



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

DETERMINACIÓN DE FORMAS DE AZUFRE EN EL SUELO Y SU RELACIÓN CON PROPIEDADES EDÁFICAS

Lucía Sol ROCHA CORRALES

Maestría en Ciencias Agrarias
Opción Ciencias del Suelo

Mayo 2023

**DETERMINACIÓN DE FORMAS DE
AZUFRE EN EL SUELO Y SU RELACIÓN
CON PROPIEDADES EDÁFICAS**

Lucía Sol ROCHA CORRALES

Maestría en Ciencias Agrarias
Opción Ciencias del Suelo

Mayo 2023

Tesis aprobada por el tribunal integrado por la Ing. Agr. (PhD) Amabelia del Pino, el Ing. Agr. (PhD) Walter Carciochi y el Ing. Agr. (PhD) Andrés Quincke el 31 de mayo de 2023. Autora: Lucía Sol Rocha Corrales. Directora: Ing. Agr. (PhD) Mónica Barbazán. Codirector: Ing. Agr. (MSc) Marcelo Ferrando.

Dedicado a Lucas y a Marcos

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, por el apoyo constante y la motivación. A Marcos, por acompañarme durante estos años y ayudarme siempre. A Lucas, que desde antes de nacer empezaste a conocer los suelos de nuestro país. A mi madre y a Gonzalo, que hoy no están en este plano, pero su energía me acompaña y me da fuerza.

A mi tutora Mónica Barbazán y cotutor Marcelo Ferrando, por su dedicación, apoyo y aportes, así como sus enseñanzas y consejos.

A CSIC, por financiar parte de la investigación a través de un Proyecto de Iniciación a la Investigación.

A técnicos y productores que colaboraron y permitieron el muestreo de sus campos.

A mis compañeros y amigos del trabajo, por su apoyo y oídos en largas jornadas de trabajo y laboratorio.

Al Laboratorio de Suelos y Aguas de la Facultad de Agronomía, por brindarme las instalaciones para realizar los análisis de la tesis.

Y a todos aquellos que acompañaron mi camino y que de una u otra forma han colaborado en mi formación personal y profesional.

TABLA DE CONTENIDO

	página
PÁGINA DE APROBACIÓN	II
AGRADECIMIENTOS	IV
RESUMEN	VII
ABSTRACT	VIII
1. <u>INTRODUCCIÓN GENERAL</u>	1
1.1. FORMAS DE S EN EL SUELO. INFLUENCIA DEL MATERIAL MADRE Y MINERALOGÍA EN LA DISPONIBILIDAD DE S	2
1.2. MECANISMO DE ADSORCIÓN DE SO_4^{-2}	4
1.3. INFLUENCIA DE LA PROFUNDIDAD EN LA DISPONIBILIDAD Y ADSORCIÓN DE SO_4^{-2}	7
1.4. MÉTODOS DE DIAGNÓSTICO DE SUFICIENCIA DE S Y LIMITANTES QUE PRESENTAN	9
2. <u>DETERMINACIÓN DE FORMAS DE AZUFRE EN EL SUELO Y SU RELACIÓN CON PROPIEDADES EDÁFICAS</u>	13
2.1. RESUMEN	13
2.2. ABSTRACT	14
2.3. RESUMO	15
2.4. INTRODUCCIÓN	16
2.5. MATERIALES Y MÉTODOS	18
2.5.1. <u>Selección de sitios y muestreo de suelo</u>	18
2.5.2. <u>Análisis de las propiedades físico-químicas</u>	20
2.5.3. <u>Análisis estadísticos</u>	21
2.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
2.6.1. <u>Características de los suelos</u>	22
2.6.2. <u>Formas de S en los suelos</u>	24
2.6.3. <u>Distribución y relación entre ST y COS para los estratos evaluados</u>	26
2.6.4. <u>Distribución de ST y SO_4^{-2} en profundidad para los</u>	

<u>diferentes perfiles</u>	27
2.6.5. <u>Distribución de SO₄⁻² en profundidad en función del material madre</u>	29
2.6.6. <u>Relación entre extractantes de SO₄⁻²</u>	32
2.6.7. <u>Relación entre los extractantes de SO₄⁻² en función del material madre</u>	33
2.6.8. <u>Distribución de SO₄⁻² en profundidad</u>	35
2.6.9. <u>Relación entre SO₄⁻² según extractantes y ST con propiedades del suelo</u>	39
2.6.10. <u>Relación entre los extractantes de SO₄⁻² en función del tipo de arcilla dominante</u>	41
2.7. CONCLUSIONES	42
2.8. BIBLIOGRAFÍA	43
3. <u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	48
4. <u>CONCLUSIONES</u>	57
5. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	59

RESUMEN

Las recientes evidencias de que el azufre (S) es una de las limitantes de la producción de cultivos en algunos sistemas y/o suelos, conducen a la necesidad de generar información que permita desarrollar indicadores para manejar este nutriente. Los objetivos de este trabajo fueron conocer y cuantificar algunas formas de azufre (S), su relación con algunas propiedades edáficas, y estudiar la relación entre dos extractantes de SO_4^{-2} : cloruro de calcio (CaCl_2) y fosfato de calcio ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) en suelos de Uruguay. Durante 2018 y 2019 se tomaron muestras de suelos por horizonte y por profundidad (de 0-20, 20-40 y 40-60 cm) en sistemas de producción contrastantes. En total se analizaron 198 muestras de 32 perfiles pertenecientes a 25 unidades de suelos. En las muestras se determinó (S total (ST) y SO_4^{-2} y algunas propiedades físico-químicas. Los valores de ST variaron entre 21 y 345 mg kg^{-1} , con un promedio de 136 mg kg^{-1} . Las propiedades del suelo que mejor explicaron esta variación fueron: carbono orgánico del suelo (COS), cationes intercambiables, N total (NT) y % de arena. Los dos extractantes se correlacionaron positivamente ($r = 0,66$). En promedio el $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extrajo 3,9 mg kg^{-1} más de SO_4^{-2} que el CaCl_2 . En el estrato superficial (de 0 a 20 cm), la concentración promedio de SO_4^{-2} CaCl_2 fue 8 mg kg^{-1} (variando de 4 a 13 mg kg^{-1}), mientras que la de SO_4^{-2} $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ fue 13 mg kg^{-1} (variando de 7 a 27 mg kg^{-1}). Estas variaciones de SO_4^{-2} se asociaron al COS, NT y al P Bray 1, mientras que a profundidades mayores se asociaron al nivel de Mg intercambiable. En algunos suelos sobre basamento cristalino se observaron concentraciones mayores de SO_4^{-2} a más de 60 cm, las cuales se asociaron al material madre y a la presencia de óxidos de Fe o carbonatos. En suelos desarrollados sobre basamento cristalino las concentraciones de SO_4^{-2} fueron más variables y menor la correlación entre extractantes que en el resto de los suelos.

Palabras clave: azufre, sulfato, extractantes, adsorción

DETERMINATION OF FORMS OF SULFUR IN THE SOIL AND ITS RELATIONSHIP WITH EDAPHIC PROPERTIES

ABSTRACT

The recent evidence that sulfur (S) is one of the limitations of crop production in some systems and/or soils, leads to the need to generate information that allows the development of indicators to manage this nutrient. The objectives of this work were to know and quantify some forms of sulfur (S), its relationship with some soil properties, and to study the relationship between two SO_4^{-2} extractants: calcium chloride (CaCl_2) and calcium phosphate ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) in Uruguayan soils. During 2018 and 2019, soil samples were taken by horizon and by depth (0-20, 20-40 and 40-60 cm) in contrasting production systems. In total, 198 samples of 32 profiles belonging to 25 soil units were analyzed. Total S (ST) and SO_4^{-2} and some physical-chemical properties were determined in the samples. The ST values varied between 21 and 345 mg kg^{-1} , with an average of 136 mg kg^{-1} . Soil properties that best explained this variation were: soil organic carbon (SOC), exchangeable cations, total N (NT) and % sand. The two extractants were positively correlated ($r = 0,66$). On average, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extracted 3,9 mg kg^{-1} more SO_4^{-2} than CaCl_2 . In the superficial stratum (from 0 to 20 cm), the average concentration of SO_4^{-2} - CaCl_2 was 8 mg kg^{-1} (ranging from 4 to 13 mg kg^{-1}), while SO_4^{-2} - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ was 13 mg kg^{-1} (ranging from 7 to 27 mg kg^{-1}). These SO_4^{-2} variations were associated with COS, NT and P Bray 1, while at greater depths they were associated with the level of exchangeable Mg. In some soils on crystalline basement, higher concentrations of SO_4^{-2} were observed at more than 60 cm, which were associated with the parent material and the presence of Fe oxides or carbonates. In soils developed on crystalline basement, SO_4^{-2} concentrations were more variable and the correlation between extractants was lower than in the rest of the soils.

Keywords: sulfur, sulfate, extractants, adsorption

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

El azufre (S) es un nutriente esencial para plantas y animales. En las plantas es constituyente estructural de enzimas y vitaminas; participa en la síntesis de proteínas, en la formación de enzimas que actúan en la síntesis de clorofila y en la fijación de nitrógeno (N) y es un componente de los aceites esenciales de crucíferas y liliáceas. Las cantidades requeridas por los cultivos varían según la especie y el rendimiento. Por ejemplo, por tonelada de grano, un cultivo de trigo requiere absorber aproximadamente 5 kg S, mientras que un cultivo más exigente, como la colza, requiere por tonelada de grano unos 12 kg S (García y Correndo, 2016).

En Uruguay, las cantidades de S absorbidas por los cultivos han sido suministradas tradicionalmente por el suelo o por aplicaciones indirectas vía fertilizantes fosfatados, los cuales contienen cantidades variables de S. Hasta fines del siglo pasado, la agricultura nacional se realizaba bajo sistemas de alternancia de cultivos con pasturas, en las que se incluían leguminosas que recibían fertilizantes con P, algunos de los cuales eran ricos en S. Estas pasturas -y la materia orgánica del suelo- liberaban, a través de la mineralización provocada por el laboreo, el S que era luego absorbido por los cultivos. Recientemente, sin embargo, se han detectado situaciones de deficiencia de S en algunos cultivos y pasturas (Morón y Baethgen, 1996, García Lamothe, 2002, Barbazán et al., 2008, García Lamothe y Quinke, 2011, Mazzilli y Hoffman, 2012, Bordoli et al., 2013, García Lamothe et al., 2017, Mesa y Rodríguez, 2020). Estas deficiencias resultan del aumento del potencial de rendimiento, de la adopción masiva de sistemas de producción sin laboreo del suelo que permiten realizar más de un cultivo por año, de la expansión de la agricultura hacia suelos marginales y del uso reiterado de fertilizantes más concentrados en P que no aportan S. En un relevamiento nutricional de maíz realizado en la cuenca lechera, Morón y Baethgen (1996) encontraron que casi un 60 % de los cultivos presentaban concentraciones de S cercanas o por debajo de los valores usados como referencia (1,3 g S kg⁻¹ de materia seca). García Lamothe (2002) encontró en trigo que el agregado de S aumentó el rendimiento en un 20 % respecto a los tratamientos sin aplicación de S. En un relevamiento nutricional de pasturas, Barbazán et al. (2008)

sugirieron que el S fue uno de los nutrientes que más frecuentemente limitaron la producción de *Lotus corniculatus*, leguminosa que en esos años era sembrada en la mayor parte del área agropecuaria del país. En un estudio exploratorio de respuesta a diferentes fuentes de N en colza, Mazzilli y Hoffman (2012) encontraron que con sulfato de amonio se logró un incremento en el rendimiento de casi cuatro veces respecto al tratamiento testigo y atribuyeron esa respuesta al aporte de S de dicha fuente. Bordoli et al. (2013) encontraron que en el cultivo de soja los niveles de S en planta (hoja más pecíolo) estaban muy cercanos a los que estos autores tomaron como umbral de deficiencia (0,2 %). Mesa y Rodríguez (2020) evaluaron 22 ensayos de respuesta a N y S en chacras comerciales de cebada y encontraron respuesta positiva a la fertilización con S en un 28 % de las chacras, correspondiendo a sitios con mayores potenciales de rendimiento y contenidos de N bajos a Z2.2.

1.1. FORMAS DE S EN EL SUELO. INFLUENCIA DEL MATERIAL MADRE Y MINERALOGÍA EN LA DISPONIBILIDAD DE S

El S total (ST) que tiene un suelo varía en un rango muy amplio (20 a 35000 mg S kg⁻¹) como resultado de la combinación de factores como clima, vegetación, topografía, prácticas de manejo y propiedades físicas y químicas del suelo. En el horizonte superficial de los suelos minerales agrícolas de las regiones húmedas y subhúmedas, el rango de ST es más reducido, 100-500 mg S kg⁻¹ (Echeverría y García, 2015). Este ST se encuentra bajo formas orgánicas e inorgánicas, variando las proporciones de ambas según el tipo de suelo y la profundidad del perfil. En la mayoría de los suelos de las regiones húmedas y subhúmedas, la fracción orgánica es la forma predominante, comprendiendo más del 95 % del ST (Tabatabai, 1996).

El S inorgánico que se encuentra en el suelo proviene de minerales y rocas, que presentan contenidos variables, siendo las más importantes las rocas sedimentarias. La fuente original de S en los suelos, en condiciones naturales, es el sulfuro de los metales contenidos en rocas plutónicas. Al exponerse las rocas a la meteorización, los minerales se descomponen y los sulfuros se oxidan a SO₄⁻². El SO₄⁻² precipita como sales solubles e insolubles en climas áridos o semiáridos, son absorbidos por

organismos, reducidos a sulfuros o S elemental bajo condiciones anaeróbicas y transportados al mar a través de las aguas de drenaje (Tisdale et al., 1993).

Además del SO_4^{-2} , en el suelo pueden coexistir también otras formas inorgánicas de S, como sulfuro, polisulfuro, sulfito, tiosulfato y S elemental (Tabatabai, 1996). Sin embargo, en los suelos bien drenados, la mayor parte del S inorgánico se encuentra como SO_4^{-2} en la solución del suelo, combinado con Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ o NH_4^+ , precipitado como sales (en climas áridos) o adsorbidos por arcillas del tipo 1:1 o hidróxidos de hierro (Fe) y aluminio (Al). Las fracciones disponibles del S del suelo para las plantas están representadas por el SO_4^{-2} soluble más el SO_4^{-2} adsorbido (Tisdale et al., 1993).

Uruguay, con una extensión reducida y sin accidentes geográficos importantes, con un clima similar en todo su territorio y una vegetación natural mayoritariamente herbácea, presenta, sin embargo, una diversidad de litologías en los materiales geológicos que, junto con la topografía local y la variación en el drenaje natural, dan lugar a una heterogeneidad importante de suelos (Durán et al., 1999).

Pese a la gran riqueza litológica, es posible clasificar los materiales madre en cuatro grandes grupos: areniscas, basalto, basamento cristalino y sedimentos cuaternarios (MGAP-DGRNR, 2008). Dentro del grupo areniscas existe gran variabilidad de suelos, como consecuencia del proceso de sedimentación o deposición durante varios períodos geológicos, con características muy contrastantes. Los suelos derivados de este grupo se caracterizan por ser profundos, de textura liviana a media, con una saturación de bases variable, desde medianamente ácidos a ácidos y con una fertilidad natural media a baja. Por otra parte, los derrames de basaltos de gran extensión en el centro y norte del territorio, dieron lugar a suelos que varían desde profundos a muy superficiales, con rocosidad asociada en las zonas de suelos de menor espesor, de texturas finas (con arcillas expansivas), pesados y fértiles, algunos muy oscuros y poco diferenciados. A partir de rocas precámbricas (basamento cristalino), que afloran extensamente en el sur, sudeste, este y nordeste del país, se

originan suelos desde superficiales a profundos, de muy diversas características, casi siempre ácidos y de texturas medias a gruesas, algunos muy diferenciados, de fertilidad media a baja, con afloramientos desde escasos hasta abundantes. Dentro de los sedimentos más recientes se incluyen suelos originados a partir de la Formación Libertad, que es muy extendida y da lugar a la mayoría de los suelos profundos, fértiles y de texturas finas y medias del sur del país. También comprende a los suelos que se originan a partir de la Formación Dolores, limitando su importancia como material madre a la zona este y sudeste del país. Finalmente, también incluye suelos originados a partir de los sedimentos de la Formación Raigón en el sur y sudoeste, así como de la Formación Fray Bentos, que dan lugar a algunos de los suelos más fértiles del país, principalmente en el oeste y sudoeste. Los suelos sobre sedimentos más recientes se caracterizan por ser profundos, de texturas medias a pesadas, con grado variable tanto de diferenciación como de presencia de compuestos calcáreos y colores oscuros a muy oscuros (Marchesi y Durán, 1969, Durán, 1985, Durán et al., 1999).

1.2. MECANISMO DE ADSORCIÓN DE SO_4^{-2}

Parfitt y Smart (1978) plantean que existen dos explicaciones para la adsorción de SO_4^{-2} por los constituyentes del suelo. Una es la atracción producida por los sitios positivos de la superficie de las partículas de suelo, mientras que la otra está vinculada a mecanismos de intercambio de ligandos.

Los suelos adsorberán SO_4^{-2} de forma electroestática si cuentan con superficies con átomos de Fe y Al que no estén totalmente coordinados, así como un pH relativamente bajo para que dichas superficies generen cargas positivas. Esta adsorción ocurre en suelos con altos contenidos de Fe y Al (Opazo, citado por Vidal (2003)). El desarrollo de las cargas positivas necesarias para la adsorción de SO_4^{-2} va a depender del pH del suelo, así como de su composición mineral (Metson, 1979).

Esta adsorción específica se produce porque el anión tiene una afinidad particular por el átomo del metal de la superficie del óxido, y se produce mediante un intercambio

de ligandos. Los aniones específicamente adsorbidos de esta manera son: F^- , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} y MoO_4^{-2} (Metson, 1979).

En suelos con altas cantidades de óxidos hidratados de Fe y Al, esta forma de SO_4^{-2} adsorbido es una fracción importante del S inorgánico (Tisdale et al., 1993).

Según Echeverría y García (2015), cuando los suelos son ácidos, poseen capacidad de intercambio aniónica, la cual está asociada con óxidos de Fe y Al y con arcillas del tipo 1:1. El SO_4^{-2} es atraído por las cargas positivas de este tipo de arcillas. El SO_4^{-2} también reacciona directamente con los grupos OH^- de la superficie de estas arcillas. De esta forma, el SO_4^{-2} queda fuertemente unido con las partículas de arcilla y se vuelve poco disponible para la absorción por las plantas o para ser lavado. A diferencia de estos suelos, Esminger (1954) plantea que suelos con alta saturación en bases y predominancia de arcillas 2:1 en todo el perfil tendrían muy poca capacidad para adsorber SO_4^{-2} .

La adsorción del SO_4^{-2} es reversible y está influenciada por propiedades del suelo. Por ejemplo, cuando se produce un aumento en el pH o actividad de los OH^- como ocurre cuando se encala un suelo, los aniones de SO_4^{-2} unidos al Fe y Al se liberan y pasan a una forma soluble, mientras que el Al y Fe permanecen en forma insoluble como hidróxidos. A la inversa, con una disminución en el pH o actividad del ion OH^- , o con un aumento en la actividad del SO_4^{-2} , aumentaría la tendencia de los óxidos e hidróxidos de Al y Fe a reaccionar con el SO_4^{-2} , tal como ocurre en el caso del fosfato, pero en menor magnitud.

Según Tisdale et al. (1993), los principales factores que afectan la adsorción son la cantidad y tipo de arcilla. La cantidad de SO_4^{-2} adsorbida aumenta con el contenido de arcilla del suelo. Dentro de las arcillas, la caolinita retiene más SO_4^{-2} que la montmorillonita, ya que son capaces de adsorber SO_4^{-2} desde la solución del suelo por intercambio aniónico, especialmente en suelos de bajo pH. Suelos fuertemente ácidos retienen más SO_4^{-2} por adsorción, siendo ésta despreciable a valores de pH

por encima de 6,5. Los óxidos hidratados de Al y Fe, característicos de suelos de reciente formación, tienen una marcada tendencia a retener SO_4^{-2} . Existe una mayor capacidad de adsorción de SO_4^{-2} en los subsuelos (horizontes subsuperficiales) debido a una mayor presencia de arcilla y óxidos de Fe y Al. Por otra parte, la cantidad de SO_4^{-2} que es adsorbido depende de su concentración en solución, así como del tiempo de contacto con la sustancia adsorbente. En cuanto a los iones, el orden decreciente de retención de los aniones es: $\text{OH}^- > \text{PO}_4^{-3} > \text{SO}_4^{-2} = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$. El SO_4^{-2} se considera débilmente retenido al colóide. La cantidad de SO_4^{-2} que es retenido se ve afectada por los cationes asociados a la sal o por los cationes intercambiables. El orden decreciente de adsorción es: $\text{H}^+ > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$. La materia orgánica contribuye, también, a la retención de SO_4^{-2} desarrollando cargas positivas (propiedades anfóteras).

La adsorción de SO_4^{-2} en los suelos ha sido estudiada por investigadores de diferentes partes del mundo, como EE. UU., Nueva Zelanda, Australia, Reino Unido y Costa Rica, entre otros. A nivel regional, existen estudios en Chile, Argentina y Brasil, pero en Uruguay este tipo de estudios son muy escasos (Parietti, 1994).

En Chile, Opazo (1982) estudió las formas y transformaciones del S y los métodos para predecir la disponibilidad de S para suelos de la Región de Los Lagos. Encontró que la capacidad de retención de SO_4^{-2} estaría principalmente relacionada con la mineralogía de la fracción arcilla y con el grado de meteorización de los suelos. En los suelos que estudió, observó que la disponibilidad de S se relacionaría principalmente con el S adsorbido. Este autor encuentra que las deficiencias de S se deberían principalmente a que los aportes externos de S y la cantidad de S orgánico mineralizado no serían suficientes para compensar las pérdidas de S por extracción de los cultivos o lixiviación, por lo que el suministro de S estaría en función del tipo de suelo y del manejo, presentándose las deficiencias con mayor frecuencia en los cultivos con mayor demanda de S.

También en Chile, Vidal (2003) estudió la capacidad de retención de SO_4^{-2} en los principales grupos de suelos a través de un método de incubación corta de suelos, relacionando un índice de retención de SO_4^{-2} con las propiedades químicas de los suelos. Encontró que los suelos de origen volcánico tenían una baja disponibilidad de SO_4^{-2} agregado (como sulfato de potasio), por lo que presentarían una alta retención de SO_4^{-2} , mientras que los suelos de origen no volcánico tenían una alta disponibilidad de SO_4^{-2} agregado (baja retención) luego de la incubación. De todas las variables evaluadas, el Al extraído con hidróxido de potasio 4 M fue la que mejor permitió explicar el nivel de retención de S de los suelos. También encontró que suelos con altos niveles de Al extraído mostraron una mayor retención de S y que la disponibilidad de SO_4^{-2} dependió del contenido de Mg intercambiable, el pH en agua, el porcentaje de saturación en Al y la suma de bases intercambiables. En suelos de pH superior a 6,0, la disponibilidad de SO_4^{-2} agregado fue alta, mientras que en suelos ácidos, la disponibilidad fue baja, por lo que la retención de SO_4^{-2} fue mayor. Dicha retención estuvo inversamente relacionada a la suma de bases de los suelos.

Torres Duggan et al. (2012), revisando los trabajos sobre evaluación de métodos de aplicación de fertilizantes azufrados en Brasil y Argentina, sugieren que las diferencias entre los métodos de aplicación estarían dadas por los diferentes tipos de suelos, en especial relacionadas con la capacidad de fijación de SO_4^{-2} . En oxisoles y ultisoles de Brasil, donde los suelos poseen mayor fijación, las aplicaciones de S en bandas cercanas a la línea de siembra serían más eficientes que las aplicaciones al voleo en superficie, mientras que en la región pampeana de Argentina, no encuentran una clara evidencia de ocurrencia de procesos relevantes de fijación de SO_4^{-2} , donde los suelos predominantes en esa región son molisoles.

1.3. INFLUENCIA DE LA PROFUNDIDAD EN LA DISPONIBILIDAD Y ADSORCIÓN DE SO_4^{-2}

Los niveles de SO_4^{-2} solubles varían ampliamente entre tipos de suelos y dentro del perfil, debido a cambios en las condiciones climáticas que actúan en la mineralización del S orgánico, en el movimiento de sales de SO_4^{-2} , en la humedad

del suelo y en la extracción por las plantas. También son afectados por aplicaciones de fertilizantes azufrados y por la presencia de SO_4^{-2} en aguas de lluvia y riego (Tabatabai, 1996).

En regiones cálidas y húmedas, los suelos presentan muy bajos niveles de S en los horizontes superficiales. Sin embargo, en estos suelos, elevadas cantidades de SO_4^{-2} pueden ser retenidas por los óxidos de Fe y Al y por arcillas tipo 1:1, las cuales tienden a acumularse en el subsuelo (Echeverría y García, 2015). Esto constituiría una reserva de SO_4^{-2} en el subsuelo (Esminger, 1954, Tisdale et al., 1993). La materia orgánica y los fosfatos actuarían bloqueando los posibles sitios de adsorción de SO_4^{-2} en la parte superior del suelo, lo que favorecería movimiento en profundidad (Scherer, 2001).

Zhao y McGrath (1994) plantean que ese SO_4^{-2} retenido en horizontes subsuperficiales puede tener importancia en la producción de *Brassica napus L.* (colza), aunque, en los estadios tempranos de crecimiento, pueden presentar deficiencias hasta que la raíz llegue a las zonas de retención (Tisdale et al., 1993). Las pasturas perennes, a diferencia de los cultivos anuales, accederían más fácilmente al SO_4^{-2} adsorbido ya que poseen un sistema radicular que explora más profundamente el perfil de suelo.

Para Fox y Blair (1986), los mecanismos de adsorción de SO_4^{-2} y fosfatos son similares; ambos iones compiten por los mismos lugares de adsorción, pero el fosfato es atraído con mayor fuerza de adsorción.

Cuando ambos iones están presentes en la solución del suelo, por ejemplo, cuando se agrega superfosfato simple (0-21/23-0+13 S), existiría una adsorción y retención preferencial de los iones fosfatos en la capa superior del suelo, mientras los iones sulfato podrían ser lixiviados y adsorbidos a una profundidad mayor en el perfil (Metson, 1979). El bajo nivel de SO_4^{-2} adsorbido en la parte superior del perfil de suelo plantea el problema de cuál es la profundidad de muestreo adecuada que se

debería considerar para realizar el análisis de suelo (Esminger, 1954). Echeverría y col., citados por Echeverría y García (2015), sugieren que el análisis de SO_4^{-2} en muestras de suelo de los horizontes superficiales permitiría caracterizar sitios con suficiencia de S, mientras que para situaciones con aparente deficiencia de dicho nutriente, su utilidad no ha sido confirmada.

1.4. MÉTODOS DE DIAGNÓSTICO DE SUFICIENCIA DE S Y LIMITANTES QUE PRESENTAN

Existen diversos índices propuestos para estimar las necesidades de fertilización con S, como los basados en el análisis de planta (por ejemplo, el contenido de ST y relación N:S (Ferreira y Ernst, 2014) o los basados en análisis de suelos, como la concentración de SO_4^{-2} , entre otros.

Según Tabatabai (1996), se pueden utilizar muchos extractantes para extraer SO_4^{-2} de suelo, entre ellos, agua y soluciones salinas diluidas (0,01- 0,1M CaCl_2 , LiCl o KCl). Estos extractantes, sin embargo, extraen los SO_4^{-2} solubles, pero no los adsorbidos. Para extraer ambas fracciones, se ha propuesto utilizar soluciones con aniones que desplazan los SO_4^{-2} adsorbidos, por ejemplo: NH_4OAc (0,5- 1M), $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ o KH_2PO_4 (500 mg P L^{-1}) y la solución de Morgan (NaOAc + HOAc). La solución $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ tendría suficiente fosfato para desplazar la mayor parte del SO_4^{-2} adsorbido de muchos suelos, mientras que la solución de KCl (0,25 M) a 40 °C propuesta por Blair et al. (1991), extraería el SO_4^{-2} soluble más el S orgánico rápidamente mineralizable.

Para que los resultados sean más precisos durante un análisis de rutina, y especialmente cuando se determina la concentración de SO_4^{-2} por turbidimetría, es necesario que el reactivo utilizado para la extracción obtenga un filtrado claro, evitando interferencias en la determinación. En este sentido, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ parece ser uno de los mejores extractantes, ya que los iones fosfato desplazan el SO_4^{-2} adsorbido y los iones Ca flocculan los coloides del suelo. Sin embargo, para extraer la

fracción de SO_4^{-2} soluble de los suelos, se prefiere utilizar soluciones salinas debido a la dificultad de dispersión asociada con las extracciones acuosas (Tabatabai, 1996).

El SO_4^{-2} extraído se puede determinar por varios métodos: gravimetría, turbidimetría, titulometría y colorimetría, los cuales presentan distinta precisión. La determinación turbidimétrica de SO_4^{-2} como sulfato de bario es la más ampliamente utilizada debido a la sencillez del procedimiento (Tabatabai, 1996). Debe tenerse en cuenta que, según Anderson et al. (1992), una vez realizada la extracción, se debe someter el extracto al tratamiento con carbón activado, ya que actúa reteniendo la materia orgánica y evitando interferencias causadas por el color del extracto y la precipitación de la materia orgánica con las sales de bario.

Debe considerarse que en la determinación turbidimétrica se lee una absorbancia no específica de luz causada por las partículas precipitadas de sulfato de bario. Para conseguir repetibilidad, deben lograrse iguales condiciones de tamaños de partículas y proceso de sedimentación. Los métodos turbidimétricos requieren una duplicación exacta de las condiciones bajo las cuales se forma la suspensión. La velocidad y el grado de formación, la estabilidad y las cualidades ópticas de la suspensión se ven afectados por la temperatura de la solución, la acidez y el tamaño de los cristales de BaCl_2 .

En Argentina, Russi et al. (2010) evaluaron distintos métodos de extracción de sulfato (cloruro de calcio, fosfato monobásico de calcio, acetato de amonio en ácido acético, cloruro de potasio a 40° C) en suelos de la pampa ondulada, pero no encontraron diferencias significativas en la cantidad de SO_4^{-2} extraídos con los extractantes que evaluaron, y sugirieron que en esos suelos no existiría un *pool* importante de SO_4^{-2} adsorbidos. Carciochi et al. (2016) también evaluaron distintas combinaciones de métodos para diagnosticar la disponibilidad de S para el cultivo de maíz, incluyendo SO_4^{-2} y estimaciones del S potencialmente mineralizable.

A nivel nacional, no se han desarrollado pautas para utilizar el SO_4^{-2} en el suelo como indicador de disponibilidad de S para los cultivos, por otro lado, no se ha estandarizado el extractante a usar. Además no se cuenta con niveles críticos establecidos, sino con algunos valores orientativos. Esto, en parte, es consecuencia de las limitantes que presenta este indicador tanto en su poder predictivo como en su determinación analítica. Por ejemplo, García Lamothe y Quincke (2011), en experimentos con agregado de S en cultivos de trigo y cebada, observaron respuesta positiva al S cuando los contenidos de SO_4^{-2} (a 0-15 cm) eran inferiores a 6 mg kg^{-1} . En experimentos de respuesta a S en el cultivo de soja, desarrollados en 13 sitios durante seis estaciones de crecimiento, García Lamothe et al. (2017) establecieron que la probabilidad de encontrar respuesta positiva al agregado de S era alta cuando la concentración de SO_4^{-2} a siembra era menor a 5 mg kg^{-1} (de 0-15 cm). En ambos estudios el extractante usado fue $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

La estimación de SO_4^{-2} a siembra como indicador de disponibilidad de nutrientes tiene la limitante de indicar la concentración de SO_4^{-2} en el suelo en un momento dado, sin considerar pérdidas o aportes que se pueden dar en el ciclo de cultivo, como ser pérdidas por lixiviación, aportes potenciales de la mineralización del S orgánico (ya sea de restos vegetales o de la materia orgánica del suelo) o aportes en profundidad desde horizontes subsuperficiales donde el SO_4^{-2} puede estar retenido mediante mecanismos de adsorción.

Frente a la escasa información local, a nivel productivo las recomendaciones de fertilización con S generalmente están basadas en experiencias practicadas en otras regiones, por ejemplo, aplicar S con base en las cantidades extraídas por los cultivos o usar indicadores, como el nivel de SO_4^{-2} en el suelo. Estos valores de SO_4^{-2} en el suelo se comparan con umbrales críticos que provienen de regiones con tipos de suelo, clima, y manejos probablemente diferentes a los que se presentan en Uruguay. No obstante, existe una demanda creciente del dato de SO_4^{-2} en el suelo y, por lo tanto, muchos laboratorios que prestan servicios de análisis ofrecen la determinación de esta forma de S.

Por lo tanto, resulta necesario generar información sobre las formas de S existentes en el suelo y sus implicancias para los cultivos, no solo para entender la dinámica de este importante nutriente, sino también para elaborar recomendaciones de fertilización con S dada la relación de precios de los insumos y la alta dependencia de fertilizantes importados que tiene la agricultura del país.

Los objetivos de este trabajo fueron conocer y cuantificar algunas formas de S, su relación con algunas propiedades edáficas, y estudiar la relación entre los extractantes de SO_4^{-2} : cloruro de calcio (CaCl_2) y fosfato de calcio ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) en suelos de Uruguay.

Se establecieron las siguientes hipótesis:

- a) Existe una relación entre las formas de S evaluadas y las propiedades edáficas.
- b) Los extractantes CaCl_2 y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ presentan un comportamiento diferente en cuanto a la cantidad de SO_4^{-2} que extraen, asociado a propiedades del suelo que se relacionan a características del material madre.

El estudio se divide en cinco secciones, que comprenden una introducción general con el contexto y antecedentes que justifican el estudio y que incluyen las formas del S en el suelo, su dinámica y los factores que afectan, los métodos de diagnóstico de los niveles de suficiencia de S para los cultivos y las limitantes que presentan. La segunda sección está conformada por un artículo científico, siguiendo el formato de la revista *Agrociencia* (Uruguay), que incluye un resumen en español, inglés y portugués, introducción, materiales y métodos, resultados y discusión, conclusiones y bibliografía. Luego, se presenta una discusión general, conclusiones y bibliografía general del trabajo de investigación.

2. DETERMINACIÓN DE FORMAS DE AZUFRE EN EL SUELO Y SU RELACIÓN CON PROPIEDADES EDÁFICAS

Rocha L.¹; Ferrando M.¹, Barbazán M.¹

¹Universidad de la República, Facultad de Agronomía, Departamento de Suelos y Aguas. Av. Garzón 780.

CP12900. Montevideo, Uruguay. Correo electrónico: luciasolrocha@gmail.com

2.1. RESUMEN

El suelo es la principal fuente de azufre (S) para las plantas, pero a nivel local existe escasa información sobre las formas, contenidos y distribución de este nutriente en los suelos. Los objetivos de este trabajo fueron conocer y cuantificar algunas formas de S, su relación con algunas propiedades edáficas, y estudiar la relación entre dos extractantes de sulfato (SO_4^{-2}): cloruro de calcio (CaCl_2) y fosfato de calcio ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) en suelos de Uruguay. Durante 2018 y 2019, se tomaron muestras de suelos por profundidad (0-20, 20-40 y 40-60 cm), y muestras de suelos separadas por horizonte, de sistemas contrastantes. Se analizaron 198 muestras de 32 perfiles pertenecientes a 25 unidades de suelos, en las que se determinaron S total (ST), SO_4^{-2} y propiedades físico-químicas. Los valores de ST variaron entre 21 y 345 mg kg^{-1} , con un promedio de 136 mg kg^{-1} . Las propiedades del suelo que mejor explicaron esta variación fueron los contenidos de carbono orgánico del suelo (COS), de cationes intercambiables, N total (NT) y de arena. Los extractantes de SO_4^{-2} se correlacionaron positivamente ($r = 0,66$) entre sí. En promedio el $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extrajo 3,9 mg kg^{-1} más SO_4^{-2} que el CaCl_2 , considerando todas las muestras analizadas. En el estrato superficial, la concentración promedio de SO_4^{-2} _ CaCl_2 fue 8 mg kg^{-1} (variando de 4 a 13 mg kg^{-1}), mientras que la de SO_4^{-2} _ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ fue 13 mg kg^{-1} (variando de 7 a 27 mg kg^{-1}). Estas variaciones de SO_4^{-2} se asociaron al COS, NT y al P Bray 1, mientras que a profundidades mayores se asociaron al nivel de Mg intercambiable. En muestras de horizontes de suelos sobre basamento cristalino (BC) se observaron concentraciones de SO_4^{-2} mayores a más de 60 cm, las cuales se asociaron al material madre y a la presencia de óxidos de Fe o carbonatos. En suelos sobre BC, las concentraciones de SO_4^{-2} fueron más variables y menor la correlación entre extractantes que en el resto de los suelos. En suelos con predominio de arcillas 1:1 se encontró una baja correlación entre extractantes de SO_4^{-2} .

Palabras clave: azufre, sulfato, extractantes, adsorción

2.2. ABSTRACT

The soil is the main source of sulfur (S) for plants, but at the local level there is little information on the forms, contents and distribution of this nutrient in soils. The objectives of this work were to know and quantify some forms of S, its relationship with some soil properties, and to study the relationship between two sulfate extractants (SO_4^{-2}): calcium chloride (CaCl_2) and calcium phosphate ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) in Uruguayan soils. During 2018 and 2019, soil samples were taken by depth (0-20, 20-40 and 40-60 cm), and soil samples separated by horizon, from contrasting systems. 198 samples of 32 profiles belonging to 25 soil units were analyzed, in which total S (ST), SO_4^{-2} and physical-chemical properties were determined. ST values ranged from 21 to 345 mg kg^{-1} , with an average of 136 mg kg^{-1} . The soil properties that best explained this variation were the soil organic carbon (COS), exchangeable cations, total N (NT) and sand contents. SO_4^{-2} extractants were positively correlated ($r = 0,66$) with each other. On average, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extracted 3,9 mg kg^{-1} more SO_4^{-2} than CaCl_2 , considering all the samples analyzed. In the superficial stratum, the average concentration of SO_4^{-2} _ CaCl_2 was 8 mg kg^{-1} (varying from 4 to 13 mg kg^{-1}), while that of SO_4^{-2} _ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ was 13 mg kg^{-1} (varying from 7 to 27 mg kg^{-1}). These SO_4^{-2} variations were associated with COS, NT and P Bray 1, while at greater depths they were associated with the exchangeable Mg level. In samples of soil horizons on crystalline basement (BC), concentrations of SO_4^{-2} greater than 60 cm were observed, which were associated with the parent material and the presence of Fe oxides or carbonates. In soils on BC, SO_4^{-2} concentrations were more variable and the correlation between extractants was lower than in the rest of the soils. In soils with a predominance of 1:1 clays, a low correlation was found between extractants of SO_4^{-2} .

Keywords: sulfur, sulfate, extractants, adsorption

2.3. RESUMO

O solo é a principal fonte de enxofre (S) para as plantas, mas em nível local há poucas informações sobre as formas, teores e distribuição desse nutriente nos solos. Os objetivos deste trabalho foram conhecer e quantificar algumas formas de S, sua relação com algumas propriedades do solo, e estudar a relação entre dois extratores de sulfato (SO_4^{-2}): cloreto de cálcio (CaCl_2) e fosfato de cálcio ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) em solos uruguaios. Durante os anos de 2018 e 2019, foram recolhidas amostras de solo por profundidade (0-20, 20-40 e 40-60 cm), e amostras de solo separadas por horizonte, de sistemas contrastantes. Foram analisadas 198 amostras de 32 perfis pertencentes a 25 unidades de solo, nas quais foram determinados S total (ST), SO_4^{-2} e propriedades físico-químicas. Os valores de ST variaram de 21 a 345 mg kg^{-1} , com média de 136 mg kg^{-1} . Os atributos do solo que melhor explicaram essa variação foram os teores de carbono orgânico do solo (COS), cátions trocáveis, N total (NT) e areia. Os extratores de SO_4^{-2} foram positivamente correlacionados ($r = 0,66$) entre si. Em média, o $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extraiu 3,9 mg kg^{-1} a mais de SO_4^{-2} do que o CaCl_2 , considerando todas as amostras analisadas. No estrato superficial, a concentração média de SO_4^{-2} _ CaCl_2 foi de 8 mg kg^{-1} (variando de 4 a 13 mg kg^{-1}), enquanto a de SO_4^{-2} _ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ foi de 13 mg kg^{-1} (variando de 7 a 27 mg kg^{-1}). Essas variações de SO_4^{-2} foram associadas com COS, NT e P Bray 1, enquanto em maiores profundidades foram associadas com o teor de Mg trocável. Em amostras de horizontes de solo em embasamento cristalino (BC), foram observadas concentrações de SO_4^{-2} superiores a 60 cm, associadas ao material de origem e à presença de óxidos ou carbonatos de Fe. Nos solos do BC, as concentrações de SO_4^{-2} foram mais variáveis e a correlação entre os extratores foi menor do que no restante dos solos. Em solos com predominância de argila 1:1, foi encontrada baixa correlação entre os extratores de SO_4^{-2} .

Palavras chave: enxofre, sulfato, extratantes, adsorção

2.4. INTRODUCCIÓN

El azufre (S) es esencial para las plantas y se clasifica como macroelemento secundario. En el suelo, las formas disponibles comprenden el sulfato (SO_4^{-2}) soluble, el SO_4^{-2} adsorbido (que está en equilibrio con el anterior) y el S que se mineraliza desde las formas orgánicas, el S orgánico lábil. El SO_4^{-2} adsorbido es parte de la fracción inorgánica del S total (ST) del suelo, y puede retenerse por diversos coloides en formas resistentes a la lixiviación por agua (1). Su presencia se asocia a suelos con pH ácido, óxidos de hierro (Fe) y aluminio (Al) y con arcillas del tipo 1:1, por lo que la adsorción no ocurre en todos los suelos. Al momento de evaluar la capacidad de proveer S del suelo para un cultivo o pastura, las tres fracciones deberían ser consideradas (2, 3).

Uno de los indicadores propuestos para evaluar la necesidad de fertilización azufrada en cultivos es el nivel de SO_4^{-2} en el suelo. La extracción de SO_4^{-2} del suelo se puede realizar con muchos extractantes, entre ellos, agua y soluciones salinas diluidas como por ejemplo cloruro de calcio (0,01- 0,1M CaCl_2). Estos extractantes, sin embargo, extraen el SO_4^{-2} soluble, pero no el adsorbido. Para extraer ambas fracciones, se ha propuesto utilizar soluciones con aniones que desplazan el SO_4^{-2} adsorbido, por ejemplo, fosfato de calcio ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 500 mg P L^{-1}). Dicha solución tendría suficiente fosfato para desplazar la mayor parte del SO_4^{-2} adsorbido de muchos suelos (4).

En un estudio realizado en la región pampeana de Argentina, utilizando dos extractantes (CaCl_2 y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) se encontró una diferencia muy pequeña (de 0,75 mg kg^{-1} en promedio) entre los contenidos de SO_4^{-2} extraídos por uno u otro extractante, la cual atribuyeron al error cometido en las determinaciones (5). Por ello, estos autores concluyeron que, en el caso de que existiera la forma de SO_4^{-2} adsorbido, no sería importante desde el punto de vista agronómico.

En Uruguay, los trabajos publicados no detallan las formas en que se encuentra el S en el suelo. En muchos de los suelos destinados a agricultura la composición

mineralógica dominante correspondería a arcillas del tipo 2:1, por lo cual es esperable que la forma de SO_4^{-2} más frecuente sea el SO_4^{-2} en solución (con una dinámica parecida a la de los nitratos) y que, por lo tanto, la retención de SO_4^{-2} ocurra en pocos suelos. Sin embargo, esto no ha sido demostrado. De acuerdo con Durán et al. (1999), en Uruguay existe una variedad muy amplia de materiales madres que dan lugar a suelos muy diferentes.

Por otro lado, a nivel productivo, es frecuente que a los servicios de laboratorio se les solicite el dato analítico de SO_4^{-2} . Si bien la técnica de determinación utilizada es la misma (turbidimetría), para la extracción se usan indistintamente el extractante CaCl_2 o el $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Esto indica que se podrían estar determinando diferentes *pools* de SO_4^{-2} , lo cual dificulta la interpretación del resultado.

Actualmente, en Uruguay, no se cuenta con niveles críticos claros, así como tampoco se especifican las formas de SO_4^{-2} (solución o adsorbido, o ambas) que son determinadas en el análisis químico, lo que lleva a comparar la concentración de SO_4^{-2} brindada por los laboratorios con información de otras regiones.

A nivel internacional estudios realizados en suelos superficiales de Nebraska han sugerido un nivel de 10 mg kg^{-1} de SO_4^{-2} como límite por debajo del cual existiría respuesta a la fertilización azufrada, mientras que por encima de dicho nivel no se esperaría respuesta para el cultivo de alfalfa (6). En nuestro país, ensayos realizados en trigo y cebada (utilizando como extractante $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) mostraron que existió respuesta a la fertilización azufrada en suelos que contenían menos de 6 mg kg^{-1} de SO_4^{-2} (0 a 15 cm de profundidad), mientras que entre 6 y 10 mg kg^{-1} la respuesta se dio en pocos casos, y por encima de 10 mg kg^{-1} no encontraron respuesta (7). Por otra parte, en ensayos realizados en el cultivo de soja, se observó una mayor probabilidad de respuesta positiva al S en sitios con una concentración de SO_4^{-2} menor a 5 mg kg^{-1} al momento de la siembra, sugiriendo que cuando el nivel de SO_4^{-2} es mayor a dicho valor, sería poco probable obtener incrementos en rendimiento por el agregado de fertilizante (8).

Por lo tanto, los objetivos de este trabajo fueron conocer y cuantificar algunas formas de S (S total (ST) y SO_4^{-2}), su relación con algunas propiedades edáficas, y estudiar la relación entre los extractantes de SO_4^{-2} : CaCl_2 y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ en suelos de Uruguay.

Se establecieron las siguientes hipótesis:

- a) Existe una relación entre las formas de S evaluadas y las propiedades edáficas.
- b) Los extractantes CaCl_2 y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ presentan un comportamiento diferente en cuanto a la cantidad de SO_4^{-2} que extraen, asociado a propiedades del suelo que se relacionan a características del material madre.

2.5. MATERIALES Y MÉTODOS

2.5.1. Selección de sitios y muestreo de suelo

Durante el otoño de 2018 y 2019 se llevó a cabo un relevamiento de suelos con características contrastantes. La mayoría de los suelos eran suelos con varios años de historia agrícola, cuyo manejo predominante era bajo siembra directa (SD). Además, fueron seleccionados algunos sitios con unidades de suelos de interés y sistemas productivos contrastantes. En los suelos agrícolas se definió como momento de muestreo el período previo a la siembra de los cultivos de invierno, correspondiendo a los meses de mayo y junio, muestreándose en el mismo período algunos de los sitios contrastantes. Las muestras se extrajeron tres o cuatro días luego de un evento de lluvia. Tanto la elección del manejo del suelo (SD) en los suelos agrícolas como del momento de muestreo permitirían controlar estos dos factores que afectan la dinámica del SO_4^{-2} . Fueron seleccionados 32 sitios con suelos representativos del país, que corresponden a 25 Unidades de Suelo de la Carta de Reconocimiento de Suelos del Uruguay (9).

En la figura 1, elaborada a partir del programa Qgis (10), se observa la ubicación de los sitios relevados según las Unidades de Suelo a escala 1:1.000.000:

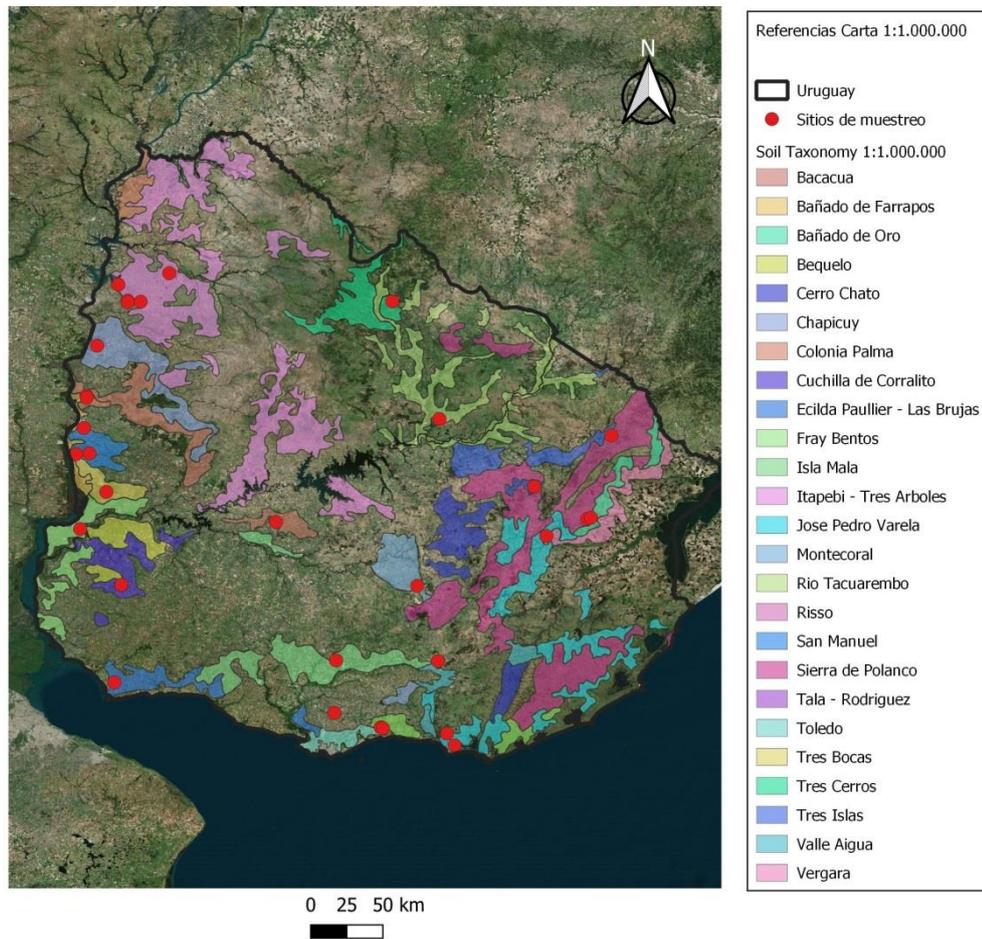


Figura 1. Ubicación de los sitios de muestreo de suelo y Unidades de Suelo relevadas.

Luego de seleccionado el suelo a muestrear, se realizaron dos tipos de muestreo: uno para la descripción del perfil modal con taladro holandés y otro que consistió en tomar muestras a profundidades fijas. En el primer caso se separaron los horizontes diagnósticos y se registraron las principales características descriptivas. Además de cada horizonte se tomó una muestra simple para su caracterización físico-química (n=123). En el segundo caso se tomaron muestras compuestas de suelos (10 tomas) con calador a tres profundidades fijas (estratos): 0-20, 20-40 y 40-60 cm (n=75).

En total, se obtuvieron 198 muestras que fueron secadas en estufa de aire forzado a 40 °C por 48 hs. Luego, fueron molidas en un molino de martillo, tamizadas a 2 mm

y homogeneizadas. Posteriormente, se conservaron en frascos de plástico para su análisis en el laboratorio.

2.5.2. Análisis de las propiedades físico-químicas

A todas las muestras (horizontes diagnósticos y estratos de muestreo) se les realizó una caracterización físico-química. La extracción de las bases intercambiables (Ca, Mg, K y Na) se realizó utilizando acetato de amonio 1 M a pH 7 y se determinaron por absorción (Ca y Mg) y emisión atómica (K y Na) con un espectrómetro de absorción atómica PerkinElmer PinAAcle 500 (11); el pH en agua y en KCl 1M se determinó por potenciometría (12) con una relación suelo/agua o suelo/KCl = 1/2,5; el P asimilable fue extraído a través de una adaptación del método Bray 1 (13); el N mineral se extrajo con una solución de KCl 2M y se determinó el contenido de nitrato (NO_3^-) por colorimetría según la reacción de Griess-Ilosvay (14) y el carbono orgánico fue determinado por titulación con sulfato ferroso, luego de atacar una muestra con dicromato de K y ácido sulfúrico, sin calor exterior por medio de una adaptación del método de Walkley y Black (15).

En las muestras con pH en agua menor a 5,2 se determinaron, además, la acidez y aluminio (Al) intercambiables (16). En las muestras de 0-20, 20-40 y 40-60 cm se determinó el contenido de arcilla (partículas $< 2 \mu\text{m}$) por el método del hidrómetro (17), previa eliminación de la materia orgánica por oxidación con H_2O_2 . El contenido de arena se determinó por tamizado y el de limo se obtuvo por la diferencia. A partir de la estimación de las bases totales y la determinación de la acidez intercambiable (en los suelos que presentaron acidez) se estimó la capacidad de intercambio catiónica (CIC) efectiva a pH del suelo.

Tanto la fracción de SO_4^{-2} extraído con CaCl_2 como la fracción de SO_4^{-2} extraído con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ fueron determinadas en todas las muestras mediante el método de turbidimetría con BaCl_2 (18), previo ajuste de la técnica de extracción y determinación de SO_4^{-2} . Los extractantes se utilizaron en una relación suelo/solución 1/2,5 y se agitaron por un período de media hora. Posteriormente, se adicionaron 0,3

g de carbón activado libre de S por muestra y se agitó nuevamente por 5 minutos. Fue necesario el uso de carbón activado libre de S para generar un filtrado claro que no interfiriera en el proceso de determinación turbidimétrica con BaCl₂, llevado a cabo en espectrofotómetro ajustado a 420 nm. Se utilizó una solución «semilla» de S previo a la determinación turbidimétrica, para tener un contenido base y disminuir el error en la medición de muestras con un bajo contenido de S.

En las muestras a profundidades fijas (0-20, 20-40 y 40-60 cm) y en algunas muestras seleccionadas previamente se determinó el ST. Para ello se utilizó un analizador elemental-LECO, donde se somete la muestra a una combustión a alta temperatura pasando todos los compuestos azufrados a dióxido de S (19) y se determinan luego mediante un detector de conductividad térmica (TCD).

La relación entre los extractantes de SO₄⁻² se evaluó en función del tipo de arcilla dominante. Esta fue estimada a través de un indicador que vincula la CIC y el porcentaje de arcilla (CIC (cmol_c kg⁻¹)/arcilla (%)). Este índice estimaría la actividad de intercambio de la arcilla, permitiendo identificar aproximadamente el tipo de arcilla dominante (caolinita o mixta < 0,3, illita o mixta 0,3-0,5 y montmorillonita o mixta > 0,5), aunque no debería ignorarse la contribución de la materia orgánica a la CIC (Artigas Durán, comunicación personal, 28 de octubre de 2021). A través de este índice se generaron dos grupos de suelos: suelos con dominancia de arcillas de tipo 1:1 (caolinita o mezcla, CIC/% arc < 0,3) y suelos con dominancia de arcillas de tipo 2:1 (illita/ montmorillonita o mezcla, CIC/% arc ≥ 0,3).

2.5.3. Análisis estadísticos

Para describir la relación entre la concentración de SO₄⁻² medido con los dos extractantes y para las tres profundidades evaluadas, se utilizó el siguiente modelo mixto generalizado:

$$Y_{ij} = \mu + \text{Ext}_i + \text{Prof}_j + \text{Ext}_i\text{Prof}_j + \varepsilon_{ij}$$

Donde Y_{ij} : concentración de SO_4^{-2}

μ : media general

Ext_i : efecto del extractante (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$)

Prof_j : efecto de la profundidad (0-20, 20-40, 40-60 cm)

$\text{Ext}_i\text{Prof}_j$: interacción extractante-profundidad

ε_{ij} : error experimental

Para la evaluación del modelo, se utilizó una función de enlace *identity* y una distribución asociada Gamma, utilizando la función *glmer* del paquete *lme4* v1.1-26 (20) del software estadístico R versión 4.1.2 (21). Letras minúsculas distintas indican diferencias significativas al 5 % dentro de cada extractante para las diferentes profundidades; letras mayúsculas distintas indican diferencias significativas al 5 % entre los extractantes a una misma profundidad.

Los resultados de los extractantes se compararon mediante regresión lineal y el análisis de correlación fue realizado para evaluar niveles de asociación con propiedades edáficas al 95% de confianza utilizando el programa SAS® versión 9.2 (22).

2.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.6.1. Características de los suelos

Según la clasificación de suelos de Uruguay (9), aproximadamente el 50 % de los perfiles estudiados correspondió al gran grupo brunosoles, cerca de un 40 %, a argisoles (variando en su fertilidad natural así como en las características del horizonte A) y el 10 % restante, a vertisoles, luvisoles y acrisoles. Es decir, el 90 % de los suelos de este trabajo se clasificaría dentro del gran grupo argiudolls, mientras que el restante 10 % comprendería: hapluderts, hapludalf y hapludults, según Soil Taxonomy de USDA (23).

En general, la textura de los horizontes diagnósticos varió desde franco arenosa hasta arcillosa, encontrándose texturas predominantemente francas en los horizontes A,

mientras que las texturas predominantemente arcillosas y arcillo-limosas se encontraron en horizontes subsuperficiales argilúvicos (Bt).

En cuanto al material madre, los perfiles estudiados se clasificaron en cuatro grandes grupos con base en la información contenida en el *Compendio actualizado de suelos del Uruguay* (24): los suelos originados a partir de areniscas, de basalto, de basamento cristalino y de sedimentos cuaternarios (se incluyeron sedimentos recientes, aunque algunos, estrictamente, no corresponden al período cuaternario). Dentro de las características asociadas a cada grupo, los suelos sobre areniscas son profundos, de textura liviana a media, con una saturación de bases media y ligera a medianamente ácidos, con una fertilidad natural media a baja. Los suelos desarrollados sobre basalto tienen como característica ser superficiales o profundos, de texturas finas (con arcillas expansivas), pesados y fértiles, algunos muy oscuros y poco diferenciados; en tanto los desarrollados sobre basamento cristalino son suelos superficiales a profundos, de texturas medias, algunos muy diferenciados, de fertilidad media a baja y medianamente ácidos. Por último, los suelos sobre sedimentos más recientes, cuaternarios, tienen como característica ser profundos de texturas medias a pesadas, con grado variable de diferenciación al igual que contenido de calcáreo, algunos oscuros a muy oscuros (25, 26). Del total de sitios relevados, el 47 % correspondió a suelos sobre sedimentos cuaternarios (15 suelos), el 25% a suelos formados sobre basamento cristalino (8 suelos), y el resto a suelos formados sobre basalto (5 suelos) y areniscas (4 suelos).

En relación con las propiedades físico-químicas evaluadas, algunas presentaron un amplio rango de variación por horizonte diagnóstico (cuadro 1). Dicha variación fue esperable, ya que se buscó seleccionar suelos contrastantes. La profundidad de perfil osciló entre 0,5 m (Unidad Tres Bocas) y más de 1,5 m (Unidad Tres Cerros). El espesor mínimo de horizonte A fue de 16 cm (suelo brunosol, Unidad Valle Aiguá), mientras que el máximo fue de 61 cm (incluyendo Ap y A) y correspondió a un suelo acrisol de la Unidad Tres Cerros. En el caso del horizonte Bt la profundidad mínima fue desde los 18 cm hasta los 46 cm (suelo vertisol, Unidad Itapebí-Tres Árboles), y

la máxima fue desde los 78 cm y hasta los 137 cm (suelo acrisol ya mencionado). En cuanto al horizonte transicional BC y en casos en que se accedió al horizonte C, se encontró que la profundidad mínima para el horizonte BC fue desde los 46 cm hasta los 62 cm (suelo vertisol, Unidad Itapebí-Tres Árboles), mientras que la máxima fue desde los 137 cm y llegó hasta los 192 cm (suelo acrisol). En el caso del pH, se obtuvieron valores mínimos muy ácidos (pH 4,2) y valores máximos superiores a la neutralidad. En los suelos donde se determinó acidez intercambiable, se encontró que esta aumentaba en el horizonte Bt, disminuyendo en profundidad. Los valores mínimos de la CIC fueron inferiores a los $10 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ y los máximos, superiores a $50 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, aumentando en profundidad. El carbono orgánico del suelo (COS) se comportó de forma inversa: se observó una clara estratificación en el horizonte superficial asociada a la mayor concentración de materia orgánica del suelo (MOS). En el caso del P Bray 1, también se observó estratificación superficial desde valores < 2 hasta 37 mg kg^{-1} . Los contenidos de arcilla (Ac) también fueron variables, aumentando en profundidad como consecuencia de la acumulación característica que se da en los horizontes argilúvicos.

Cuadro 1. Valores mínimos y máximos de algunas propiedades de los horizontes de los suelos estudiados.

Horizonte†	pH	Acidez Int	CIC	P Bray 1	COS	Ac
		--- ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) ---		(mg kg^{-1})	(g kg^{-1})	(%)
A/AB	4,3 - 7,9	0,1 - 1,8	2 - 47	< 2 - 37	5 - 33	10 - 43
Bt	4,2 - 8,7	0,2 - 3,4	5 - 48	< 2 - 11	2 - 23	23 - 75
BC/C	4,2 - 8,9	0,9 - 2,9	5 - 51	< 2 - 2	1 - 10	25 - 65

† Horizontes diagnósticos y transicionales: A/AB incluye también el horizonte Ap en un caso, Bt incluye: Bt, Bt1, Bt2 y Btk, BC/C incluye: BC, BCK, C.

Parámetros: pH (medido en agua), Acidez Int (acidez intercambiable), CIC (capacidad de intercambio catiónico), COS (carbono orgánico del suelo) y Ac (arcilla).

2.6.2. Formas de S en los suelos

Los valores de ST en el total de muestras analizadas variaron entre 21 y 345 mg kg^{-1} (cuadro 2). Separando por estratos de profundidad, en la capa de 0-20 cm, el valor promedio de ST fue 141 mg kg^{-1} , que representa un 40 % más que el de la capa de

20-40 cm y un 19 % menos que el del estrato de 40-60 cm. En otras regiones se han reportado rangos de ST más amplios y variables, e incluso con valores máximos muy por encima de los encontrados en nuestro estudio. En Australia, evaluando 18 horizontes superficiales con pasturas nativas de Nueva Gales del Sur, encontraron que los valores de ST variaron de 38 a 545 mg S kg⁻¹ (27). En EE. UU., estudios realizados en el horizonte Ap de suelos representativos de las principales series de Minnesota, con materiales parentales y características variables (textura, pH y MO), observaron que los valores de ST se encontraban en el rango de 131 a 940 mg S kg⁻¹ (28), mientras que en 64 horizontes superficiales representativos de las principales series de suelos del estado de Iowa, con características contrastantes, encontraron que los valores de ST variaron de 55 a 618 mg S kg⁻¹ (29). En Argentina, estudiando muestras superficiales y subsuperficiales de suelos molisoles de la provincia de Buenos Aires, encontraron que los valores de ST para el horizonte superficial variaron de 205 y 363 mg kg⁻¹ (30). Al norte de India, en 500 muestras de horizontes superficiales, con características químicas y físicas variables, los valores de ST variaron de 250 a 917 mg kg⁻¹ (31).

Cuadro 2. Valores medios, mínimos y máximos de las formas de S en las muestras evaluadas.

Muestras	Parámetro†	Unidades	n	Media	Mín	Máx
Todas	ST	mg kg ⁻¹	99	136	21	345
	SO ₄ ⁻² _CaCl ₂	mg kg ⁻¹	198	7	2	71
	SO ₄ ⁻² _Ca(H ₂ PO ₄) ₂	mg kg ⁻¹	198	12	2	77
0-20 cm	ST	mg kg ⁻¹	25	141	68	291
	SO ₄ ⁻² _CaCl ₂	mg kg ⁻¹	25	8	4	13
	SO ₄ ⁻² _Ca(H ₂ PO ₄) ₂	mg kg ⁻¹	25	13	7	27
20-40 cm	ST	mg kg ⁻¹	25	101	21	183
	SO ₄ ⁻² _CaCl ₂	mg kg ⁻¹	25	6	2	9
	SO ₄ ⁻² _Ca(H ₂ PO ₄) ₂	mg kg ⁻¹	25	10	4	20
40-60 cm	ST	mg kg ⁻¹	25	174	90	345
	SO ₄ ⁻² _CaCl ₂	mg kg ⁻¹	25	5	3	11
	SO ₄ ⁻² _Ca(H ₂ PO ₄) ₂	mg kg ⁻¹	25	10	3	19

† ST: azufre total; SO₄⁻²_CaCl₂: sulfato extraído con cloruro de calcio; SO₄⁻²_Ca(H₂PO₄)₂: sulfato extraído con fosfato de calcio. Todas: incluye algunos horizontes diagnósticos además de los estratos.

En el total de muestras analizadas (incluyendo las muestras por profundidad y las extraídas por horizonte, según el suelo), los valores de SO_4^{-2} presentaron un rango amplio (cuadro 2). En la capa superficial (de 0 a 20 cm), el valor promedio de SO_4^{-2} extraído con CaCl_2 y con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ representó 23-25 % más que los valores promedio registrados en mayor profundidad (hasta 60 cm). Sin embargo, en algunos horizontes se observaron mayores valores a profundidades superiores a 60 cm. Esto concuerda parcialmente con los hallazgos de Sanford y Lancaster (32), que determinaron que en los horizontes subsuperficiales arcillosos de suelos del área de colinas y del delta en Misisipi (EE.UU.) eran similares a los obtenidos en superficie, y encontraron, incluso, valores superiores en profundidad, en suelos de textura franco limosas y franco arenosas de origen aluvial.

2.6.3. Distribución y relación entre ST y COS para los estratos evaluados

En el caso del COS, se identificó estratificación superficial, con una disminución gradual al aumentar la profundidad del estrato. Para el ST se detectaron concentraciones elevadas en el estrato superficial que disminuyen y acompañan el comportamiento del COS hasta los 40 cm, mientras que en el estrato de 40-60 cm se produce nuevamente un aumento en las concentraciones de ST.

En la figura 2 se observa la relación positiva entre ST y COS. Para el primer estrato (0-20 cm), dicha relación es esperable debido a la estrecha relación con la fracción de S denominada S orgánico del suelo (SOS), predominante en suelos de regiones húmedas y subhúmedas. Según Tabatabai (4), los contenidos de SOS en dichos suelos superan el 95 % del ST. En nuestro estudio el COS desciende en profundidad, sin embargo, en algunos suelos a mayor profundidad también se encontraron contenidos elevados de ST.

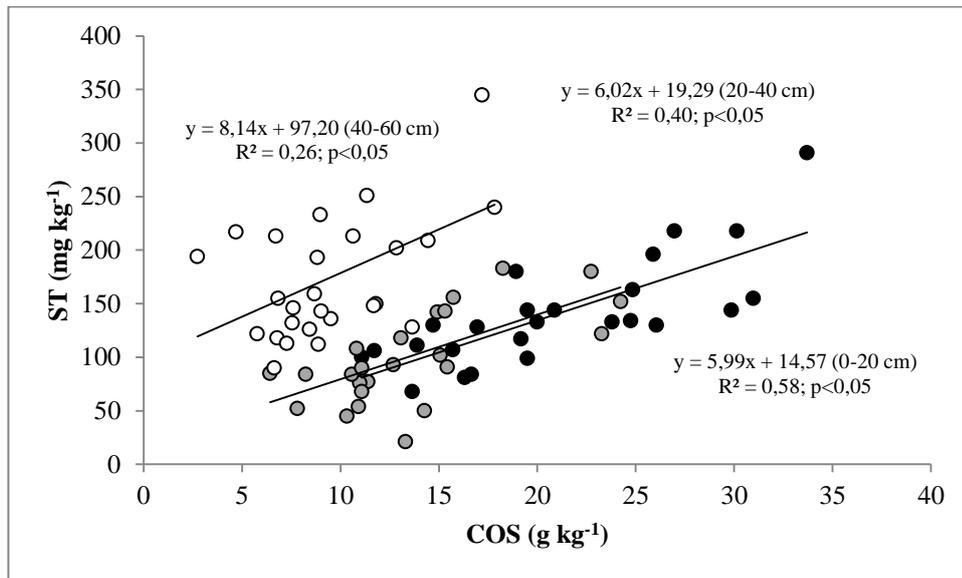


Figura 2. Relación entre el azufre total (ST) en función del carbono orgánico del suelo (COS) para las profundidades de 0-20 (círculos negros), 20-40 (círculos grises) y 40-60 cm (círculos blancos).

En los dos primeros estratos se observa un mayor R^2 entre la variable ST y COS, mientras que, al avanzar en profundidad, esta relación disminuye. Esto indicaría que existirían otras fracciones de S que influirían más directamente sobre los contenidos de ST que el SOS.

2.6.4. Distribución de ST y SO_4^{-2} en profundidad para los diferentes perfiles

En la figura 3a, se observa la distribución del ST en profundidad en los perfiles de suelo evaluados. Se identificaron concentraciones elevadas en profundidad para dos perfiles de suelos sobre basamento cristalino con $pH > 8,0$ (atípico para suelos desarrollados sobre dicho material). Estas concentraciones se apartan de la distribución de ST esperada, con mayores contenidos en superficie asociados a la fracción orgánica del suelo, disminuyendo en profundidad. En cuanto a la distribución de las concentraciones de SO_4^{-2} obtenidas con $CaCl_2$ (figura 3b), los valores más altos corresponden a uno de los sitios con mayores contenidos de ST a profundidades superiores a los 60 cm. Al considerar la distribución de las concentraciones de SO_4^{-2} obtenidas con $Ca(H_2PO_4)_2$ (figura 3c), se observan valores

muy elevados (próximos a los 80 mg kg⁻¹), coincidiendo con uno de los sitios con mayores contenidos de ST y SO₄⁻² extraídos con CaCl₂ (sobre basamento cristalino con pH elevado en profundidad). También se encontraron concentraciones altas de SO₄⁻² (cercas a los 40 mg kg⁻¹) en otro sitio sobre basamento cristalino, pero con pH ácido en profundidad (característica común en suelos sobre ese material madre).

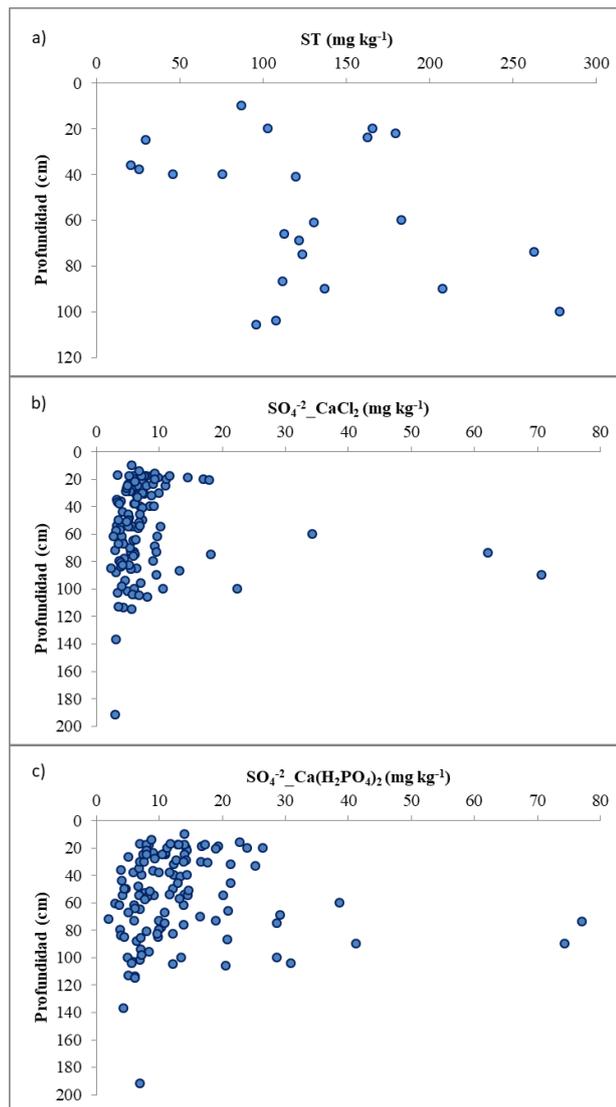


Figura 3. Distribución de concentraciones de azufre total (ST) (a) y sulfato (SO₄⁻²) extraído con CaCl₂ (b) y extraído con Ca(H₂PO₄)₂ (c) para los perfiles de suelos evaluados en profundidad.

Las diferencias en las concentraciones de SO_4^{-2} encontradas en profundidad podrían atribuirse a variaciones dentro de los suelos agrupados por material madre. Un claro ejemplo es lo que ocurre con el basamento cristalino, encontrándose diferencias importantes entre las concentraciones de SO_4^{-2} en profundidad. Dentro de este material también se encuentran concentraciones elevadas de SO_4^{-2} en suelos con características contrastantes en cuanto a pH, acidez intercambiable y presencia de carbonatos u óxidos de Fe (observados durante el muestreo).

Por otra parte, las mayores diferencias en las concentraciones de SO_4^{-2} entre los extractantes (entre 15 y 32 mg kg^{-1} a favor de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.) se obtuvieron en tres sitios sobre basamento cristalino: dos con pH ácido (5,3) y uno alcalino (8,6), a profundidades superiores a 60 cm (horizonte Bt y BC).

Estudios en algunos suelos calcáreos de Australia, observaron que una fracción importante del ST estaba presente como CaSO_4 insoluble, coprecipitado con depósitos de carbonato de Ca, y concluyeron que ese SO_4^{-2} no estaría disponible para las plantas (33). Por otra parte, plantean que es probable que dicho SO_4^{-2} insoluble asociado al carbonato de Ca sea una impureza coprecipitada en lugar de SO_4^{-2} adsorbido. La solubilización de parte de esta fracción podría estar explicando los elevados contenidos de SO_4^{-2} detectados en profundidad en suelos con pH alcalinos (que aumentan en profundidad) encontrados en nuestro trabajo.

2.6.5. Distribución de SO_4^{-2} en profundidad en función del material madre

En general los valores de SO_4^{-2} disminuyeron con la profundidad (figura 4). Los valores obtenidos con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ fueron superiores a los extraídos con CaCl_2 en casi todas las profundidades y material madre. En suelos sobre basalto se observó una mayor diferencia entre los extractantes en el estrato inferior, mientras que en los sedimentos cuaternarios las mayores diferencias entre extractantes se observaron en el primer estrato de suelo. En suelos sobre basamento cristalino, la distribución de SO_4^{-2} en profundidad mostró una tendencia similar en los dos extractantes. En

areniscas el comportamiento entre los extractantes fue similar a los sedimentos cuaternarios de 0-20 cm, pero en este caso solo se contó con una muestra por estrato.

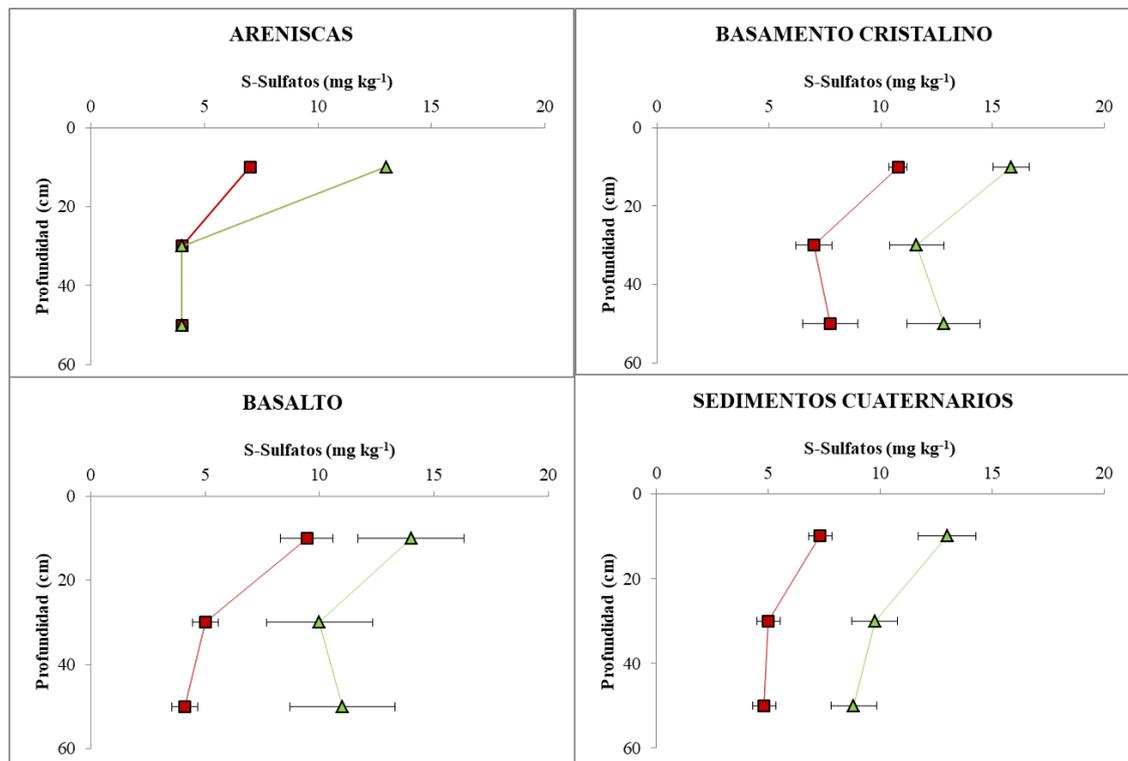


Figura 4. Distribución de concentraciones promedio de sulfato (SO_4^{-2}) extraído con CaCl_2 (cuadrados) y extraído con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (triángulos) para los estratos de suelos evaluados agrupados por material madre. Barras indican error estándar.

En la figura 5, se observa la distribución de las concentraciones de SO_4^{-2} extraídos con CaCl_2 (izquierda) y con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (derecha) para los perfiles de suelos evaluados (agrupados por material madre) en función de la profundidad. Las concentraciones de SO_4^{-2} extraídas con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ para los diferentes suelos fueron mayores y más variables que con CaCl_2 (en la mayoría de los casos). Como se mencionó, se obtuvieron valores extremos y diferencias importantes entre extractantes en algunos suelos sobre basamento cristalino y a profundidades mayores a 60 cm. Estos resultados sugieren la existencia de un comportamiento diferente entre los extractantes según el material madre. A efectos agronómicos, a profundidades superiores a 60 cm, podría considerarse que ese SO_4^{-2} no sería tan

relevante para la nutrición de los cultivos. Sin embargo, debe considerarse que parte del SO_4^{-2} podría llegar a estar disponible, tanto si las raíces acceden al mismo en profundidad, como si asciende con el agua por capilaridad cuando se presenta una napa y hay baja tasa de infiltración (como puede ocurrir en los horizontes Bt).

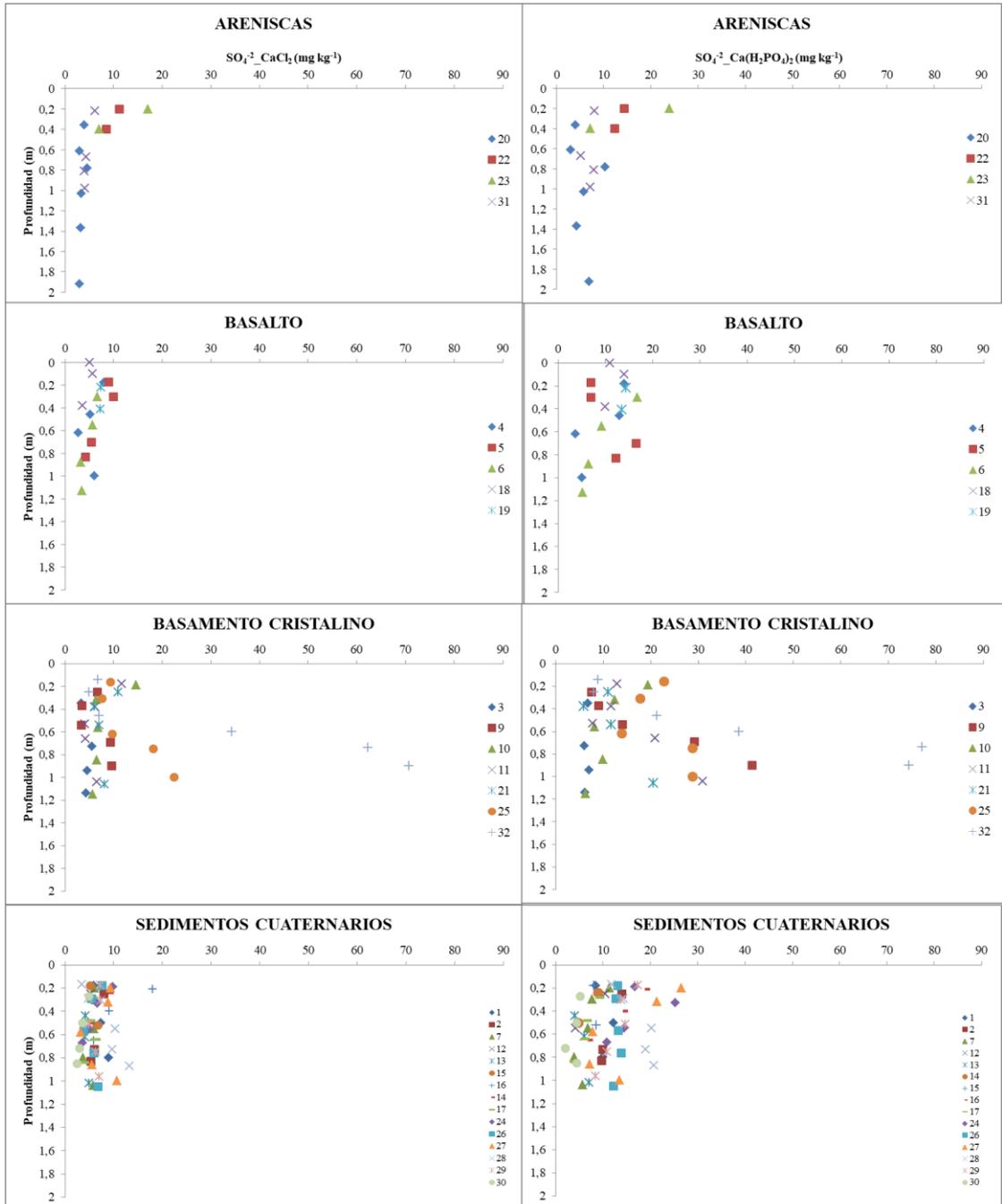


Figura 5. Distribución de concentraciones de sulfato (SO_4^{-2}) extraído con CaCl_2 (izquierda) y extraído con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (derecha) para los perfiles de suelos evaluados agrupados por material madre según profundidad. Los números de cada símbolo identifican los sitios de muestreo.

2.6.6. Relación entre extractantes de SO_4^{-2}

La relación entre los extractantes presentó un R^2 de 0,43 para todas las muestras (figura 6), luego de remover tres valores extremos. La función ajustada presentó una pendiente no diferente de 1 y una ordenada distinta de 0, lo que implica que en promedio el $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extrajo $3,9 \text{ mg kg}^{-1}$ más de SO_4^{-2} que el CaCl_2 , considerando todo el rango de SO_4^{-2} analizado. La magnitud de la diferencia fue distinta a la encontrada en la región de la Pampa ondulada e interior de Argentina (5). En dicho estudio, los autores encontraron una diferencia sistemática entre los dos extractantes de $0,75 \text{ mg kg}^{-1}$ de SO_4^{-2} , en promedio para todas las profundidades analizadas. Esta diferencia fue considerada por los autores como de escasa magnitud y la atribuyeron al error inherente a las técnicas de medición empleadas. Estos autores concluyeron que en los suelos estudiados el comportamiento entre los extractantes era similar, y eso se debía probablemente a la falta de un pool importante de SO_4^{-2} adsorbidos. En base a los resultados de nuestro estudio, la diferencia obtenida entre extractantes a favor del $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ podría sugerir la presencia de un pool correspondiente a SO_4^{-2} adsorbido.

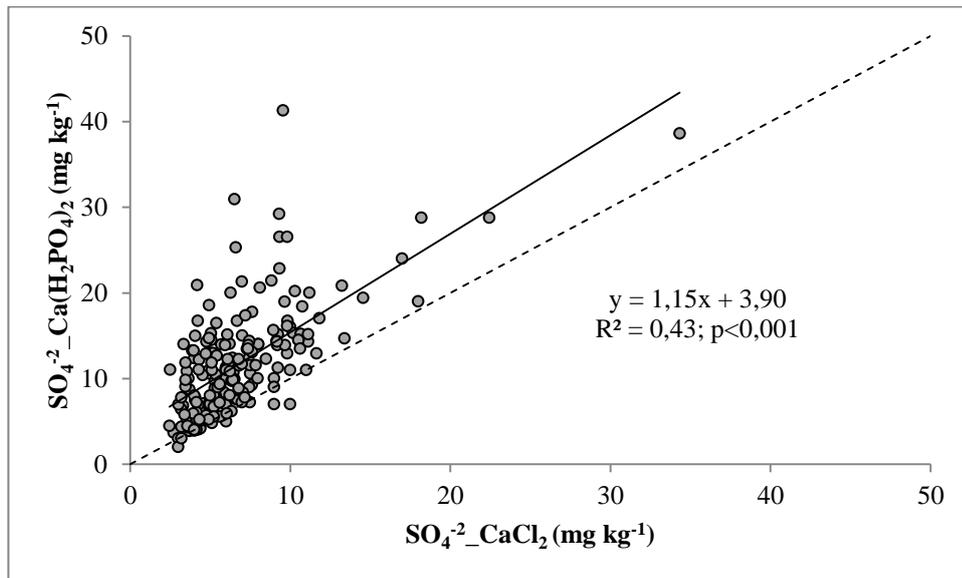


Figura 6. Relación entre las concentraciones de sulfato (SO_4^{-2}) obtenidas con los dos extractantes utilizados (CaCl_2 y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$). La línea punteada representa la relación 1:1.

2.6.7. Relación entre los extractantes de SO_4^{-2} en función del material madre

Al estudiar la relación entre los extractantes de SO_4^{-2} para todas las muestras, se observó que existe un comportamiento diferente en los suelos sobre areniscas en comparación a los suelos desarrollados sobre basamento cristalino y sedimentos cuaternarios (figura 7). En el caso de las areniscas la función ajustada presentó una pendiente distinta de 1 y un origen no distinto de 0, lo que implicaría que los extractantes extraen concentraciones diferentes de SO_4^{-2} . En estos suelos, a medida que aumenta la concentración de SO_4^{-2} , el $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ realizaría una extracción mayor de SO_4^{-2} que el CaCl_2 . En el caso de suelos desarrollados basamento cristalino y sedimento cuaternarios, las funciones ajustadas para cada material madre, presentaron una pendiente no distinta de 1 y un origen distinto de 0, por lo que en promedio el $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extrajo 6,66 y 2,61 mg kg^{-1} más de SO_4^{-2} que CaCl_2 (respectivamente), dándose en todo el rango de SO_4^{-2} analizado. Para los suelos desarrollados sobre basalto, la asociación entre los extractantes no fue estadísticamente significativa, debido posiblemente a la gran dispersión de los datos.

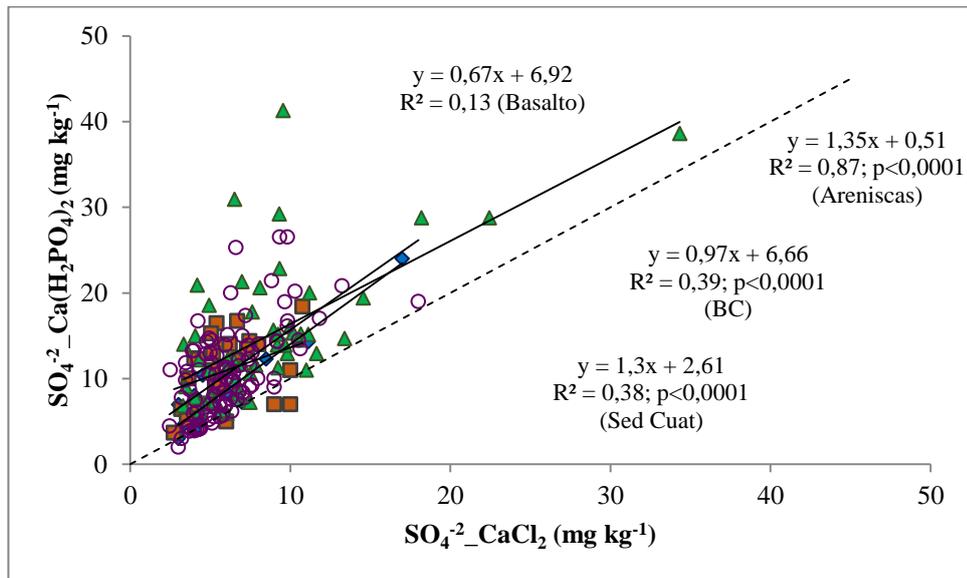


Figura 7. Relación entre las concentraciones de sulfato (SO_4^{-2}) obtenidas con los dos extractantes (CaCl_2 y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) en función del material madre: areniscas (rombos), basalto (cuadrados), basamento cristalino (BC, triángulos) y sedimentos cuaternarios (Sed Cuat, círculos). La línea punteada representa la relación 1:1.

En base a las características de los materiales madre, en basalto y sedimentos cuaternarios se esperaría que los extractantes de SO_4^{-2} extrajeran concentraciones similares. Esto se debería a que estos suelos presentarían menores mecanismos de retención de aniones, pH cercanos o superiores a 6, dominancia de arcillas de tipo 2:1, entre otras. Por el contrario, en los suelos originados a partir de areniscas y basamento cristalino se esperaría un comportamiento diferente entre los extractantes de SO_4^{-2} . En estos suelos sería esperable que las concentraciones de SO_4^{-2} extraídas con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ fueran mayores a las obtenidas con CaCl_2 , debido a la mayor acidez de estos suelos, así como la posible presencia de arcillas de tipo 1:1, óxidos de Fe e hidróxidos de Al, entre otras características. En nuestro estudio esto no se observa claramente. Parte de la explicación puede deberse a la heterogeneidad en los suelos agrupados dentro de un mismo material madre que afectaría la relación entre los extractantes.

Por otra parte al observar la diferencia promedio entre las concentraciones de SO_4^{-2} obtenidas con los dos extractantes para cada material madre, se encontró que en todos los materiales el valor mínimo fue $< 1 \text{ mg kg}^{-1}$ de SO_4^{-2} , mientras que el valor máximo osciló entre 7 y 32 mg kg^{-1} de SO_4^{-2} para las areniscas y el basamento cristalino, respectivamente.

2.6.8. Distribución de SO_4^{-2} en profundidad

La figura 8 muestra la concentración de SO_4^{-2} medidos con los dos extractantes a diferente profundidad. La mayor diferencia entre extractantes para las profundidades evaluadas se obtuvo en el estrato de 0-20 cm (8 y 13 mg kg^{-1} , CaCl_2 y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, respectivamente). Desde el punto de vista estadístico, la diferencia entre extractantes y profundidad fueron significativas, pero no su interacción. Por lo tanto, los factores extractante y profundidad de suelo son independientes en su efecto en la concentración de SO_4^{-2} . La concentración de SO_4^{-2} obtenida con un extractante es distinta a la obtenida con el otro, siendo similar el comportamiento de ambos en profundidad. La media de la concentración de SO_4^{-2} del estrato superficial (0-20 cm) obtenida con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ fue significativamente diferente a la obtenida en los estratos inferiores (20-40 y 40-60 cm), y lo mismo ocurrió con las concentraciones obtenidas con CaCl_2 . Por otra parte, la concentración promedio obtenida con ambos extractantes de SO_4^{-2} por estrato de suelo fue significativamente diferente.

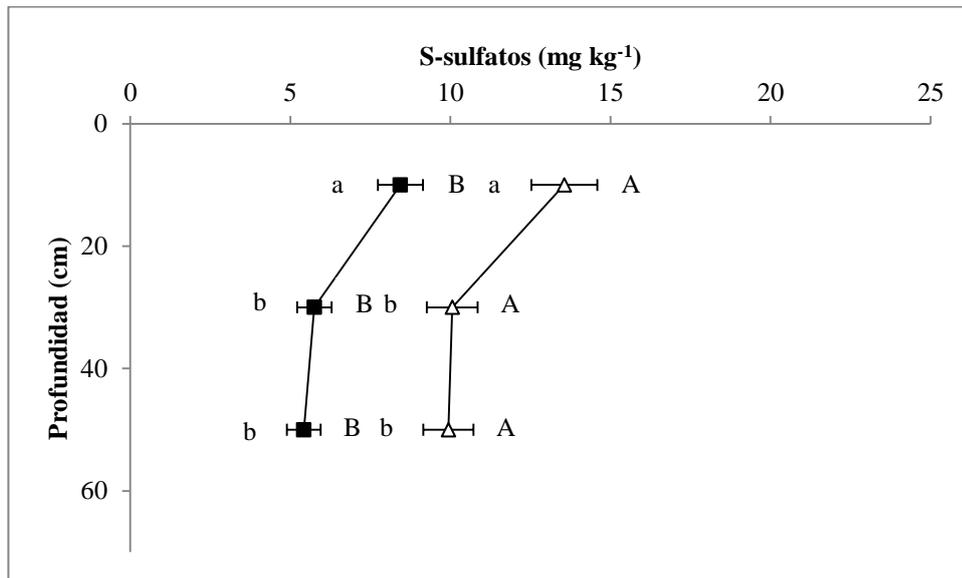
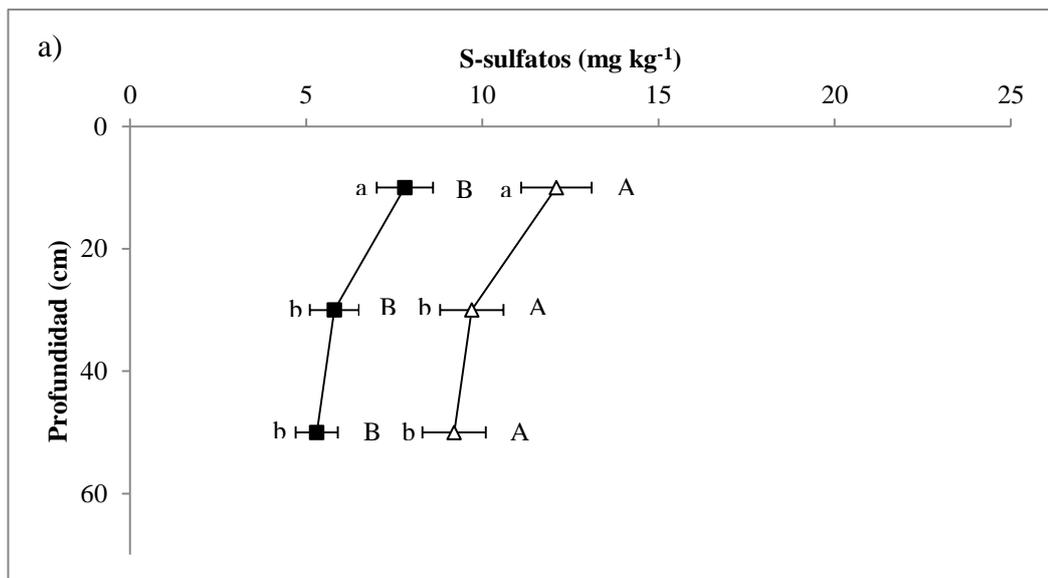


Figura 8. Distribución de concentraciones promedio de sulfato (SO_4^{-2}) por profundidad obtenidos con los extractantes: CaCl_2 (cuadrados negros) y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (triángulos blancos). Letras minúsculas distintas indican diferencias significativas al 5% dentro de cada extractante para las diferentes profundidades. Letras mayúsculas distintas indican diferencias significativas al 5% entre los extractantes a una misma profundidad. Líneas horizontales indican el error estándar.

En nuestro estudio, encontramos que la magnitud de la diferencia entre extractantes fue mayor a la observada en suelos de la pampa por Russi et al. (5). Estos autores encontraron que las mayores diferencias entre los extractantes se dieron en la profundidad de 0-20 cm ($1,2 \text{ mg kg}^{-1} \text{ SO}_4^{-2}$). Además, esa diferencia entre extractantes disminuyó en profundidad, aumentando la variabilidad de las concentraciones. En nuestro trabajo, la diferencia promedio entre extractantes alcanzó los 5 mg kg^{-1} de SO_4^{-2} para el estrato de 0-20 cm y 4 mg kg^{-1} de SO_4^{-2} en los estratos de 20-40 y 40-60 cm.

Para examinar la influencia de otros factores, en especial el manejo del suelo en la distribución de SO_4^{-2} , se realizó un análisis estadístico para los estratos de suelo, separando las muestras provenientes de suelos de situaciones agrícolas (figura 9 a); $n=21$ sitios) y no agrícolas (figura 9 b); $n=4$ sitios). Se incluyeron las profundidades

de 0-20, 20-40 y 40-60 cm. Tanto en las muestras agrícolas como no agrícolas (por separado) se observó efecto del extractante y de la profundidad, pero no de la interacción entre ambos factores. La mayor diferencia entre extractantes para las profundidades evaluadas se obtuvo en el estrato de 0-20 cm para ambas situaciones productivas. En las situaciones agrícolas el valor promedio de SO_4^{-2} extraído con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ fue significativamente superior al extraído con CaCl_2 (8 y 12 mg kg^{-1} , para CaCl_2 y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, respectivamente, manteniéndose esa diferencia en profundidad. Por otra parte para las situaciones no agrícolas el valor promedio de SO_4^{-2} extraído con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ fue estadísticamente superior al de CaCl_2 (10 y 19 mg kg^{-1} , para CaCl_2 y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, respectivamente).



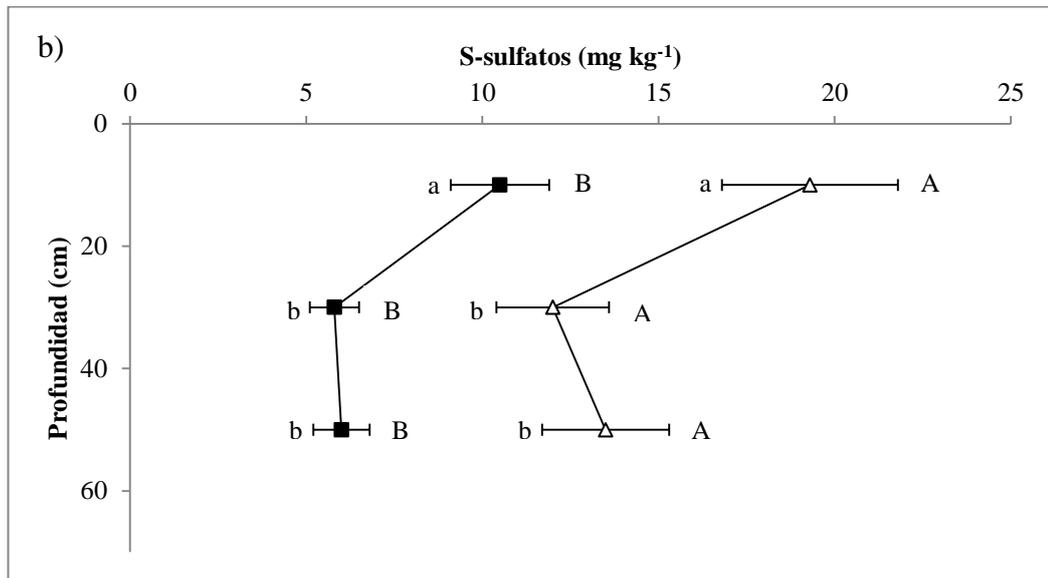


Figura 9. Distribución de concentraciones promedio de sulfato (SO_4^{-2}) por profundidad obtenidos con los extractantes: CaCl_2 (cuadrados negros) y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (triángulos blancos) para situaciones agrícolas (a) y no agrícolas (b). Letras minúsculas distintas indican diferencias significativas al 5% dentro de cada extractante para las diferentes profundidades. Letras mayúsculas distintas indican diferencias significativas al 5% entre los extractantes a una misma profundidad. Líneas horizontales indican el error estándar.

Al comparar la distribución de las concentraciones promedio de SO_4^{-2} en profundidad para las situaciones agrícolas y no agrícolas por extractante (figura 10), se observó que la diferencia en las concentraciones de SO_4^{-2} tendió a ser mayor en los sistemas no agrícolas que en los agrícolas (en especial para el $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), mientras que se mantuvo la tendencia de una mayor cantidad de SO_4^{-2} en superficie que en profundidad obtenida con ambos extractantes.

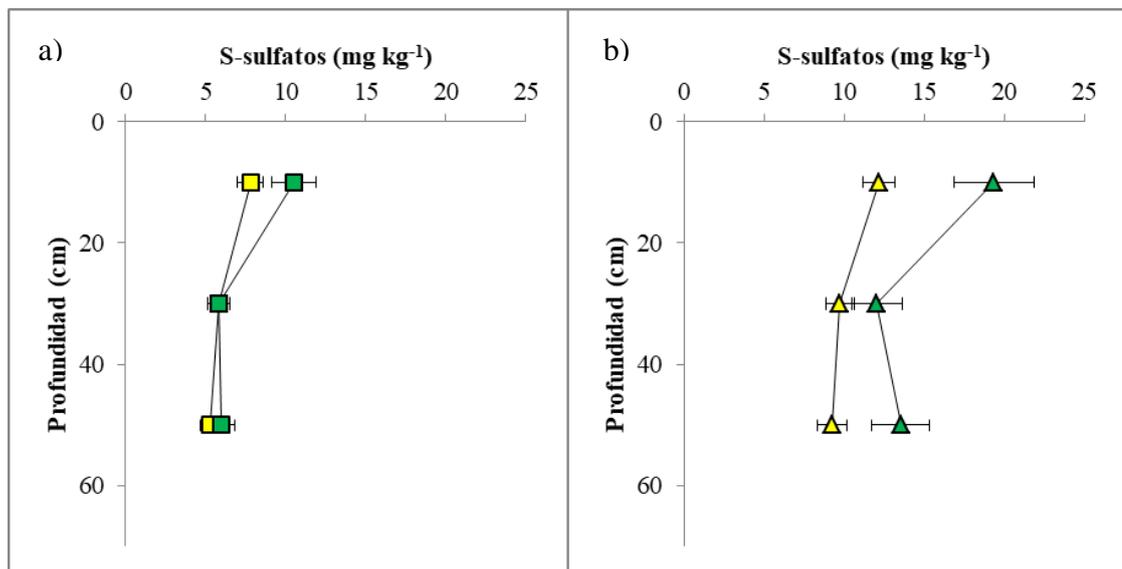


Figura 10. Distribución de concentraciones promedio de sulfato (SO_4^{-2}) por profundidad para situaciones agrícolas (amarillo) y no agrícolas (verde) obtenidos con los extractantes: CaCl_2 (a) y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (b). Líneas horizontales indican el error estándar.

2.6.9. Relación entre SO_4^{-2} según extractantes y ST con propiedades del suelo

Las propiedades edáficas asociadas con los contenidos de SO_4^{-2} medidos con CaCl_2 en los primeros 20 cm del perfil fueron COS y NT con una relación directa. Esta relación es esperable debido a la dinámica mayoritariamente orgánica del S, mientras que P Bray 1, medido con ambos extractantes, se asoció muy significativamente de forma inversa. Por otro lado, la diferencia entre extractantes podría considerarse como una estimación del pool de S retenido en los suelos evaluados. Únicamente se encontró asociación significativa con el contenido de P Bray 1 ($r = -0,46$; $p < 0,05$) en el estrato de 0-20 cm. Dicha asociación estaría vinculada a una retención preferencial de los iones fosfatos en la capa superior del suelo, mientras que los iones sulfato podrían ser lixiviados y adsorbidos a una profundidad mayor en el perfil (1). A profundidades mayores, las propiedades asociadas a los contenidos de SO_4^{-2} obtenidos con los dos extractantes fueron varias, y destacaron pH, Mg, Na, COS, L y Ar (cuadro 3).

Cuadro 3. Coeficientes de correlación de Pearson entre las concentraciones de SO_4^{-2} obtenidas con los dos extractantes (CaCl_2 y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) y ST y las propiedades del suelo medidas a diferentes profundidades.

	0-20 cm	pH	Ac_Int	Al	BT	Ca	Mg	K	Na	CIC	P_Bray I	NO_3^-	COS	NT	Ac	Ar	L
SO_4^{-2} _CaCl ₂	-0,29	0,27	0,21	0,06	-0,02	0,23	0,12	0,01	0,07	-0,60**	-0,01	0,42*	0,48*	0,03	-0,26	0,31	
SO_4^{-2} _Ca(H ₂ PO ₄) ₂	-0,13	0,30	0,27	-0,06	-0,13	0,18	-0,05	-0,04	-0,06	-0,70**	-0,21	0,14	0,12	-0,14	-0,08	0,19	
ST	0,11	-0,29	-0,33	0,64**	0,64**	0,33	0,59**	0,21	0,65**	-0,36	0,05	0,76**	0,86**	0,39*	-0,51**	0,38	
20-40 cm																	
SO_4^{-2} _CaCl ₂	0,38	-	-	0,26	0,08	0,49**	0,39	0,56**	0,27	-0,18	-0,10	-0,01	0,21	0,22	-0,48*	0,50**	
SO_4^{-2} _Ca(H ₂ PO ₄) ₂	0,01	-	-	0,04	-0,11	0,39*	0,12	0,29	0,05	-0,28	-0,01	-0,12	0,04	0,16	-0,25	0,21	
ST	0,23	-	-	0,72**	0,77**	0,14	0,48*	0,09	0,72**	-0,26	0,35	0,63**	0,75**	0,47*	-0,36	0,16	
40-60 cm																	
SO_4^{-2} _CaCl ₂	0,57**	-	-	0,10	-0,15	0,56**	0,06	0,73**	0,10	-0,32	-0,27	-0,42*	-0,27	-0,12	-0,39	0,47*	
SO_4^{-2} _Ca(H ₂ PO ₄) ₂	0,18	-	-	-0,05	-0,23	0,45*	-0,10	0,31	-0,04	-0,35	-0,19	-0,18	-0,02	0,13	-0,32	0,20	
ST	-0,05	-	-	0,32	0,48*	-0,37	0,23	-0,06	0,32	0,17	0,35	0,51**	0,56**	0,03	-0,03	0,01	

* significancia al 5%

** significancia al 1%

Parámetros: pH (medido en agua), Acidez Int (acidez intercambiable), BT (bases totales), CIC (capacidad de intercambio catiónico), COS (carbono orgánico del suelo), NT (nitrógeno Total), Ac (arcilla), Ar (Arena) y L (Limo).

Las concentraciones medidas con ambos extractantes aumentaron con el contenido de Mg en profundidad. En Chile, Vidal (34) también encontró que la disponibilidad de SO_4^{-2} aumentó cuando el S era aplicado como fertilizante en suelos con mayores contenidos de Mg.

Al estudiar la relación del ST con las demás propiedades edáficas, se observó una asociación directa con la CIC y las BT, destacándose Ca y K, así como con COS, NT y contenido de Ac, para los estratos de 0-20 y 20-40 cm. Para estos estratos la relación con el COS, NT y CIC es esperable debido a la estrecha relación con la fracción del SOS, predominante en suelos de regiones húmedas y subhúmedas. Como se mencionó, según Tabatabai (4), los contenidos de SOS en dichos suelos superan el 95 % del ST. El contenido de Ar se relacionó de forma inversa con el ST en el estrato de 0-20 cm, lo que implica que suelos más livianos, con menores contenidos de Ac y MO en el estrato superficial presenten menores contenidos de ST. Mientras, en el estrato inferior (40-60 cm), el COS, NT y Ca se relacionaron de forma positiva. Como fue mencionado, algunos sitios relevados sobre basamento cristalino presentaron un contenido de ST y pH que aumentó en profundidad (característica atípica para este material), pudiendo vincularse este aumento de ST en

profundidad con acumulaciones de Ca que podrían retener S en forma de precipitados (33).

2.6.10. Relación entre los extractantes de SO_4^{-2} en función del tipo de arcilla dominante

En la figura 11, se observa la relación entre los extractantes de SO_4^{-2} en función del tipo de arcilla dominante estimada. En muestras con predominancia de arcillas 2:1 (montmorillonita/illita o mezcla), la asociación entre los extractantes de SO_4^{-2} presentó un R^2 alto ($R^2 = 0,69$) y la función ajustada presentó una pendiente no diferente de 1 y un origen distinto de 0, por lo que en promedio el $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extrajo $3,72 \text{ mg kg}^{-1}$ de SO_4^{-2} más que CaCl_2 , dándose en todo el rango de concentraciones de SO_4^{-2} analizadas.

En el caso de muestras con predominancia de arcillas 1:1 (caolinita o mezclas), se observó que la asociación entre los extractantes no fue estadísticamente significativa, debido posiblemente al reducido número de muestras de suelos que presentaban estas arcillas. En este estudio no se pudo establecer un comportamiento diferencial entre extractantes de SO_4^{-2} a pesar de que sería esperable su ocurrencia en suelos con predominio de arcillas 1:1 debido a la presencia de cargas positivas en sus bordes, que permitirían la adsorción de SO_4^{-2} . Por otra parte, Ensminger, estudiando suelos de Alabama (EE. UU.) (35), observó que el fenómeno de adsorción de SO_4^{-2} era importante en esos suelos, principalmente en horizontes subsuperficiales caoliníticos o con presencia de óxidos. Este autor encontró que los horizontes caoliníticos presentaban contenidos de SO_4^{-2} que no eran solubles en agua, pero podían extraerse con soluciones con acetato o fosfato.

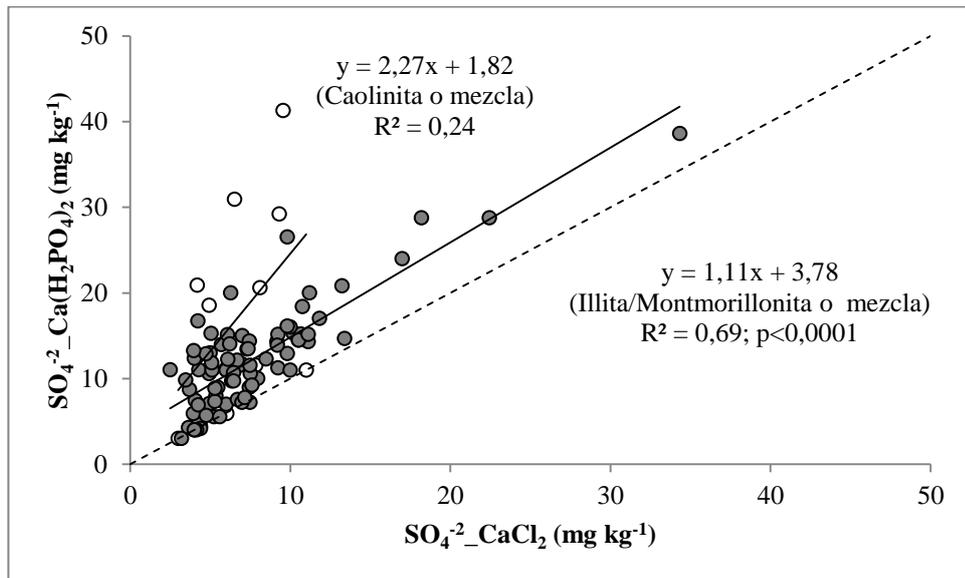


Figura 11. Relación entre los extractantes de sulfato (SO_4^{-2}) (CaCl_2 y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) y el tipo de arcilla dominante estimada: suelos con dominancia de arcillas de tipo caolinita o mezcla (CIC/% arc < 0,3; círculos blancos) y suelos con dominancia de arcillas de tipo illita/ montmorillonita o mezcla (CIC/% arc \geq 0,3; círculos grises). La línea punteada representa la relación 1:1.

2.7. CONCLUSIONES

Se obtuvieron amplios rangos de concentración de ST y SO_4^{-2} , así como su distribución en profundidad para el grupo de suelos evaluados.

El $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extrajo concentraciones de SO_4^{-2} significativamente mayores a las de CaCl_2 para las profundidades evaluadas y esta tendencia se mantuvo al agrupar los suelos en agrícolas y no agrícolas.

Las propiedades edáficas que se relacionaron significativamente con los contenidos de ST y SO_4^{-2} fueron variables, aunque para ST la asociación con COS fue positiva y consistente para todas las profundidades, en cambio para SO_4^{-2} la asociación con P Bray 1 fue negativa y significativa solo en el primer estrato.

En algunos suelos sobre basamento cristalino se observaron las mayores concentraciones de SO_4^{-2} a profundidades superiores a los 60 cm. También en suelos sobre dicho material se observaron las mayores diferencias en concentración de SO_4^{-2} entre extractantes, lo que podría indicar la existencia de capacidad de retención de SO_4^{-2} de algunos de estos suelos.

A pesar de que las diferencias encontradas entre extractantes en los primeros 20 cm no representan una gran magnitud (5 mg kg^{-1}), podrían ser relevantes desde el punto de vista agronómico debido a que es en esa profundidad donde se extraen las muestras para evaluar la fertilidad. Por lo tanto, la determinación de la concentración de SO_4^{-2} con uno u otro extractante podría requerir de una calibración diferente para interpretar los datos.

Se requeriría un mayor número de muestras para confirmar la existencia de suelos con poder de adsorción de SO_4^{-2} .

Agradecimientos

Los autores agradecen a CSIC (Iniciación a la Investigación) por la financiación del proyecto base de la investigación, así como a técnicos y productores que colaboraron y permitieron el relevamiento en los predios.

Contribución del autor

Lucía Rocha planeo, diseño y ejecutó el relevamiento de campo, realizó los análisis químicos, analizó los datos y escribió el manuscrito. Marcelo Ferrando contribuyó al ajuste de las técnicas de análisis químico, interpretación de resultados y redacción del texto del manuscrito. Mónica Barbazán planeó, diseño y ejecutó el relevamiento de campo, colaboró con el análisis de los datos, interpretación de resultados y redacción del texto del manuscrito.

2.8. BIBLIOGRAFÍA

- 1 Metson AJ. 1979. Sulphur in New Zealand soils. New Zealand Journal of

- Agricultural Research, 22(1): 95-114.
- 2 Echeverría HE, García FO. 2015. Azufre. En: Echeverría HE, García FO (Eds.). Fertilidad de suelos y fertilización de cultivos. Buenos Aires: Edición INTA. 287-376.
 - 3 Scherer HW. 2001. Sulphur in crop production. *European Journal of Agronomy*, 14(2): 81-111.
 - 4 Tabatabai MA. 1996. Sulfur. *Methods of soil analysis: part 3 chemical methods*, 5: 921-960.
 - 5 Russi D, Boem FG, Prystupa P, Rubio G. 2012. Sulfatos adsorbidos y en solución en suelos de pampa ondulada e interior. En: XIX Congreso Latinoamericano y XXIII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo pp. 16-20.
 - 6 Fox RL, Olson RA, Rhoades HF. 1964. Evaluating the sulfur status of soils by plant and soil tests. *Soil Science Society of America Journal*, 28(2): 243-246.
 - 7 García Lamothe A, Quincke AJ. 2011. El azufre en cereales de invierno: resumen de resultados experimentales y repaso de la teoría. *Revista INIA (Uruguay)*, 24: 37-40.
 - 8 García Lamothe A, Quincke AJ, Sawchik J. 2017. Respuesta del cultivo de soja al azufre en argiudoles típicos del sudoeste de Uruguay. *Agrociencia (Uruguay)*, 21(2), 44-53.
 - 9 MGAP-DSF (Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca-Dirección de Suelos y Fertilizantes). 1976. Carta de reconocimiento de suelos del Uruguay; clasificación de suelos. Montevideo, Uruguay. t.1, 83 p.
 - 10 QGIS.org, 2022. QGIS Geographic Information System. QGIS Association. <http://www.qgis.org>

- 11 Isaac RA, Kerber JD. 1971. Atomic Absorption and flame photometry: techniques and uses in soil, plant and water analysis. En: Instrumental Methods for Analysis of Soil and Plant Tissues. Soil Science Society of America. Madison, WI (EEUU). pp 17-37.
- 12 Reed JF, Cummings RW. 1945. Soil reaction-glass electrode and colorimetric methods for determining pH values of soils. *Soil Science* 1: 97-105.
- 13 Bray RH, Kurtz L. 1945. Determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils. *Soil Science*. 59(1): 39-46.
- 14 Mulvaney RL. 1996. Nitrogen-inorganic forms. In: *Methods of Soil Analysis, Part 3-Chemical Methods*. Soil Science Society of America, Madison, WI, EEUU. pp 1162-1171.
- 15 Walkley A, Black IA. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*. 37(1): 29-38.
- 16 Logan KAB, Floate MJS, Ironside AD. 1985. Determination of exchangeable acidity and exchangeable aluminium in hill soils. Part 2 exchangeable aluminium. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 16:3, 309-314, DOI: 10.1080/00103628509367605.
- 17 Forsythe W. 1975. *Física de suelos: Manual de laboratorio*. Costa Rica: IICA.
- 18 Combs SM, Denning JL, Frank KD. 1998. Sulfate-sulfur. Recommended Chemical Soil Test Procedures for the North Central Region. Missouri Agriculture Experiment Station Publication No. 221 (revised). Extension and Agricultural Information, I-98 Agricultural Building, University of Missouri, Columbia, MO, EEUU. pp. 35-39.
- 19 Tabatabai MA, Bramner JM. 1970. An alkaline oxidation method for determination of total sulfur in soil. *Soil Science Society of America. Proc.* 34: 62-65.

- 20 Bates D, Mächler M, Bolker B, Walker S. Ajuste de modelos lineales de efectos mixtos Usinglme4. Software J Stat [Internet]. 2015; 67(1). Disponible en: <http://dx.doi.org/10.18637/jss.v067.i01>
- 21 R Core Team (2020). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.
- 22 SAS. Institute, Cary, North Carolina, USA SAS Institute. 2008. Statistics version 9.2. Cary, NC: SAS.
- 23 Soil Survey Staff. 1999. Soil taxonomy: A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. 2nd edition. Natural Resources Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook 436.
- 24 MGAP-DGRNR (Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca-Dirección General de Recursos Naturales Renovables). 2008. Compendio actualizado de suelos del Uruguay. Montevideo, Uruguay. 1 disco compacto.
- 25 Marchesi E, Durán A. 1969. Suelos del Uruguay. Montevideo, Uruguay: Nuestra Tierra n.º 18: 28-56.
- 26 Durán A. 1985. Los suelos del Uruguay. Montevideo, Agropecuaria Hemisferio Sur, 398 p.
- 27 Spencer K, Freney J. 1960. A comparison of several procedures for stimulating the sulfur status of soils. Australian Journal of Agriculture Research 11: 948-959.
- 28 Rehm G, Caldwell A. 1968. Sulfur supplying capacity of soils and the relationship of soil type. Soil Science 105: 355-361.
- 29 Tabatabai M, Bremner J. 1972. Distribution of total and available sulphur in selected soils and soil profiles. Agronomy Journal. 64: 40-44.

- 30 Mizuno I, De Lafaille B, De López Carmelo LG. 1990. Caracterización del azufre en algunos molisoles de la provincia de Buenos Aires. *Ciencia del Suelo*. 8(2): 111-117.
- 31 Singh SP, Singh R, Srivasta Va PC, Singh P. 2009. Different forms of sulphur in soils of Udham Singh Nagar district, Uttarakhand and their relationship with soil properties. *Agropedology*. 19 (1): 68-74.
- 32 Sanford JO, Lancaster JD. 1962. Biological and chemical evaluation of the readily available sulphur status of Mississippi soils. *Proc. Soil Science Society of America*. 26: 63-65.
- 33 Williams CH, Steinbergs A. (1962). The evaluation of plant-available sulphur in soils. *Plant and Soil*, 17(3): 279-294.
- 34 Vidal JA. 2003. Determinación de un índice de retención de S-sulfato agregado en grandes grupos de suelos agrícolas de Chile. Tesis presentada para optar al grado de Licenciado en Agronomía. Instituto de Ingeniería Agraria y Suelos. Valdivia, Chile. 69 p.
- 35 Ensminger LE. 1954. Some factors affecting the adsorption of sulphate by Alabama soils. *Ibid*. 18: 259-264.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la selección de sitios de muestreo para llevar a cabo esta tesis, se buscó reflejar la variabilidad existente en relación a características de los suelos y sistemas productivos contrastantes.

Aproximadamente la mitad de los perfiles estudiados correspondieron al gran grupo brunosoles (50%), y cerca de un 40% al gran grupo argisoles (variando en su fertilidad natural así como en las características del horizonte A); el restante 10 % correspondió a vertisoles, luvisoles y acrisoles según la clasificación de suelos del Uruguay (MGAP-DSF, 1976). Esta variación se vio reflejada en la textura de los horizontes diagnósticos (desde franco arenosa hasta arcillosa). Se encontraron texturas predominantemente francas en los horizontes A, mientras que las texturas más pesadas (predominantemente arcillosas y arcillo-limosas) se encontraron en horizontes subsuperficiales argilúvicos (Bt). Del total de sitios relevados, el 47 % (15 suelos) correspondió a suelos sobre sedimentos cuaternarios, el 25% (ocho suelos) a suelos formados sobre basamento cristalino y, en menor proporción, suelos formados sobre basalto (cinco suelos) y areniscas (cuatro suelos).

Las propiedades físico-químicas analizadas presentaron un amplio rango de variación por horizonte diagnóstico, variación esperable, ya que se buscó seleccionar suelos contrastantes. La profundidad de perfil osciló entre 0,5 m (Unidad Tres Bocas) a más de 1,5 m (Unidad Tres Cerros). En cuanto al pH, se registraron valores mínimos muy ácidos (pH 4,2) y valores máximos superiores a la neutralidad (pH 8,9). En los suelos donde se determinó acidez intercambiable se encontró que ésta aumentaba en el horizonte Bt, disminuyendo en profundidad. Los valores mínimos de la CIC fueron inferiores a $10 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ y los máximos, superiores a $50 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, aumentando en profundidad. El COS se comportó de forma inversa: se observó una clara estratificación en el horizonte superficial asociada a la mayor concentración de materia orgánica. En el caso del P Bray 1, también se observó estratificación superficial con valores que variaron de < 2 a 37 mg kg^{-1} . Los contenidos de arcilla

(Ac) también fueron variables, aumentando en profundidad como consecuencia de la acumulación característica que se da en los horizontes argilúvicos.

Los valores de ST en el total de muestras analizadas para esta propiedad ($n = 99$) variaron entre 21 y 345 mg kg^{-1} . Separando por estratos de profundidad, los mayores valores de ST se observaron en los primeros 20 cm del perfil. En la capa de 0-20 cm, el valor promedio de ST fue 141 mg kg^{-1} , que representa un 40 % más que el de la capa de 20-40 cm y un 19 % menos que el del estrato de 40-60 cm. En otras regiones, se han reportado rangos de ST más amplios y variables (Spencer y Freney, 1960, Rehm y Caldwell, 1968, Tabatabai y Bremner, 1972, Mizuno et al., 1990, Singh et al., 2009) e incluso con valores máximos muy por encima de los encontrados en nuestro estudio.

Se identificó una clara estratificación superficial del COS, con una disminución gradual al aumentar la profundidad. Para el ST, se detectaron concentraciones elevadas en el estrato superficial que disminuyen y acompañan el comportamiento del COS hasta los 40 cm. Sin embargo, en el estrato de 40-60 cm se produce nuevamente un aumento en las concentraciones de ST. Se observó una relación positiva y significativa entre ST y COS. Para el primer estrato (0-20 cm), la asociación es esperable debido a la estrecha relación con la fracción de S denominada S orgánico del suelo (SOS), predominante en suelos de regiones húmedas y subhúmedas, superando el 95 % del ST según Tabatabai (1996). En nuestro estudio el COS desciende en profundidad, sin embargo, como fue mencionado, en algunos suelos a mayor profundidad también se encontraron contenidos elevados de ST. En los dos primeros estratos se observa un mayor R^2 entre la variable ST y COS, mientras que, al avanzar en profundidad, esta relación disminuye. Esto indicaría que existirían otras fracciones de S que influirían más directamente sobre los contenidos de ST en profundidad que el SOS.

Analizando la distribución del ST en profundidad en los perfiles de suelo, se identificaron concentraciones elevadas en profundidad para dos perfiles de suelos

sobre basamento cristalino con $\text{pH} > 8$ (atípico para suelos desarrollados sobre dicho material). Estas concentraciones se apartan de la distribución de ST esperada, con mayores contenidos en superficie, asociados a la fracción orgánica del suelo, disminuyendo en profundidad.

En el total de muestras analizadas ($n=198$), los valores de SO_4^{-2} presentaron un rango amplio. En la capa superficial (de 0 a 20 cm), el valor promedio de SO_4^{-2} extraído con CaCl_2 y con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ representó 23-25 % más que los valores promedio registrados en mayor profundidad (hasta 60 cm). Sin embargo, en algunos horizontes sobre basamento cristalino, se observaron mayores concentraciones a profundidades superiores a 60 cm. Esto concuerda parcialmente con estudios de Sanford y Lancaster (1962), que determinaron que en los horizontes subsuperficiales arcillosos de suelos del área de colinas y del delta en Misisipi (EE. UU.) eran similares a los obtenidos en superficie, y encontraron, incluso, valores superiores en profundidad en suelos de textura franco limosas y franco arenosas de origen aluvial. En cuanto a la distribución de las concentraciones de SO_4^{-2} extraído tanto con CaCl_2 como $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, los valores más altos coinciden con uno de los sitios con los valores más altos de ST registrados, que correspondieron a profundidades superiores a los 60 cm. Estos altos valores se observaron en muestras de suelos sobre basamento cristalino, aunque un suelo presentó un elevado pH elevado en profundidad (atípico para este material madre), mientras que en el otro sitio el pH fue ácido en profundidad (característica común en suelos sobre ese material madre). Además de detectar los mayores contenidos de SO_4^{-2} en el basamento cristalino, en suelos sobre este material madre también se encontraron las mayores diferencias en las concentraciones de SO_4^{-2} entre los extractantes (entre 15 y 32 mg kg^{-1} a favor de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) en tres sitios con características contrastantes en cuanto al pH (dos pH ácido (5,3) y uno alcalino (8,6)), acidez intercambiable y presencia de óxidos de Fe o carbonatos (observados durante el muestreo), a profundidades superiores a 60 cm (horizonte Bt, BC y Btk)).

En algunos suelos calcáreos de Australia, Williams y Steinbergs (1962) observaron que una fracción importante del ST estaba presente como CaSO_4 insoluble,

coprecipitado con depósitos de CaCO_3 , y concluyeron que ese SO_4^{-2} no estaría disponible para las plantas. Por otra parte, estos autores plantean que el SO_4^{-2} insoluble asociado con el CaCO_3 es probable que sea una impureza coprecipitada en lugar de SO_4^{-2} adsorbido. La solubilización de parte de esta fracción podría estar explicando los elevados contenidos de SO_4^{-2} detectados en profundidad en los suelos con alto pH y carbonatos de Ca observados en profundidad en nuestro trabajo.

Los valores promedio extraídos con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ fueron superiores a los de CaCl_2 para casi todos los materiales madre y profundidades. En suelos sobre basalto se observó una mayor diferencia entre los extractantes en el estrato inferior, mientras que en los sedimentos cuaternarios las mayores diferencias entre extractantes se observaron en el primer estrato de suelo. En suelos sobre basamento cristalino, la distribución de SO_4^{-2} en profundidad mostró una tendencia similar en los dos extractantes. En areniscas el comportamiento entre los extractantes fue similar a los sedimentos cuaternarios de 0-20 cm, pero en este caso solo se contó con una muestra por estrato. En los perfiles de suelos evaluados (agrupados por material madre) en función de la profundidad, se observaron concentraciones mayores y más variables con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ que con CaCl_2 (en la mayoría de los casos). Estos resultados sugieren la existencia de un comportamiento diferente entre los extractantes según el material madre.

La relación entre los extractantes presentó un R^2 de 0,43 para todas las muestras. En promedio el $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extrajo $3,9 \text{ mg kg}^{-1}$ más de SO_4^{-2} que el CaCl_2 , considerando todo el rango de SO_4^{-2} analizado. La magnitud de la diferencia fue distinta a la encontrada por Russi et al. (2012) en la región de la Pampa ondulada e interior de Argentina. Estos autores sugieren que un similar comportamiento entre los extractantes se debería, probablemente, a ausencia de un *pool* importante de SO_4^{-2} adsorbidos en los suelos. En nuestro estudio, la diferencia obtenida entre extractantes a favor del $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ podría sugerir la presencia de un *pool* correspondiente a SO_4^{-2} adsorbido.

Al estudiar la relación entre los extractantes de SO_4^{-2} para todas las muestras, se observó que existe un comportamiento diferente en los suelos sobre areniscas en comparación a los suelos desarrollados sobre basamento cristalino y sedimentos cuaternarios. En el caso de las areniscas se observó que los extractantes de SO_4^{-2} extrajeron concentraciones diferentes. En estos suelos, a medida que aumenta la concentración de SO_4^{-2} , el $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ realizaría una extracción mayor de SO_4^{-2} que el CaCl_2 . En el caso de suelos desarrollados basamento cristalino y sedimento cuaternarios, se observó que en promedio el $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extrajo significativamente más SO_4^{-2} que el CaCl_2 (6,66 y 2,61 mg kg^{-1} , respectivamente), dándose en todo el rango de SO_4^{-2} analizado. Para los suelos desarrollados sobre basalto, la asociación entre los extractantes no fue estadísticamente significativa, debido posiblemente a la gran dispersión de los datos. En base a las características de los materiales madre, en basalto y sedimentos cuaternarios se esperaría que los extractantes de SO_4^{-2} extrajeran concentraciones similares, debido a que presentarían menores mecanismos de retención de aniones, pH cercanos o superiores a 6,0, dominancia de arcillas de tipo 2:1, entre otras. Por el contrario, en los suelos originados a partir de areniscas y basamento cristalino se esperaría que el $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extrajera significativamente más SO_4^{-2} que el CaCl_2 , debido a la mayor acidez de estos suelos, así como la posible presencia de arcillas de tipo 1:1, óxidos de Fe e hidróxidos de Al, entre otras características. En nuestro estudio esto no se observa claramente. Parte de la explicación puede deberse a la heterogeneidad en los suelos agrupados dentro de un mismo material madre que afectaría la relación entre los extractantes, como ocurre en el basamento cristalino, con suelos de pH ácido y presencia de óxidos de Fe y otros de pH alcalino con carbonatos. Por otra parte, la diferencia promedio entre las concentraciones de SO_4^{-2} obtenidas con los dos extractantes para cada material madre, se encontró que en todos los materiales el valor mínimo fue $< 1 \text{ mg kg}^{-1}$ de SO_4^{-2} , mientras que el valor máximo fue 7 mg kg^{-1} para areniscas y 32 mg kg^{-1} para basamento cristalino. Dadas las características de estos materiales madre se hubieran esperado diferencias mayores entre extractantes. El bajo número de suelos sobre areniscas y la gran heterogeneidad detectada en suelos sobre basamento cristalino podrían explicar este resultado.

Desde el punto de vista estadístico, la diferencia entre extractantes y profundidad fue significativa, pero no su interacción; por lo tanto, los factores extractante y profundidad de suelo son independientes en su efecto en la concentración de SO_4^{-2} . En promedio, el $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extrajo significativamente más SO_4^{-2} que el CaCl_2 en todos los estratos. Además, en el estrato superficial (0-20 cm) la concentración de SO_4^{-2} fue significativamente mayor a la obtenida en los estratos inferiores (20-40 y 40-60 cm). La diferencia entre ambos extractantes fue mayor en magnitud a la observada en suelos de la pampa por Russi et al. (2012). Estos autores encontraron que las mayores diferencias entre los extractantes se dieron en la profundidad de 0-20 cm (4,4 y 5,6 mg kg^{-1} con CaCl_2 y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, respectivamente). Además, esa diferencia entre extractantes disminuyó en profundidad, aumentando la variabilidad de las concentraciones. En nuestro trabajo también encontramos que esta mayor diferencia entre extractantes se dio en el estrato superficial (8 y 13 mg kg^{-1} SO_4^{-2} , CaCl_2 y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, respectivamente) alcanzando los 5 mg kg^{-1} de SO_4^{-2} , mientras que para los estratos de 20-40 y 40-60 cm la diferencia fue 4 mg kg^{-1} de SO_4^{-2} .

Para examinar la influencia de otros factores, en especial el manejo del suelo en la distribución de SO_4^{-2} , se realizó un análisis estadístico para los estratos de suelo, separando las muestras provenientes de suelos de situaciones agrícolas (n=21 sitios) y no agrícolas (n=4 sitios). Se incluyeron las profundidades de 0-20, 20-40 y 40-60 cm. Tanto en las muestras agrícolas como en las no agrícolas, se observó efecto del extractante y de la profundidad, pero no de la interacción. La mayor diferencia entre extractantes para las profundidades evaluadas se obtuvo en el estrato de 0-20 cm para ambos grupos de situaciones productivas. En las situaciones agrícolas el $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extrajo significativamente más SO_4^{-2} que el CaCl_2 (8 y 12 mg kg^{-1} , extraído con CaCl_2 y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ respectivamente), y esta diferencia se mantuvo en profundidad. Por otra parte para las situaciones no agrícolas las diferencias entre extractantes fueron mayores que en los sistemas agrícolas, (10 y 19 mg kg^{-1} , para CaCl_2 y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ respectivamente, manteniéndose esta tendencia en profundidad.

Las propiedades edáficas asociadas positivamente con los contenidos de SO_4^{-2} medidos con CaCl_2 en los primeros 20 cm del perfil fueron COS y NT. Este resultado es esperable debido a la dinámica mayoritariamente orgánica del S. Por el contrario, el P Bray 1 se asoció muy significativamente pero en forma inversa con el SO_4^{-2} medido con ambos extractantes. Dado que la diferencia entre extractantes podría considerarse como una estimación del pool de S retenido en los suelos evaluados, se estudió cómo esa diferencia se relacionaba con las diferentes propiedades edáficas analizadas por estratos. Únicamente se encontró asociación significativa y negativa con el contenido de P Bray 1 ($r = -0,46$; $p < 0,05$) en el estrato de 0-20 cm. Dicha asociación estaría vinculada a una retención preferencial de los iones fosfatos en la capa superior del suelo, mientras que los iones sulfato podrían ser lixiviados y adsorbidos a una profundidad mayor en el perfil (Metson, 1979). A profundidades mayores las propiedades asociadas a los contenidos de SO_4^{-2} obtenidos con los dos extractantes fueron variables y se destacaron pH, Mg, Na, COS, L y Ar. Las concentraciones medidas con ambos extractantes aumentaron con el contenido de Mg en profundidad. En Chile, Vidal (2003) también encontró que la disponibilidad de SO_4^{-2} aumentó cuando el S era aplicado como fertilizante en suelos con mayores contenidos de Mg. Al estudiar la relación del ST con las demás propiedades edáficas, se observó una asociación directa con la CIC y las BT, destacándose Ca y K, así como con COS, NT y contenido de Ac, para los estratos de 0-20 y 20-40 cm. Para estos estratos la relación con el COS, NT y CIC es esperable debido a la estrecha relación con la fracción del SOS, predominante en suelos de regiones húmedas y subhúmedas. Como se mencionó, según Tabatabai (1996), los contenidos de SOS en dichos suelos superan el 95 % del ST. En nuestro estudio, se encontró que el rango de SOS estimado para el estrato de 0-20 cm fue 80% a 96%. La estimación se realizó a través de la diferencia entre el valor de ST y el valor de SO_4^{-2} obtenido con el extractante $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (mediría SO_4^{-2} solución más parte del SO_4^{-2} retenido). El contenido de Ar se relacionó de forma inversa con el ST en el estrato de 0-20 cm, lo que implica que suelos más livianos, con menores contenidos de Ac y MO en el estrato superficial presenten menores contenidos de ST. Mientras, en el estrato inferior (40-60 cm), el COS, NT y Ca se relacionaron de forma directa. Como fue

mencionado, algunos sitios relevados sobre basamento cristalino presentaron mayor concentración de ST y alto pH en profundidad (característica atípica para este material), pudiendo vincularse este aumento de ST en profundidad con acumulaciones de Ca que podrían retener S en forma de precipitados (Williams y Steinbergs, 1962).

En muestras con predominancia de arcillas 2:1 (montmorillonita/illita o mezcla), se encontró que la asociación entre los extractantes de SO_4^{-2} fue alta ($R^2 = 0,69$) y en promedio el $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extrajo $3,72 \text{ mg kg}^{-1}$ de SO_4^{-2} más que CaCl_2 . Por el contrario, en muestras con predominancia de arcillas 1:1 (caolinita o mezclas), la asociación entre los extractantes no fue estadísticamente significativa. En estos suelos sería esperable una mayor diferencia entre extractantes, ya que la presencia de cargas positivas en los bordes de las arcillas permitirían la adsorción de SO_4^{-2} . Ensminger (1954), estudiando suelos de Alabama (EE. UU.), observó que el fenómeno de adsorción de SO_4^{-2} era importante en esos suelos, principalmente en horizontes subsuperficiales con presencia de óxidos o caoliníticos. Encontró que los horizontes caoliníticos presentaban contenidos de SO_4^{-2} que no eran solubles en agua, pero podían extraerse con soluciones con acetato o fosfato. En nuestro estudio no se pudo establecer un comportamiento diferencial entre extractantes debido probablemente al reducido número de muestras que presentaban estas arcillas.

A modo de resumen, a continuación se mencionan algunas de las características de los suelos de este trabajo que se intentaron relacionar con las cantidades de SO_4^{-2} extraídas con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Se observó que del total de muestras analizadas el 97% presentó $<30 \text{ mg kg}^{-1}$ de SO_4^{-2} . Arbitrariamente se clasificaron las muestras en tres grupos, encontrándose que el 12% presentó $\leq 5 \text{ mg kg}^{-1}$ de SO_4^{-2} , el 34% entre 6 y 10 mg kg^{-1} de SO_4^{-2} y el 54% $\geq 11 \text{ mg kg}^{-1}$ de SO_4^{-2} . Del total de muestras con $\leq 5 \text{ mg kg}^{-1}$ de SO_4^{-2} , la mayoría (88%) provenían de suelos agrícolas mientras que en muestras con $\geq 11 \text{ mg kg}^{-1}$ de SO_4^{-2} , la proporción de suelos agrícolas fue menor (63%). Por otra parte, las muestras de suelos con arcilla estimada de tipo 1:1 (caolinita o mezcla), correspondieron en la mayoría de los casos a horizontes

subsuperficiales con $\text{pH} \leq 5,3$, presencia de acidez intercambiable, en situaciones no agrícolas y sobre basamento cristalino.

Basados en los resultados de este trabajo, si bien el $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ tendría en cuenta el S retenido que podría estar presente en algunos de los suelos, sería necesario realizar experimentos con plantas (en condiciones controladas y/o a campo) para evaluar la relación entre cada extractante y la absorción por la planta y con ello determinar cuál es mejor indicador de la disponibilidad de SO_4^{-2} .

La variabilidad del S disponible depende de los factores y procesos de formación de los suelos, así como de la actividad vegetal y microbiana, que promueven la acumulación de materia orgánica y su posterior mineralización. Es decir, parte del S disponible que potencialmente absorberán las plantas durante el ciclo de cultivo proviene de la mineralización de restos orgánicos (rastros) y de la materia orgánica del suelo. En cultivos de crecimiento más rápido, con ciclos más cortos y raíces más superficiales, como por ejemplo los cultivos agrícolas en siembra directa, esta reserva potencial de SO_4^{-2} podría no estar fácilmente disponible. Por lo tanto, sería conveniente estudiar más profundamente los posibles mecanismos o fuentes de cargas positivas que contribuyen a la retención de SO_4^{-2} , así como prácticas que contribuyen a su liberación (encalado - desorción de SO_4^{-2} y mineralización de SOS-, laboreo y aplicaciones de fertilizantes fosfatados - retención preferencial de fosfato y liberación de SO_4^{-2} -). Cultivos perennes, de raíces más profundas como las pasturas de leguminosas podrían alcanzar los horizontes subsuperficiales y obtener el SO_4^{-2} potencialmente retenido.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvieron rangos de concentración de ST y SO_4^{-2} y su distribución en profundidad para el grupo de suelos evaluados.

Las propiedades edáficas que se relacionaron significativamente con los contenidos de ST y SO_4^{-2} fueron variables, aunque para ST la asociación con COS fue positiva y consistente para todas las profundidades; en cambio, para SO_4^{-2} , la asociación con P Bray 1 fue negativa y significativa solo en el primer estrato.

El $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extrajo concentraciones significativamente mayores de SO_4^{-2} que el CaCl_2 para los tres estratos evaluados. La concentración de SO_4^{-2} promedio en el primer estrato de suelo fue mayor y significativamente distinta a la concentración de los dos estratos inferiores (hasta 60 cm) para ambos extractantes, analizando las muestras en conjunto o agrupadas por situación productiva (agrícolas y no agrícolas).

En suelos sobre BC se observaron las mayores concentraciones de SO_4^{-2} a profundidades superiores a los 60 cm, así como las mayores diferencias entre extractantes.

Aunque las diferencias encontradas entre extractantes en los primeros 20 cm fueron de 5 mg kg^{-1} , la determinación de la concentración de SO_4^{-2} con uno u otro extractante podría requerir de una calibración diferente para interpretar los datos.

La menor asociación entre extractantes observada en suelos con predominancia de arcillas 1:1 respecto al resto de los suelos indica que sería pertinente aumentar el número de sitios con suelos desarrollados sobre materiales que tengan esta característica. Por ejemplo, podría ser conveniente realizar estudios utilizando isoterms de retención de SO_4^{-2} en aquellos suelos que, por sus características (tipo de arcilla dominante, diferencias entre extractantes, presencia de óxidos de Fe, etc.), sugieran la existencia del fenómeno de adsorción de SO_4^{-2} . Por otra parte, la determinación analítica del tipo de arcilla dominante por difracción de rayos X, la

determinación del contenidos de óxidos de Fe e hidróxidos de Al podría colaborar a evidenciar los mecanismos de retención de SO_4^{-2} que actuarían en nuestras condiciones.

Este trabajo aporta información sobre parte de las formas de S que se vinculan directa o indirectamente con la nutrición de los cultivos, así como características de los principales extractantes de SO_4^{-2} utilizados en nuestro país y pretende colaborar en la generación de investigación y conocimientos a nivel local.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Anderson, G, Lefroy R, Chinoim N, Blair G. 1992. Soil Sulphur testing. Sulphur in agriculture. 16: 6-14.
- Barbazán M, Ferrando M, Zamalvide J. 2008. Relevamiento nutricional Lotus corniculatus. INIA. Serie Técnica n.º 172: Seminario de actualización técnica: fertilización fosfatada de pasturas en la región este. pp 31-36.
- Bordoli J, Barbazán M, Rocha L. 2013. Relevamiento nutricional del cultivo de soja en Uruguay. Informaciones Agronómicas de Hispanoamérica. 11: 8-15. ISSN: 2222-0161.
- Carciochi, W.D., Wyngaard, N., Divito, G.A. et al. 2016. Diagnosis of sulfur availability for corn based on soil analysis. Biol Fertil Soils 52, 917–926. <https://doi.org/10.1007/s00374-016-1130-8>
- Durán A. 1985. Los suelos del Uruguay. Montevideo, Agropecuaria Hemisferio Sur, 398 p.
- Durán A, Califra A, Molfino JH. 1999. Suelos del Uruguay según Soil Taxonomy. Montevideo: Universidad de la República. Facultad de Agronomía; MGAP. División de Suelos y Aguas. 14 p.
- Echeverría HE, García FO. 2015. Azufre. En: Echeverría HE, García FO (Eds.). Fertilidad de suelos y fertilización de cultivos. Buenos Aires: Edición INTA. 287-376.
- Ensminger LE. 1954. Some factors affecting the adsorption of sulphate by Alabama soils. Ibid. 18: 259-264.
- Ferreira G, Ernst O. 2014. Diagnóstico del estado nutricional del cultivo de colza (Brassica napus) en base a curvas de dilución de nitrógeno y azufre. Agrociencia (Uruguay), vol. 18, no 1, p. 65-74.
- Fox R, Blair G. 1986. Plants response to sulphur in tropical soils. In sulphur in agriculture. Agronomy. 27: 405-434.

- García FO, Correndo AA. 2016. Planilla de cálculo de requerimientos nutricionales. [En línea], 27 de mayo 2017. Disponible en: <http://lacs.ipni.net/article/LACS-1024>.
- García Lamothe A. 2002. Respuesta a la fertilización con azufre en trigo pan. [En línea], 27 de mayo 2017. Disponible en: http://www.inia.org.uy/publicaciones/documentos/le/pol/2002/s_trigo.pdf.
- García Lamothe A, Quincke AJ. 2011. El azufre en cereales de invierno: resumen de resultados experimentales y repaso de la teoría. Revista INIA (Uruguay), 24: 37-40.
- García Lamothe A, Quincke AJ, Sawchik J. 2017. Respuesta del cultivo de soja al azufre en argiudoles típicos del sudoeste de Uruguay. Agrociencia (Uruguay), 21(2), 44-53.
- Mazzilli M, Hoffman E. 2012. Respuesta a la fertilización con azufre en el cultivo de colza-canola en suelos del litoral norte de Uruguay. Informaciones Agronómicas IPNI, n.º 46: 18-21.
- Marchesi E, Durán A. 1969. Suelos del Uruguay. Montevideo, Uruguay: Nuestra Tierra n.º 18: 28-56.
- Mesa P, Rodríguez MM. 2020. Respuesta a la fertilización nitrogenada y azufrada en cebada cervecera. Tesis Ing. Agr. Montevideo, Uruguay. Facultad de Agronomía. 53 p.
- Metson AJ. 1979. Sulphur in New Zealand soils. New Zealand Journal of Agricultural Research, 22(1): 95-114.
- MGAP-DSF (Ministerio de Agricultura y Pesca-Dirección de Suelos y Fertilizantes). 1976. Carta de reconocimiento de suelos del Uruguay; clasificación de suelos. Montevideo, Uruguay. t.1, 83 p.

- MGAP-DGRNR (Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca-Dirección General de Recursos Naturales Renovables). 2008. Compendio actualizado de suelos del Uruguay. Montevideo, Uruguay. 1 disco compacto.
- Mizuno I, De Lafaille B, De López Carmelo LG. 1990. Caracterización del azufre en algunos molisoles de la provincia de Buenos Aires. *Ciencia del Suelo*. 8(2): 111-117.
- Morón A, Baetghen W. 1996. Relevamiento de la fertilidad de los suelos bajo producción lechera. INIA. Serie Técnica n.º 73.
- Opazo J. 1982. Disponibilidad de Azufre en Suelos de la Región de Los Lagos. Tesis Magister scientiae Santiago, Pontifica Universidad Católica de Chile, Facultad de Agronomía. 139 p.
- Parfitt R, Smart R. 1978. The mechanism of sulphate adsorption on iron oxides. *Soil Science Society of American Journal*. 42: 48-50.
- Parietti J. 1994. Evaluación de técnicas de análisis del contenido de azufre en pasturas. Tesis Ing. Agr. Montevideo, Uruguay. Facultad de Agronomía. 113 p.
- Rehm G, Caldwell A. 1968. Sulfur supplying capacity of soils and the relationship of soil type. *Soil Science* 105: 355-361.
- Russi D, Gutierrez Boem FH, Prystupa P, Rubio G. 2010. Comparación de mediciones turbidimétricas de sulfatos utilizando distintos extractantes y tratamientos del extracto. [En línea]. 28 de octubre de 2021. Disponible en: http://www.minagri.gob.ar/sitio/areas/proinsa/informes/archivos/002011_Ronda%202011/000004_Ing.%20Agr.%20Flavio%20Guti%C3%A9rrez%20Boem%20y%20Daniela%20Russi.%20AACS-FAUBA/000004_Comparacion%20extractantes%20sulfatos.pdf.
- Sanford JO, Lancaster JD. 1962. Biological and chemical evaluation of the readily available sulphur status of Mississippi soils. *Proc. Soil Science Society of America*. 26: 63-65.

- Scherer HW. 2001. Sulphur in crop production. *European Journal of Agronomy*, 14(2): 81-111.
- Singh SP, Singh R, Srivasta Va PC, Singh P. 2009. Different forms of sulphur in soils of Udham Singh Nagar district, Uttarakhand and their relationship with soil properties. *Agropedology*. 19 (1): 68-74.
- Spencer K, Freney J. 1960. A comparison of several procedures for stimulating the sulfur status of soils. *Australian Journal of Agriculture Research* 11: 948-959.
- Tabatabai MA. 1996. Sulfur. *Methods of soil analysis: part 3 chemical methods*, 5: 921-960.
- Tabatabai M, Bremner J. 1972. Distribution of total and available sulphur in selected soils and soil profiles. *Agronomy Journal*. 64: 40-44.
- Tisdale SL, Nelson WL, Beaton ID, Havlin JL. 1993. *Soil Fertility and Fertilizers*. 5.^a ed. MacMillan Publishing Company. New York, United States. 634 p.
- Torres Duggan M, Rodríguez MB, Lamelas J, Berasategui LA, Ongaro A, Weil MR, Taquini L. Tecnología de la fertilización azufrada en el sur de América Latina: Estado actual y perspectivas. En: XIX Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo XXIII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, abril 2012, Mar del Plata, Argentina.
- Vidal JA. 2003. Determinación de un índice de retención de S-sulfato agregado en grandes grupos de suelos agrícolas de Chile. Tesis presentada para optar al grado de Licenciado en Agronomía. Instituto de Ingeniería Agraria y Suelos. Valdivia, Chile. 69 p.
- Williams CH, Steinbergs A. (1962). The evaluation of plant-available sulphur in soils. *Plant and soil*, 17(3): 279-294.
- Zhao F, McGrath SP. 1994. Comparison of sulphur by oil seed rape and the soil sulphur status of two adjacent fields with different soil series. *Soil Use and Management*, 10:47-50.

