizaron el extractante Mehlich 1 para hierro. El método por oxalato fue el que extrajo las mayores cantidades, seguido por Mehlich 1 y finalmente por el ace-

tato. Se encontró una correlación significativa entre el hierro extractado por acetato y el nivel de Fe^{+2} en solución luego de inundar el suelo, lo que permite utilizar este parámetro como índice para predecir los cambios en el Fe^{+2} al cambiar el régimen hídrico del suelo.

Aplicación de las metodologías de caracterización de hierro a nivel nacional

A nivel del país los primeros trabajos con óxidos de hierro fueron realizados por De León y Yacobazzo (1967) y Durán (1973), con objetivos genéticos y de caracterización del contenido de hierro y aluminio libre (óxidos de hierro y aluminio totales) en algunos suelos desaturados lixiviados del país. Posteriormente, Cayssials y Puentes (1974) continuaron dicha línea de trabajo, con un objetivo también de génesis de suelos. Los autores seleccionaron vertisoles y litosoles del área basáltica, argisoles de Basamento Cristalino y Tres Islas, y acrisoles y luvisoles sobre areniscas de Formación Tacuarembó. Además del contenido de hierro libre extraído por el método con ditionito de sodio (Kilmer, 1960), se realizó la extracción mediante el oxalato de amonio a pH 3, y el HCl 8M (curvas cinéticas). Los resultados obtenidos indicaron un buen comportamiento de ambas metodologías en la estimación de formas de hierro de baja cristalinidad en los suelos. Estas formas oscilaron entre un 8 y un 50% del contenido en forma total, estando asociados los mayores contenidos a altos tenores de materia orgánica.

A nivel de caracterización de suelos, el contenido de óxidos de hierro totales es indicado como característica química para los diferentes suelos del país. En tal sentido, aparece como un dato analítico más por horizonte de suelo en los perfiles representativos de las unidades de suelo de la Carta de Reconocimiento de Suelos del Uruguay (Uruguay, 1976).

A nivel de caracterización de formas de fósforo en los suelos, el contenido de óxidos de hierro totales ha sido utilizado como característica asociada con formas de fósforo inorgánico en los suelos. En tal sentido, Hernández *et al.* (1995) encontraron una alta asociación entre los contenidos de óxidos de hierro totales de 31 suelos del país y los contenidos de fósforo presentes en la fracción inorgánica y la fracción de fósforo ligada al hierro (P-Fe, según el método de Chang y Jackson (1957)). Aunque existe una asociación también con la fracción denominada "fósforo ocluido" (fósforo ocluido en óxidos de hierro, de acuerdo al esquema de Chang y Jackson), han surgido dudas acerca de si el fósforo determinado en esta fracción está totalmente asociado a los óxidos de hierro. Por otra parte, en los suelos estudiados, no fue determinado el contenido de fósforo como tal en dicha fracción, por problemas metodológicos, sino que fue calculado por diferencia, lo cual no arroja certeza sobre una total relación del fósforo de dicha fracción con los óxidos de hierro.

Escudero y Morón (1978) analizaron la contribución de

los óxidos de hierro en los suelos en los procesos de retención de fósforo. Trabajando con muestras de 39 suelos del país, encontraron una alta relación entre el contenido de óxidos de hierro totales en los suelos (extraídos con ditionito) y diferentes índices de retención de fósforo. Similares resultados fueron encontrados por Hernández *et al.* (datos no publicados) trabajando con otros suelos del país provenientes de diferentes materiales madre, en los cuales se realizaron experimentos de campo e invernáculo. De estos experimentos surgió también la importancia de estudiar además del contenido total de óxidos de hierro, el contenido y proporción bajo formas de baja cristalinidad, por su incidencia en el corto y mediano plazo en los procesos de retención de fósforo y pérdida de disponibilidad del fósforo nativo y agregado al suelo.

Estudios posteriores realizados por Ferrando y Mercado (datos no publicados), evaluaron los cambios en la disponibilidad de fósforo para las plantas en suelos sujetos a períodos de inundación, seguidos de períodos de secado posterior. En dichos estudios se observó una disminución en la disponibilidad de fósforo durante el secado de un suelo que había sido previamente inundado durante 20 días. Esta disminución estuvo asociada con un aumento en las formas de baja cristalinidad durante el período de inundación, determinadas por oxalato de amonio diluido. Finalmente, en un estudio realizado con muestras de suelos de zonas planas o laderas bajas, sujetos temporalmente a condiciones de anaerobiosis, se caracterizó el contenido total de hierro (mediante ditionito de sodio) y en fracciones de baja cristalinidad (por oxalato de amonio a pH 3 y 6) (Hernández, 1995). También se utilizó la metodología por ecuaciones cinéticas, determinando a través de ellas las formas totales y de baja cristalinidad. Estos parámetros fueron relacionados con índices de retención de fósforo, encontrándose un alto grado de asociación, principalmente con las fracciones de baja cristalinidad, determinadas por el oxalato de amonio a pH 3 y a pH 6. En algunos de estos suelos se simularon condiciones de inundación de duración variable (desde 5 a 45 días), luego de las cuales se determinó el contenido de hierro bajo formas de baja cristalinidad, el contenido de fósforo asimilable (por el método Bray N° 1) y un índice de retención de fósforo. Se encontró que luego de un período de inundación aumentó el contenido de hierro extraído por oxalato de amonio a pH 6, aunque no fueron observados cambios importantes en el total de hierro presente bajo forma de compuestos de baja cristalinidad (extraído por oxalato de amonio a pH 3). Este aumento fue acompañado también por un aumento en el fósforo asimilable. Luego de los diferentes períodos de inundación, los suelos fueron secados, observándose una disminución en los niveles de fósforo asimilable, y un aumento en el índice de retención de fósforo. Dicho comportamiento fue explicado por un mantenimiento de una alta reactividad química de los compuestos de hierro recientemente precipitados luego de los diferentes períodos de inundación.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- AGUILERA, N.H. and JACKSON, M.L. 1953. Iron oxides removal from soils and clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 17:359-364.
- BALLARD, R. and FISKELL, J.G.A. 1974. Phosphorus reaction in Coastal Plain Forest soils: I. Relationship to soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38:250-255.
- BARROW, N.J. 1983. On the reversibility of phosphate sorption by soils. *J. Soil Sci.* 34:751-758.
- BIGHAM, J.M. and CIOLKOSZ, E.J. ed. 1993. *Soil color*. Madison, Wis. Soil Science Society of America. 159p.
- BLUME, H.P. 1988. The fate of iron during soil formation in humid-temperate environments. In Stucki, J.W. *et al.* eds. *Iron in Soils and Clay Minerals*. Dordrecht, Holland. D. Reidel. cap 21. pp.749-777.
- BOLAN, N.S.; BARROW, N.J. and POSNER, A.N. 1985. Describing the effect of time on sorption of phosphate by iron and aluminum hydroxides. *J. Soil Sci.* 36:187-197.
- BORGGAARD, O.K. 1976. Selective extraction of amorphous iron oxide by EDTA from a mixture of amorphous iron oxide, goethite and hematite. *J. Soil Sci.* 27:478-489.
- BORGGAARD, O.K. 1979. Selective extraction of amorphous iron oxides by EDTA from a danish sandy loam. *J. Soil Sci.* 30:727-734.
- BORGGAARD, O.K. 1981. Selective extraction of amorphous iron oxides by EDTA from soils from Denmark and Tanzania. *J. Soil Sci.* 32:427-432.
- BORGGAARD, O.K. 1982. The influence of iron oxides on the surface area of soil. *J. Soil Sci.* 33:443-449.
- BORGGAARD, O.K. 1983a. Effect of surface area and mineralogy of iron oxides on their surface charge and anion adsorption properties. *Clays and Clay Min.* 31:230-232.
- BORGGAARD, O.K. 1983b. The influence of iron oxides on phosphate adsorption by soil. *J. Soil Sci.* 34:333-341.
- BORGGAARD, O.K. 1988. Phase identification by selective dissolution techniques. In Stucki, J.W. *et al.* eds. *Iron in Soils and Clay Minerals*. Dordrecht, Holland. D. Reidel. pp.83-98.
- BRADLEY, J., VIMPANY, I. and NICHOLLS, P.J. 1984. Effects of water logging and subsequent drainage of a pasture soil on phosphate sorption, extractable phosphate and oxalate-extractable iron. *Aust. J. Soil Res.* 22:455-461.
- BROMFIELD, I.S.M. 1965. Studies of the relative importance of iron and aluminum in the sorption of phosphate by some Australian soils. *Aust. J. Soil Res.* 3:31-44.
- CAMARGO, M.N.; KLAMPT, E. and KAUFFMAN, J.H. 1987. Classificação de solos usada em levantamentos pedológicos no Brasil. *Boletim Informativo da Soc. Bras. Ci. Solo* 12:11-33.
- CAYSSIALS, R. and PUENTES, R. 1974. Determinación y fraccionamiento de hierro y aluminio libre en algunos suelos del Uruguay. Tesis Ing. Agr. Montevideo, Uruguay, Facultad de Agronomía. 88p.
- CHANG, S.C. and JACKSON, M.L. 1957. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.* 84:133-144.
- CHILDS, C.W. 1981. Field tests for ferrous iron and ferric organic complexes (on exchange sites or in water-soluble forms) in soils. *Aust. J. Soil Res.* 19:175-180.
- CURI, N. and FRANZMEIER, D.P. 1984. Toposequence of Oxisols from the central plateau of Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:341-346.
- DARKE, A.K. and WALBRIDGE, M.R. 1994. Estimating non-crystalline and crystalline aluminum and iron by selective dissolution in a riparian forest soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 25:2089-2101.
- DEB, B.C. 1950. The estimation of free iron oxides in soils and clays and their removal. *J. Soil Sci.* 1:212-220.
- DE LEON, L. y YACOBASSO, Y.M. 1967. Distribución del hierro libre en algunos suelos muy lixiviados del Uruguay. Universidad de la República. Facultad de Agronomía. Boletín N° 100. Montevideo.
- DE MELLO, J.W.V.; RIBEIRO, A.C.; DE NOVAIS, R.F. e ALVAREZ V., V.H. 1991. Calagem e disponibilidade de fósforo e ferro para o arroz em solos inundados. In Congreso Brasileiro de Ciência do Solo (23°, Porto Alegre, RS). Resumos. Porto Alegre, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. p.100.
- DE MELLO, J.W.V.; FONTES, M.P.F.; RIBEIRO, A.C. e NOVAIS, R.F. 1992. Inundação e calagem em solos de várzea: II. Adsorção/precipitação de fosfatos. *R. Bras. Ci. Solo*, 16:319-324.
- DE OLIVEIRA, J.B.; JACOMINE, P.K.T. e CAMARGO, M.N. 1992. Classes gerais de solos do Brasil: guia auxiliar para seu reconhecimento..2ed. Jaboticabal, FUNEP. 201p.
- DURAN, A. 1973. Caracterización y génesis de algunas praderas arenosas de Tacuarembó y Rivera. Ministerio de Ganadería y Agricultura, Dirección de Suelos y Fertilizantes. Boletín Técnico N° 2.
- ESCUADERO, J. y MORON, A. 1978. Caracterización de la capacidad de fijación de fósforo de distintos suelos del Uruguay. Tesis Ing. Agr. Montevideo, Uruguay, Facultad de Agronomía. 100p.
- FISCHER, W.R. 1988. Microbiological reactions of iron in soils. In Stucki, J.W. *et al.* eds. *Iron in Soils and Clay Minerals*. Dordrecht, Holland. D. Reidel. pp.715-748.
- GOLDBERG, S. and SPOSITO, G. 1984a. A chemical model of phosphate adsorption by soils: I. Reference oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:772-778.
- GOLDBERG, S. and SPOSITO, G. 1984b. A chemical model of phosphate adsorption by soils: II. Noncalcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:779-783.
- GOLDBERG, S. and SPOSITO, G. 1985. On the mechanism of specific phosphate adsorption by hydroxylated mineral surfaces: a review. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 16:801-821.
- GOTOH, S. and PATRICK Jr, W.H. 1974. Transformation of iron in a waterlogged soil as influenced by redox potential and pH. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38:66-71.
- HERBILLON, A.J. 1988. Introduction to the surface charge properties of iron oxides and oxidic soils. In Stucki, J.W. *et al.* eds. *Iron in Soils and Clay Minerals*. Dordrecht, Holland. D. Reidel. pp.251-266.

- HERNANDEZ, J. 1995. Dinâmica de fósforo em alguns solos de Uruguai afetada pela variação temporal nas condições de oxidação-redução. Tesis M.Sc. Porto Alegre, Brasil, Faculdade de Agronomia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 173p.
- HERNANDEZ, J.; OTEGUI, O. y ZAMALVIDE, J.P. 1995. Formas y contenidos de fósforo en algunos suelos del Uruguay. Facultad de Agronomía, Montevideo. Boletín de Investigaciones N° 43. 32p.
- HINGSTON, F.J.; POSNER, A.M. and QUIRK, J.P. 1974. Anion adsorption by Goethite and Gibbsite. II. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces. *J. Soil Sci.* 25:16-26.
- HOLMGREN, G.G.S. 1967. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 31:210-211.
- KAFKAFI, U.; POSNER, A.M. and QUIRK, J.P. 1967. Desorption of phosphate from kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 31:348-353.
- KAMPF, N. 1988. O ferro no solo. In Anais da Reunião sobre ferro em solos inundados (1ª, Goiânia, Go). Actas. Goiânia, Embrapa-CNPAP. pp.35-71.
- KAMPF, N. and SCHWERTMANN, U. 1982. Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. *Geoderma* 29:27-39.
- KHALID, R.A.; PATRICK, W.H. and DE LAUNE, R.D. 1977. Phosphorus sorption characteristics of flooded soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41:305-310.
- KILMER, V. 1960. The estimation of free iron oxides in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 24:420-421.
- KRAIRAIRAPANOND, A.; JUGSUIJINDA, A. and PATRICK Jr., W.H. 1993. Phosphorus sorption characteristics in acid sulfate soils of Thailand: Effect of uncontrolled and controlled soil redox potential (Eh) and pH. *Plant and Soil* 157:227-237.
- KUO, S. and LOTSE, E.G.. 1974. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by Hematite and Gibbsite. *Soil Sci.* 116:400-406.
- KUO, S. and MIKKELSEN, D.L. 1979. Distribution of iron and phosphorus in flooded and unflooded soil profiles and their relation to phosphorus adsorption. *Soil Sci.* 127:18-25.
- LAMOUREUX, M. et SEGALIN, P. 1969. Etude comparée des produits ferrugineux dans les sols rouges et bruns méditerranéens du Liban. *Sci. du Sol* 1969 N° 63-75.
- LEWIS, D.L.; CLARKE, A.L. and HALL, W.B. 1981 Factors affecting the retention of phosphorus applied as Superphosphate to the Sandy soils in South-eastern South Australia. *Aust. J. Soil Res.* 19:167-174.
- LIMA, J.M.; CURI, N; KAMPF, N. e GUALBERTO, V. 1989. Tempo de extração e forma de agitação na determinação da fração "ativa" dos óxidos de ferro pelo oxalato de amônio. In Congresso Brasileiro de Ciência do Solo (22º, Recife, Pe). Resumos. Recife. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- MADRID, L. and DEARAMBARRI, P. 1985. Adsorption of phosphate by two iron oxides in relation to their porosity. *J. Soil Sci.* 36:523-530.
- MC KEAGUE, J.A. and DAY, J.H. 1966. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 46:13-22.
- MC KEAGUE, J.A.; BRYDON, J.E. and MILES, N.M. 1971. Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35:33-38.
- MEHRA, O.P. and JACKSON, M.L. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In National Conference Clays & Clay Minerals (7º, Ottawa). Proceedings. Ottawa. pp.317-327.
- MOLINA, E.; BORNEMISZA, N; SANCHO, F. and KASS, D.L. 1991. Soil aluminum and iron fractions and their relationships with P immobilization and other soil properties in andisols of Costa Rica and Panama. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 22:1459-1476.
- MOTT, C.J.B. 1981. Anion and ligand exchange. In Greenland, D.J. and Hayes, M.H.B. The Chemistry of the Soils Processes. J. Wiley & Sons. pp.179-219.
- MUNCH, J.C. and OTTOW, J.C.G. 1980. Preferential reduction of amorphous to crystalline iron oxides by bacterial activity. *Soil Sci.* 129:15-21.
- MUNCH, J.C.; HILLEBRAND, T.H. and OTTOW, J.C.G. 1978. Transformations in the Feo/Fed ratio of pedogenic iron oxides affected by iron-reducing bacteria. *Can. J. Soil Sci.* 58:475-486.
- PA HO HSU. 1964. Adsorption of phosphate by aluminum and iron in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 28:474-478.
- PATRICK Jr., W.H. and MIKKELSEN, D.S. 1971. Plant nutrient behavior in flooded soil. In OLSON, ed. Fertilizer technology and use. 2nd Ed. Madison, Wis. Soil Sci. Soc. of America. pp. 187-215.
- PATRICK Jr., W.H. and REDDY, C.N. 1978. Chemical changes in rice soils. In International Rice Research Institute. Soils and Rice. Los Baños, Philippines. pp.361-379.
- PARFITT, R.L. 1989a. Optimum conditions for extraction of Al, Fe and Si from soils with acid oxalate. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 20:801-816.
- PARFITT, R.L. 1989b. Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite. *J. Soil Sci.* 40:359-369.
- PARFITT, R.L. and CHILDS, C.W. 1988. Estimation of forms of Fe and Al: A review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Möessbauer methods. *Aust. J. Soil Res.* 26:121-144.
- PONNAMPERUMA, F.N. 1972. The chemistry of submerged soils. *Adv. Agron.* 24:29-96.
- ROWELL, D.L. 1981. Oxidation and reduction. In Greenland, D.J. and M.H.B. Hayes. The Chemistry of the Soils Processes. J. Wiley & Sons. pp.401-461.
- ROY, A.C. and DE DATTA, S.K. 1985. Phosphate sorption isotherms for evaluating phosphorus requirement of wetland rice soils. *Plant and Soil* 86:185-196.
- SAH, R.N.; MIKKELSEN, D.S. and HAFEZ, A.A. 1989. Phosphorus behavior in flooded-drained soils. II. Iron transformation and phosphorus sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53:1723-1729.

- SCHULZE, D.J. 1981. Identification of soil iron oxide minerals by differential X-ray diffraction. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45:437-440.
- SCHWERTMANN, U. 1966. Inhibitory effect of soil organic matter on the crystallization of amorphous ferric hydroxide. *Nature*, London, 212:645-646.
- SCHWERTMANN, U. 1973. Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Can. J. Soil Sci.* 53:244-246.
- SCHWERTMANN, U. 1985. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. *Adv. Soil Sci.* 1:171-228.
- SCHWERTMANN, U. 1988a. Some properties of soil and synthetic iron oxides. In Stucki, J.W. *et al.* eds. *Iron in Soils and Clay Minerals*. Dordrecht, Holland. D. Reidel pp.203-250.
- SCHWERTMANN, U. 1988b. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In Stucki, J.W. *et al.* eds. *Iron in soils and clay minerals*. Dordrecht, Holland. D. Reidel. pp.267-308.
- SCHWERTMANN, U. and FISCHER, W.R. 1973. Natural "amorphous" ferric hydroxide. *Geoderma* 10:237-247.
- SCHWERTMANN, U. and KAMPF, N. 1983. Oxidos de ferro jovens em ambientes pedogenéticos brasileiros. *R. Bras. Ci. Solo* 7:251-255.
- SCHWERTMANN, U. and TAYLOR, R.M. 1977. Iron oxides. In Dixon, J.B. and Weed, S.B. eds. *Minerals in Soil Environments*. Madison, Wis. Soil Science Society of America. p.145-180.
- SCHWERTMANN, U. and TAYLOR, R.M. 1989. Iron oxides. In Dixon, J.B. and Weed, S.B. eds. *Minerals in Soil Environments*. 2nd. Edition. Madison, Wis. Soil Science Society of America. p.379-438.
- SCHWERTMANN, U.; SCHULTZE, D.G. and MURAD, E.D. 1982. Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential X-ray diffraction, and Mössbauer spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46:869-875.
- SEGALÉN, P. 1964. Le fer dans le sols. Initiations - Documentations Techniques. Paris. ORSTOM. 150p.
- SEGALÉN, P. 1968. Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. *Cah. O.R.S.T.O.M. Ser. Pedol.* 6:105-126.
- SHAHANDEH, H.; HOSSNER, L.R. and TURNER, F.T. 1994a. A comparison of extraction methods for evaluating Fe and P in flooded rice soils. *Plant and Soil* 165:219-225.
- SHAHANDEH, H.; HOSSNER, L.R. and TURNER, F.T. 1994b. Phosphorus relationships in flooded rice soils with low extractable phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58:1184-1189.
- SOIL SURVEY STAFF. 1994. *Keys to Soil Taxonomy*. 6th ed. Soil Conservation Service, USDA. 306p.
- SOON, Y.K. 1991. Solubility and retention of phosphate in soils of the northwestern Canadian prairie. *Can. J. Soil Sci.* 71:453-463.
- SPOSITO, G. 1989. *The chemistry of soils*. New York. Oxford University Press. 277p.
- SREE RAMULU, U.S.; PRATT, P.F. and PAGE, A.L. 1967. Phosphorus fixation by soils in relation to extractable iron oxides and mineralogical composition. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31:193-196.
- STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A. and SCHWERTMANN, U. 1988. *Iron in soils and clay minerals*. Dordrecht, Holland. D. Reidel. 893p.
- SYERS, J.K.; EVANS, T.D.; WILLIAMS, J.D.H. and MURDOCK, J.T. 1971. Phosphate sorption parameters of representative soils from Rio Grande do Sul, Brazil. *Soil Sci.* 112:267-275.
- TAMM, O. 1922. Um bestämning of de organiska komponenterna i markens gelkomplex. *Medd. Statens Skogsförsölanst. (Swed.)* 19:385-404.
- URUGUAY. MINISTERIO DE AGRICULTURA Y PESCA. DIRECCION DE SUELOS Y FERTILIZANTES. 1976. *Carta de Reconocimiento de Suelos del Uruguay*. Montevideo. v1 y v3.
- VAHL, L.C.; ANGHINONI, I. e KAMPF, N. 1993. Previsão da acumulação de ferro (II) trocável no solo durante o alagamento através de análise química. In Congresso Brasileiro de Ciência do Solo (24^o, Goiânia, Goiás). Resumos. Goiânia. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. p.183-184.
- VAN BREEMEN, N. 1988a. Effects of seasonal redox processes involving iron on the chemistry of periodically reduced soils. In Stucki, J.W. *et al.* eds. *Iron in Soils and Clay Minerals*. Dordrecht, Holland D. Reidel. p.797-809.
- VAN BREEMEN, N. 1988b. Long-term chemical, mineralogical, and morphological effects of iron-redox processes in periodically flooded soils. In Stucki, J.W. *et al.* eds. *Iron in Soils and Clay Minerals*. Dordrecht, Holland. D. Reidel. p.811-823.
- VAN DER ZEE, S.E.A.T.M. and VAN RIEMSDIJK, W.H. 1988. Model for Long-term phosphate reaction kinetics in soil. *J. Environ. Qual.* 17:35-41.
- WILLETT, I.R. 1989. Causes and prediction of changes in extractable phosphorus during flooding. *Aust. J. Soil Res.* 27:45-54.
- WILLETT, I.R. and HIGGINS, M.L. 1978a. An evaluation of methods for characterizing phosphate sorption in rice soils. *Commun. in Soil Sci. Plant Anal.* 9:559-569.
- WILLETT, I.R. and HIGGINS, M.L. 1978b. Phosphate sorption by reduced and reoxidized rice soils. *Aust. J. Soil Res.* 16:319-326.
- WILLETT, I.R. and HIGGINS, M.L. 1980. Phosphate sorption and extractable iron in soils during irrigated rice-upland crop rotations. *Aust. J. Exp. Agric. Anim. Husb.* 20:346-353.
- WILLETT, I.R.; CHARTRES, C.J. and NGUYEN, T.T. 1988. Migration of phosphate into aggregated particles of ferrihydrite. *J. Soil Sci.* 39:275-282.
- WILLETT, I.R.; MUIRHEAD, W.A. and HIGGINS, M.L. 1978. The effects of rice growing on soil phosphorus immobilization. *Aust. J. Exp. Agric. Husb.* 18:270-275.
- WOLF, A.M. and BAKER, D.E. 1990. Colorimetric method for phosphorus measurement in ammonium oxalate soil extracts. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 21:2257-2263.