



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

Estudio y dinámica de Potasio en suelos agrícolas de Uruguay

Marcelo Gabriel Ferrando Urrutia

Doctorado en Ciencias Agrarias

Octubre 2023

**Estudio y dinámica de Potasio en suelos
agrícolas de Uruguay**

Marcelo Gabriel Ferrando Urrutia

Doctorado en Ciencias Agrarias

Octubre 2023

Tesis aprobada por el tribunal integrado por los Dres. Jorge Hernández Legnazzi (Presidente), Pedro Barbagelata (Vocal), Andrés Quincke (Vocal), el 31 de octubre de 2023. Autor: Marcelo Gabriel Ferrando Urrutia. Director: Dr. Antonio Mallarino. Codirector: Dra. Mónica M. Barbazán

AGRADECIMIENTOS

A mis tutores, Antonio y Mónica, por su orientación, consejo y disposición permanente.

A los integrantes del tribunal y del comité de seguimiento: Jorge Hernández, Pedro Barbagelata, Andrés Quincke y Fernando O. García, por el tiempo, aportes y dedicación.

A los compañeros y amigos, docentes y funcionarios de Facultad de Agronomía, en especial del Departamento de Suelos y Aguas, siempre dispuestos a brindar su colaboración.

A los colegas de Facultad de Química, Leopoldo Suescun y Joaquín Grassi, por su colaboración en las determinaciones por RX.

A los colegas de Iowa State University que colaboraron permanentemente durante mi pasantía: Michael Thompson, Ryan Oltmans, Louis Thompson y Teresita Chua.

A mi familia, en especial a mis padres.

A Evangelina y Mathías, por su constante apoyo y estímulo.

TABLA DE CONTENIDO

	página
PÁGINA DE APROBACIÓN	III
AGRADECIMIENTOS	IV
TABLA DE CONTENIDO	V
RESUMEN	IX
SUMMARY	X
1. <u>INTRODUCCIÓN GENERAL</u>	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 ESTRUCTURA DE LA TESIS	3
2. <u>DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROBLEMA</u>	5
2.1. POTASIO EN LA PRODUCCIÓN DEL URUGUAY	5
2.2. MARCO TEÓRICO	7
2.2.1. <u>El K como nutriente</u>	7
2.2.2. <u>El K en la fracción mineral del suelo</u>	8
2.2.2.1. Feldespatos	8
2.2.2.2. Micas	9
2.2.2.3. Minerales secundarios	10
2.2.3. <u>Formas de potasio y dinámica en el suelo</u>	11
2.2.4. <u>Principales factores que afectan la disponibilidad y absorción de potasio</u>	14
2.2.5. <u>Análisis de K en el suelo como índice de disponibilidad para las plantas</u>	16
2.3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS	20
2.3.1. <u>Objetivo general</u>	20
2.3.2. <u>Objetivos específicos</u>	20
2.3.3. <u>Hipótesis</u>	21

3. <u>MINERALOGÍA DE LA FRACCIÓN ARCILLA COMO COMPLEMENTO DE LOS ESTUDIOS DE POTASIO EN SUELOS DE URUGUAY</u>	22
3.1. RESUMEN.....	22
3.2. INTRODUCCIÓN.....	22
3.3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	24
3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	26
3.5. AGRADECIMIENTOS	30
3.6. BIBLIOGRAFÍA	31
4. <u>COMPARISON OF THE AMMONIUM ACETATE, MEHLICH 3, AND SODIUM TETRAPHENYLBORON AS EXTRACTANTS TO EVALUATE CROP AVAILABLE POTASSIUM</u>	33
4.1. RESUMEN	33
4.2. ABSTRACT	34
4.3. INTRODUCTION	35
4.4. MATERIALS AND METHODS.....	38
4.4.1. <u>Site description and soil properties</u>	38
4.4.2. <u>Soil properties analysis</u>	38
4.4.3. <u>Statistical analysis</u>	39
4.5. RESULTS	40
4.5.1. <u>Soil characteristics</u>	40
4.5.2. <u>Comparison of Amounts Extracted by the Three Extractants</u>	41
4.5.3. <u>Relationships among soil test extractants</u>	41
4.6. DISCUSSION	45
4.7. CONCLUSIONS.....	46
4.8. ACKNOWLEDGMENTS	47
4.9. FUNDING	47
4.10. REFERENCES	47

5. <u>EXTRACTABLE POTASSIUM AS AFFECTED BY SOIL</u>	
<u>MOISTURE CONDITIONS</u>	52
5.1. RESUMEN	52
5.2. ABSTRACT	53
5.3. INTRODUCTION	53
5.4. MATERIALS AND METHODS.....	57
5.5. RESULTS.....	60
5.6. DISCUSSION	65
5.7. REFERENCES	66
6. <u>ASSESSMENT OF CROP POTASSIUM DEFICIENCIES</u>	72
6.1. RESUMEN	72
6.2. ABSTRACT	73
6.3. INTRODUCTION	73
6.4. MATERIALS AND METHODS.....	76
6.5. RESULTS AND DISCUSSION.....	80
6.5.1. <u>Comparison of critical levels</u>	82
6.6. CONCLUSIONS.....	88
6.7. REFERENCES	88
7. <u>DISCUSIÓN GENERAL</u>	92
8. <u>SÍNTESIS Y CONCLUSIONES GENERALES</u>	97
9. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	98
10. <u>ANEXOS</u>	108
10.1. PROTOCOLO AJUSTADO PARA LA DETERMINACIÓN	
DE MINERALES ARCILLOSOS	108
10.1.1. <u>Pretratamiento de las muestras</u>	108

10.1.2. <u>Fraccionamiento del suelo. Dispersión y recolección de la arcilla y limo fino</u>	111
10.1.3. <u>Saturación con Mg y liofilizado de las muestras</u>	112
10.1.4. <u>Saturación de las muestras (si no se van a liofilizar)</u>	113
10.1.5. <u>Preparación de muestras para el análisis DRX (muestras liofilizadas)</u>	114
10.1.6. <u>Deposición de la arcilla orientada sobre cerámicas porosas</u>	115
10.2. DATOS ADICIONALES DE LOS SUELOS ESTUDIADOS.....	117
10.3. ARTÍCULOS PUBLICADOS	121

RESUMEN

El K intercambiable y el potasio en solución son las formas consideradas «disponibles» de este nutriente para las plantas. Estas formas se pueden estimar mediante análisis químicos del suelo, los cuales son considerados como una de las mejores herramientas para el manejo adecuado de los nutrientes del suelo. Estos análisis también son útiles para brindar recomendaciones precisas de fertilización y para mantener o mejorar la sostenibilidad del suelo y el medioambiente. Sin embargo, existen formas no inmediatamente disponibles (llamadas no intercambiables) que pueden interactuar con las formas anteriores en función de una serie de factores de suelo y clima, y generar mayor o menor disponibilidad de K para las plantas. Estos factores condicionan la concordancia de los resultados de análisis con la disponibilidad real de K para las plantas y, por tal, de la respuesta a la fertilización potásica. El objetivo de este estudio fue evaluar métodos de análisis de suelo y manejo de la muestra (condiciones de humedad) para estimar en forma más precisa el K disponible para los cultivos. Para ello se estudió cómo afectan algunas características del suelo como el contenido y la mineralogía de la fracción arcilla, así como la humedad del suelo previo al muestreo y al momento de su análisis. Se ajustaron y realizaron distintas metodologías de análisis que luego se utilizarían para evaluar resultados de experimentos de campo. Se obtuvieron niveles críticos para distintas situaciones de suelo, los cuales fueron superiores a los reportados previamente por otros investigadores.

Palabras clave: minerales arcillosos; extractantes de K del suelo; K intercambiable; K no intercambiable

STUDY AND DYNAMICS OF POTASSIUM IN AGRICULTURAL SOILS OF URUGUAY

SUMMARY

Exchangeable potassium (K) and K in solution are considered “available” forms of this nutrient for plants. These forms can be estimated through chemical analysis of the soil, which are considered one of the best tools for proper management of soil nutrients. These analyses are also useful for providing accurate fertilization recommendations and for maintaining or improving soil and environmental sustainability. However, there are forms not immediately available (referred to as non-exchangeable forms) that can interact with the other K pools depending on a series of soil and climate factors, resulting in more or less actual K availability for plants. These factors determine the concordance of the analysis results with the real availability of K for the plants and, therefore, the response to potassium fertilization. The objective of this study was to evaluate soil analysis methods and sample handling (moisture conditions) to estimate the K available more accurately for crops. For this, it was studied how they affect some soil characteristics such as the content and mineralogy of the clay fraction, as well as soil moisture prior to sampling and at the time of its analysis. Different analysis methodologies were adjusted and carried out, which would later be used to evaluate the results of field experiments. Critical levels were obtained for different soil situations, which were higher than those previously reported by other researchers.

Keywords: clay minerals; soil K extractants; exchangeable K; nonexchangeable K

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 INTRODUCCIÓN

La producción agrícola del siglo XXI requiere de una estimación cada vez más precisa del suministro de nutrientes, especialmente en Uruguay, donde la agricultura, principal sector exportador del país, depende estrictamente de las reservas del suelo y de la importación de fertilizantes, dada la ausencia de materias primas básicas e industrias locales para su elaboración.

El potasio (K) es un nutriente esencial para las plantas. En el suelo, y de manera simplificada, se pueden distinguir cuatro formas de K: en la solución del suelo, intercambiable, no intercambiable o «fijado», y mineral o estructural. Las plantas absorben K en forma iónica (K^+) desde la solución del suelo (Havlin et al., 2005), el cual es mantenido por el K intercambiable. Ambas formas son consideradas «disponibles» inmediatamente para las plantas y pueden ser estimadas a través de análisis químicos del suelo. El análisis de suelos constituye una de las mejores herramientas para realizar un manejo adecuado de nutrientes, y de esa manera, guiar las recomendaciones de fertilización y mantener o mejorar la sostenibilidad del suelo y el medioambiente. En el caso del K, si bien existe una gran cantidad de métodos analíticos para estimar el K disponible, el método del acetato de amonio neutro 1 M (NH_4OAc) a pH 7 (Warncke y Brown, 1998) ha sido históricamente la solución extractiva más utilizada en el ámbito mundial. En las últimas décadas, sin embargo, el extractante Mehlich 3 (Mehlich, 1984) ha sido adoptado como análisis de rutina en muchas regiones, dado que resulta más atractivo por ofrecer la posibilidad de extraer simultáneamente macro- y microelementos en un solo paso.

Un buen estimador de K disponible no solo debería tener en cuenta las formas inmediatamente aprovechables para las plantas. Debería considerar, además, la fracción de K que no es inmediatamente intercambiable, pero que puede gradualmente (en semanas o meses) transformarse en intercambiable. Esta fracción, comúnmente llamada “K no intercambiable” está especialmente asociada con la cantidad de arcilla en el suelo y a la composición mineralógica de la fracción arcilla. Los minerales del tipo 2:1, entre ellos las illitas (micas alteradas), son capaces de

retener K entre las intercapas, lo que disminuye su disponibilidad en el corto plazo, pero constituyen la reserva de este nutriente para el mediano y largo plazo. Sin embargo, factores como el cambio en la humedad del suelo, pueden afectar la cantidad de K no intercambiable.

Uno de los análisis más prometedores como predictor de la disponibilidad de K a mediano y largo plazo o como herramienta complementaria de diagnóstico es la extracción con tetrafenilborato de sodio (NaBPh_4), desarrollado por Smith y Scott (1966) y modificado por otros (Cox et al., 1999, Cox et al., 1996, Jackson, 1985). Este método se considera menos drástico que el método tradicional del ácido nítrico en ebullición (HNO_3 1 N), ya que, además de extraer las formas en solución e intercambiables, extrae las formas no intercambiables más lábiles y no el total de ellas.

Para una correcta interpretación del análisis de suelo, es importante, además, conocer cómo el dato de análisis es afectado por factores asociados a condiciones de manejo de la muestra, ya sea por la historia reciente del suelo o por el procesamiento previo a su análisis. Entre esos factores, se ha encontrado que el contenido de humedad del suelo previo al procesamiento de las muestras produce variaciones en los resultados, lo que resta confiabilidad en la herramienta de diagnóstico. Un ejemplo son los suelos con minerales arcillosos del tipo 2:1 utilizados para el cultivo de arroz con inundación, en los cuales algunos autores han reportado la existencia de procesos de fijación de K (Golestanifard et al., 2020, Dobermann y Fairhurst, 2000, Dobermann et al., 1996), aunque otros (Schindler et al., 2003) no han encontrado diferencias significativas entre las diferentes fracciones de K.

El secado de la muestra de suelo antes del análisis químico es el método de acondicionamiento más utilizado para la mayoría de los procedimientos de análisis de suelo, ya que simplifica el manejo y almacenamiento de las muestras. Sin embargo, se sabe que el secado de muestras de suelo puede inducir la liberación o fijación de K, que redundaría en una sobreestimación o subestimación del K disponible (Haby et al., 1988, Dowdy y Hutcheson, 1963, Luebs et al., 1956). Dichas variaciones estarían relacionadas con la mineralogía de la fracción arcilla y su efecto en la liberación o fijación de K. Como la temperatura de secado de muestras de suelo

en el laboratorio también puede afectar a otros nutrientes esto ha llevado a que, en general, se recomiende secar las muestras de suelo a temperaturas entre 35 y 40°C. Debido al interés en mejorar las recomendaciones de fertilización basadas en las predicciones de K en función de resultados de análisis de suelo, se han hecho investigaciones y calibraciones de análisis con muestra húmeda, así como estudios comparativos de muestras secas vs. húmedas (Rakkar et al., 2015, Martins et al., 2015, Barbagelata y Mallarino, 2013).

En el marco de esta tesis, se realizó un análisis de la mineralogía de la fracción arcilla de muchos suelos del Uruguay, algo que no se hacía en el país desde hace varias décadas y con otros procedimientos de preparación de la muestra. Se utilizaron muestras de suelos provenientes de sitios en producción de cultivos comerciales y diferentes estudios experimentales realizados por el Departamento de Suelos y Aguas de la Facultad de Agronomía de la Universidad de la República, los cuales representan horizontes superficiales de una amplia gama de clases texturales, materiales parentales, historial de fertilización con K y disponibilidad de K para plantas.

La presente investigación tiene como objetivo general mejorar el uso e interpretación de los análisis de K del suelo. Para ello, por un lado, se analizaron y compararon las concentraciones de K extraídas con los métodos Mehlich 3, NH₄OAc y TPhB en función de la mineralogía y textura de los suelos. Luego, en un segundo trabajo, se evaluó el efecto de la humedad del suelo y del secado o no de la muestra en las concentraciones de K extraídas con las soluciones Mehlich 3 y NH₄OAc, para cinco suelos contrastantes, con y sin fertilizaciones recientes. Finalmente, se incluye un trabajo de interpretación de resultados de experimentos de respuesta a K en cultivos agrícolas en función de la información recabada de análisis de suelo, mineralogía y textura.

1.2 ESTRUCTURA DE LA TESIS

En un primer capítulo se presenta una introducción general de la tesis, seguida, en el capítulo II, por una descripción general del problema del K como limitante en la producción de cultivos en el ámbito nacional, su disponibilidad en el suelo,

factores que la afectan y los distintos índices de disponibilidad de K para las plantas, y finalmente, los objetivos y las hipótesis de trabajo. Posteriormente se incluyen cuatro artículos de investigación (dos de ellos ya publicados). En el primero (capítulo III), se presenta el trabajo realizado en la determinación de minerales arcillosos en 67 diferentes suelos del Uruguay, como base de los siguientes trabajos de la presente tesis. Los siguientes tres capítulos se enfocan en los análisis de suelo como herramienta de apoyo al manejo de K. El trabajo «Comparison of the Ammonium Acetate, Mehlich 3, and Sodium Tetraphenylboron as Extractants to Evaluate Crop Available Potassium» (capítulo IV) tuvo como objetivo comparar distintos extractantes de K en suelos de Uruguay con diferentes texturas y mineralogías de la fracción arcilla. El trabajo «Extractable Potassium as Affected by Soil Moisture Conditions» (capítulo V) se enfocó en evaluar el efecto de la humedad del suelo y el secado de las muestras para su análisis en las cantidades de K extraídas por dos de los extractantes más utilizados en el mundo (acetato de amonio y solución Mehlich 3). Ambos trabajos fueron publicados en la revista *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. Por último, en el artículo «Assessment of crop potassium deficiencies» (capítulo VI) se analiza los resultados de ensayos de respuesta a la aplicación de K en cultivos agrícolas extensivos utilizando los análisis de K intercambiable y no intercambiable, complementados por la mineralogía de la fracción arcilla y textura de los suelos.

En el Capítulo VII se hace una discusión general del tema y se llega a algunas conclusiones también generales.

Finalmente, en los anexos, se describe la metodología ajustada de preparación y determinación de minerales arcillosos, se presentan datos adicionales de los suelos utilizados y las publicaciones en su formato original.

2. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROBLEMA

2.1. POTASIO EN LA PRODUCCIÓN DEL URUGUAY

En Uruguay, los suelos sin historia de aplicación potásica generalmente presentan valores de K intercambiable que, si bien no son tan elevados como en suelos de otras regiones, podrían considerarse de suficiencia para la mayoría de los cultivos. En un estudio realizado por Hernández et al. (1988), donde se estudiaron las diferentes fracciones químicas de K en 13 suelos contrastantes de Uruguay, la mayoría sin historia de aplicación de K, se encontró que los valores de K intercambiable estaban mayoritariamente por encima de 100 mg kg^{-1} y que llegaban hasta casi 600 mg kg^{-1} , estando, los valores más altos, asociados a suelos pesados y con minerales arcillosos tipo illita, ricos en K. Esta media a alta disponibilidad de K en la mayoría de los suelos donde históricamente se desarrolló la agricultura explica la escasa o nula respuesta a la fertilización y los pocos esfuerzos realizados en el país por entender su dinámica (Barbazán et al. 2012). Las primeras recomendaciones de aplicación de K surgieron en las décadas del 60 y del 70 del siglo pasado, las cuales provenían de un reducido número de estudios sobre suelos sometidos a labranza convencional y con cultivos con potenciales de rendimiento menores a los actuales. Dada la escasa o nula respuesta obtenida en los estudios, se utilizaron calibraciones de otros países como referencia (Barbazán et al., 2012).

A mediados de 1990 comienzan a observarse en el país situaciones de deficiencia de K y a publicarse trabajos de relevamientos nutricionales y experimentos de respuesta al agregado de K en varios cultivos. En maíz, Morón y Baethgen (1996), en un relevamiento de chacras lecheras de la zona de Young (Río Negro), reportaron que aproximadamente un 50 % de los cultivos muestreados presentaron niveles subóptimos de K, lo que indicaba que las políticas de fertilización con este nutriente habían sido inadecuadas. En *Lotus corniculatus*, en un relevamiento nutricional realizado en los años 1995-1997 abarcando establecimientos comerciales de todo el país, Barbazán et al. (2007) observaron numerosas situaciones de niveles menores a los valores críticos en planta, los cuales coincidían con concentraciones bajas en suelo.

En las últimas décadas han ocurrido cambios muy importantes en la forma de producción agrícola en Uruguay. Cerca del 90 % de los cultivos se producen sin laboreo, generalizándose la realización de cultivos continuos en lugar de rotaciones con leguminosas, utilizando nuevas variedades o híbridos de mayor potencial productivo (y, por ende, mayor extracción de nutrientes). Esto ha llevado no solo a la intensificación del uso del suelo, lo que ha permitido la realización de 1,5 cultivos por año (DIEA, 2022), sino también a la incorporación de suelos marginales para la agricultura, con bajo suministro natural de K. A raíz de esto, se ha hecho más frecuente la aparición de situaciones de deficiencia de K en los cultivos.

En Soriano, una de las principales zonas de producción agrícola del país, Morón y Quincke (2010) encontraron que los valores de K intercambiable en áreas agrícolas eran un 40 y 44 % menores que los valores de muestras provenientes de los mismos suelos, pero sin historia agrícola, para las profundidades de 0-7,5 y de 7,5-15 cm, respectivamente.

La frecuente observación de síntomas típicos de deficiencia de K en cultivos comerciales y la información de estudios recientes de respuesta al agregado de este nutriente (Bautés et al., 2009, Cano et al., 2009, García-Lamothe et al., 2009, Cano et al., 2007, Almada, 2006) muestran al K, en muchas situaciones productivas, como una de las principales limitantes de los rendimientos alcanzados. Un relevamiento nutricional en suelos bajo el cultivo de soja realizado entre 2010 y 2012 mostró que aproximadamente el 25 % de la superficie ocupada por este cultivo se realizaba en suelos con valores de K intercambiable inferiores a $0,30 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (117 mg kg^{-1}) en los primeros 15 cm de profundidad (Bordoli et al., 2012). Todos estos últimos estudios se han realizado en situaciones de siembra directa, donde la dinámica de nutrientes presenta diferencias con las existentes bajo laboreo convencional (Bordoli, 2001). Los cambios bajo laboreo conservacionista podrían conducir a deficiencias tempranas de K en el cultivo debido a incrementos de temperatura más lentos en suelos con residuos, lo cual afecta el proceso de difusión, que es el mecanismo principal de llegada de K a las raíces. Otro problema asociado al laboreo conservacionista es que la aplicación de nutrientes y la deposición de residuos de cosecha en superficie, sin incorporación, favorece la estratificación o acumulación a

largo plazo en los primeros centímetros del suelo. Un déficit hídrico en esos primeros centímetros puede resultar en deficiencias de nutrientes. Además, esa acumulación de nutrientes cerca de la superficie podría inducir sistemas radiculares más superficiales, lo que aumentaría la susceptibilidad a la sequía (Mallarino, 2001).

Con el objetivo de resumir la información reciente de fertilización potásica y encontrar un nivel crítico orientativo de K en el suelo, Barbazán et al. (2011a) compilaron la información de investigación de 50 sitios. Como resultado, considerando todos los sitios y diferentes cultivos, obtuvieron una alta probabilidad de respuesta al agregado de K cuando el análisis de suelos estaba por debajo de $0,34 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de K intercambiable. Dado que este valor cae dentro del rango llamado «óptimo» de las recomendaciones actuales para el cinturón maicero de EE. UU., los autores lo consideran como un valor razonable.

La creciente expansión de la actividad agrícola ha incluido suelos con restricciones, en algunos de los cuales ya se había encontrado alguna respuesta a la fertilización potásica (Castro, 1965, Moir y Reynaert, 1962). El aumento de la preocupación por no llegar a situaciones de deficiencia se ve reflejado en un incremento de la cantidad de fertilizante importado (Simoes y Hidalgo, 2011) y el uso creciente del análisis de suelos como medida de diagnóstico de K en el ámbito productivo (Barbazán et al., 2012 y 2013). Todo lo mencionado enfatiza la importancia de que las recomendaciones de fertilización basadas en métodos de análisis de suelos requieren que éstos sean confiables y estén calibrados, además de contar con adecuados protocolos de muestreo y manejo de las muestras.

2.2. MARCO TEÓRICO

2.2.1. El K como nutriente

El K, junto al N y al P, constituye el grupo de macronutrientes esenciales para plantas y animales. Entre las principales funciones en las que interviene están el proceso de la fotosíntesis, traslocación de fotosintatos, síntesis de proteínas y activación de enzimas claves para varias funciones bioquímicas. El K también mejora la nodulación de las leguminosas y aumenta la resistencia a condiciones adversas como sequías o enfermedades. Si bien es esencial en numerosas funciones

en la fisiología de las plantas, a diferencia del N y el P, el K no forma compuestos orgánicos. Las deficiencias de K no solo pueden determinar pérdidas de rendimiento, sino que también pueden afectar la calidad de los productos cosechados.

De todos los nutrientes requeridos por las plantas, el K suele ser el que se presenta en mayor cantidad en el suelo (Reiemeier, 1951), con contenidos que, dependiendo del material original, van desde 1000 hasta 100 Mg ha⁻¹ en los primeros 20 cm del perfil del suelo (Helmke y Sparks, 1996, Jackson, 1964). De ese total, cerca del 98 % se encuentra formando parte de la fracción mineral del suelo, estando el restante 2 % en formas intercambiables y en la solución del suelo (Sparks, 1987a, Bertsch y Thomas, 1985, Schroeder, 1979).

2.2.2. El K en la fracción mineral del suelo

Entre los minerales primarios, los feldespatos (ortoclasa y microclina) y las micas (muscovita y biotita) son las principales fuentes de K en los suelos. Las micas predominan dentro de las fracciones más finas, mientras que en las de mayor tamaño predominan los feldespatos (Sparks, 1987a). Dentro de los minerales secundarios, los que presentan mayores contenidos de K son illita y vermiculita.

2.2.2.1 Feldespatos

Los feldespatos potásicos se organizan en una estructura tridimensional de anillos de tetraedros de sílice y aluminio enlazados en un arreglo tipo panel, con suficiente apertura interna como para acomodar K para mantener la electroneutralidad (Sparks y Huang, 1985, Smith, 1974). En esa estructura, se genera una carga neta negativa al reemplazarse uno de cada cuatro átomos de Si por Al. Dicha carga negativa es neutralizada por la incorporación de otros iones cargados positivamente, como K⁺ (Sparks, 1987a). La ortoclasa y la microclina son los feldespatos potásicos más abundantes (Havlin et al., 2005, Sparks, 1987a). El K de esos minerales es muy poco disponible para las plantas, dado que, para que lo sea, es necesaria una meteorización previa de éstos (Havlin et al., 2005, Blake et al., 1999).

2.2.2.2. Micas

Los filosilicatos son minerales de distribución laminar formados por dos tipos de estructuras (tetraedros y octaedros), formadas por combinaciones de oxígeno o hidroxilo con distintos cationes. Las láminas tetraédricas están compuestas de SiO_4^{-4} o AlO_4^{-5} , los cuales comparten tres de sus cuatro oxígenos. Las láminas octaédricas pueden contener distintos cationes ocupando su centro (Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} o Mg^{+2}) y comparten seis aniones (Velde y Meunier, 2008). Según el número de láminas tetraédricas y octaédricas que componen la estructura de capas de estos minerales, los clasificamos en 1:1 y 2:1. Cuando se sucede una lámina octaédrica y otra tetraédrica como unidad estructural, se dice que es una estructura tipo 1:1. Caolinita y haloisita son los minerales 1:1 predominantes en los suelos (Schulze, 1989). Entre unidades estructurales se ubica el llamado espacio intercapa.

Los minerales tipo mica son minerales cristalinos silicatados de ordenamiento laminar, cuya estructura consta de capas 2:1 unidas mediante cationes (Bell et al., 2021b, Sparks y Huang, 1985). La estructura 2:1 implica una unidad estructural, con la presencia de 2 capas de tetraedros de silicio, entre las cuales se ubica una capa de octaedros de aluminio. La carga residual negativa se genera por el reemplazo de silicio por aluminio (1 de cada cuatro) (Schulze, 1989, Malavolta, 1985).

Las micas potásicas más abundantes son muscovita y biotita, donde el catión de la intercapa es principalmente el ion K^+ (Sparks, 1987a). Las micas son más frecuentes en suelos poco meteorizados, sedimentos finos y rocas sedimentarias, las cuales con el tiempo tienden a transformarse en otros minerales (Sparks, 1987a, Sparks y Huang, 1985, Jackson, 1964).

El reemplazo del K por cationes hidratados o la meteorización de las micas permite la liberación de K (Bell et al., 2021b, Sparks y Huang, 1985). El reemplazo del K de las intercapas de las micas genera la separación de las capas y las transforma primero en micas hidratadas (o illita) y finalmente en vermiculita o montmorillonita (fig. 1) (Havlin et al., 2005, Mengel y Kirkby, 2001, Besoain, 1985, Mengel, 1985). Según varios autores (Havlin et al., 2005, Bertsch y Thomas, 1985, Mengel, 1985), la meteorización sería más rápida para la biotita que para la muscovita.

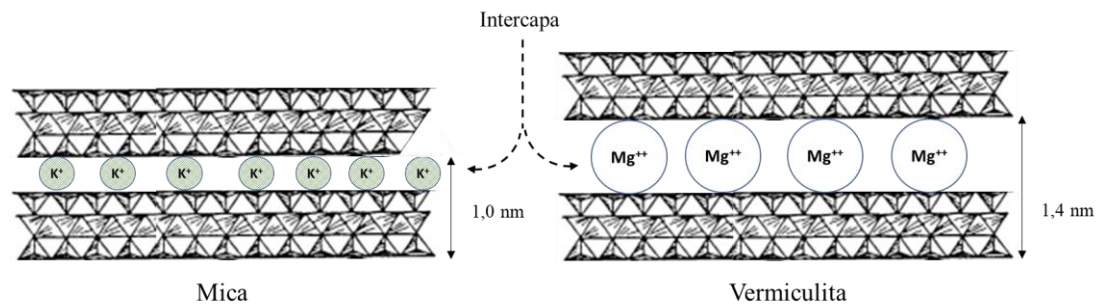


Figura 1. Esquema general de la estructura de una mica y una vermiculita (adaptado de Mengel y Kirkby, 2001)

2.2.2.3. Minerales secundarios

El término «fracción arcilla» hace referencia a un rango de tamaño de partículas, y, si bien existen varias escalas granulométricas, generalmente se denomina fracción arcilla a la conformada por partículas con un tamaño inferior a las 2 micras (Velde y Meunier, 2008, Ford, 1998). Debido a las limitaciones del microscopio óptico, en el siglo XIX, los minerales cuyo tamaño era inferior a su resolución (2 micrómetros) no podían ser identificados, por lo que se les denominaba genéricamente como «arcillas». Si bien esta fracción está formada por diferentes minerales (silicatos, óxidos, carbonatos), la mayor parte está integrada por minerales secundarios formados por alteración de los minerales primarios, principalmente micas (Velde y Meunier, 2008, Ford, 1998, Schulze, 1989). Las características de la estructura cristalina y el tamaño de partícula de los minerales arcillosos determinan propiedades como superficie específica, plasticidad, adherencia, contracción y expansión (Velde y Meunier, 2008, Besoain, 1985). Dado el ínfimo tamaño de partículas con una alta superficie específica, las arcillas, junto con el humus del suelo, son las principales responsables de su comportamiento electroquímico.

En los suelos generalmente se encuentran diversas proporciones de diferentes minerales, en función de lo cual la dinámica y disponibilidad de K será diferente. El mineral arcilloso con mayor contenido de K es la illita o hidrómica, la cual posee un ion K como catión dominante en el espaciado entre capas de micas. En las láminas

tetraédricas de las illitas, 1/6 del Si es reemplazado por Al (Besoain, 1985). Este reemplazo da al mineral arcilloso un exceso de carga negativa que es mayormente neutralizada por iones K, los cuales encajan estrechamente en las intercapas del mineral, manteniéndolas unidas y evitando el ingreso de moléculas de agua. El contenido de K en la illita (4-6 %) es menor que en la mica original (10 %). La meteorización de estos minerales genera un aporte importante de K para las plantas a mediano y largo plazo (Sparks y Huang, 1985). La alteración de estos minerales se inicia en los bordes de los cristales, donde la apertura de la intercapa permite la salida del K y el ingreso de otros cationes como Mg, Na, Ca e H y agua, lo que ocasiona una transformación que seguiría la siguiente secuencia: illita ↔ illita expandida ↔ vermiculita ↔ esmectita ↔ clorita (Mengel et al., 2001, Besoain, 1985, Mengel, 1985, Schroeder, 1979).

2.2.3. Formas de potasio y dinámica en el suelo

Para simplificar la compleja dinámica del K en el suelo, tradicionalmente se distinguen cuatro *pools* de K (Rabuffetti, 2017, Havlin et al., 2005, Sparks, 1986, Martin y Sparks, 1985, Sparks y Huang, 1985), los cuales presentan distinta disponibilidad para las plantas y cuyas cantidades en el suelo son muy contrastantes:

- **K mineral o estructural.** La gran mayoría del K en el suelo (90 al 98 % del total) forma parte de la estructura cristalina de minerales primarios como moscovita, biotita y feldspatos potásicos (microclina y ortoclasa) (Helmke y Sparks, 1996, Sparks y Huang, 1985). Son formas insolubles y, por lo tanto, las plantas no lo pueden utilizar directamente. Con los procesos lentos de meteorización, estos minerales van liberando pequeñas cantidades de K que pasan a integrar las otras fracciones.
- **K no intercambiable o fijado.** Este K está atrapado en las intercapas de algunas arcillas 2:1 (illita, vermiculita, interestratificados), debido a que el tamaño del ion K no hidratado (0,266 nm) encaja perfectamente en el espacio entre capas de las micas (0,280 nm) y que las fuerzas de unión del ion K con la superficie de las arcillas es mayor que la fuerza de hidratación del ion individual, lo que hace que colapsen las estructuras

cristalinas y atrapan físicamente al K (Rabuffetti, 2017, Sparks, 1987b). Este K constituye un reservorio con capacidad de responder frente a extracciones por los cultivos o aportes por fertilización (Barré et al., 2008). Su disponibilidad para las plantas en el corto plazo es baja, variando en el mediano y largo plazo (White, 2013) en función de procesos de liberación y fijación (Kirkman et al., 1994). Es de un 1 a un 10 % del K total.

- K intercambiable. Es el K adsorbido electrostáticamente a las cargas negativas de la arcilla y materia orgánica del suelo. Es fácilmente intercambiado con otros cationes, siendo una fracción muy disponible para las plantas (Helmke y Sparks, 1996). Las concentraciones en el horizonte superficial van de 40 a 600 mg kg⁻¹. Se encuentra en equilibrio con la solución del suelo: a medida que las plantas absorben K, las formas intercambiables lo reponen. Generalmente se considera como K intercambiable al K extraído de una muestra de suelo mediante el intercambio usando soluciones de composición específica con un alto contenido de cationes como amonio o sodio, los cuales reemplazan al K retenido electrostáticamente y lo dejan libre en la solución. Si bien se asume que todo el K liberado proviene del complejo de intercambio catiónico del suelo, también puede incluir K proveniente de posiciones fácilmente accesibles de las intercapas de los minerales del suelo (Brouder et al., 2021).
- K en la solución del suelo. Es el K disuelto en la fase líquida del suelo, desde donde las plantas lo absorben directamente (Sparks, 1987a). En general, las cantidades presentes son muy bajas (1-10 mg kg⁻¹), salvo situaciones de aplicaciones recientes. Es afectado por los distintos equilibrios con las otras fracciones, siendo repuesto fundamentalmente por las formas intercambiables a medida que la solución se empobrece. El nivel de K en solución también está afectado por el contenido de humedad en el suelo y la concentración de cationes bivalentes en solución e intercambiables (Sparks y Huang, 1985).

Según distintas investigaciones, en los suelos de Uruguay sin historia de aplicaciones, los valores de K en las distintas fracciones rondan los siguientes rangos: K en solución: menos de 15 mg L⁻¹, de 39 a 620 mg kg⁻¹ de K intercambiable, de 50 a 1850 mg kg⁻¹ de K no intercambiable y entre 575 y 6880 mg kg⁻¹ de K total (Faggionato, 2011, Hernández et al., 1988, Hernández, 1983).

Las plantas toman K de la solución del suelo, el cual es fácilmente repuesto por las formas intercambiables, en un equilibrio rápido (Sparks, 1986). Cuando estas dos formas disminuyen, el K no intercambiable tiende a mantener el equilibrio de las otras formas, a tasas más lentas. El K no intercambiable será parcialmente disponible en el corto o mediano plazo (o sea, en uno o dos cultivos sucesivos), mediante dos procesos: el intercambio con cationes hidratados y la meteorización de las micas (Sparks, 1987a, Sparks y Huang, 1985). La intensidad de estos factores dependerá de la estabilidad de las micas y de los ambientes del suelo (Sparks, 1987b). Entre los factores que afectan la liberación y fijación del K se incluyen: textura, mineralogía de las arcillas, alternado de secado y humedecimiento, cantidad y tipo de materia orgánica y concentración de K.

Para Bell et al. (2021), este modelo de cuatro *pools* y la terminología asociada han creado confusión en la comprensión de la dinámica del suministro de K a las plantas y el destino del K que ingresa al suelo a partir de fertilizantes, restos o productos de desecho. Según Brouder et al. (2021), este modelo confunde las cantidades extraídas por diferentes tipos de análisis de suelo con las cantidades reales en cada *pool*, y esto genera problemas a la hora de su interpretación para una recomendación de fertilización de cultivos. Para estos autores, se debería: reemplazar el término K «intercambiable» por «adsorbido en la superficie» en función de dónde se encuentra el K y no basado en un determinado análisis de suelos, distinguir entre micas y feldespatos como minerales primarios que contienen K e identificar un grupo de minerales potásicos secundarios neoformados que pueden incluir productos de reacción de fertilizantes.

Como los niveles de K en solución son bajos y, a su vez, es retenido por el complejo de intercambio catiónico del suelo, este nutriente se comporta como muy poco móvil en el suelo. Menos de un 10 % del K requerido por las plantas se

encuentra en contacto con las raíces. El resto del K absorbido deberá llegar a ellas ya sea por flujo de masa o por difusión. La cantidad aportada por el flujo de masa dependerá de la cantidad de agua absorbida y de la concentración de K en ella. Debido a los bajos niveles en solución frente a las necesidades de las plantas, salvo raras excepciones, las cantidades alcanzadas por este mecanismo son muy bajas. Por lo tanto, el principal mecanismo de llegada del K a las raíces será mediante difusión.

La difusión es el movimiento del K a través de la solución del suelo, en respuesta a un gradiente de concentración, o sea, desde zonas donde la concentración es alta hacia zonas donde es baja (generalmente, junto a las raíces, donde hay un empobrecimiento por la absorción de las plantas). Este mecanismo ocurre a distancias muy pequeñas (en general, menos de 2-3 mm), por lo que la distancia de la fuente de K a la raíz será un factor muy importante en la nutrición potásica. La difusión está afectada por la temperatura y la humedad del suelo.

2.2.4. Principales factores que afectan la disponibilidad y absorción de potasio

Nivel de K intercambiable y en la solución del suelo: el K intercambiable se correlaciona con la absorción de K por las plantas y la respuesta a su agregado, dado que es la forma que repone, de manera inmediata, el K absorbido por la planta desde la solución del suelo. Debido al equilibrio existente entre ambas formas (K en solución y K intercambiable), a mayores niveles de K intercambiable existirá un mayor nivel de K en solución, factible de ser absorbido por las plantas. La concentración de K en la solución del suelo también estará afectando la liberación desde las intercapas de las arcillas. Si los niveles son bajos, se tenderá a liberar K no intercambiable, mientras que lo opuesto ocurrirá cuando los niveles son altos (Sparks y Huang, 1985).

Nivel de otros cationes: los distintos cationes compiten por los sitios de intercambio del suelo, lo cual se ve reflejado en las concentraciones en solución. Por otro lado, la concentración de otros cationes en solución, en especial Ca y Mg, afecta la absorción de K, ya que compiten con éste en la entrada a la planta. Si bien las plantas han desarrollado en sus raíces sitios específicos de absorción de K que

aseguran su ingreso cuando las concentraciones son bajas, los niveles de otros cationes compiten en otros sitios de absorción, no específicos para K (Marschner y Rengel, 2012). Cationes como NH_4^+ y H_3O^+ , con similar tamaño que el K, pueden llegar a intercambiarlo desde los bordes de las intercapas de la illita, como así también bloquear su salida desde posiciones más profundas del mineral (Bell et al., 2021a).

Cantidad y tipo de arcilla: cuanto mayor es el contenido de arcilla, mayor será la CIC, habrá mayor capacidad de retención de K y el suelo tendrá mayor poder *buffer*. Dependiendo del tipo de arcilla, existirá una mayor o menor reserva de K. Las arcillas 1:1 tienen menor energía de retención de K que las 2:1; por lo tanto, cuando predominen las primeras, existirá proporcionalmente más K en solución. Es así que cultivos creciendo en suelos con predominio de arcillas 1:1, a iguales niveles de K intercambiable, responderán menos al agregado en los primeros años que suelos con predominancia de arcillas 2:1 (Rabuffetti, 2017). Sin embargo, a largo plazo, los últimos, dado su mayor poder *buffer*, tendrán mayor capacidad de reposición. Asociado a la textura, suelos arenosos con predominio de arcilla tipo 1:1 requerirán fertilizaciones periódicas, aunque con dosis menores, mientras que suelos pesados con predominio de arcillas 2:1 podrán ser fertilizados con menor frecuencia, pero con dosis mayores. Dentro de las arcillas 2:1, la illita y vermiculita tienen más K retenido en sus intercapas y, por lo tanto, mayor capacidad de fijación y liberación de K no intercambiable que la montmorillonita. Cabe destacar que el ion K puede ser reemplazado en esos sitios por amonio, el cual tiene un tamaño similar (Bell et al., 2021b).

Humedad y temperatura del suelo: estos factores afectan la disponibilidad de K, tanto por su efecto en las reacciones químicas como en los mecanismos de llegada hasta las raíces (difusión). Afectan también el crecimiento radicular y la actividad metabólica de las plantas (Rabuffetti, 2017, Havlin et al., 2005). Ha sido reportado cómo el incremento en la temperatura aumenta la liberación de K de las arcillas (Sparks y Huang, 1985), lo que afecta también la respuesta de los cultivos al agregado de K (Smith, 1971). La alternancia de humedecimiento y secado del suelo puede generar fijación o liberación de K de las intercapas de las arcillas, lo cual está

relacionado también con los niveles de K en el suelo. Suelos con micas que han perdido mucho K tienden a retenerlo en las intercapas, lo que desplaza el equilibrio hacia formas no intercambiables. Lo opuesto ocurre en suelos con altos niveles de K en forma no intercambiable.

Manejo del suelo: la aplicación de K en cobertura, sin laboreo del suelo, favorece su estratificación en el perfil del suelo (Bell et al., 2021a, Jabel, 2014, Barbazán et al., 2011b). Esa acumulación de K en los primeros cm de suelo, en caso de sequía, limita su disponibilidad para las plantas, dado que los mecanismos de llegada a las raíces se interrumpen. Por lo tanto, aunque los resultados de análisis de suelo sean altos, el nutriente no estará disponible para las plantas. La estratificación del K en el perfil del suelo favorece, además, las pérdidas de K por erosión. Por otro lado, el laboreo permite la incorporación de ese K a mayor profundidad, lo que afecta también las condiciones de humedad y temperatura del suelo y, por lo tanto, los procesos mencionados anteriormente.

Retorno desde los residuos: dado que el K no forma compuestos orgánicos, su retorno al suelo a partir de residuos de cultivos o enmiendas orgánicas requiere simplemente la salida y el lavado desde dentro de los tejidos. Dependiendo del tipo de tejido, el tamaño de molienda, la incorporación o no de material y las condiciones ambientales, el proceso completo podrá llevar de algunas semanas a varios meses. Barbazán et al. (2011b) estudiaron la evolución del K proveniente de rastrojos de cultivos de maíz y de soja y observaron que, luego de dos meses, el rastrojo de soja presentaba muy poco K, mientras que el rastrojo de maíz aún retenía aproximadamente un 50 % del K.

2.2.5. Análisis de K en el suelo como índice de disponibilidad para las plantas

Una de las herramientas más utilizadas en el mundo para diagnosticar las necesidades de nutrientes previo a la instalación de un cultivo y decidir la fertilización es el análisis de suelo. En la práctica, la interpretación de los resultados de análisis presenta dificultades, ya que los equilibrios entre las distintas formas de K están regidos por una dinámica compleja. Estos análisis dan una idea de la

concentración en un momento dado, pero no de la velocidad con la que el suelo es capaz de restituir el K que un cultivo en desarrollo está extrayendo.

La mayoría de los métodos de análisis para evaluar el suministro de K para las plantas miden una proporción del K intercambiable disponible para las plantas. El método más ampliamente adoptado en el ámbito mundial y nacional es el de la extracción con acetato de amonio 1 M a pH 7 (Warncke y Brown, 1998), en muestras secadas al aire o en estufa a 40 °C. Otros métodos, como el Mehlich 3 (Mehlich, 1984), están siendo rápidamente adoptados por laboratorios como los de la región centro-norte de EE. UU., ya que, al permitir la extracción simultánea de otros nutrientes en un solo procedimiento, resulta más eficiente en las tareas analíticas (Slaton et al., 2009, Warncke y Brown, 1998). En estos métodos, el catión NH_4^+ se intercambia con el K intercambiable, el cual queda en el extracto para su determinación.

El procesamiento de la muestra de suelo, especialmente el secado, puede influir en los resultados obtenidos, dado que puede inducir la liberación o fijación de K y, por lo tanto, causar sobreestimación o subestimación del K disponible (Martins et al., 2015, Haby et al., 1988, Dowdy y Hutcheson, 1963, Luebs et al., 1956). Según Scott y Smith (1968), el secado del suelo ocasionaría un efecto simultáneo de fijación y liberación de K, dado que al perder agua de las capas intermedias, se cierran los minerales micáceos expandidos, mientras que simultáneamente se separan de las capas de la arcilla y se generan roturas y grietas que dejan el K expuesto. Esta fijación o liberación de K estará afectada, a su vez, por la concentración de K en el suelo. Varios investigadores (Bell et al., 2021a, Haby et al., 1988) reportaron que cuando el K intercambiable de las muestras húmedas es bajo, al secar el suelo predominarían mecanismos de liberación de K, mientras que cuando es alto ocurriría lo inverso. Según Mc Lean y Watson (1985), en suelos relativamente bajos en K intercambiable, el secado de la muestra provoca el desplazamiento de las capas de arcilla micácea que libera K no intercambiable, mientras que, si el suelo es relativamente alto en K intercambiable o ha recibido K recientemente, el secado generalmente expulsa agua de las intercapas, lo que hace que se cierren y atrapen K no intercambiable. Dependiendo de la magnitud relativa de estos dos mecanismos,

podría observarse liberación neta, fijación o ningún cambio en el K intercambiable. Dowdy y Hutcheson (1963) establecieron que la mineralogía arcillosa de los suelos estaba estrechamente relacionada con este efecto, asociando la liberación de K a los minerales arcillosos illíticos y/o esmectíticos y la fijación a la vermiculita y/o montmorillonita. También estarían afectando otras características de los suelos, como el porcentaje de saturación de K en la CIC del suelo (Assimakopoulos et al., 1994). Muchos autores han reportado niveles de equilibrio entre la fijación y liberación de K relacionados con el secado del suelo. Los niveles reportados van desde 136 mg K kg⁻¹ (Martins et al., 2015), pasando por 175 mg kg⁻¹ (Dowdy y Hutcheson, 1963) y 196 mg K kg⁻¹ (Cook y Hutcheson, 1960), hasta valores de equilibrio cercanos a 420 mg kg⁻¹ (Haby et al., 1988). Debido a esto, dependiendo de cada situación, el análisis en húmedo podrá ser mejor o peor predictor de la disponibilidad de K. Así, Barbagelata y Mallarino (2013) encontraron que el análisis de muestras húmedas predecía mejor la respuesta del cultivo a la aplicación de K que el de muestras secas en estufa, mientras que Rakkar et al. (2015) encontraron resultados contrarios.

Existen numerosos trabajos que comparan la extracción de K con acetato de amonio versus Mehlich 3, con altas correlaciones entre ellos, aunque también se han reportado discrepancias entre las cantidades extraídas. Muchos autores encontraron extracciones similares entre ambas soluciones (Fukuda et al., 2017, Barbagelata, 2006, Wang et al., 2004, Gartley et al., 2002, Hanlon y Johnson, 1984, Michaelson et al., 1987), mientras que otros obtuvieron extracciones algo menores con la solución Mehlich 3 (Mallarino y Blakmer, 1994, Beegle y Oravec, 1990). Las mayores diferencias se asocian fundamentalmente a la textura y mineralogía de la fracción arcilla de los suelos. Si bien en suelos donde predominan minerales tipo 1:1 la determinación de K por intercambio con amonio es una cuantificación adecuada del K disponible, en minerales tipo 2:1 se debe tener en cuenta que el amonio es capaz de intercambiar también parte del K existente en la capa intermedia. La magnitud de este intercambio es variable y difícil de predecir en función de las cantidades y proporciones de minerales existentes (Bell et al., 2021b). Por lo tanto, si bien estos métodos estiman de forma adecuada el K rápidamente disponible para las plantas, no determinan adecuadamente la proporción de K no intercambiable que puede pasar a

formas intercambiables o disponibles en el mediano y largo plazo, y es lo que diferencia a los suelos en su capacidad de mantener durante un mayor tiempo un adecuado abastecimiento de K.

Para determinar esta fracción del K no intercambiable se ha propuesto la extracción con tetrafenilborato de sodio (NaBPh₄) (Cox et al., 1999, Cox et al., 1996, Jackson, 1985, Smith y Scott, 1966). Este método se reporta como menos extractivo que el método tradicional con ácido nítrico hirviendo y extraería, por lo tanto, además de la fracción intercambiable, las formas más disponibles de K no intercambiable. Si bien el método ha sido estudiado por diversos autores (Breker et al., 2019, Grewal et al., 2017, Holland et al., 2014, Wang et al., 2010, Fernández et al., 2008, Barbagelata, 2006, Moody y Bell, 2006), los resultados son muy variados y a veces contradictorios, lo que se asocia fundamentalmente a las características de los suelos utilizados, especialmente el tipo y contenido de arcilla.

En Uruguay existe una gran diversidad de suelos, con distinto origen y mineralogía y, así, con diferente aporte y dinámica de K. Uno de los primeros trabajos uruguayos de caracterización química del K en los suelos fue realizado por Hernández et al. (1988). Estos autores, trabajando con 13 suelos contrastantes, determinaron los contenidos totales de K, las concentraciones solubles en ácido nítrico hirviendo (no intercambiables), las extraídas con acetato de amonio 1N a pH 7 (intercambiables) y el K en la solución del suelo, y relacionaron los resultados con datos de textura y caracterización mineralógica de los suelos, además de evaluar la extracción por las plantas. Sus resultados mostraron la importancia del tipo de suelo y de la mineralogía a la hora de predecir la evolución del suministro de K a las plantas. Se reportaron diferencias de suministro y eficiencia de uso del K nativo del suelo según la textura y mineralogía de la fracción arcilla. Así, los suelos más pesados y con mayores proporciones de illita eran capaces de aportar más K y mantener el suministro en el tiempo, al contrario de los suelos livianos con predominancia de caolinita, donde el poco K existente se agotaba rápidamente. Estos resultados concuerdan con los reportados por Barbazán et al. (2007), quienes realizaron un relevamiento nutricional de *Lotus corniculatus* y encontraron que los mayores niveles de K en planta aparecían en plantaciones sobre suelos que, por su

material de origen, presentaban mayor presencia de minerales tipo illita. Por el contrario, plantaciones sobre suelos livianos con predominancia de esmectita (baja en K) redundaban en contenidos bajos en planta. Más recientemente, Nuñez (2014), trabajando con suelos del litoral oeste del Uruguay, de diferente textura y mineralogía, también observó mayores contenidos de K (intercambiable y no intercambiable) en suelos más pesados y con mayores contenidos illita. En estos suelos el crecimiento de raigrás perenne (*Lolium perenne*, cv. Horizon) se mantuvo por más tiempo y con mayores aportes de K desde formas no intercambiables. Reportó también una mejor evaluación de la disponibilidad de K con la extracción con NaBPh₄ versus el NH₄OAc.

Por lo expuesto, sería esperable que métodos como el NaBPh₄ colaboren con la interpretación de las diferencias en las respuestas a K encontradas. Junto con esto, la textura y el tipo de arcilla dominante ayudarían a entender la dinámica del K en los suelos donde actualmente se realiza la agricultura y, por lo tanto, a mejorar las recomendaciones de fertilización.

2.3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

2.3.1. Objetivo general

Comparar tres métodos diferentes de extracción de K del suelo en función de su mineralogía y textura, así como el efecto de las condiciones de humedad previo al muestreo y al momento del análisis. Evaluar estos métodos con el rendimiento de cultivos para mejorar las recomendaciones de fertilización.

2.3.2. Objetivos específicos

- a) Ajustar la metodología para la determinación de la mineralogía de la fracción arcilla de los suelos por el método de difracción de rayos X (DRX) y con ella realizar el análisis de las muestras de suelo utilizadas en el presente trabajo.
- b) Examinar las relaciones entre las concentraciones de K extraídas con los métodos Mehlich-3, NH₄OAc y NaBPh₄ utilizando muestras de suelo de

una amplia gama de texturas de suelo y tipos de arcilla dominante como se encuentra en Uruguay.

- c) Evaluar el efecto de una inundación de corta duración y del secado de las muestras de suelo en el análisis de K extraído con los métodos Mehlich-3 y NH_4OAc en suelos con y sin aplicación reciente de K.
- d) Interpretar los resultados de experimentos de respuesta a la aplicación de K en cultivos extensivos utilizando datos de análisis de K intercambiable y no intercambiable, junto con información de la mineralogía de la fracción arcilla y la textura.

2.3.3. Hipótesis

- a) La textura y la mineralogía de la arcilla ayudan a comprender la precisión de los extractantes para estimar la disponibilidad de K del suelo.
- b) Las soluciones Mehlich-3 y NH_4OAc presentan una alta correlación y extraen cantidades similares de K.
- c) El NaBPh_4 extrae mayores cantidades de K que Mehlich-3 y NH_4OAc , asociado a formas no intercambiables y es útil en suelos con mineralogía tipo illita.
- d) Los cambios en el contenido de humedad del suelo producen liberación y fijación de K.
- e) El secado de la muestra de suelo afecta las concentraciones de K extraíble.
- f) El uso del dato de análisis de K en el suelo (intercambiable y no intercambiable), complementado con el dato de mineralogía de la fracción arcilla y la textura del suelo, mejoran la predicción de los resultados de respuesta a la fertilización con dicho nutriente.

3. MINERALOGÍA DE LA FRACCIÓN ARCILLA COMO COMPLEMENTO DE LOS ESTUDIOS DE POTASIO EN SUELOS DE URUGUAY

Marcelo G. Ferrando.

Facultad de Agronomía, Universidad de la República, Montevideo Uruguay

Av. E. Garzón 780, CP 12900, Montevideo, Uruguay. mferrand@fagro.edu.uy

3.1. RESUMEN

Las reservas de potasio (K) en el suelo y su dinámica están directamente relacionadas con el tipo de mineral arcilloso y pueden generar fijación y/o liberación de dicho nutriente y, así, afectar la disponibilidad para las plantas. En el presente trabajo se ajustó la metodología de separación de arcillas, deposición en cerámicas y determinación de la mineralogía mediante difracción de rayos X (DRX) y se determinó la mineralogía de la fracción arcilla de 67 muestras de suelos desarrollados sobre diferentes materiales de origen y representativos de distintas zonas agrícolas de Uruguay. El trabajo permitió determinar y vincular los minerales con los materiales de origen, así como generar información para ser utilizada en distintos trabajos de investigación.

Palabras clave: DRX, illita, montmorillonita, caolinita

3.2. INTRODUCCIÓN

Las arcillas juegan un papel primordial como constituyentes de la mayoría de los suelos y afectan propiedades físicas, químicas y biológicas fundamentales para un adecuado desarrollo de las plantas (Ford, 1998, Besoain, 1985). El tipo y composición química de los minerales arcillosos resulta, tanto en el corto como en el mediano y largo plazo, en mayor o menor aporte y disponibilidad de nutrientes para las plantas (Besoain, 1985). Desde el punto de vista del K, el tipo de arcilla influye directamente en su cantidad y disponibilidad para las plantas. Dada la estructura laminar de los minerales arcillosos y la disposición de las láminas estructurales que los constituyen (tetraédricas, octaédricas), en capas características (1:1; 2:1, 2:2), y en la cantidad de cationes de la capa octaédrica (di- o trioctaédrica), es posible

utilizar estos elementos para identificarlos y clasificarlos (Zapata y Casamitjana, 2015, Besoain, 1985).

Si bien existen varios métodos de identificación de minerales arcillosos, la difracción de rayos X (DRX) es el más utilizado. Este método es ampliamente utilizado en la determinación de la estructura cristalina a escala atómica y molecular de materiales como metales, cerámicas, minerales, proteínas y moléculas orgánicas. Esta técnica permite determinar las estructuras cristalinas gracias a la difracción de los rayos X cuando inciden sobre una muestra cristalina y producen un patrón de difracción característico en función de las distancias entre planos atómicos sucesivos de un cristal (Meunier, 2005, Schultze, 1989).

Los datos se presentan en un gráfico de la intensidad de los rayos X difractados frente al doble del ángulo de difracción. Mediante una relación matemática llamada ley de Bragg, se relacionan los picos con las distancias entre los planos de difracción de los átomos dentro de los cristales. Esta información, junto con las intensidades de los picos, se utiliza luego para identificar minerales y determinar estructuras cristalinas (Harris y White, 2008, Schultze, 1989).

Como la fracción arcilla es una mezcla heterogénea de aluminosilicatos cristalinos o amorfos y minerales no arcillosos (silicatos, óxidos, etc.), dependiendo del tamaño de la fracción o gránulo, la concentración de componentes será distinta. Así, el cuarzo predomina en la fracción arcilla gruesa, mientras que los minerales propios de la arcilla predominan en fracciones más finas (0,2 micras o menos). Debido a ello, la determinación completa de una arcilla requiere una segregación o fraccionamiento adecuados (Harris y White, 2008, Besoain, 1985).

Dado que los materiales asociados no arcillosos (óxidos de hierro y aluminio, óxidos de titanio, materia orgánica, carbonatos, etc.) se disponen como películas concéntricas alrededor de las arcillas, lo que afecta sus propiedades, para una adecuada caracterización de las arcillas es necesaria la eliminación de estos materiales (Besoain, 1985). Si bien estos pretratamientos son necesarios a fin de facilitar la dispersión de la muestra y/o concentrar cierta fracción para análisis posteriores, pueden alterar, o incluso destruir, ciertas fracciones del suelo (Kunze y Dixon, 1986). Esta eliminación, por tanto, debe realizarse siguiendo procedimientos

específicos que pretenden minimizar los efectos secundarios de contaminación o destrucción de los minerales arcillosos.

Si bien estos métodos fueron utilizados en Uruguay en el siglo pasado para la caracterización de suelos llevada a cabo por el MGAP, su uso se discontinuó. Además, en el ámbito mundial, los protocolos se han ido perfeccionando. Por lo tanto, los objetivos de este trabajo fueron:

1. Ajustar un protocolo actualizado para la determinación de minerales arcillosos en el Laboratorio del Departamento de Suelos y Aguas de la Facultad de Agronomía.
2. Identificar los principales minerales arcillosos (en especial illita, capaz de fijar/liberar K) en los suelos a ser utilizados como insumo para las publicaciones y experimentos realizados en el marco de esta tesis.

3.3. MATERIALES Y MÉTODOS

Se recolectaron muestras de horizontes superficiales (0-20 cm) de 67 suelos bajo producción de cultivos anuales comerciales y diferentes estudios experimentales realizados por el Departamento de Suelos y Aguas de la Facultad de Agronomía de la Universidad de la República, representativos de la amplia gama de clases texturales y materiales parentales de importancia agrícola para Uruguay (figura 1).

Las muestras se secaron a 40 °C y se molieron a menos de 2 mm para su caracterización química y física. El pH en agua se midió por potenciometría (Thomas, 1996). El carbono orgánico del suelo se determinó mediante el método de oxidación del dicromato de Walkley y Black (Nelson y Sommers, 1996). Las bases (K, Ca, Mg y Na) fueron extraídas con acetato de amonio (1 M NH₄OAc, pH 7, relación peso/volumen 1:10; Warncke y Brown, 1998) y determinadas por emisión (K y Na) y absorción atómica (Ca y Mg) usando un equipo PerkinElmer PinAAcle™ 500. El contenido de arcilla (partículas <2 µm) se midió por el método del hidrómetro (Forsythe, 1975) después de eliminar la materia orgánica por oxidación con H₂O₂. El contenido de arena (> 50 µm) se determinó por tamizado y peso, y el de limo por diferencia. Los sitios de muestreo fueron georreferenciados y se identificó

la unidad de suelos a la cual pertenecen según la Carta de Reconocimiento de Suelos del Uruguay (escala 1:1.000.000, MAP/DSF, 1976), y el material parental según la Carta Geológica del Uruguay (Bossi y Ferrando, 2001).

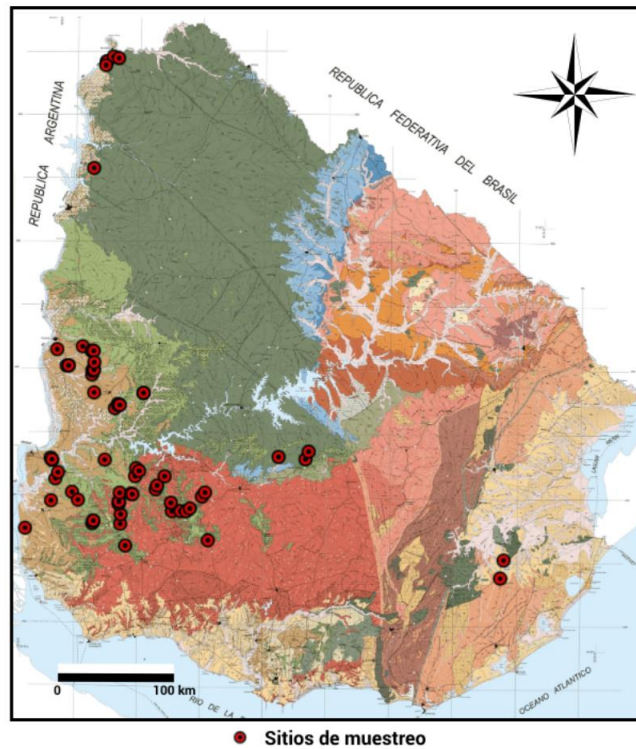


Figura 1. Ubicación de los sitios de muestreo sobre la carta geológica del Uruguay.

La mineralogía de la fracción arcilla (<math><2\ \mu\text{m}</math>) se analizó mediante análisis de DRX, previa eliminación de carbonatos por neutralización con acetato de sodio (pH = 5) (Kunze y Dixon, 1986), materia orgánica por oxidación con NaOCl (pH = 9,5) (Anderson, 1963) y óxidos ferrosos con citrato ditionito bicarbonato (Mehra y Jackson, 1960). La fracción de arcilla se separó por sedimentación y se saturó con Mg^{2+} utilizando una solución de MgCl_2 1 M. La suspensión de arcilla se montó sobre una baldosa cerámica porosa (sin esmaltar) utilizando un aparato de filtración al vacío y se solvató con etilenglicol (50/50 glicerol/agua). Los datos se obtuvieron utilizando un difractómetro Rigaku Ultima IV con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), voltaje de 40 kV y 30 mA, en el intervalo $2-35^\circ 2\theta$, con un tamaño de paso de $0,10^\circ 2\theta$ y 6 s de tiempo de conteo. La composición mineralógica de las arcillas se

determinó utilizando la intensidad y la posición de los picos del difractograma de rayos X (figura 2).

Las proporciones semicuantitativas de los minerales arcillosos se estimaron midiendo las áreas bajo los picos de illita, caolinita, clorita y montmorillonita (utilizando el programa Origin 8, OriginLab Corporation, 2007), estimando los porcentajes relativos de cada mineral dividiendo los valores de las áreas entre los factores empíricos establecidos por Biscaye (1965).

3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se resumen los resultados de los análisis químicos y granulométricos de las muestras de suelo utilizadas. Los resultados individuales de los análisis químicos y granulométricos de cada uno de los suelos estudiados se muestran en los anexos. Si bien son todos suelos agrícolas, el rango de texturas, así como el de características químicas, fue muy amplio, lo que está asociado al material de origen, el tipo de suelo y la composición mineralógica.

Tabla 1. Resumen de las principales características químicas y granulométricas de los 67 suelos estudiados.

Parámetro	Unidades	Mínimo	Máximo	Media	Mediana
pH H ₂ O	---	4,3	7,9	5,6	5,5
CO	g kg ⁻¹	7,0	45,2	25,6	25,6
MO	g kg ⁻¹	12,1	78,0	44,2	44,1
Ca	cmol _c kg ⁻¹	2,47	39,68	17,60	18,55
Mg	cmol _c kg ⁻¹	0,53	5,29	2,30	2,09
K	cmol _c kg ⁻¹	0,15	1,58	0,52	0,44
Na	cmol _c kg ⁻¹	0,24	0,79	0,41	0,39
Suma de cationes	cmol _c kg ⁻¹	3,72	41,54	20,83	21,83
Arcilla	%	11,4	49,6	28,8	28,3
Limo	%	3,9	54,3	29,8	30,0
Arena	%	14,1	81,1	41,4	40,2

pH H₂O: 1:2,5 (v:v); CO: carbono orgánico; MO: materia orgánica; cationes intercambiables (Ca, Mg, K y Na) extraídos con acetato de amonio 1M a pH 7. Arcilla: método del hidrómetro; arena por peso; limo por diferencia.

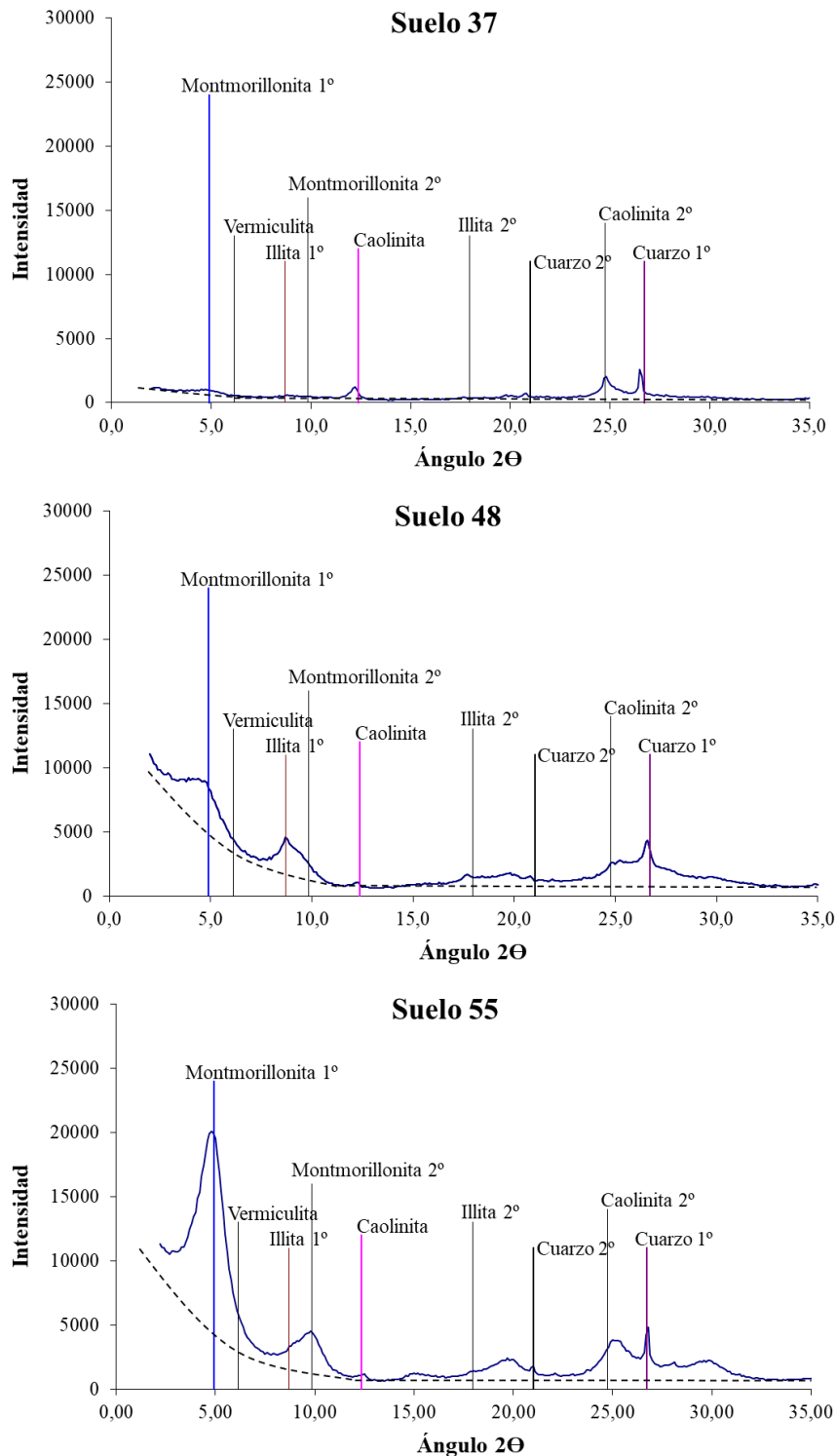


Figura 2. Ejemplos de difractogramas de RX de arcillas solvatadas con etilenglicol de tres suelos contrastantes, picos característicos (primarios y secundarios) utilizados para la identificación de los principales minerales y línea de base (línea cortada).

Calculando el área debajo de cada pico (por encima de la línea de base) y utilizando la metodología descrita por Biscaye (1965), se estimó el porcentaje de montmorillonita, illita y caolinita/clorita para cada suelo. La tabla 2 muestra los porcentajes estimados de los diferentes minerales en cada suelo estudiado. Es importante remarcar que los porcentajes son aproximaciones, por lo cual, para su uso y discusión se deben considerar como valores generales.

Tabla 2. Material parental según la Carta Geológica del Uruguay (Bossi y Gaucher, 2014, Bossi y Ferrando, 2001) y mineralogía de la fracción arcilla de los suelos estudiados.

Suelo	Material parental	Montm.	Illita	Caol+Clorita	Suelo	Material parental	Montm.	Illita	Caol+Clorita
		----- % -----					----- % -----		
1	Formación Fray Bentos	32	68	0	35	Formación Mercedes	7	91	2
2	Formación Fray Bentos	71	25	4	36	Formación Mercedes	23	77	0
3	Formación Fray Bentos	36	64	0	37	Formación Mercedes	17	33	50
4	Formación Fray Bentos	35	62	3	38	Formación Mercedes	0	87	13
5	Formación Fray Bentos	45	55	0	39	Formación Mercedes	46	42	12
6	Formación Fray Bentos	49	51	0	40	Formación Mercedes	40	60	0
7	Formación Fray Bentos	49	51	0	41	Formación Mercedes	0	95	5
8	Formación Fray Bentos	50	50	0	42	Formación Mercedes	2	89	9
9	Formación Fray Bentos	24	46	30	43	Formación Mercedes	27	68	5
10	Formación Fray Bentos	49	51	0	44	Formación Asencio	21	79	0
11	Formación Fray Bentos	100	0	0	45	Formación Asencio	21	79	0
12	Formación Fray Bentos	5	95	0	46	Formación Asencio	10	62	28
13	Formación Fray Bentos	0	79	21	47	Formación Asencio	44	42	14
14	Formación Fray Bentos	26	70	4	48	Formación Asencio	22	78	0
15	Formación Fray Bentos	23	64	13	49	Formación Asencio	23	75	2
16	Formación Fray Bentos	43	57	0	50	Formación Asencio	100	0	0
17	Formación Fray Bentos	54	44	1	51	Formación Asencio	26	74	0
18	Formación Fray Bentos	40	47	13	52	Formación Asencio	23	73	4
19	Formación Fray Bentos	1	95	3	53	Formación Asencio	32	64	3
20	Formación Fray Bentos	52	48	0	54	Grupo Arapey	87	0	13
21	Formación Fray Bentos	7	91	1	55	Grupo Arapey	96	4	1
22	Formación Fray Bentos	56	38	6	56	Grupo Arapey	100	0	0
23	Formación Fray Bentos	13	85	3	57	Grupo Arapey	100	0	0
24	Formación Fray Bentos	16	80	4	58	Grupo Arapey	100	0	0
25	Formación Fray Bentos	100	0	0	59	Grupo Arapey	98	0	2
26	Formación Fray Bentos	18	78	4	60	Formación Salto	50	50	0
27	Formación Fray Bentos	26	74	0	61	Formación Salto	53	47	0
28	Formación Fray Bentos	33	65	2	62	Formación Salto	49	39	12
29	Formación Fray Bentos	22	73	4	63	Faja Granito Gnéisica	0	91	9
30	Formación Fray Bentos	24	72	4	64	Faja Granito Gnéisica	7	91	2
31	Formación Mercedes	6	92	3	65	Faja Granito Gnéisica	66	34	0
32	Formación Mercedes	11	69	20	66	Formación Dolores	26	72	2
33	Formación Mercedes	21	48	32	67	Formación Libertad	27	70	2
34	Formación Mercedes	56	44	0					

Abreviaciones: Montm.: Montmorillonita; Caol.: Caolinita

De los 67 suelos analizados, 25 (37 %) eran marcadamente illíticos y 10 (15 %) marcadamente montmorilloníticos, siendo el resto una combinación de los diferentes minerales. Es de destacar que 57 suelos contenían al menos un 30 % de illita. Además, 23 suelos (34 %) mostraron una clara composición mixta de montmorillonita/illita (entre un 30 % y 70 % de ambos minerales). Un solo suelo presentó caolinita/clorita como principales minerales arcillosos, mientras que 13 (19 %) contenían más del 10 % de estos minerales. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Durán et al. (1999), quienes indicaron que en Uruguay los suelos más extendidos tienen una alta presencia de arcillas 2:1, especialmente mica (illita) y esmectitas (montmorillonita); mientras que, en suelos lixiviados y meteorizados, de texturas livianas, más ácidos y con baja materia orgánica, no se encuentran esmectitas y, en su lugar, son importantes la caolinita y la illita.

Desde el punto de vista del material de origen, se observa que aquellos suelos que provienen de la Formación Fray Bentos (suelos del 1 al 30) y los originados de la Faja Granito Gnéisica (suelos del 63 al 65) (Faja Florida, Bossi y Gaucher, 2014) presentan, en su mayoría, illita como mineral dominante. El material de origen de estos suelos incluye una composición mineralógica granítica, cuarzo, feldespato potásico, plagioclasas y micas (Bossi y Gaucher, 2014), cuya meteorización redundaría en una presencia importante de materiales secundarios tipo illita. La Formación Mercedes está compuesta por materiales sedimentarios depositados durante el Cretácico Superior, en un período de intensas lluvias, arrastres torrenciales y episodios lagunares, con gran diversidad litológica (Veroslavsky et al., 2004, Bossi y Navarro, 1988), lo que explica la variabilidad de los suelos, observándose la presencia de illita, montmorillonita y caolinita como minerales secundarios, en proporciones variadas. Lo mismo se observa en los suelos de la Formación Salto, originada por depósitos fluviales, donde las areniscas son el tipo de roca más importante (Bossi y Navarro, 1988). La Formación Asencio está compuesta por rocas macizas y friables de areniscas. Dependiendo de la deposición, presentarán distinta proporción de los minerales secundarios. La Formación Arapey es de origen basáltico; los suelos derivados son de textura fina a muy fina y alta fertilidad. Las rocas que dan origen a esta formación son basalto (labrador y augita) (Bossi y

Schipilov, 2007), cuya meteorización explica la predominancia de montmorillonita como mineral secundario. Las formaciones sobre sedimentos de Libertad y Dolores no difieren de las lodolitas que las originan y las diferencias con Fray Bentos son muy difíciles de establecer al no reflejarse en ninguna propiedad importante del suelo. En nuestro caso, tenemos solamente un suelo de cada una de estas formaciones.

Desde el punto de vista de la dinámica de K, debemos considerar que un 85 % de los suelos utilizados presentaron illita en su composición mineralógica. Este mineral, afectará de una u otra forma la dinámica de K, ya sea por fijación en las intercapas o por liberación a partir de ellas, lo que podría dificultar la interpretación de los análisis clásicos de K intercambiable como herramienta de recomendación de fertilización. Las proporciones de los diferentes minerales secundarios, si bien son aproximaciones generales, sirvieron para agrupar suelos y mejorar las correlaciones con los valores de análisis de K intercambiable (extraído con NH_4OAc 1 M y con la solución Mehlich 3) y K no intercambiable más disponible (extraído con NaBPh_4) (Ferrando et al., 2020; capítulo 4 de la presente tesis).

En resumen, la identificación de minerales arcillosos mediante DRX se muestra como una metodología promisoría para complementar estudios de respuesta a la fertilización potásica, así como otro tipo de estudios de distintas disciplinas. La interpretación de los resultados podría mejorarse realizando estudios adicionales de DRX en otras matrices (muestras saturadas con magnesio sin etilenglicol, saturadas con K a temperatura ambiente y luego de calentar en mufla a diferentes temperaturas).

3.5. AGRADECIMIENTOS

A los doctores Antonio Mallarino y Michael Thompson, por la capacitación y supervisión brindada durante la pasantía de 3 meses realizada en el Agronomy Department of Iowa State University (Iowa, EE. UU.).

Al Dr. L. Suescun y al Lic. J. Grassi del Laboratorio de Cristalografía, Química del Estado Sólido y Materiales/DETEMA/Facultad de Química por la realización y

colaboración en la interpretación de los diagramas de difracción de rayos X de polvo incluidos en este trabajo.

3.6. BIBLIOGRAFÍA

- Anderson JU. 1963. An improved pretreatment for mineralogical analyses of samples containing organic matter. *Clays Clay Minerals* 10:380-88. doi:10.1346/CCMN.1961.0100134.
- Besoain E. 1985. *Mineralogía de Arcillas de Suelos*. IICA. San José, Costa Rica.
- Biscaye PE. 1965. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geological Society of America Bulletin*, 76: 803-831.
- Bossi J, Ferrando L. 2001. *Carta Geológica del Uruguay: Escala 1/500.000: Versión 2.0. (CD-ROM)*. Montevideo: Facultad de Agronomía.
- Bossi J, Gaucher C. 2014. *Geología del Uruguay. Vol. 1, Predevónico*. Montevideo, Uruguay. Udelar. 450 p.
- Bossi J, Navarro R. 1988. *Geología del Uruguay*. Departamento de publicaciones de la Universidad de la República. Montevideo. 2: 463-970.
- Bossi J, Schipilov A. 2007. *Rocas ígneas básicas del Uruguay*. Montevideo: Facultad de Agronomía. 363 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.
- Ferrando MG, Barbazán MM, García FO, Mallarino AP. 2020. Comparison of the Ammonium Acetate, Mehlich 3, and Sodium Tetrphenylboron as Extractants to Evaluate Crop Available Potassium. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 51(8): 997-1005.
- Ford I. 1998. *Introducción a la argilología*. Universidad de la República. 160 p.
- Forsythe W. 1975. *Manual de laboratorio: física de suelos*. Costa Rica: IICA. 212 p.
- Harris W, White N. 2008. X-Ray Diffraction Techniques for Soil Mineral Identification. En: Ulery AL, Drees LR (Eds.) *Methods of Soil Analysis Part 5- Mineralogical Methods*. Madison. American Society of Agronomy. 81-115.

- Kunze GW, Dixon JB. 1986. Pretreatment for mineralogical analysis. En: Klute A (Ed.). *Methods of Soil Analysis, Part 1, Physical and Mineralogical Methods*, 2nd ed. Madison, American Society of Agronomy. 91-100.
- Mehra OP, Jackson ML. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals* 7:317-27. doi:10.1016/B978-0-08-009235-5.50026-7.
- Meunier A. 2005. *Clays*. Springer-Verlag, Berlin, 472 pp.
- Nelson DW, Sommers LE. 1996. Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. En: Sparks DL, Page A, Helmke PA, Loeppert RH, Soltanpour P, Tabatabai M, Johnston C, Sumner M (Eds.) *Methods of Soil Analysis. Part 3*. Madison. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Book Series. 961-1010.
- Origin 8, Version 2007. OriginLab Corporation, Northampton, MA, EE. UU.
- Schultze DG. 1989. An Introduction to Soil Mineralogy. En: Dixon JB, Weed JB (Eds.) *Minerals in Soil Environments*, 2nd Edition. Madison. Soil Science Society of America, Book Series N° 1. 1-34.
- Thomas GW. 1996. Soil pH and Soil Acidity. En: Sparks DL, Page A, Helmke PA, Loeppert RH, Soltanpour P, Tabatabai M, Johnston C, Sumner M (Eds.). *Methods of Soil Analysis: Part 3-Chemical Methods*. Madison, American Society of Agronomy. Book Series No. 5. 475-489.
- Veroslavsky B, Ubilla G, Gutierrez M, Martinez Chiappara S (Eds.). 2004. *Cuencas sedimentarias de Uruguay: geología, paleontología y recursos naturales: Mesozoico*. UR. FC. DIRAC; SUG. 447 p.
- Warncke D, Brown JR. 1998. Potassium and Other Basic Cations. En: Brown JR (Ed.). *Recommended Chemical Soil Test Procedures for North Central Region*. NCR Publication No. 221, Columbia, MO: Missouri Agricultural Experiment Station. 31-33
- Zapata R, Casamitjana M. 2015. Determinación de arcillas. En: Loaiza JC, Stoops G, Poch RM, Casamitjana M (Eds.). 2014. *Manual de micromorfología de suelos y técnicas complementarias*. Fondo Editorial Pascual Bravo. Medellín. 65-85.

4. COMPARISON OF THE AMMONIUM ACETATE, MEHLICH 3, AND SODIUM TETRAPHENYLBORON AS EXTRACTANTS TO EVALUATE CROP AVAILABLE POTASSIUM

Marcelo G. Ferrando^{a*}, Mónica M. Barbazán^a, Fernando O. García^b and Antonio P. Mallarino^c

^aFacultad de Agronomía, Universidad de la República, Montevideo Uruguay;

^bInternational Plant Nutrition Institute, Buenos Aires Argentina; ^c Dep. of Agronomy, Iowa State University, Iowa EEUU

*Av. E. Garzón 780, CP 12900, Montevideo, Uruguay.
mferrand@fagro.edu.uy

<https://doi.org/10.1080/00103624.2020.1744625>

4.1. RESUMEN

El acetato de amonio 1 M (NH₄OAc) (AA) es el método más utilizado para analizar el K del suelo, pero también se han sugerido otros métodos para estimar el K disponible para los cultivos. La precisión de estos extractantes puede verse influenciada por la textura del suelo y la mineralogía de la arcilla. Este estudio evaluó las relaciones entre los métodos AA, Mehlich-3 (M3) y tetrafenilborato de sodio (TPhB) utilizando suelos de diferentes texturas y minerales arcillosos de la zona agrícola de Uruguay. Las concentraciones de K extraíble con M3 y AA estuvieron altamente correlacionadas ($R^2 > 0.97$) a través de los suelos, aunque AA extrajo una cantidad ligeramente mayor de K que M3. El método TPhB extrajo más K que AA y M3, lo que indica que extrajo K de diferentes formas. Las pendientes de las relaciones entre TPhB y AA o M3 variaron entre suelos siendo mayores en suelos de textura fina e illíticos que en suelos más livianos. Estos resultados serían útiles para evaluar la factibilidad de incorporar M3 en un programa de análisis de suelos, utilizando las calibraciones existentes del método AA. Además, TPhB podría considerarse una herramienta complementaria para mejorar las interpretaciones de los análisis clásicos de K en suelo junto con otras características como la textura y la mineralogía de la arcilla.

Palabras clave: potasio; análisis de suelo; K intercambiable; extractantes de K del suelo; K no intercambiable

4.2. ABSTRACT

The 1 M ammonium acetate (NH₄OAc) (AA) is the most widely used method for soil-test K, but other methods have been also suggested to estimate crop available K. The accuracy of these extractants may be influenced by soil texture and clay mineralogy. This study evaluated the relationships among AA, Mehlich-3 (M3), and sodium tetraphenylboron (TPhB) methods using soils differing in texture and clay minerals from the agricultural area of Uruguay. The M3 and AA extractable K concentrations were highly correlated ($R^2 > 0.97$) across soils, although AA extracted slightly higher amount of K than M3. The TPhB method extracted more K than AA and M3, indicating that extracted K from different pools. The slopes of the relationships between TPhB and AA or M3 varied among soils being higher in fine textured and illitic soils than in coarse soils. These results would be useful for evaluating the feasibility of incorporating M3 into a test program using the existing calibrations of the AA method. In addition, TPhB could be considered a complementary tool to improve the interpretations of the extractants to estimate soil test K along with other characteristics such as the texture and clay mineralogy.

Keywords: potassium; soil testing; exchangeable K; soil K extractants; nonexchangeable K

4.3. INTRODUCTION

The twenty-first-century agricultural production requires an increasingly precise estimate of the supply of nutrients. This is significant, especially for Uruguay, where the agriculture, the main export sector of the country, depends strictly on soil reserves and imported fertilizers due to an absence of basic raw materials and local fertilizer industries.

Chemical analysis of soil to estimate nutrient availability is one of the best tools for proper nutrient management, not only to guide fertilization recommendations, but also to maintain or improve soil sustainability and water quality. In the case of K, a large number of analytical methods have been developed to estimate available K, but the 1 M neutral ammonium acetate (NH₄OAc) method (AA) (pH 7) (Warncke and Brown 1998), which measures K in solution and exchangeable forms, is the most widely used soil test for K. More recently, the Mehlich 3 extractant (M3) (Mehlich, 1984), has been adopted as a routine soil test in many regions because it makes a more profitable and efficient soil test since it offers the possibility of extracting simultaneously macro and microelements in a single step.

Numerous studies comparing extraction of K by M3 and the standard AA have shown very high correlations between both methods, although some have shown discrepancy in the amounts extracted. While some reported that M3 extracted similar or slightly higher amount of K than AA (Barbagelata 2006; Fukuda et al. 2017; Gartley et al 2002; Hanlon and Johnson 1984; Michaelson, Ping, and Mitchell 1987; Wang et al. 2004), others (Beegle and Oravec 1990; Mallarino and Blackmer 1994) showed slightly greater K concentrations with AA. However, a third group of researchers (Eckert and Watson 1996; Oliveira et al. 2015; Schmisek, Cihacek and Swenson 1998) found mixed results in some soils or K status in the soil. Part of these discrepancies is explained by soil texture and clay mineralogy, which are two of the factors that could influence the estimation of available K in soils. Eckert and Watson (1996) showed that both methods extracted similar amounts of K from a loamy soil, but M3 extracted a lower amount of K than AA from a silty loamy soil, rich in illite. He suggested that the amount of illite in the soils influenced the K extraction

mechanism, or that the extraction time of M3 was insufficient to detect all the high amount of K in the soil. Schmisek, Cihacek and Swenson (1998) reported that M3 extracted two-thirds of the K extracted by AA in samples from fine to medium textured soils, although they noted comparable amounts of K at lower K values where the relationship between both extractants was linear. In loamy-textured soils, Oliveira et al. (2015) found that M3 solution extracted slightly higher amount of K than AA, but lower when the values were equal or lower than 74 mg kg^{-1} .

A good estimator of available K should estimate, moreover, the fraction of nonexchangeable K that is also absorbed by plants. One of the promising methods as a predictor of K availability or as a complementary diagnostic tool is the sodium tetraphenylboron (TPhB), developed by Smith and Scott (1966) and modified by others (Cox et al. 1999; Cox, Joern, and Roth 1996; Jackson 1985). This method is considered less drastic than the traditional boiling nitric acid method (1 N HNO_3) to measure the nonexchangeable K, because it promotes the equilibrium among the solution, exchangeable and nonexchangeable forms. The soluble K precipitates as KBPh_4 , simulating the K absorption by plants, and, as a result, this generates the release of K from nonexchangeable forms to maintain the equilibrium, whereas Na is exchanged with the K from the interlayer. The potential use of this method as soil testing has been extensively studied elsewhere (Barbagelata 2006; Breker et al. 2019; Fernández et al. 2008; Grewal et al. 2017; Holland et al. 2014; Moody and Bell 2006; Wang et al. 2010), but while some research (Barbagelata 2006; Breker et al. 2019; Fernández et al. 2008) argue its low utility to estimate the available K, others (Grewal et al. 2017; Holland et al. 2014; Moody and Bell 2006; Wang et al. 2010) support it as a useful soil K test. The apparent contradiction in these findings could be related to the limited range of clay content or variation in clay mineralogy of the studied soils. Most of the soils included in the study conducted by Barbagelata (2006) show little variation in clay content (mainly fine-textured soils) and mineralogy (dominated by montmorillonite, even though they did not determine it), whereas Fernández et al. (2008) worked in a site with a fine-textured soil and clay dominated by montmorillonite and illite. However, Wang et al. (2010) working with China soils with a wide range of clay content (from 12.2 to 34.3% of clay) and clay

mineral (including chlorite, hydromica, kaolinite, smectite and vermiculite), concluded that the modified TPhB method evaluated available K better than the traditional AA across the different soils, but AA was the best method in evaluating available K in soils with similar properties. Holland et al. (2014) found a significant linear relationship between illite and clay content with TPhB extractant, but weak with exchangeable K (using 0.1 M BaCl₂ and 0.1 NH₄Cl) extractant in six Australian soils. Also, Grewal et al. (2017) comparing the AA, M3 and TPhB extractants reported that TPhB was the best in estimating available K from a wider range of textures and management in India soils.

The typical Uruguayan soils under agricultural production are Mollisols and Vertisols, although there are significant areas with Alfisols, Entisols, Histosols, Inceptisols and Ultisols (Durán and García 2007). The predominant clay minerals include illite and smectite, but kaolinite is also found (Hernández, Casanova, and Zamalvide 1988; Núñez and Morón 2017). A better understanding of K dynamic is important to improve the K management in Uruguay, because although historically K was not a concern, frequent K deficiencies symptoms in crops and a significant decline in soil test K in some soils from the traditional crop area have been recently reported (Barbazán et al. 2011; Morón and Quincke 2010). So far, only two studies have attempted to understand the dynamic of K in Uruguayan soils (Hernández, Casanova, and Zamalvide 1988; Núñez and Morón 2017), but there have been no published comparisons between the TPhB and AA soil analysis methods with the M3.

Hence, our objective was to examine the relationships between K concentrations extracted with the AA, M3, and TPhB methods using soil samples from a wide range of soil texture and dominant clay type as found in Uruguay. Based on the results from the literature, we hypothesized that: a) the AA and M3 soil tests would extract similar amounts of K; b) TPhB soil test would extract higher amounts of K than AA and M3; c) the K concentrations extracted with the three methods would be highly correlated; d) texture and clay mineralogy could help to understand the accuracy of the extractants to estimate soil test K. The results of this study will provide a basis for the use of M3 as soil K test without a loss of the previous field

calibration data for AA and explore TPhB as a potential K extractant for so diverse soils, as those in Uruguay.

4.4. MATERIALS AND METHODS

4.4.1. Site description and soil properties

The soils used in this study were taken from fields under commercial crop production and different experimental studies conducted by the Soil and Water Department of the Facultad de Agronomía of the University of the Republic, Uruguay. Uruguay is located along latitude 30° and 35° S and longitude 53° and 58° W, with subtropical and temperate climate and the main crops in the agricultural area are barley, maize, rice, sorghum, soybean, and wheat.

The soil samples (721) used in this study were taken from surface horizons (0-20 cm) and are representative of the wide range of textural classes of soils, parent materials, history of K fertilization, and K availability for plants of agricultural significance for Uruguay.

4.4.2. Soil properties analysis

Soil samples were dried at 40 °C, crushed to pass through a 2 mm sieve, and characterized for selected soil chemical and physical properties (Table 1). The soil pH was measured by potentiometry in a 1:2.5 soil: water ratio. Soil organic carbon was determined by the Walkley and Black dichromate oxidation method (Nelson and Sommers 1996). Clay (particles <2 µm) content was measured by the hydrometer method (Forsythe 1975) after the removing of organic matter by oxidation with H₂O₂. Sand content was determined by sieving and that of silt was determined by the difference.

The soil K was extracted using the AA (Warncke and Brown 1998), M3 (Mehlich 1984), and TPhB (Cox et al. 1999) extraction methods. The AA method extracts K by using a 1M NH₄OAc solution buffered at pH 7.0, while the M3 method extracts K by using a 0.2 N CH₃COOH, 0.25 N NH₄NO₃, 0.015 N NH₄F, 0.013 N HNO₃, and 0.001M EDTA solution, pH 2.5. The extractions with AA and M3 were made with soil/solution ratio of 1:10 (w/v), and shaking at 200 oscillations min⁻¹ for

5 min. The TPhB extractable K was measured following the same procedure described by Cox et al. 1999 for 5-min incubation method and was similar to that used by Barbagelata (2006) for Iowa soils. In all cases, the K was determined by flame emission spectrophotometry in a PerkinElmer's PinAAcle™ 500.

The mineralogy of the clay fraction (<2 µm) of most soils was analyzed by X-ray powder diffraction analysis (XRD), after removal of carbonates by neutralization with sodium acetate (pH=5) (Kunze and Dixon 1986), organic matter by oxidation with NaOCl (pH=9.5) (Anderson 1963), and ferrous oxides by citrate dithionate bicarbonate (Mehra and Jackson 1960). Clay fraction was separated by sedimentation and saturated with Mg²⁺ using 1 M MgCl₂ solution. The clay suspension was mounted on a porous ceramic tile (unglazed) using a vacuum filtration apparatus and solvated with ethylene glycol (50/50 glycerol/water). Data were obtained using a Rigaku Ultima IV diffractometer with CuKα radiation (λ=1.5418Å), 40 kV voltage and 30 mA, in the interval 2-35° 2θ, with a step size of 0.10° 2θ and 6 s counting time. Clay mineralogical composition was determined using the intensity and position of the X- ray diffractogram peaks.

The semiquantitative proportions of the clay minerals were estimated by measuring the areas enclosed under the peaks of the illite, kaolinite, chlorite, and smectite reflections estimating the relative percentages of each mineral by dividing the values of the areas by the empirical factors established by Biscaye (1965).

4.4.3. Statistical analysis

Linear correlation and regression analyses were performed to examine the relationship among extractant methods across and within soil groups. Intercept and slope coefficients were considered significant at p < 0.05. All regression analyses were performed using the SAS® statistical software (SAS Institute. 2013).

Table 1. Selected properties of the studied soils.

Parameter	Unit	Minimum	Maximum	Mean	Median
pH H ₂ O	---	4.3	7.9	5.7	5.6
SOC	g kg ⁻¹	8.1	45.2	26.7	28.4
Clay	%	11.4	49.6	29.0	28.3
Silt	%	6.0	54.3	30.7	31.0
Sand	%	14.1	77.3	40.3	38.7
Exch. Cation	cmol _c kg ⁻¹	3.72	41.54	21.41	23.0

Clay: Hydrometer method; pH: 1:2.5 DW H₂O water (v:v); SOC: soil organic carbon; Exchangeable cations extracted with 1M NH₄OAc, pH 7.0.

4.5. RESULTS

4.5.1. Soil characteristics

The selected soil chemical and physical characteristics are shown in Table 1. The range of textures of the studied soils was wide, including textural class from Clay to Sandy Loam. A wide range is also observed in characteristics such as pH, SOC, and sum of the exchangeable cations.

The soils were grouped according to their texture and dominant clay mineral. Texture classes as Loam, Silty Loam, Sandy Loam, and Sandy Clay Loam were denominated coarse textured soils while that texture classes as Clay Loam, Silty Clay Loam, Silty Clay, and Clay were denominated fine textured soils. The soils were also subdivided according to the mineralogical composition of their clay fraction based on the results of the XRD analysis. Clay mineral dominated by illite (>70%) was denominated illitic clay. Clay mineral dominated by clay other than illite, like chlorite, kaolinite, and smectite, was classified as other. From the combination of this groupings arise four groups which hereon will be referred as Group 1-1 (the fine textured soils with illite as the dominant clay mineral), Group 1-2 (the fine textured soils other than illite), Group 2-1 (the coarse textured soils with dominance of illite

as clay mineral), and Group 2-2 (the coarse textured soils with predominance of clay minerals other than illite). As a result of the classification, 401 samples corresponded to fine texture soils and 320 to coarse texture soils, while that 289 samples were classified as Illitic and the remain fraction as other. Considering both parameters (textural group and dominant mineralogy), the distribution was as follows: Group 1-1: 192 samples; Group 1-2: 209 samples; Group 2-1: 97 samples; and Group 2-2: 223 samples.

4.5.2. Comparison of Amounts Extracted by the Three Extractants

Table 2 summarizes the amounts of K extracted by AA, M3 and TPhB methods across all the soil samples analyzed. The amounts extracted by the AA method were slightly greater (approximately 12.6%) than M3 method, with a range of 63 to 923 mg kg⁻¹, compared to M3 that ranged from 63 to 817 mg kg⁻¹, while that the amounts of K extracted by the TPhB method were in average 65 and 85% higher than by AA or M3, respectively (Table 2).

Table 2. Descriptive statistics for NH₄OAc (AA), Mehlich 3 (M3) and Sodium tetraphenylboron (TPhB) methods for extractable K in the studied soils.

Extractant	K, mg kg ⁻¹			
	Minimum	Maximum	Mean	Median
AA	63	923	269	219
M3	63	817	239	199
TPhB	84	1636	444	358

4.5.3. Relationships among soil test extractants

Figure 1 shows a close relationship between the AA and M3 solutions for K extracted across all samples. The coefficient of determination (R² value) was high and significant, this is, 0.97 (p < 0.001) and the slope was 0.91.

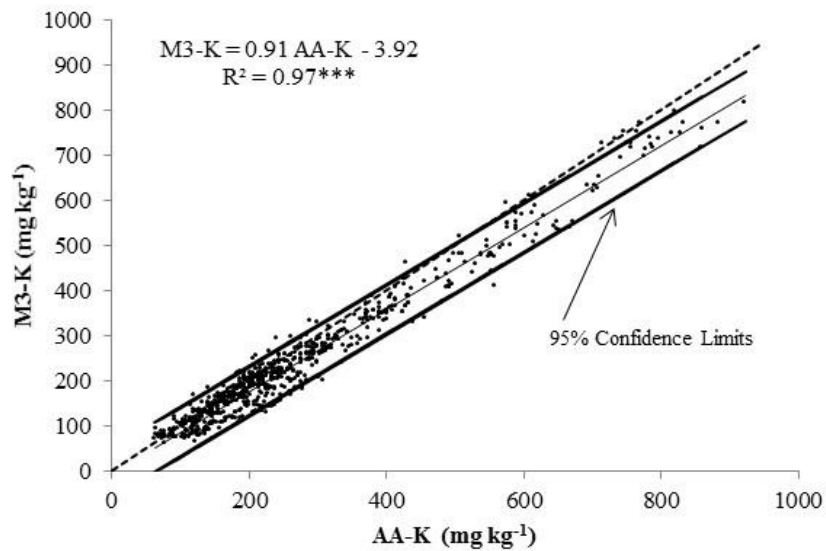


Figure 1. Relationship between K extracted by ammonium-acetate (AA) and Mehlich-3 (M3) for 721 Uruguayan soil samples. The broken line depicts a 1:1 relation. *** indicates significant r values at $p \leq 0.001$.

Figure 2 shows the relationship between K extracted by TPhB and AA or M3 extractants for the entire data set. Determination coefficients between TPhB and the other extractants were high and significant ($R^2 = 0.92$ and 0.90 for AA and for M3, respectively). The slopes of the relationship between the TPhB and AA (1.77) and between TPhB and M3 (1.88) indicate that TPhB extracted almost twice as much K as AA and M3, respectively.

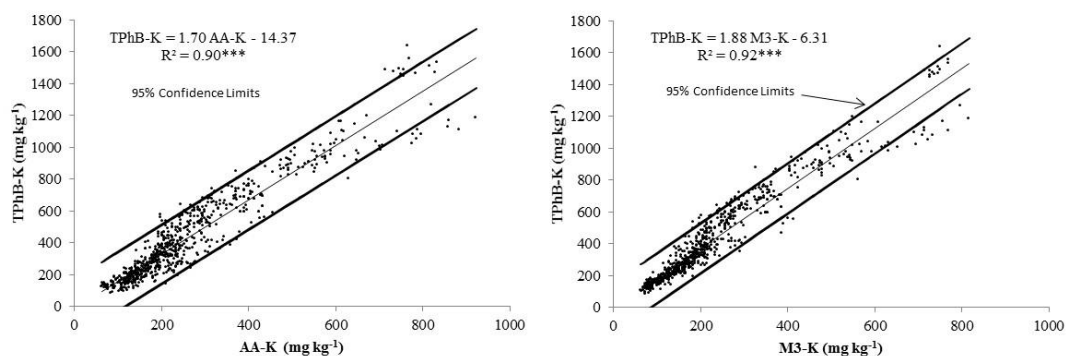


Figure 2. Relationship between K extracted by Sodium tetraphenylboron (TPhB) and Ammonium-acetate (AA, left) or Mehlich-3 (M3, right) for 721 Uruguayan soil samples.*** indicates significant r values at $p \leq 0.001$.

The discrimination of soils by texture and mineralogy did not yield significant differences between AA and M3 by groups (not shown).

The slopes of the relationship between the TPhB and AA or M3 indicates that TPhB extracted higher K amounts than AA or M3 in fine than in coarse textured soils (Figure 3), as wells as in illitic than no illitic soils. The slopes were significantly different among them ($p < 0.001$) in all the comparisons.

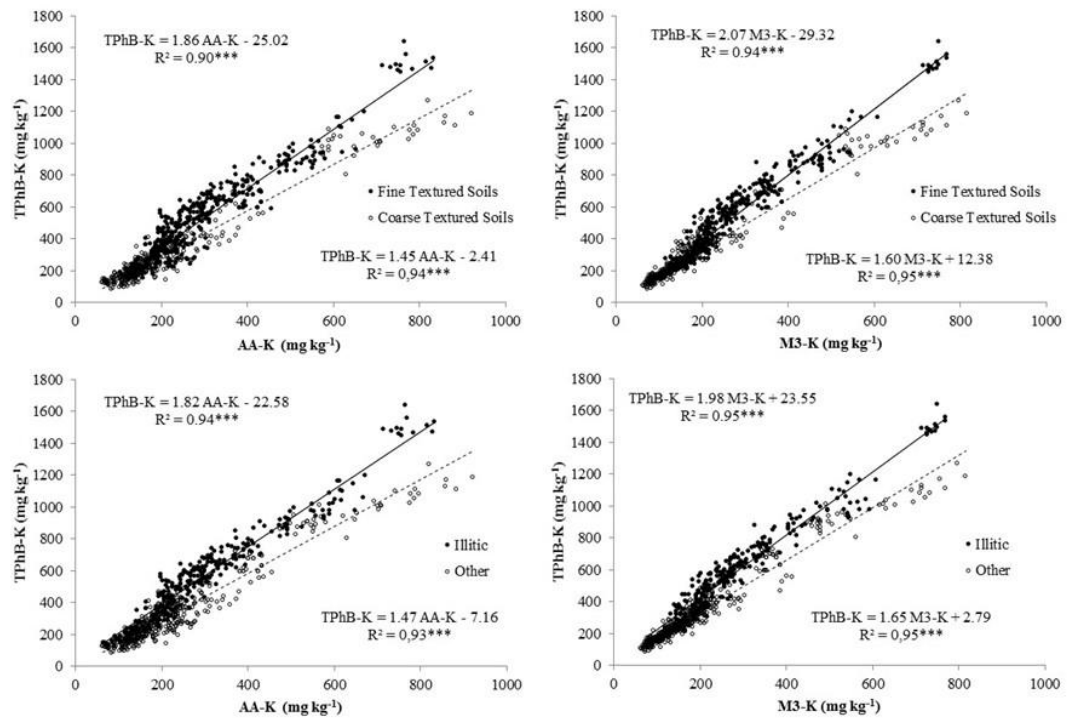


Figure 3. Relationship between K extracted by sodium tetraphenylboron (TPhB) and ammonium-acetate (AA, left) or Mehlich-3 (M3, right) for 721 Uruguayan soil samples, grouped by texture (above) and the dominant clay mineral (below). *** indicates significant r values at $p \leq 0.001$.

The separation of the soils in groups by texture and clay mineral simultaneously to corroborate their influence on the amounts of K extracted by the

three methods produced different regression equations (Table 3). In general, improved R^2 values were obtained for each group of soil than across soils. The comparison of the slopes of the relationship between TPhB and AA or M3 methods for the different groups, denoted all significantly different between them ($p < 0.001$), except for the groups 1-2 vs. 2-1 for AA and 1-1 vs. 1-2 for M3. Three important clearly different relationships are observed in Table 3. On one hand, in the Group 1-1 (fine and illitic soils), TPhB extracted 1.78 and 1.95 times higher amount of K than AA and M3, respectively, and, on the other, in the Group 2-2 (coarse and non-illitic soils), TPhB extracted approximately 1.36 and 1.50 times higher amount than AA and M3, respectively. For AA extraction, the Group 1-2 (fine and non-illitic soils) and the Group 2-1 (coarse and illitic soils) showed a similar behavior, intermediate between the previous ones, while that for M3 extraction, the Group 1-2 showed a similar the Group 1-1.

Table 3. Relationships between the extracted K by NH_4OAc (AA) or Mehlich 3 (M3) and Sodium tetraphenylboron (TPhB) methods, within soil groups.

Group	Soil Texture Group	Dominant Clay Minerals	Equations	R^2	p
1-1	Fine Textured Soil	Illitic	TPhB-K = 1.78 (± 0.03) AA-K + 64.97 (± 11.23)	0.95	<0,001
			TPhB-K = 1.95 (± 0.03) M3-K + 57.83 (± 9.91)	0.96	<0,001
1-2		Other	TPhB-K = 1.65 (± 0.04) AA-K - 26.99 (± 10.50)	0.91	<0,001
			TPhB-K = 1.92 (± 0.03) M3-K - 38.59 (± 6.77)	0.96	<0,001
2-1	Coarse Textured Soil	Illitic	TPhB-K = 1.66 (± 0.03) AA-K + 6.01 (± 8.24) ^{NS}	0.97	<0,001
			TPhB-K = 1.81 (± 0.04) M3-K + 15.13 (± 10.66) ^{NS}	0.95	<0,001
2-2		Other	TPhB-K = 1.36 (± 0.02) AA-K - 8.35 (± 4.96) ^{NS}	0.96	<0,001
			TPhB-K = 1.50 (± 0.01) M3-K + 8.72 (± 3.43)	0.98	<0,001

Note. All slope and intercept coefficients were significant ($p < 0.05$) unless noted otherwise. Nonsignificant coefficients are followed by a superscripted NS.

4.6. DISCUSSION

The results of this study demonstrate that there was a strong and significant linear relationship between the three extractant methods across the studied soils. The high correlation coefficient between the AA and M3 indicate that both methods estimate a similar pool of available K. However, the amounts extracted by the AA method were somewhat greater than those extracted by M3. Comparable results between both extractants have been reported by others (Eckert and Watson 1996; Fukuda et al. 2017; Mallarino and Blackmer 1994; Mehlich 1984). Moreover, in our study, the slope was significantly different of the unit ($p < 0.001$) and the intercept was significantly different from zero ($p < 0.001$), which indicates that the results could not be used directly but using an equation conversion. Additionally, despite the high correlation between AA and M3 extractants, fertilizer recommendations should be correlated and calibrated with field trials.

The greater amounts of K extracted by the TPhB than AA and M3 were expected because it measures soluble, exchangeable, and nonexchangeable K forms. Other researchers had reported that TPhB extracts 0.5 to 1 time more K than AA (Murashkina, Southard, and Pettygrove 2007), 2-3 times more than AA or M3 (Grewal et al. 2017), or even more (Barbagelata 2006).

We hypothesized that soil texture and clay mineralogy could help to understand the accuracy of the extractants to estimate soil test K. Eckert and Watson (1996) indicated that the K extraction mechanism could be affected by the complexity of the clay fraction. In addition, the insufficient time of reaction may result in an incomplete K extraction by the M3 due to the lower molarity than AA. In our study, the soils presented a considerable variation in chemical and physical soil properties, typical of the soils from the agricultural area of Uruguay, and were similar to those reported by Hernández, Casanova, and Zamalvide (1988) and Núñez and Morón (2017) for Uruguayan soils, although our values had a broader range which was probably due to the large number of soil samples analyzed. The use of a larger number of samples with a broad range of characteristics would allow obtaining more solid conclusions and applicability to a more extensive productive area. The discrimination of data by texture and mineralogy groups, however, did not yielded

significant differences between AA and M3 extractants. These results agree with those of Wang et al. (2004), who found no effect of soil pH and texture on the comparison of AA with M3 in soil samples of Louisiana.

The TPhB extracted larger amounts of K than AA or M3 especially in fine textured and illitic soils, as reported by Holland et al. (2014). The superior capability of TPhB as a predictor of K availability for plants over conventional methods has been improved when clay minerals had been taken in account (Bilias and Barbayiannis 2017, 2019; Wang et al. 2010). Our work allowed us to classify that availability of replacement K according to the texture and mineralogy of the soil, finding values of non-interchangeable K available between 36 and 95% above the interchangeable quantities, varying significantly depending on the texture and soil mineralogy. The adjustment equations obtained, would allow estimating the TPhB from the traditional analysis of exchangeable K (AA or M3) based on known characteristics of the soils (texture and dominant clay mineral).

4.7. CONCLUSIONS

This study demonstrates that AA and M3 methods extract comparable amounts of K across different soils, with a high correlation between both. The TPhB method extracted larger amounts of soil K, most probably from the nonexchangeable K pool and extracted different amounts of K from soils differing in texture and clay mineralogy.

Based on these results, it is concluded that the M3 extractant could be adopted to determine the K available in the soils of Uruguay to guide the recommendations of K fertilizers using the existing calibrations of the AA method with crop yield response. Additional field research, however, is needed to improve M3 predictions.

Although the TPhB method is more tedious and costly than AA or M3 to be adopted by commercial laboratories, it could still be useful as a complementary tool to assess K management.

4.8. ACKNOWLEDGMENTS

We thank to Dr. L. Suescun and Lic. J. Grassi of the Laboratory of Crystallography, Solid State Chemistry and Materials / DETEMA / Faculty of Chemistry for the realization and collaboration in the interpretation of the powder X-ray diffraction diagrams included in this work.

4.9. FUNDING

This work was supported by funding from Canpotex and IPNI.

4.10. REFERENCES

- Anderson, J.U. 1963. An improved pretreatment for mineralogical analyses of samples containing organic matter. *Clays Clay Minerals* 10:380-88.
- Barbagelata, P. A. 2006. Evaluation of potassium soil tests and methods for mapping soil fertility properties in Iowa corn and soybean fields. PhD Thesis, Iowa State University, Ames, Iowa.
- Barbazán, M. M., C. Baudes, L. Beux, J. M. Bordoli, J. D. Cano, O. Ernst, A. García, F. O. García, and A. Quincke. 2011. Fertilization with potassium in crops under no-tillage in Uruguay: Yield response based on soil testing. *Agrociencia Uruguay* 15:93-99. [in Spanish with English abstract].
- Beegle, D. B., and T. C. Oravec. 1990. Comparison of field calibrations for Mehlich 3 P and K with Bray–Kurtz P1 and ammonium acetate K for corn. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 21:1025-36.
- Bilias F., and N. Barbayiannis. 2017. Evaluation of sodium tetrphenylboron (NaBPh₄) as a soil test of potassium availability. *Archives of Agronomy and Soil Science* 63:468-76. doi: 10.1080 / 03650340.2016.1218479
- Bilias, F., and N. Barbayiannis. 2019. Potassium-fixing clay minerals as parameters that define K availability of K-deficient soils assessed with a modified Mitscherlich equation model. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 19: 830-40. <https://doi.org/10.1007/s42729-019-00082-3>

- Biscaye, P. E. 1965. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geological Society of America Bulletin* 76:803-31.
- Breker, J. S., T. De Sutter, M.K. Rakkar; A. Chatterjee; L. Sharma; D.W. Franzen. 2019. Potassium requirements for corn in North Dakota: influence of clay mineralogy. *Soil Science Society of America Journal* 83:429-36. doi: 10.2136/sssaj2018.10.0376.
- Cox, A. E., B. C. Joern, S. M. Brouder, and D. Gao. 1999. Plant-available potassium assessment with a modified sodium tetraphenyl boron method. *Soil Science Society of America Journal* 63:902-11. doi: 10.2136/sssaj1999.634902x.
- Cox, A. E., B. C. Joern, and C. B. Roth. 1996. Nonexchangeable ammonium and potassium in soils with a modified sodium tetraphenylboron method. *Soil Science Society of America Journal* 60:114–20. doi: 10.2136/sssaj1996.03615995006000010019x.
- Durán, A., and F. García. 2007. Suelos del Uruguay. Origen, Clasificación, Manejo y Conservación. Montevideo: Hemisferio Sur.
- Eckert, D. J. and M. E. Watson. 1996. Integrating the mehlich-3 extractant into existing soil test interpretation schemes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 27 (5-8):1237-49. doi: 10.1080/00103629609369629.
- Fernández, F. G., S. M. Brouder, C. A. Beyrouthy, J. J. Volenec, and R. Hoyum. 2008. Assessment of plant-available potassium for no-till, rainfed soybean. *Soil Science Society of America Journal* 72:1085-95.
- Forsythe, W. 1975. Física de suelos: Manual de laboratorio. Costa Rica: IICA.
- Fukuda, M., S. Nakamura, A. Lopes Fonseca, H. Nasukawa, M. Mamudo Ibraimo, K. Naruo, K. Kobayashi, and T. Oya. 2017. Evaluation of the Mehlich 3 Reagent as an Extractant for Cations and Available Phosphorus for Soils in Mozambique. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 48 (12):1462–72. doi: 10.1080/00103624.2017.1373789.
- Grewal, K. S, S. Kumar, M. A. Bhat, and T. Dinesh. 2017. Comparison of chemical extractants for determination of available potassium. *International Journal of Chemical Studies* 5 (6):417-23.

- Gartley, K. L., J. T. Sims, C. T. Olsen, and P. Chu. 2002. Comparison of soil test extractants used in mid-Atlantic United States. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 33 (5-6):873-95. doi: 10.1081/CSS-120003072.
- Hanlon, E.A., and V. Johnson. 1984. Bray/Kurtz, Mehlich III, AB/D and ammonium acetate extract ions of P, K, and Mg in four Oklahoma soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 15:277-94.
- Hernández, J., O. Casanova, and J. P. Zamalvide. 1988. *Capacidad de suministro de potasio en suelos del Uruguay*. Boletín de Investigación. Facultad de Agronomía.
- Holland, J., M. Conyers, B. Orchard, G. Poile. 2014. Soil potassium relationships, uptake efficiency and availability for six distinctive soils in central and southern New South Wales, Australia. *Soil Research* 52:129-39. doi: 10.1071/SR13171
- Jackson, B. L. J. 1985. A modified sodium tetraphenylboron method for the routine determination of reserve potassium status of soil. *New Zealand Journal of Experimental Agriculture* 13:253–62. doi: 10.1080/03015521.1985.10426091.
- Kunze, G. W. and J. B. Dixon. 1986. Pretreatment for mineralogical analysis. In: *Methods of Soil Analysis, Part 1, Physical and Mineralogical Methods*, ed. A. Klute, 91-100. 2nd ed. Madison, WI.: American Society of Agronomy.
- Mallarino, A.P., and A.M. Blackmer. 1994. Profit-maximizing critical values of soil-test potassium for corn. *Journal of Production Agriculture* 7:261–68.
- Mehlich, A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 15: 1407-16.
- Mehra, O. P. and M. L. Jackson. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals* 7:317-27. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-009235-5.50026-7>
- Michaelson, G. J., C. L. Ping, and G. A. Mitchell. 1987. Correlation of Mehlich 3, Bray 1, and ammonium acetate extractable P, K, Ca, and Mg for Alaska agricultural soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 18:1003-15.

- Moody PW, Bell MJ. 2006. Availability of soil potassium and diagnostic soil tests. *Australian Journal of Soil Research* 44:265-75. <http://dx.doi.org/10.1071/SR05154>
- Morón, A., and A. Quincke. 2010. *Avances de resultados en el estudio de la calidad de los suelos en agricultura en el departamento de Soriano*. Colonia, Uruguay: Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria, Serie de Actividades de Difusión No. 605: 5-10.
- Murashkina, M. A., R. J. Southard, and G. S. Pettygrove. 2007. Potassium fixation in San Joaquin Valley Soils derived from granitic and nongranitic alluvium. *Soil Science Society of America Journal* 71:125-32. doi: 10.2136/sssaj2006.0060.
- Nelson, D. W., and L. E. Sommers. 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. In *Methods of soil analysis, Part 2: Chemical and microbiological properties*, ed. A. L. Page et al., 539–579. Madison, WI.: American Society of Agronomy.
- Núñez, A., and A. Morón. 2017. Potassium dynamics in western uruguayan agricultural Mollisols. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 48(21): 2558-72. doi: 10.1080/00103624.2017.1416134.
- Oliveira P., N.A. Slaton, T. L. Roberts, and R. J. Norman. 2015 Comparison of Field-Moist and Oven-Dry Soil on Mehlich-3 and Ammonium Acetate Extractable Soil Nutrient Concentrations. *Soil Science Society of America Journal* 79:1792-803. doi: 10.2136/sssaj2015.03.0094.
- SAS Institute Inc 2013. SAS/ACCESS[®] 9.4 Interface to ADABAS: Reference. Cary, NC: SAS Institute Inc.
- Schmisek, M. E., L. J. Cihacek, and L. J. Swenson. 1998. Relationships between the Mehlich-III soil test extraction procedure and standard soil test methods in North Dakota. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 29 (11-14):1719-29. doi: 10.1080/00103629809370062
- Smith, S. J. and A.D. Scott. 1966. Extractable potassium in grundite illite: Method of extraction. *Soil Science* 102:115-22.
- Wang, J. J., D. L. Harrell, R. E. Henderson, and P. F. Bell. 2004. Comparison of soil-test extractants for phosphorus, potassium, calcium, magnesium, sodium, zinc,

copper, manganese, and iron in Louisiana soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 35:145-60. doi:10.1081/CSS-120027640.

Wang, H. Y., H.X. Sun, J.M. Zhou, W. Cheng, C.W. Du, and X.Q. Chen. 2010. Evaluating plant-available potassium in different soils using a modified sodium tetraphenylboron method. *Soil Science* 175:544-51. doi: 10.1097/SS.0b013e3181fadf3a.

Warncke, D. and J. R. Brown. 1998. Potassium and other basic cations. In *Recommended chemical soil test procedures for the North Central region*. North Central Regional Research Publication Number 221 (revised), ed. J.L. Brown, 31-33. Missouri Agricultural Experiment Station SB 1001. University of Missouri. Columbia.

5. EXTRACTABLE POTASSIUM AS AFFECTED BY SOIL MOISTURE **CONDITIONS**

Marcelo G. Ferrando*, Mónica M. Barbazán

Facultad de Agronomía, Universidad de la República, Montevideo Uruguay

* Av. E. Garzón 780, CP 12900, Montevideo, Uruguay. mferrand@fagro.edu.uy.

<https://doi.org/10.1080/00103624.2022.2094942>

5.1. RESUMEN

El análisis de potasio (K) en el suelo es una herramienta ampliamente adoptada para evaluar el contenido de K intercambiable, pero las variaciones en la humedad del suelo antes del muestreo, el método de secado y el extractante utilizado, podrían influir en los resultados. Por lo tanto, los objetivos de este trabajo fueron: evaluar el efecto del secado del suelo antes del análisis de K extraíble; evaluar el efecto de una inundación de corta duración sobre la disponibilidad de K en el suelo; y determinar las relaciones entre las concentraciones de K del suelo húmedo en el campo y secado en estufa, extraído con los métodos Mehlich-3 y acetato de amonio (NH₄OAc), con y sin aplicación reciente de K. Cinco suelos agrícolas uruguayos se incubaron en macetas a diferentes niveles de humedad y se analizaron a humedad de campo (FM), secados al aire (AD) y secados en estufa (OD), utilizando dos extractantes diferentes: NH₄OAc y Mehlich-3. La concentración de K de la muestra de FM fue mayor que la de la OD para ambos extractantes, excepto para el suelo con el valor más bajo de K y el mineral arcilloso no illítico, donde los resultados fueron opuestos. Las concentraciones de K de FM de muestras con 100% de humedad fueron superiores a las de 50%. No se detectó un efecto significativo sobre la disponibilidad de K debido a la ocurrencia de inundaciones de corto plazo antes del muestreo. NH₄OAc extrajo más K que Mehlich-3 en todos los suelos y tratamientos.

Palabras clave: potasio; análisis de suelo; K intercambiable; extractantes del suelo

5.2. ABSTRACT

Soil potassium (K) analysis is a widely adopted tool to evaluate exchangeable K content, but variations in soil moisture before sampling, the drying method, and the extractant used could influence the results. Therefore, the objectives of this work were: evaluate the effect of soil drying before testing on extractable K; evaluate the effect of a short-term flooding on soil K availability; and determine the relationships between field-moist and oven dried soil K concentrations extracted with Mehlich-3 and Ammonium Acetate (NH₄OAc) methods, with and without recent K application. Five Uruguayan agricultural soils were incubated in pots at different humidity levels, and they were analysed field moist (FM), air-dried (AD) and oven-dried (OD), using two different extractants: NH₄OAc and Mehlich-3. The K concentrations from FM sample were higher than from OD for both extractants, except for the soil with the lowest K value and the non-illitic clay mineral, where the results were opposed. The K concentrations from FM of samples with 100% humidity were higher than those of 50%. No significant effect on K availability was detected due to the occurrence of short-term flooding before sampling. NH₄OAc extracted more K than Mehlich-3 in all soils and treatments.

Keywords: potassium; soil testing; exchangeable K; soil extractants

5.3. INTRODUCTION

Soil testing is a valuable technique to assess crop nutrient management and monitor soil fertility trends. Drying the soil sample prior chemical analysis is the most used conditioning method for most soil testing procedures since it simplifies the handling and storage of samples. However, it is known that drying soil samples can induce potassium (K) release or fixation, and therefore, cause over or underestimation of available K (Dowdy and Hutcheson 1963; Haby et al. 1988; Luebs, Stanford, and Scott 1956). Recently, the interest in improving K fertilization recommendations based on soil test K predictions have led to a renewed focus in comparing field-moist (FM) and dried samples on available K (Barbagelata and Mallarino 2013; Martins et al. 2015; Rakkar, Franzen, and Chatterjee 2015). While

for different Iowa soils Barbagelata and Mallarino (2013) found that K of FM predicted crop response to K application better than oven dried (OD) and suggested that the implementation of the field-moist test K would improve the guidelines of K recommendations, Rakkar, Franzen, and Chatterjee (2015) argued that FM was not a better predictor of corn yield response compared with OD samples from North Dakota soils. Williams et al. (2017), working in a Mid-Atlantic coarse-textured Coastal Plain and Piedmont soils, did not observe differences between the analyses of FM, air-dried (AD) or OD samples. Martins et al. (2015) suggested that given the similarity between the published critical level for OD and the calculated FM values, the precision in the identification of soils that respond to the application of K can be slightly improved for Arkansas soils. In agreement with Martins et al. (2015), more evidence is needed to convince laboratories in changing the protocol of soil testing to FM procedures.

The effects of drying soil samples on available K have been exhaustively studied. Luebs, Stanford, and Scott (1956) reported that air drying promoted release of K from non-exchangeable forms when soil moisture was 5% or lower, although the increases in exchangeable K varied among soils. Haby et al. (1988) found that when the exchangeable K of field-moist soil samples was low, the analysis after soil drying was nearly double. As the level in field-moist samples increased, the increases decreased. The effect was reversed when the contents were high. Barbagelata and Mallarino (2013) reported 1.92 times higher K values in dry than in moist samples.

Dowdy and Hutcheson (1963) stated that the clay mineralogy of the soils was closely related to the release or fixation of K observed in drying the soil sample. They found that illite appeared to be the source of K released by drying, while vermiculite and montmorillonite were associated with K fixation. Scott and Smith (1968) suggested that the mechanism by which drying causes fixation is due to the lattice collapse that occurs in expanded micaceous minerals, losing water from interlayer and trapping K between them, while drying can release K from the interlayer by separating silicate layers of the clay. Other authors (Mc Lean and Watson 1985) stated that, if the soil is relatively low in exchangeable K, drying of the soil sample causes displacement of the micaceous clay layers that releases non-

exchangeable K. However, if the soil is relatively high in exchangeable K or has had K addition, drying generally expels water from between the layers, causing them to collapse and trap K non-exchangeable (Mc Lean and Watson 1985). Depending on the relative magnitude of these two mechanisms, it could be observed a net release, fixation, or no change in the exchangeable K. Assimakopoulos, Yassoglou, and Bovis (1994) observed liberation of non-exchangeable K at K saturation of 1.5% of CEC in samples previously incubated under two humidity levels. At higher saturation values, they observed a decrease in exchangeable K, suggesting fixation during the air-drying period. These researchers associated this behaviour by adsorption mainly by montmorillonite and then vermiculite and illite. They observed that in samples with high K levels, incubated at the same humidity level, 10 days of air drying produced about the same K fixation as seven months of incubation at the wilting point level.

Many authors have reported equilibrium levels between K fixation and release related to soil drying. Cook and Hutcheson (1960) postulated an equilibrium level of 196 mg K kg⁻¹ for Kentucky soils and indicated that the K fixes on drying when the exchangeable K is greater than that level for field-moist samples and is released when the level of K is lower. Dowdy and Hutcheson (1963), also working with selected soils from Kentucky, indicated that the equilibrium value of field-moist K was 175 mg kg⁻¹. Martins et al. (2015), reported a somewhat lower equilibrium level, of 136 mg K kg⁻¹ for NH₄OAc and 158 mg K kg⁻¹ for Mehlich-3, in loamy-textured soils from Arkansas. However, Haby et al. (1988) found that the equilibrium value of field-moist K of 18 Montana soils was near to 420 mg kg⁻¹. These results show the existence of a drying effect depending on the level of exchangeable K in the soil, but that the limit for there to be fixation or release of K is highly variable, fundamentally associated with soil characteristics.

Most consulted studies had used soils with levels of extractable K in the range of crop response (Barbagelata and Mallarino 2013; Dowdy and Hutcheson 1963; Rechcigl, Payne, and Sanchez 1992). Rechcigl, Payne, and Sanchez (1992) studied soils with exchangeable K from 0.06 to 1.47 cmol_c kg⁻¹ (from 24 to 575 mg K kg⁻¹). Barbagelata and Mallarino (2013) reported results from Iowa Mollisol soils from 56

to 388 mg K kg⁻¹. Martins et al. (2015) worked with loam soils from Arkansas, with exchangeable K ranged from 36 to 261 mg K kg⁻¹. Limited information is available to evaluating extractable soil K methods at the same time for a range of K levels near or above the critical level for crops.

Most of these studies have used NH₄OAc, the most frequently used extractant method (Barbagelata and Mallarino 2013; Bartlett and James 1980). Although Mehlich-3 (Mehlich 1984) has been proposed as the universal method to be adopted by the commercial laboratories due to its efficiency and compared with other extractants in several studies (Alva 1993; Beegle and Oravec 1990; Schmisek, Cihacek, and Swenson 1998; Slaton et al. 2010), few studies considering the effect of drying on extracted K using Mehlich-3 are available (Martins et al. 2015).

An additional problem when interpreting the results of the analysis is the variation associated with previous flooding of the soil. For Dobermann, Cruz and Cassman (1996) the suitability and reliability of the exchangeable K soil test is not satisfactory for rice crops flooded in soils with clay minerals type 2:1. This is associated with the K fixation in soils of flooded rice production, reported by several authors (Dobermann and Fairhurst 2000; Golestanifard et al. 2020), although others (Schindler, Woodard and Doolittle 2003), did not find significant differences in the different K fractions in oxidized soils vs. reduced / oxidized.

In Uruguay (located between 30° and 35°S, with a subtropical and temperate climate), the main winter crops are wheat and barley, and corn and soybean the main summer crops. Irrigated rice is also an important crop in the country. Minimum tillage and no tillage are the prevailing soil management practices and land leases are frequently for one or two years. Most agricultural soils of Uruguay are Mollisols and Vertisols, associated to Alfisols, Entisols, and others, (Durán and García 2007) and are characterized by high variation in native soil K, related to clay mineralogy of the parental material (Hernández, Casanova and Zamalvide 1988; Núñez and Morón, 2017). Being able to correctly monitor the availability of nutrients is essential to prevent soil impoverishment, especially for Uruguay, where the agriculture, depends strongly on fertilizers importation. Since field calibrations for K are based on oven-dried soil samples, a change to FM calibrations would require enormous effort, not

only to the laboratories but also to the rest of users. Therefore, a previous comparison of methods is necessary to recommend a drastic change in the analysis methodology.

Therefore, the objectives of this study were to:

- (i) evaluate the effect of drying treatment before testing (moist, air and oven drying) on extractable K in five different textured soils from Uruguay;
- (ii) evaluate the effect of a short-term flooding on soil K availability;
- (iii) determine the relationships between field-moist and oven dried soil K concentrations extracted with Mehlich-3 and NH_4OAc methods in soils, with and without recent K application.

Based on published information we hypothesized that:

- (i) drying would increase extractable-K concentrations on low-K soils and decrease extractable-K concentrations on high-K soils;
- (ii) short term flooding may cause K fixation;
- (iii) the effect of drying on NH_4OAc and Mehlich-3 extractable K would be similar.

5.4. MATERIALS AND METHODS

Approximately 10 kg of field-moist soil samples were obtained from the 0 to 20 cm depth to represent five different agricultural fields of Uruguay. Contrasting soils were selected in terms of taxonomic classification, texture, mineralogy of the clay fraction and K concentration (Table 1). Soils 1 and 2 presented the highest concentrations of K, in all the forms analyzed. They are heavy soils with illite and smectite as the main clay minerals. Soils 3 and 4 showed lower concentrations of K. Although illite predominates as a clay mineral, the percentages of clay are lower than in soils 1 and 2. The soil 3 has a higher percentage of clay than soil 4, and some kaolinite as a clay mineral. Soil 5 is the soil with the lowest K values. Although it is a clay loam soil, the dominant type of clay is montmorillonite. This soil showed very low levels of K available in the medium and long term (non-exchangeable with TPhB and HNO_3).

Chemical and physical analysis were performed on oven dried (40°C) samples, passed through a 2-mm sieve, including soil pH (1:2.5 soil/water w/v), soil organic matter (SOM), by Walkley–Black method described by Nelson and Sommers (1996). Soil K, Ca, Mg, and Na were extracted with ammonium acetate (1 M NH₄OAc, pH 7, 1:10 w/v ratio; Warncke and Brown 1998). The soil K was also extracted with Mehlich-3 solution (Mehlich 1984), TPhB solution (Cox et al. 1999) for 5-min incubation method (and was like that used by Barbagelata 2006), and boiling nitric acid (1N HNO₃, DeTurk, Wood and Bray, 1943; Helmke and Sparks 1996). All elements in extracts were determined using a PerkinElmer's PinAAcle™ 500.

Clay content was measured by the hydrometer method (Forsythe 1975) after the removing of organic matter by oxidation with H₂O₂. Sand content was determined by sieving and that of silt was determined by the difference. Clay mineralogical composition was determined using the intensity and position of the X-ray diffractogram peaks. The semiquantitative proportions of the clay minerals were estimated by measuring the areas enclosed under the peaks of the illite, kaolinite, chlorite, and smectite reflections, estimating the relative percentages of each mineral by dividing the values of the areas by the empirical factors established by Biscaye (1965).

A pot experiment with a factorial treatment structure using a randomized complete block design with three replications and destructive samplings was carried out at two levels of applied K (0 and 80 mg K kg⁻¹) using potassium chloride. Soil samples (50 g of air-dried soil) were placed in plastic containers, which were incubated at room temperature with different humidity levels (field capacity or flooded) for 12 days. After that period, some pots were analyzed wet (field moist, FM), and later they were dried in an oven at 40 °C (OD) to later be analyzed again. Some flooded treatments were analyzed with that moisture content (100%), while others were allowed to return to field capacity conditions (50%) to be later analyzed, both at FM and OD. Other pots were allowed to air dry (AD) and then analyzed. In all samples, exchangeable K was extracted with Mehlich-3 and 1 mol L⁻¹ NH₄OAc pH 7 extraction methods, using a 1:10 soil- to extractant ratio. All analyses in humid

were conducted on duplicate soil samples and the results were expressed based on oven dry soil.

Table 1. Classification and selected properties of the five soil types included in the study.

Parameter†	Soil				
	1	2	3	4	5
Soil Taxonomy	Vertic Argiudoll	Typic Hapludert	Argiaquic Argialboll	Pachic Argiudoll	Typic Hapludert
Sand, g kg ⁻¹	332	426	258	311	442
Silt, g kg ⁻¹	260	235	465	450	229
Clay, g kg ⁻¹	408	340	277	240	329
SOM, g kg ⁻¹	65	45	32	49	38
pH	5.4	5.9	5.2	5.1	5.7
ECEC, cmol _c kg ⁻¹	28.0	27.1	11.7	21.2	24.3
Predominant Clay Mineral	Ill-S	Ill-S	Ill-Kao	Ill	S
K (NH ₄ OAc) mg kg ⁻¹	993	735	285	332	156
Ca (NH ₄ OAc) mg kg ⁻¹	4649	4551	1782	3627	4036
Mg (NH ₄ OAc) mg kg ⁻¹	231	254	207	226	409
K (Mehlich-3) mg kg ⁻¹	911	688	254	317	137
K (TPhB) mg kg ⁻¹	1494	938	493	516	168
K (HNO ₃) mg kg ⁻¹	1846	1564	1110	1009	434

SOM: soil organic matter; ECEC, estimated cation exchange capacity by summation based on oven-dry soil extraction with NH₄OAc; S: smectite; Ill: Illite; Kao: Kaolinite.

Statistical analyses were performed using a randomized complete block design with three replications. A factorial treatment structure was used, with the following main factors: K application (with, without K), previous short-term flooding (with, without flooding), moisture content at sampling (50%, 100%), and sample drying method (OD, FM). Analysis of variance was performed to evaluate the significance of main factors and their interactions using PROC MIXED procedure of SAS. Residual analyses were performed to evaluate normal distribution and homogeneity of variances. Orthogonal contrasts were constructed to answer certain specific questions. Pearson correlations were used to evaluate the relationship between analytical methods and drying procedures. All analyses were performed using the SAS[®] statistical software (SAS Institute Inc 2013).

5.5. RESULTS

Table 2 shows the means of the different treatments, discriminating by soil and extractant. In the overall analysis (not shown), statistical significance was observed for all factors except for previous short-term flooding. Given that the effects of the type of soil, extractant and fertilization were very strong, it was decided to analyze the information discriminating by these factors.

Table 2. Adjusted mean values of soil K concentrations (standard errors) by NH₄OAc and Mehlich-3 extractants with and without K application (FERT), with and without flooding (FLOOD), moisture content at sampling (MOIST), and sample drying method (DRY), in five different soils.

Effect	NH ₄ OAc					Mehlich-3				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
	Soil mg kg ⁻¹									
FERT										
Without	1033 (6)	804 (6)	295 (4)	360 (4)	198 (5)	969 (6)	713 (5)	261 (3)	329 (3)	134 (3)
With	1111 (6)	875 (6)	368 (4)	446 (4)	290 (5)	1048 (6)	778 (5)	340 (3)	392 (3)	205 (3)
FLOOD										
Without	1080 (8)	847 (8)	334 (5)	411 (5)	246 (6)	1006 (8)	747 (6)	299 (3)	359 (3)	173 (4)
With	1063 (5)	832 (5)	329 (3)	395 (3)	242 (3)	1011 (4)	743 (4)	302 (2)	363 (2)	166 (2)
MOIST										
50	1057 (5)	827 (5)	327 (3)	392 (3)	235 (3)	997 (4)	743 (4)	301 (2)	359 (2)	165 (2)
100	1087 (8)	852 (8)	336 (5)	415 (5)	253 (6)	1020 (8)	748 (6)	300 (3)	362 (3)	174 (4)
DRY										
OD	995 (6)	830 (6)	314 (4)	381 (4)	237 (5)	963 (6)	698 (5)	297 (3)	352 (3)	169 (3)
FM	1149 (6)	849 (6)	349 (4)	426 (4)	252 (5)	1054 (6)	792 (5)	305 (3)	370 (3)	170 (3)

Regardless of the factors studied, the NH₄OAc solution extracted significantly ($P < 0.01$) more K than Mehlich-3, with differences between extractants ranging between 11 and 132 mg kg⁻¹ (3 to 32 %) (Tables 2, 3 and 4).

Table 3 shows the comparison between AD and OD, with and without fertilization, not detecting significant differences between the two types of drying.

Table 3. P-values from ANOVA evaluating the effect of fertilization with K (FERT) and sample drying method (DRY) on the K concentrations by NH₄OAc and Mehlich-3 extractants in five different soils (upper panel), adjusted mean concentrations (standard errors) (medium panel), and P-values from four orthogonal contrasts (lower panel). AD: Air Dried; OD: Oven Dried

			NH ₄ OAc					Mehlich-3				
			Soil					Soil				
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Effect			P>F									
DRY			<0.01	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	ns
FERT			<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
FERT*DRY			0.03	ns	0.06	ns	<0.01	0.01	<0.01	ns	<0.01	0.05
Effect	FERT	DRY	mg kg ⁻¹									
FERT*DRY	Without	AD	957 (13)	783 (9)	277 (5)	329 (6)	189 (4)	923 (8)	675 (6)	258 (4)	323 (3)	133 (4)
FERT*DRY	Without	OD	961 (10)	791 (7)	283 (4)	333 (4)	201 (4)	935 (6)	674 (5)	260 (3)	328 (3)	134 (3)
FERT*DRY	With	AD	1016 (13)	854 (9)	346 (5)	418 (6)	255 (5)	994 (8)	727 (6)	332 (4)	378 (3)	191 (4)
FERT*DRY	With	OD	1013 (10)	862 (7)	343 (4)	417 (4)	267 (5)	993 (6)	721 (5)	337 (3)	379 (3)	200 (3)
Contrast		DF	P>F									
AD vs OD		1	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Without FERT		1	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
AD vs OD		1	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
With FERT		1	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns

ns: No significant difference among means (P < 0.05).

For NH₄OAc, FM concentrations were generally different from OD in all soils (Table 4), regardless of whether the sample had been fertilized or not. In all cases, FM was greater than OD, except for unfertilized soil 5, where the inverse occurred. In Mehlich-3 the same trend was observed, although in soils 3, 4 and 5 the differences were not significant.

Table 4. P-values from ANOVA evaluating the effect of fertilization with K (FERT), moisture content at sampling (MOIST), drying sample (DRY) on the K concentrations by NH₄OAc and Mehlich-3 extractants in five different soils (upper panel), adjusted mean concentrations (standard errors) (medium panel), and P-values from four orthogonal contrasts (lower panel). OD: Oven Dried; FM: Field Moist.

		NH ₄ OAc					Mehlich-3					
		Soil										
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
Effect		P>F										
FERT	1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
MOIST	1	<0.01	0.05	ns	0.01	<0.01	<0.01	ns	ns	ns	ns	
FERT*MOIST	1	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0.03	ns	ns	ns	
DRY	1	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	ns	
FERT*DRY	1	<0.01	ns	0.01	ns	<0.01	<0.01	<0.01	ns	<0.01	ns	
DRY*MOIST	1	<0.01	0.04	ns	0.01	<0.01	0.04	0.03	ns	ns	ns	
FERT*DRY*MOIST	1	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0.04	ns	
Effect	FERT	DRY	mg kg ⁻¹									
FERT*DRY	without	OD	961 (5)	788 (8)	283 (4)	332 (5)	203 (3)	932 (6)	673 (4)	259 (3)	327 (3)	136 (4)
FERT*DRY	without	FM	1093 (5)	811 (8)	305 (4)	377 (5)	192 (3)	1007 (6)	748 (4)	266 (3)	332 (3)	129 (4)
FERT*DRY	with	OD	1014 (5)	859 (8)	343 (4)	416 (5)	266 (3)	991 (6)	719 (4)	335 (3)	378 (3)	199 (4)
FERT*DRY	with	FM	1203 (5)	886 (8)	392 (4)	471 (5)	311 (3)	1108 (6)	838 (4)	346 (3)	410 (3)	207 (4)
Effect	DRY	MOIST										
DRY*MOIST	OD	50 %	985 (4)	824 (7)	311 (4)	374 (4)	230 (2)	956 (5)	699 (3)	299 (3)	351 (2)	164 (3)
DRY*MOIST	OD	100 %	990 (6)	823 (9)	315 (5)	374 (6)	239 (3)	968 (7)	693 (5)	296 (4)	355 (3)	171 (4)
DRY*MOIST	FM	50 %	1128 (4)	831 (7)	344 (4)	410 (4)	240 (2)	1037 (5)	786 (3)	304 (3)	368 (2)	167 (3)
DRY*MOIST	FM	100%	1167 (6)	866 (9)	353 (5)	439 (6)	264 (3)	1078 (7)	800 (5)	308 (4)	373 (3)	169 (4)
Contrast	DF	P>F										
OD vs FM without Fert	1	<0.01	ns	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	ns	ns	ns	
OD vs FM with Fert	1	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	<0.01	ns	
50 % vs 100 % in OD	1	ns	ns	ns	ns	0.03	ns	ns	ns	ns	ns	
50 % vs 100 % in FM	1	<0.01	0.01	ns	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.04	ns	ns	

ns: No significant difference among means (P < 0.05).

High and significant correlations were observed between methods for both OD and FM (Figure 1), and between the OD and FM analysis for both methods (Figure 2).

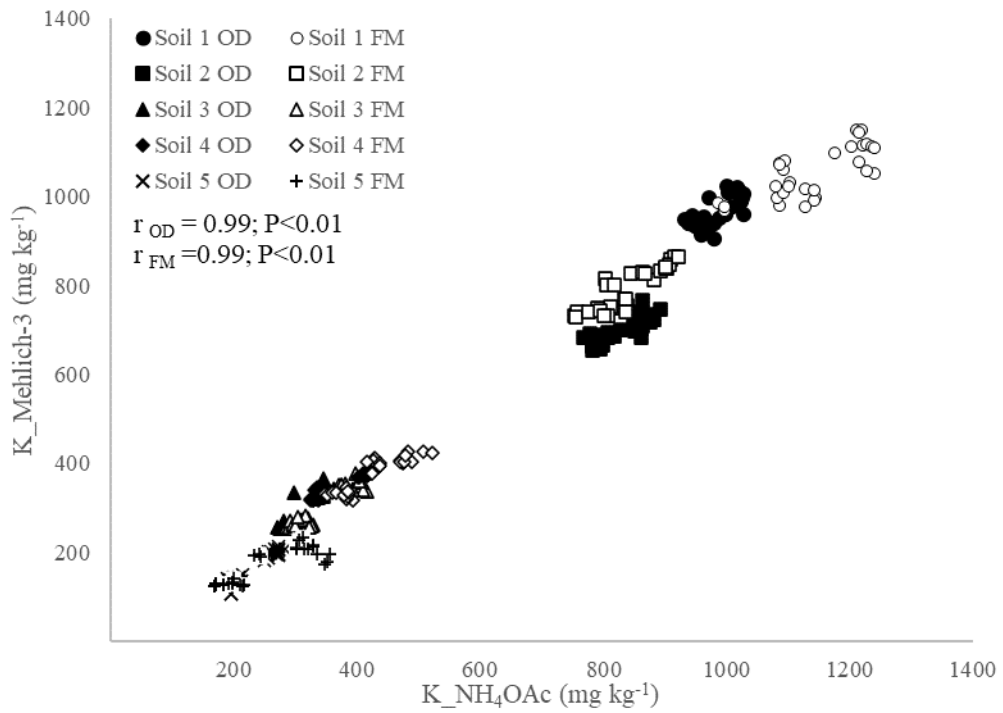


Figure 1. Relationship between exchangeable potassium measured with ammonium acetate ($K_{\text{NH}_4\text{OAc}}$) and with Mehlich-3 solution ($K_{\text{Mehlich-3}}$) for five soils and two sample moisture conditions (OD: oven dried; FM: field moist).

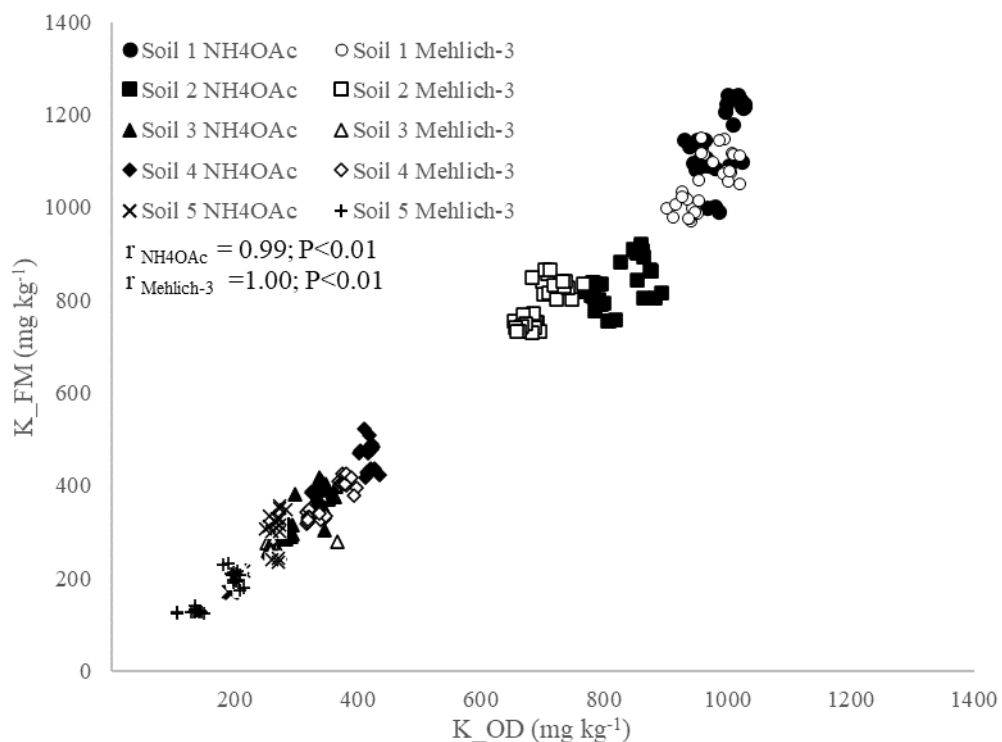


Figure 2. Relationship between exchangeable potassium analysis conducted with two different moisture conditions of the samples (K_OD: oven dried; K_FM: field moist) for five soils and two extractive solutions (NH₄OAc and Mehlich-3).

In the OD analyses, the humidity at the time of sampling did not generate differences in the results, except in soil 5 with NH₄OAc. In FM, regardless of the extractant, the analyses of samples with 100% humidity were always higher than those of the field capacity samples (50%) (from 3 to 41 mg kg⁻¹), although these differences were not always significant.

The addition of K increased ($P < 0.01$) exchangeable K concentration at all soils, (Tables 2, 3 and 4). For NH₄OAc the average increase was 80 mg kg⁻¹, with a range from 72 to 93 mg kg⁻¹, while for Mehlich-3 the average increase was 71 mg kg⁻¹, with a range from 63 to 80 mg kg⁻¹.

5.6. DISCUSSION

The soils with heavy texture and illite as predominant clay mineral often have the highest extractable K values, and non-exchangeable K available in the medium term. This agrees with that reported by different authors (Ferrando et al. 2020; Raheb and Heidari 2012; Wood and Meyer 1986) who observed different availability and reserve of K depending on the soil texture and the type of the dominant clay mineral.

The method of drying, (air or oven at 40 °C) did not affect the extraction of K. The lack of differences between the two ways of drying the soil samples (AD and OD), regardless of whether the soils had been fertilized or not, agrees with the results reported by Williams et al. (2017). However, extractions from FM samples showed higher concentrations than OD samples, except for soil 5 without fertilization. Within this soil, the treatment without added K (with the lowest values of all) shows an inverse behavior, with more K extracted from dry sample than from FM (203 vs 192 mg kg⁻¹ for NH₄OAc and 136 vs 129 mg kg⁻¹ for Mehlich-3, for OD and FM, respectively).

Although the differences were low, they could be indicating the existence of an equilibrium level around these values, like that reported by Martins et al. (2015). These results agree with those reported by several authors (Barbagelata and Mallarino 2012; Cook and Hutcheson 1960; Dowdy and Hutcheson 1963; Haby et al. 1988; Martins et al. 2015; Mc Lean and Watson 1985) who observed increases in K extracted when drying soil samples with low exchangeable K values. Furthermore, the unfertilized soil 5 has the lowest percent of K saturation (1.4%), lower than the limit of 1.5% published by Assimakopoulos, Yassoglou and Bovis (1994).

According to these results, the OD analysis does not detect significant differences between samples with 50 or 100% humidity, so the interpretation of the results will be the same regardless of the humidity conditions at the time of sampling. Conversely, in FM, the K concentrations with the 100% saturated soil were higher than 50%. Even when the results FM and OD were highly correlated, the change of protocol would necessarily imply a new calibration, and the result would be conditioned by the soil moisture at the time of sampling. These changes would

demand more time and work consuming, and, according to the results of this study, would not be justified. On the other hand, the FM results could better reflect the availability of K for plants in conditions of high soil moisture, which should be studied in new works involving crops growing in these conditions.

In the general statistical analysis and in most of the analyses by soil, no significant effect was observed due to previous short-term flooding. These results agree with those reported by Schindler, Woodard, and Doolittle (2003), who observed no increase in K fixation as a result of one event of inundation on a montmorillonitic soil from east-central South Dakota.

In our study, the results of the comparison between extractive solutions showed that Mehlich-3 method behaved as a less extractive solution than NH_4OAc . Similar results were obtained by Mallarino and Blackmer (1994), Rogers, Dari, and Schroeder (2019) and Ferrando et al. (2020) using dried samples, but others (Demiss, Beyene, and Kidanu 2020; Martins et al. 2015; Michaelson, Ping, and Mitchell 1987; Schmisek, Cihacek, and Swenson 1998; Wang et al. 2004) found that Mehlich-3 method extracted nearly equal or slightly higher amounts of K from dry soil than NH_4OAc . The greatest differences between methods were observed in the poorest soils, which may be particularly important when interpreting test results for fertilization adjustments.

In summary, the results of this study showed the variations in the K soil test depending on the extractive solution used, drying or not of the sample, and their interactions. These variations confirm the importance of an adequate and clearly detailed protocol when conducting this soil analysis. On the other hand, when interpreting the results, the characteristics of the soil must be considered, as well as its actual range of exchangeable K values, recent variations in soil moisture and manipulation of the sample prior to analysis.

5.7. REFERENCES

Alva, A. K. 1993. Comparison of Mehlich 3, Mehlich 1, ammonium bicarbonate-DTPA, 1.0M ammonium acetate, and 0.2M ammonium chloride for extraction

- of calcium, magnesium, phosphorus, and potassium for a wide range of soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 24 (7–8):603–12. doi:10.1080/00103629309368826.
- Assimakopoulos, J. H., N. J. Yassoglou, and C. P. Bovis. 1994. Effects of incubation at different water contents, air-drying and k-additions on potassium availability of a vertisol sample. *Geoderma* 61 (3–4):223–36. doi:10.1016/0016-7061(94)90050-7.
- Barbagelata, P. A. 2006. Evaluation of potassium soil tests and methods for mapping soil fertility properties in Iowa corn and soybean fields. PhD Thesis, Iowa State University, Ames.
- Barbagelata, P. A., and A. P. Mallarino. 2013. Field correlation of potassium soil test methods based on dried and field-moist soil samples for corn and soybean. *Soil Science Society of America Journal* 77 (1):318–27. doi:10.2136/sssaj2012.0253.
- Bartlett, R., and B. James. 1980. Studying dried, stored soil samples - some pitfalls. *Soil Science Society of America Journal* 44 (4):721–24. doi:10.2136/sssaj1980.03615995004400040011x.
- Beegle, D. B., and T. C. Oravec. 1990. Comparison of field calibrations for Mehlich 3 P and K with Bray- Kurtz P1 and Ammonium Acetate K for corn. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 21 (13–16):1025–36. doi:10.1080/00103629009368288.
- Biscaye, P. E. 1965. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the atlantic ocean and adjacent seas and oceans. *Bulletin of the Geological Society of America* 76 (7):803–32. doi:10.1130/0016-7606(1965)76[803:MASORD]2.0.CO;2.
- Cook, M. G., and T. B. Hutcheson. 1960. Soil potassium reactions as related to clay mineralogy of selected kentucky soils. *Soil Science Society of America Journal* 24 (4):252–56. doi:10.2136/sssaj1960.03615995002400040012x.

- Cox, A. E., B. C. Joern, S. M. Brouder, and D. Gao. 1999. Plant-available potassium assessment with a modified sodium tetraphenyl boron method. *Soil Science Society of America Journal* 63:902–11. doi:10.2136/sssaj1999.634902x.
- Demiss, M., S. Beyene, and S. Kidanu. 2020. Comparison of soil extractants and spectral reflectance measurement for estimation of available soil potassium in some Ethiopian soils. *Eurasian Soil Science* 53 (8):1100–09. doi:10.1134/S1064229320080049.
- DeTurk, E. E., L. K. Wood, and R. H. Bray. 1943. Potassium fixation in corn belt soils. *Soil Science* 55:1–12.
- Dobermann, A., P. C. S. Cruz, and K. G. Cassman. 1996. Fertilizer inputs, nutrient balance, and soil nutrient-supplying power in intensive, irrigated rice systems. *I. Potassium Uptake and K Balance. Nutrient Cycling in Agroecosystems* 46 (1):1–10. doi:10.1007/BF00210219.
- Dobermann, A., and T. Fairhurst. 2000. Nutrient disorders and nutrient management. In *Handbook series. Potash and Potash Institute (PPI)*, 191. Philippine: Potash and Phosphate Institute of Canada (PPIC) and International Research Institute (IRRI).
- Dowdy, R. H., and T. B. Hutcheson. 1963. Effect of exchangeable potassium level and drying on release and fixation of potassium by soils as related to clay mineralogy. *Soil Science Society of America Journal* 27 (1):31–34. doi:10.2136/sssaj1963.03615995002700010014x.
- Durán, A., and F. García. 2007. Suelos del Uruguay. Origen, Clasificación, Manejo y Conservación. Montevideo: Hemisferio Sur.
- Ferrando, M. G., M. M. Barbazán, F. O. García, and A. P. Mallarino. 2020. Comparison of the ammonium acetate, mehlich 3, and sodium tetraphenylboron as extractants to evaluate crop available potassium. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 51 (8):997–1005. doi:10.1080/00103624.2020.1744625.
- Forsythe, W. 1975. Física de suelos: Manual de laboratorio. Costa Rica: IICA

- Golestanifard, A., J. Santner, A. Aryan, H. P. Kaul, and W. W. Wenzel. 2020. Potassium fixation in northern Iranian paddy soils. *Geoderma* 375:114475. doi:10.1016/j.geoderma.2020.114475.
- Haby, V. A., J. R. Sims, E. O. Skogley, and R. E. Lund. 1988. Effect of sample pretreatment on extractable soil potassium. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 19 (1):91–106. doi:10.1080/00103628809367922.
- Helmke, P. A., and D. L. Sparks. 1996 Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, and Cesium. In *Methods of soil analysis. part 3. chemical methods*, ed. D. L. Sparks, A. L. Page, P. A. Helmke, R. H. Loeppert, P. N. Soltanpour, M. A. Tabatabai, C. T. Johnston, and M. E. Sumner, 551–74. doi:10.2136/sssabookser5.3.c19. Madison, WI: Soil Science Society of America, Inc./American Society of Agronomy. SSSA Book Series No. 5.
- Hernández, J., O. Casanova, and J. P. Zamalvide. 1988. *Capacidad de suministro de potasio en suelos del Uruguay*. Montevideo: Boletín de Investigación. Facultad de Agronomía.
- Luebs, R. E., G. Stanford, and A. D. Scott. 1956. Relation of available potassium to soil moisture. *Soil Science Society of America Journal* 20 (1):45–50. doi:10.2136/sssaj1956.03615995002000010011x.
- Mallarino, A. P., and A. M. Blackmer. 1994. Profit-maximizing critical values of soil-test potassium for corn. *Journal of Production Agriculture* 7 (2):261–68. doi:10.2134/jpa1994.0261.
- Martins, P. O., N. A. Slaton, T. L. Roberts, and R. J. Norman. 2015. Comparison of field-moist and oven-dry soil on Mehlich-3 and Ammonium Acetate extractable soil nutrient concentrations. *Soil Science Society of America Journal* 79 (6):1792–803. doi:10.2136/sssaj2015.03.0094.
- McLean, E. O., and M. E. Watson. 1985. Soil measurements of plant available potassium. In *Potassium in agriculture*, ed. R. D. Munson, 277–308. Madison: WI. American Society of Agronomy.

- Mehlich, A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 15 (12):1409–16. doi:10.1080/00103628409367568.
- Michaelson, G. J., C. L. Ping, and G. A. Mitchell. 1987. Correlation of Mehlich 3, Bray 1, and Ammonium Acetate extractable P, K, Ca, and Mg for Alaska agricultural soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 18 (9):1003–15. doi:10.1080/00103628709367877.
- Nelson, D. W., and L. E. Sommers. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*, ed. D. L. Sparks, et al. 961–1010. Madison, WI: Soil Science Society of America, Inc./ American Society of Agronomy. SSSA Book Series No. 5.
- Núñez, A., and A. Morón. 2017. Potassium dynamics in western uruguayan agricultural Mollisols. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 48 (21):2558–72. doi:10.1080/00103624.2017.1416134.
- Raheb, A., and A. Heidari. 2012. Effects of clay mineralogy and physico-chemical properties on potassium availability under soil aquic conditions. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 12 (4):747–61.
- Rakkar, M. K., D. W. Franzen, and A. Chatterjee. 2015. Evaluation of soil potassium test to improve fertilizer recommendations for corn. *Open Journal of Soil Science* 5 (5):110–22. doi:10.4236/ojss.2015.55011.
- Rehncigl, J. E., G. G. Payne, and C. A. Sanchez. 1992. Comparison of various soil drying techniques on extractable nutrients. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 23 (17–20):2347–63. doi:10.1080/00103629209368743.
- Rogers, C. W., B. Dari, and K. L. Schroeder. 2019. Comparison of soil-test extractants for potassium, calcium, magnesium, sulfur, and micronutrients in Idaho soils. *Agrosystems, Geosciences & Environment* 2 (1):1–9. doi:10.2134/age2019.08.0067.
- SAS Institute Inc. 2013. *SAS/ACCESS® 9.4 Interface to ADABAS: Reference*. Cary, NC: SAS Institute Inc.

- Schindler, F. V., H. J. Woodard, and J. J. Doolittle. 2003. Reduction-Oxidation effects on soil potassium and plant uptake. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 34 (9–10):1407–19. doi:10.1081/CSS-120020453.
- Schmisek, M. E., L. J. Cihacek, and L. J. Swenson. 1998. Relationships between the mehlich-III soil test extraction procedure and standard soil test methods in North Dakota. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 29 (11–14):1719–29. doi:10.1080/00103629809370062.
- Scott, A. D., and S. J. Smith. 1968. Mechanism for soil potassium release by drying. *Soil Science Society of America Journal* 32 (3): 443–44. doi:10.2136/sssaj1968.03615995003200030049x.
- Slaton, N. A., B. R. Golden, R. E. DeLong, and M. Mozaffari. 2010. Correlation and calibration of soil potassium availability with soybean yield and trifoliolate potassium. *Soil Science Society of America Journal* 74 (5):1642–51. doi:10.2136/sssaj2009.0197.
- Wang, J. J., D. L. Harrell, R. E. Henderson, and P. F. Bell. 2004. Comparison of soil-test extractants for phosphorus, potassium, calcium, magnesium, sodium, zinc, copper, manganese, and iron in Louisiana soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 35 (1–2):145–60. doi:10.1081/CSS-120027640.
- Warncke, D., and J. R. Brown 1998. Potassium and Other Basic Cations. In *Recommended Chemical Soil Test Procedures for North Central Region*. NCR Publication No. 221, ed. J. R. Brown, pp. 31–33. Columbia, MO: Missouri Agricultural Experiment Station.
- Williams, A. S., R. Parvej, D. L. Holshouser, W. H. Frame, and M. S. Reiter. 2017. Correlation of field-moist, oven-dry, and air-dry soil potassium for Mid-Atlantic USA soybean. *Soil Science Society of America Journal* 81 (6):1586–94. doi:10.2136/sssaj2016.10.0324.
- Wood, B. R., and J. H. Meyer. 1986. Factors affecting potassium nutrition of sugarcane in South Africa. *Proceedings of The South African Sugar Technologists' Association*. Mount Edgecombe, South Africa. 60: 198–204

6. ASSESSMENT OF CROP POTASSIUM DEFICIENCIES

Marcelo G. Ferrando*, Mónica M. Barbazán

Facultad de Agronomía, Universidad de la República, Montevideo Uruguay

* Av. E. Garzón 780, CP 12900, Montevideo, Uruguay. mferrand@fagro.edu.uy

6.1. RESUMEN

Un adecuado manejo de nutrientes en agricultura requiere de lineamientos claros para realizar recomendaciones de fertilización. El objetivo de este estudio fue evaluar la relación de varios extractantes de K con el rendimiento de cultivos, complementado con la textura y mineralogía de la fracción arcillosa para mejorar las recomendaciones de fertilización potásica. Entre 2004 y 2018 se establecieron experimentos de campo en el área agrícola de Uruguay. Se instalaron un total de 33 sitios-año, con valores de K intercambiable (extraído con acetato de amonio, AA) que osciló entre 112 a 533 mg kg⁻¹. Se evaluaron además los extractantes Mehlich 3 (M3) y tetrafenilborato de sodio (TPhB) y se estimaron niveles críticos del análisis de suelo (CSTV) por los modelos Cate & Nelson, Lineal-Plateau y Arcsen-log. Se analizó la mineralogía de la fracción arcilla en todos los sitios. Los niveles críticos obtenidos fueron superiores a los reportados en investigaciones anteriores. En el análisis general de todos los suelos, el modelo Cate & Nelson estimó un CSTV similar o mayor que los modelos Arcsen-log y Lineal-Plateau. El análisis de los datos considerando la textura y la mineralogía de la fracción arcilla permitió separar grupos con diferentes niveles críticos. Excluyendo el grupo de suelos de textura fina/illíticos se obtuvo un mejor ajuste de los modelos. El TPhB mostró CSTVs más altos que los otros métodos, pero no existe una ventaja clara para su adopción como método de rutina.

Palabras clave: K intercambiable, Mehlich 3, acetato de amonio, tetrafenil borato de sodio, niveles críticos

6.2. ABSTRACT

Nutrient management in agriculture requires clear guidelines for K fertilization. The objective of this study was to evaluate the relationship between soil test K and crop yields to further define critical levels and improve K fertilization recommendations based on soil test K (STK). Field trials were carried out between 2004 and 2018 in the agricultural area of Uruguay. The experiments were set up at 33 site-years, with STK (extracted with ammonium acetate, AA) ranging from 112 to 533 mg kg⁻¹. The extractants Mehlich 3 (M3) and sodium tetraphenylborate (TPhB) were also evaluated and critical soil test values (CSTV) were estimated using the Cate & Nelson, Linear-Plateau and Arcsen-log models. The mineralogy of the clay fraction was analyzed at all sites. The critical levels obtained were higher than those reported by previous research. In the overall analysis of all soils, Cate & Nelson estimated CSTV similar to or greater than the Arcsen-log and Linear-Plateau models. The analysis of the data considering the texture and the mineralogy of the clay fraction allowed to separate groups with different critical levels. Excluding the group of fine/illite soils, a better fit of the models was obtained. The TPhB showed higher CSTVs than the other methods, but there is no clear advantage for its adoption as a routine method.

Keywords: exchangeable K, Mehlich 3, ammonium acetate, sodium tetraphenylboron, critical level

6.3. INTRODUCTION

The increase in crop productivity is strongly influenced by proper nutrient management, which requires well-defined and local recommendation guidelines. This is very significant, in particular for Uruguay, where the agriculture is strictly dependent on soil reserves and imported fertilizers.

Historically, nitrogen (N) and phosphorous (P) have been included in research and fertilization programs in Uruguay since the 1950s, but development of an experimental basis for K has been minimal, because soil K levels were considered

sufficient for most crops (i.e., 156 mg kg⁻¹). In representative soils of the country, soil test K ranged from 0.11 to 1.5 cmol_c kg⁻¹ (Hernández, Casanova and Zamalvide 1988). However, several nutritional surveys in soil and plants have recently identified K as one of the main constraints for the crop production (Morón and Baethgen 1996; Barbazán, Ferrando and Zamalvide 2007; Bordoli, Barbazán and Rocha 2012.). In addition, a decline of K levels was detected even in some of the most fertile soils of the traditional crop area (Morón and Quincke 2010) as a consequence of more than 100 years of continued farming without K reposition. Wheat (*Triticum aestivum*), barley (*Hordeum vulgare* L.) and corn (*Zea mays* L.) have been the main crops grown in Uruguay, but in the last two decades the area of soybean [*Glycine max* (L.) Merr.] has increased steadily. The widespread practice of zero tillage systems began to be adopted since the early 1990s, together with new varieties and more efficient and modern equipment, allowing, among other factors, an increase in agricultural area of almost 300% during the last decade (DIEA 2022). Those new management practices and the climatic conditions of the temperate region where Uruguay is located, allow farmers to grow 1.5 crops per year, which, moreover, are produced under a short-term-land tenancy regime.

The K recommendations for many crops in the country were based on models and strategies followed in other regions with similar soils and production systems, as well as the experience and knowledge of qualified researchers (Oudri et al. 1976). Since 2011, the value of 133 mg kg⁻¹ has been taken as a reference value, arising from the fit of response experiments carried out under production systems with conservation tillage (Barbazán et al. 2011). These recommendations are based on soil solution K and part of the exchangeable K extracted with 1 M NH₄OAc (AA) at pH 7.0 from oven-dried soil samples taken from a 0-15 or 0-20 cm depth before planting.

In estimating the critical soil test value (CSTV), traditional mathematical functions such as linear plateau, quadratic plateau, quadratic or exponential (Mitscherlich) models are generally used (Barbagelata and Mallarino 2013; Mallarino and Blackmer 1992). Since soil analysis is an observed and not a fixed

measurement, if a bivariate distribution is not considered, adjustment errors may be generated (Legendre and Legendre 1998). Dyson and Conyers (2013) have proposed using the arcsine-log calibration curve (ALCC) method when calibrating soil tests to recommend fertilization, transforming both variables involved and inverting the axes to estimate not only the CSTV to reach a given relative performance, but also its confidence interval (CI). The modification of the ALCC method published by Correndo et al. (2017), allows a more reliable data analysis than the original method, providing narrower CIs and, therefore, more precise information when making crop fertilization decisions based on soil analyses.

Although AA is the most used soil test for K, the use of the Mehlich 3 extractant (M3) (Mehlich 1984) has recently become widespread due to its cost-effectiveness and efficiency compared to others, as it allows for the extraction of both macro and micronutrients in a single step. However, since AA and M3 do not allow for estimating the non-exchangeable fractions available in the short and medium term, some researchers have suggested complementing the results with another chemical analysis. One of the most popular methods was developed by Smith and Scott (1966) and lately modified by others (Cox et al. 1999; Cox, Joern and Roth 1996; Jackson 1985). As an extractant, the method uses sodium tetraphenyl boron (TPhB), which can extract the most labile non-exchangeable forms of K in the soil.

It is also known that both the soil texture and mineralogy of clays affect the availability and reserve of K in soil (Ferrando et al. 2020; Raheb and Heidari 2012; Wood and Meyer 1986) and, therefore, influence the K uptake by plants. In North Dakota, the prediction of yield response based in soil K test improved when clay mineralogy was considered: using AA as extraction method, soils with more smectite than illite had a higher CSTV (approx. 200 mg kg⁻¹), whereas soils with more illite had a lower K critical level (approx. 130 mg kg⁻¹) (Breker et al. 2019). Many of the agricultural soils in Uruguay are dominated by illitic and smectitic mineralogy, but there are also soils that have kaolinite and illite as the predominant clay mineralogy (Durán, Califra and Molfino 1999). Therefore, the objective of this study was to evaluate the relationship of various soil test K extractants (AA, M3, and TPhB) with

crop production, complemented with the texture and mineralogy of the clay fraction to improve K fertilizer recommendations.

6.4. MATERIALS AND METHODS

Short-term K response field trials were established at 33 non-irrigated sites between 2004 and 2018 to assess crop response to K application. Some of the trials conducted between 2004 and 2008 were used by Barbazán et al. (2011).

Three sites were for corn, nine for barley, eleven for wheat, and ten for soybeans. The soils belonged to the orders Vertisols and Mollisols (Soil Survey Staff 2010), and, considering the types of soils, they were mainly Argiudols and Hapludols. The trials were located in commercial fields and represented soils which are typically used for agriculture. Most sites had been under continuous no-till management and no heavy K applications for at least 10 years prior to treatment application.

A randomized complete block design with three replications was used for all trials, in plots of 3 x 6 m. The treatments were at least two K rates, ranging from 0 to 240 kg K₂O ha⁻¹, as Potassium chloride (KCl), surface broadcast-applied by hand at planting. Except K fertilization, the rest of the crop management practices were those normally recommended at each site. Composite soil samples (12-15 cores, 2-cm diameter each) were collected randomly from each replicate before the K treatment application from 0 to 15 cm soil depth.

Crop grain was harvested by hand from the center of each plot and threshed using a stationary thresher. Yields were corrected to 155 g kg⁻¹ moisture for corn, 130 g kg⁻¹ for soybean and 140 g kg⁻¹ for wheat and barley.

Soil samples were dried at 40 °C and ground to pass through a 2 mm sieve. Each soil sample was characterized for selected chemical properties, including soil organic carbon (SOC) by the Walkley Black method (Nelson and Sommers 1996), and soil pH (by potentiometry, using a 1:2.5 v/v soil:water ratio). Exchangeable Ca, Mg, K, and Na were extracted using a 1M NH₄OAc solution buffered at pH 7.0 (Warncke and Brown 1998). The soil K was also extracted using the M3 solution

(0.2 N CH₃COOH, 0.25 N NH₄NO₃, 0.015 N NH₄F, 0.013 N HNO₃ and 0.001M EDTA solution at pH 2.5, Mehlich 1984) and TPhB (Cox et al. 1999) extraction methods. The extractions with AA (K_{AA}) and M3 (K_{M3}) were made with soil/solution ratio of 1:10 (w/v), and shaking at 200 oscillations min⁻¹ for 5 min. The TPhB extractable K (K_{TPhB}) was measured following the procedure described by Cox et al. (1999) for 5 min incubation method and as used by Barbagelata (2006) for Iowa soils. After extraction, Ca and Mg were determined by atomic absorption spectrophotometry, while K and Na by flame emission spectrophotometry, using in all cases a PerkinElmer's PinAAcle™ 500. Soil clay content was determined by the hydrometer method (Forsythe 1975). Clay mineralogical composition was determined using the X-ray diffractogram peaks and a semiquantitative mineral identification was conducted by the method described by Biscaye (1965). The soils were grouped according to their texture and dominant clay mineral. Texture classes as Loam, Silty Loam, Sandy Loam, and Sandy Clay Loam were denominated “Coarse” while that texture classes classified as Clay Loam, Silty Clay Loam, Silty Clay, and Clay were denominated “Fine”. The soils were also subdivided according to the mineralogical composition of their clay fraction based on the results of the XRD analysis. Clay mineral dominated by illite (>70%) was denominated “Illitic”. Clay mineral dominated by clay other than illite, like chlorite, kaolinite, and smectite, was classified as “Other” (Table 1).

Table 1. Soil properties of the Ap horizon (0-15 cm) of barley, wheat, corn, and soybean sites.

Site	Year	Crop	pH	K _{AA}	K _{M3}	K _{TPhB}	Ca	Mg	Na	SOC	Clay	Soil texture group	Dominating Clay mineral
				----- mg kg ⁻¹ -----						---- g kg ⁻¹ ---			
1	2007	barley	5.1	112	94	138	400	68	69	8,1	167	Coarse	Other
2	2007	barley	5.5	117	91	156	1840	240	64	18,0	114	Coarse	Illitic
3	2008	barley	5.5	239	153	252	1840	240	64	18,0	374	Fine	Other
4	2008	barley	5.7	162	112	195	2320	300	69	24,4	232	Coarse	Other
5	2008	barley	5.6	219	163	364	1914	228	64	18,0	239	Coarse	Illitic
6	2008	barley	5.5	162	112	195	2000	276	83	16,9	242	Coarse	Other
7	2011	barley	6.8	199	157	281	5438	269	55	20,3	365	Fine	Other
8	2012	barley	5.0	113	102	156	1120	185	92	19,4	129	Coarse	Other
9	2012	barley	7.4	369	323	697	6762	47	154	40,1	343	Coarse	Illitic
10	2007	corn	5.5	239	153	252	1840	240	64	18,0	374	Fine	Other
11	2008	corn	5.7	134	124	197	4036	409	92	23,8	343	Fine	Other
12	2008	corn2	6.1	259	230	460	1230	106	115	18,6	170	Coarse	Illitic
13	2007	soybean	5.6	219	163	364	1914	228	64	18,0	239	Coarse	Illitic
14	2007	soybean	6.1	259	230	460	1230	106	115	18,6	170	Coarse	Illitic
15	2007	soybean	5.7	162	112	195	2320	300	69	24,4	222	Coarse	Other
16	2007	soybean	5.5	162	112	195	2000	276	83	16,9	242	Coarse	Other
17	2008	soybean	5.5	117	91	156	1840	240	64	18,0	114	Coarse	Illitic
18	2010	soybean	5.0	117	91	156	988	130	87	11,6	114	Coarse	Illitic
19	2012	soybean	4.9	120	82	106	1478	198	78	15,8	169	Coarse	Illitic
20	2012	soybean	4.6	164	154	252	650	150	74	14,1	142	Coarse	Other
21	2012	soybean	6.1	224	181	259	4964	380	76	20,8	411	Fine	Other
22	2012	soybean	5.8	242	169	285	2432	552	182	17,4	240	Coarse	Other
23	2008	wheat	5.1	230	221	562	1474	304	159	22,1	277	Fine	Illitic

Table 1. (Cont.)

Site	Year	Crop	pH	K _{AA}	K _{M3}	K _{TPhB}	Ca	Mg	Na	SOC	Clay	Soil texture group	Dominating Clay mineral
				----- mg kg ⁻¹ -----						---- g kg ⁻¹ ---			
24	2011	wheat	4.6	135	128	201	892	148	74	11,0	156	Coarse	Other
25	2011	wheat	6.7	480	428	879	3710	136	74	18,6	267	Coarse	Illitic
26	2011	wheat	7.0	223	158	267	5662	218	74	17,4	278	Fine	Other
27	2011	wheat	4.8	193	160	256	2202	307	69	25,6	272	Coarse	Other
28	2011	wheat	5.8	189	137	207	3818	470	76	22,7	325	Fine	Illitic
29	2011	wheat	6.8	246	214	368	6110	264	67	22,7	392	Fine	Illitic
30	2011	wheat	4.8	223	177	341	1388	245	71	21,5	145	Coarse	Illitic
31	2011	wheat	7.3	135	138	231	6886	246	74	17,4	425	Fine	Illitic
32	2012	wheat	5.6	337	286	609	2100	148	94	29,8	253	Coarse	Illitic
33	2012	wheat	6.0	533	459	1000	4778	229	90	38,1	397	Fine	Illitic
Mean			5.7	213	173	324	2714	239	85	20,2	253		
Median			5.6	199	154	252	2000	240	74	18,6	242		
Min.			4.6	112	82	106	400	47	55	8,1	114		
Max.			7.4	533	459	1000	6886	552	182	40,1	425		

Clay: Hydrometer method; pH: 1:2.5 DW H₂O water (v:v); SOC: soil organic carbon; Ca, Mg and Na extracted with NH₄OAc.

K_{AA}, K_{M3} and K_{TPhB}: potassium extracted with NH₄OAc, Mehlich 3 and Sodium tetraphenylboron, respectively.

Analysis of variance for treatment effects on grain yield were conducted separately for each site-year according to the General Linear Models (GLM) procedure of SAS[®] statistical software (SAS Institute Inc 2013). Means separation was accomplished by orthogonal contrasts using PROC GLM procedure of SAS[®] statistical software (SAS Institute Inc 2013). The treatment sums of squares were partitioned into orthogonal comparisons of the controls and the mean of the fertilized treatments (0 vs. Fertilized), using a single-degree-of-freedom contrast. Grain yield responses were interpreted as significant at $p < 0.10$. Relative grain yield was calculated by dividing the average yield of the control plots (without K application: Y₀) by the maximum average treatment yield at each site. Relationships between relative yields and soil K concentrations were fitted and studied using the Cate & Nelson model (Cate and Nelson 1971, 1965), Linear-Plateau model, and the Arcsine-log response model modified by Correndo et al. (2017) and fit with the soiltestcorr package developed by Correndo et al. (2023).

6.5. RESULTS AND DISCUSSION

The K_{AA} ranged from 112 to 533 mg kg⁻¹ across the 33 sites, with a media and median of 213 and 199 mg kg⁻¹, respectively (Table 1). The range agrees with that corresponding to the characterization of representative Uruguayan soils described by Hernández, Casanova and Zamalvide (1988). The values for K_{M3} were somewhat lower than K_{AA} , while for K_{TPhB} they were higher than both K_{AA} and K_{M3} , in agreement with what was reported by Ferrando et al. (2020).

Grain yields were significantly influenced ($p < 0.10$) by K application at 10 sites (Table 2). Overall, the response to K application decreased in all crops when STK increased.

Five of the six sites with $K_{AA} < 133$ mg kg⁻¹ and six of the 27 sites having higher than 133 mg kg⁻¹ responded positively to K application (Table 2). Six sites of the 11 responsive sites had illite as the predominant clay, but eight of the responsive sites were coarse textures.

Table 2. Crop yield response to K fertilization and soil test K of experiment sites.

Site	Crop	K _{AA}	Yield without K application	Yield Increase from K application	Maximum yield	K ₂ O rate to achieve maximum yield
		mg kg ⁻¹	----- kg ha ⁻¹ -----			
1	barley	112	3956	541	5238	240
2	barley	117	1466	866	2690	240
3	barley	239	2997	-20	3229	120
4	barley	162	3774	-418	3774	
5	barley	219	2901	-64	2966	60
6	barley	162	2979	590	3846	30
7	barley	199	3274	453	3752	120
8	barley	113	2235	-30	2585	120
9	barley	369	4526	-93	4526	
10	corn	239	6310	211	6962	120
11	corn	134	4937	1052	6097	48
12	corn2	259	8888	-419	9539	240
13	soybean	219	1892	-101	1892	
14	soybean	259	2067	243	2715	30
15	soybean	162	1480	273	1883	240
16	soybean	162	1278	141	1581	60
17	soybean	117	1921	308	2475	120
18	soybean	117	1489	140	1629	120
19	soybean	120	1438	821	2512	240
20	soybean	164	2578	-256	2578	
21	soybean	224	1796	148	2162	60
22	soybean	242	3644	-345	3751	240
23	wheat	230	2981	620	3849	240
24	wheat	135	2508	153	2919	240
25	wheat	480	2380	-79	2826	30
26	wheat	223	2060	350	2577	240
27	wheat	193	3384	638	4169	60
28	wheat	189	4265	-232	4265	
29	wheat	246	4042	480	4772	240
30	wheat	223	3033	152	3604	60
31	wheat	135	1313	220	1735	120
32	wheat	337	5454	240	5766	120
33	wheat	533	4404	-96	4481	60

K_{AA}: potassium extracted with NH₄OAc.

6.5.1. Comparison of critical levels

Overall, using the AA extraction method, the CSTV for the Linear-Plateau model was 171 mg kg⁻¹, while for Arcsine-log calibration was 205 mg kg⁻¹, ranging from 175 to 240 mg kg⁻¹, with a CI of 0.95 and a target of 90% (Table 3). For the Cate & Nelson model, the CSTV was even higher (239 mg kg⁻¹), being in all cases values much higher than those 133 mg kg⁻¹ reported by Barbazán et al. (2011), who summarized the information from 50 experiments on the response to K of different crops (barley, wheat, corn, soybean, sorghum and sunflower) in different agricultural soils in Uruguay, generating a tentative critical level for AA using the Cate & Nelson model. Linear-Plateau and Arcsin-log model fits for all sites of the present study are shown in Figure 1.

Traditionally, soil K recommendations in Uruguay were based on soil texture, suggesting a lower CSTV for coarse texture soils than for fine soil texture (Casanova 1996). In our study, for the three methods, the separation of soils into groups according to texture showed very significant differences ($p < 0.01$) between the STK means of each population, with greater CSTV being observed in soils with fine textures. Separation by texture considerably improved the models fits for coarse-textured soils, achieving statistically significant fits and with higher r values than for the joint analysis of all cases. It should be noted that, for K_{M3} and K_{TPbB} , the fit of the Linear-Plateau model for fine-textured soils did not converge, probably due to the low number of sites.

Using the modified Arcsine-log response model, K_{AA} critical values were 234 and 193 mg kg⁻¹ for fine and coarse textured soils, respectively (Table 3) and similar values were obtained when using the Cate & Nelson model. The fit of the Arcsine-log model for fine texture was not significant ($p < 0.10$) for any of the extractants.

The mineralogy of the clays in the soil was also studied, separating the soils with illite-type mineralogy from the rest. The means of STK of both groups for the tree extractants were also statistically different ($p < 0.01$) and CSTV were generated for each group and method (Table 3).

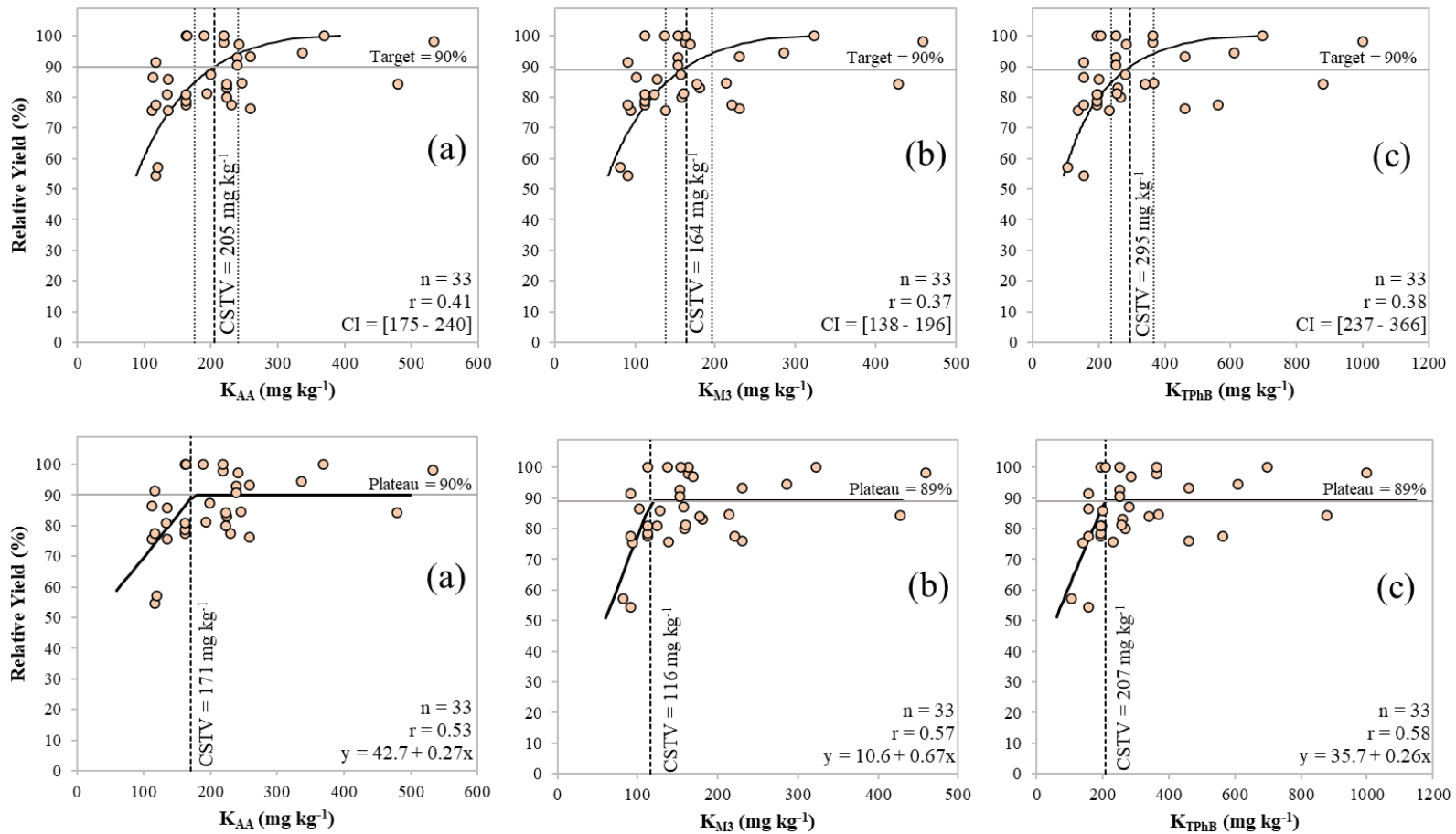


Figure 1. Modified Arcsine-log (above) and Linear-Plateau (below) calibration curves for the three analysis methods used. (a) AA: NH₄OAc; (b) M3: Mehlich 3; and (c) TPhB: Sodium tetraphenylboron. Abbreviations: n = sample size, r = Pearson's correlation; CSTV = critical soil test value; CI = Confidence Interval.

Table 3. Statistics for response models fitted to relationships between relative yield and soil test K for all sites and discriminating by texture and mineralogy for the three analysis methods used.

	Cate & Nelson			Linear plateau				Arcsine-log				
	n	CSTV	r	Equation	Plateau	CSTV	r	CSTV	LL	UL	r	p_value
AA												
		mg kg ⁻¹				mg kg ⁻¹		----- mg kg ⁻¹ -----				
All	33	239	0.33	$y = 42.7 + 0.27x$	90	171	0.53	205	175	240	0.41	0.02
Fine	11	235	0.51	$y = 76.9 + 0.04x$	99	533	0.53	234	177	310	0.44	0.17
Coarse	22	211	0.45	$y = 53.7 + 0.19x$	92	202	0.54	193	157	236	0.42	0.05
Illitic	17	174	0.65	$y = 58.7 + 0.12x$	94	285	0.57	228	176	295	0.50	0.04
Other	16	239	0.47	$y = 64.3 + 0.14x$	88	236	0.32	182	152	218	0.22	0.41
M3												
		mg kg ⁻¹				mg kg ⁻¹		----- mg kg ⁻¹ -----				
All	33	258	0.29	$y = 10.6 + 0.67x$	89	116	0.57	164	138	196	0.37	0.04
Fine	11	306	0.47	No model fit				188	136	261	0.24	0.48
Coarse	22	162	0.45	$y = 9.9 + 0.68x$	91	119	0.66	154	123	193	0.42	0.05
Illitic	17	226	0.32	$y = 67.4 + 0.10x$	94	282	0.49	189	139	256	0.43	0.08
Other	16	135	0.38	$y = 66.9 + 0.15x$	89	152	0.40	139	120	160	0.25	0.35

Table 3. (Cont.)

	Cate & Nelson			Linear plateau				Arcsine-log				
	n	CSTV	r	Equation	Plateau	CSTV	r	CSTV	LL	UL	r	p_value
	mg kg ⁻¹			TPhB				----- mg kg ⁻¹ -----				
All	33	346	0.29	$y = 35.7 + 0.26x$	89	207	0.58	295	237	366	0.38	0.03
Fine	11	626	0.47	No model fit				335	210	533	0.13	0.69
Coarse	22	226	0.51	$y = 36.5 + 0.25x$	92	220	0.66	278	212	363	0.46	0.03
Illitic	17	346	0.48	$y = 20.3 + 0.35x$	90	200	0.66	363	251	525	0.45	0.07
Other	16	231	0.38	$y = 68.0 + 0.08x$	89	252	0.41	227	197	262	0.31	0.25

Abbreviations: n = sample size. r = Pearson's correlation. CSTV = critical soil test value. LL = lower limit of CSTV. UL = upper limit of CSTV. p value = significance of correlation. CSTV90 = critical soil test value for 90% of relative yield. K_{AA}. K_{M3} and K_{TPhB}: potassium extracted with NH₄OAc. Mehlich 3 and Sodium tetraphenylboron respectively

Brecker et al. (2019), working at 25 North Dakota sites, suggested a CSTV for K_{AA} in corn of 130 mg kg^{-1} on sites with more illite, and about 200 mg kg^{-1} in soils with less illite. In our case, the Cate & Nelson model for K_{AA} showed a similar trend, but in the rest of the extractions and adjustments the result was the opposite, with higher CSTV for Illitic soils. However, the fit of the Arcsine-log model for non-illitic soil was not statistically significant, which suggests an inconclusive result.

Table 4 shows the estimated means for the three methods of the four groups generated by simultaneously separating them by texture and mineralogy. The statistical analysis (Tukey) showed significant differences only between the soils with a fine texture and illitic mineralogy against the rest ($p < 0.01$), with no differences between the means of the other three groups.

Table 4. Estimated means of K analysis in soil and statistical differences among the groups formed discriminating by texture and mineralogy simultaneously for the three methods used.

Soil textured group	Mineralogy	K_{AA}	K_{M3}	K_{TPhB}
		----- mg kg^{-1} -----		
Fine	Illitic	349 a	314 a	674 a
	Other	211 b	163 b	266 b
Coarse	Illitic	206 b	168 b	332 b
	Other	162 b	120 b	195 b

Means within a column followed by the same letter are not significantly different at ($P > 0.05$). K_{AA} , K_{M3} and K_{TPhB} : potassium extracted with NH_4OAc , Mehlich 3 and Sodium tetraphenylboron respectively.

The CSTVs for fine and illitic soils are much higher than those for other soils (Table 5), although for the former soils the Linear-Plateau models for K_{AA} and K_{TPhB} did not fit and were not statistically significant for the Arcsine-log model, probably due to the low number of samples. The TPhB did not show a better fit than the AA and M3 for the joint analysis of all the samples nor for any of the groupings by texture or mineralogy. Although this method of analysis provided higher soil-test results than AA and M3, likely because extracted forms of K include a non-exchangeable pool, it did not turn out to be more useful.

Table 5. Calibration between relative yield and soil K test, differentiating the sites of fine texture and illitic mineralogy from the rest, for the three K extraction methods used (K_{AA} , K_{M3} and K_{TPhB}).

Soil group	n	Cate & Nelson		Linear plateau				Arcsine-log			p_value	
		CSTV	r	Equation	Plateau	CSTV	r	CSTV	LL	UL		r
K_{AA}												
		mg kg ⁻¹				mg kg ⁻¹		----- mg kg ⁻¹ -----				
Fine/Illitic	5	337	0,53	$y = 76,7 + 0,04x$	98	533	0,54	232	93	582	0,39	0,51
Other	28	239	0,32	$y = 56,7 + 0,17x$	90	201	0,51	200	170	236	0,41	0,03
K_{M3}												
		mg kg ⁻¹				mg kg ⁻¹		----- mg kg ⁻¹ -----				
Fine/Illitic	5	390	0,53	No model fit				205	72	587	0,16	0,80
Other	28	162	0,37	$y = 31,4 + 0,46x$	90	129	0,61	158	132	188	0,40	0,03
K_{TPhB}												
		mg kg ⁻¹				mg kg ⁻¹		----- mg kg ⁻¹ -----				
Fine/Illitic	5	684	0,53	No model fit				385	85	1744	0,01	0,99
Other	28	356	0,35	$y = 55,5 + 0,13x$	91	270	0,60	280	227	345	0,46	0,01

Abbreviations: n = sample size, r = Pearson's correlation, CSTV = critical soil test value, LL = lower limit of CSTV, UL = upper limit of CSTV, p_value = significance of correlation, CSTV90 = critical soil test value for 90% of relative yield. K_{AA} , K_{M3} and K_{TPhB} : potassium extracted with NH_4OAc , Mehlich 3 and Sodium tetraphenylboron respectively.

6.6. CONCLUSIONS

The critical levels obtained were higher than those reported by previous research. In general, the Cate & Nelson model estimated CSTV similar to or greater than the other models. The analysis of the data considering the texture and mineralogy of the clay fraction allowed us to separate groups with different critical levels and improve the adjustment for non-illitic and/or coarse-textured soils. The group of fine illitic soils presented a mean value of available K and CSTV higher than the rest, deviating from the general mean, although, due to the low number of sites the adjustments obtained would not be reliable. The TPhB showed higher values than the other methods, but there is no clear advantage for its adoption as a routine method.

6.7. REFERENCES

- Barbagelata, P. A. 2006. Evaluation of potassium soil tests and methods for mapping soil fertility properties in Iowa corn and soybean fields. PhD Thesis, Iowa State University, Ames. 111 p.
- Barbagelata, P. A., and A. P. Mallarino. 2013. Field correlation of potassium soil test methods based on dried and field-moist soil samples for corn and soybean. *Soil Science Society of America Journal* 77 (1):318–27. doi:10.2136/sssaj2012.0253.
- Barbazán, M., M. Ferrando, and J. Zamalvide. 2007. Estado nutricional de *Lotus corniculatus* en Uruguay. *Agrociencia (Uruguay)* vol 11, no. 1, pp. 22-34. Available from: <http://www.fagro.edu.uy/~agrociencia/VOL11/1/pag.%2022-34.pdf>.
- Barbazán, M., C. Boutes, L. Beux, J. Bordoli, D. Cano, O. Ernst, A. García, F. García, and A. Quincke. 2011. Fertilización potásica en cultivos de secano sin laboreo en Uruguay: rendimiento según análisis de suelos. *Agrociencia*

(Uruguay) vol 15, no. 2, pp. 93-99.
<http://www.scielo.edu.uy/pdf/agro/v15n2/v15n2a11.pdf>.

- Biscaye, P. E. 1965. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans: *Geological Society of America Bulletin* 76, 803-31.
- Bordoli, J.M., M.M. Barbazán, and L. Rocha. 2012. Soil nutritional survey for soybean production in Uruguay. *Agrociencia (Uruguay)*. No. Especial, pp. 76-83.
<http://www.fagro.edu.uy/~agrociencia/index.php/directorio/article/view/673>.
- Breker, J.S., T. De Sutter, M.K. Rakkar, A. Chatterjee, L. Sharma, and D.W. Franzen. 2019. Potassium requirements for corn in North Dakota: influence of clay mineralogy. *Soil Science Society of America Journal* 83: 429-36. Doi: 10.2136/sssaj2018.10.0376.
- Casanova, O.N. 1996. Potasio: consideraciones sobre su situación en el Uruguay. En: Morón A, Martino D, Sawchik J. (Eds.). *Manejo y fertilidad de suelos*. Montevideo: INIA, Serie Técnica, 76: 57-62.
- Cate, R.B. Jr, and L. A. Nelson. 1965. A rapid method for correlation of soil test analysis with plant response data. North Carolina Agric. Exp. Stn.. *International Soil Testing Series Bull.* No. 1.
- Cate, R.B. Jr., and L. A. Nelson. 1971. A simple statistical procedure for partitioning soil test correlation data into two classes. *Soil Science Society of America Procedures* 35:658-9.
<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1971.03615995003500040048x>.
- Correndo, A.A., F. Salvagiotti, F.O. García, and F.H. Gutiérrez Boem. 2017. A modification of the arcsine-log calibration curve for analysing soil test value-relative yield relationships. *Crop and Pasture Science* 68 (3): 297-304.
<https://doi.org/10.1071/CP16444>
- Correndo A.A., A. Pearce, C.H. Bolster, J.T. Spargo, D. Osmond, and I.A. Ciampitti. 2023. The soiltestcorr R package: An accessible framework for reproducible correlation analysis of crop yield and soil test data. *SoftwareX* 21: 101275.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.softx.2022.101275>

- Cox, A. E., B. C. Joern, S. M. Brouder, and D. Gao. 1999. Plant-available potassium assessment with a modified sodium tetraphenyl boron method. *Soil Science Society of America Journal* 63:902-11. Doi: 10.2136/sssaj1999.634902x.
- Cox, A. E., B. C. Joern, and C. B. Roth. 1996. Nonexchangeable ammonium and potassium in soils with a modified sodium tetraphenylboron method. *Soil Science Society of America Journal* 60:114–20. Doi: 10.2136/sssaj1996.03615995006000010019x.
- DIEA (Dirección de Estadísticas Agropecuarias). 2022. *Anuario estadístico agropecuario 2022*.
- Durán, A., A. Califra, and J.H. Molfino. 1999. *Suelos del Uruguay según Soil Taxonomy*. Montevideo: Universidad de la República. Facultad de Agronomía; MGAP. División de Suelos y Aguas. 14 p.
- Ferrando, M. G., M. M. Barbazán, F. O. García, and A. P. Mallarino. 2020. Comparison of the ammonium acetate, mehlich 3, and sodium tetraphenylboron as extractants to evaluate crop available potassium. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 51 (8):997–1005. Doi:10.1080/00103624.2020.1744625.
- Forsythe, W. 1975. Física de suelos: Manual de laboratorio. Costa Rica: IICA. 212 p.
- Hernández, J., O. Casanova, and J. P. Zamalvide. 1988. Capacidad de suministro de potasio en suelos del Uruguay. *Boletín de Investigación. Facultad de Agronomía* 19: 20 p.
- Jackson, B. L. J. 1985. A modified sodium tetraphenylboron method for the routine determination of reserve potassium status of soil. *New Zealand Journal of Experimental Agriculture* 13:253–62. Doi: 10.1080/03015521.1985.10426091.
- Mehlich, A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 15: 1407-16.
- Morón, A., and A. Quincke. 2010. Avances de resultados en el estudio de la calidad de los suelos en agricultura en el departamento de Soriano. Colonia, Uruguay:

Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria, *Serie de Actividades de Difusión* No. 605.
<http://www.inia.uy/Publicaciones/Documentos%20compartidos/112761140510162805.pdf>.

- Morón, A., and W. Baethgen. 1996. Relevamiento de la fertilidad de los suelos bajo producción lechera en Uruguay. Montevideo: INIA. *Serie Técnica* 73. 16 p.
- Nelson, D. W., and L. E. Sommers. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*, ed. D. L. Sparks, et al. 961–1010. Madison, WI: Soil Science Society of America, Inc./ American Society of Agronomy. SSSA Book Series No. 5.
- Oudri, N, J.L. Castro, R. Doti, and A. Secondi de Carbonell. 1976. *Guía para fertilización de cultivos*. Montevideo: MAP/CIAAB/DSF (Ministerio de Agricultura y Pesca. Centro de Investigaciones Agrícolas Alberto Boerger. Dirección de Suelos y Fertilizantes). 47 p.
- Raheb, A., and A. Heidari. 2012. Effects of clay mineralogy and physico-chemical properties on potassium availability under soil aquic conditions. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 12 (4):747–61.
- SAS Institute Inc. 2013. SAS/ACCESS® 9.4 Interface to ADABAS: Reference. Cary, NC: SAS Institute Inc.
- Smith, S. J., and A.D. Scott. 1966. Extractable potassium in grundite illite: Method of extraction. *Soil Science* 102:115-22.
- Soil Survey Staff. 2010. *Keys to Soil Taxonomy*, eleventh ed. United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service. 346 p.
- Warncke, D., and J. R. Brown. 1998. Potassium and Other Basic Cations. In *Recommended Chemical Soil Test Procedures for North Central Region*. NCR Publication No. 221, ed. J. R. Brown, pp. 31–33. Columbia, MO: Missouri Agricultural Experiment Station.
- Wood, B. R., and J. H. Meyer. 1986. Factors affecting potassium nutrition of sugarcane in South Africa. *Proceedings of The South African Sugar Technologists' Association*. Mount Edgecombe, South Africa. 60: 198–204

7. DISCUSIÓN GENERAL

El manejo del K en cultivos se basa generalmente en el análisis de K intercambiable en los suelos en muestras tomadas previamente a la siembra. Las diferentes soluciones extractivas, en función de su composición, pueden no extraer las mismas cantidades de K intercambiable, por lo cual, para su correcta interpretación, es necesario contar con estudios de correlación entre ellas (Mengel et al., 2001). Por otro lado, ha sido demostrado que algunos minerales arcillosos 2:1 son reservorio de K, con capacidad de responder a mediano y largo plazo frente a cambios de disponibilidad asociados a extracciones por los cultivos o aportes externos (Römheld y Kirkby, 2010). El posible aporte de este reservorio no se ve reflejado en los análisis tradicionales de K intercambiable, siendo necesaria la realización de otro tipo de metodologías con otras soluciones extractivas más potentes, como es el caso del tetrafenilborato de sodio (TPhB). Estos análisis de fracciones no intercambiables son más complejos que los métodos tradicionales de determinación de K intercambiable, por lo que, generalmente, no son ofrecidos como análisis de rutina por los laboratorios comerciales, ni son utilizados por las recomendaciones clásicas de manejo de este nutriente. Si bien los resultados que brindan sirven para conocer los contenidos de K en el suelo en fracciones disponibles en el mediano y largo plazo, se requiere analizar su relación con algunas propiedades del suelo que permitan interpretar los resultados. Dicho K no intercambiable podría llegar a disminuir significativamente por extracciones sucesivas sin reposición (Mengel et al., 2001), lo que generaría una mayor capacidad de fijación de K en los suelos (Simonsson et al., 2009) y, consecuentemente, presentaría una menor eficiencia de uso por las plantas una vez que el K es aplicado como fertilizante (Cassman et al., 1989, Mengel et al., 2001). A su vez, los resultados, ya sea de K intercambiable o no intercambiable, se ven afectados por distintos factores de suelo y ambiente, así como por el manejo de la muestra previo a su análisis.

En la década del 60 y la del 70 del siglo pasado, surgieron los primeros niveles críticos nacionales de K intercambiable, basados en valores de referencia de otros países y en pocos experimentos nacionales, con labranza convencional, sobre suelos

de baja o nula respuesta, con cultivos de potenciales inferiores a los actuales. Dichos niveles críticos iban desde 60 a 120 mg kg⁻¹ (Casanova, 1996, Oudri et al., 1976), siendo valores genéricos, manejando una diferencia de unos 40 mg kg⁻¹ entre suelos pesados y livianos (Casanova, 1996). Con el ingreso de la siembra directa, cultivos de mayor potencial de rendimiento y extracción de nutrientes, y la inclusión de suelos marginales, fue necesario aumentar la investigación en el tema, dado que fue más frecuente la aparición de síntomas de deficiencia de K. Por otro lado, en el ámbito mundial se fueron desarrollando nuevos métodos de análisis buscando menores costos y mayor eficiencia de los laboratorios, así como también una mejora de las posibilidades de predicción de la disponibilidad de K para las plantas, incluyendo formas no intercambiables disponibles en el mediano y largo plazo.

En el marco de esta tesis se buscó profundizar en el estudio de distintas metodologías que permitan conocer o interpretar la disponibilidad de K en el suelo para las plantas, así como evaluar la variación de los resultados en función de características del suelo y del procesamiento de las muestras.

Para poder evaluar el efecto de la mineralogía de la fracción arcilla, fue necesario previamente ajustar los protocolos y materiales necesarios para retomar los análisis mineralógicos en el Laboratorio de Suelos y Aguas de la Facultad de Agronomía de la Universidad de la República (Uruguay), usando procedimientos actualizados y de uso cotidiano en otras partes del mundo. Una vez ajustada la metodología, se procedió al análisis de los principales minerales arcillosos en 67 suelos agrícolas, los cuales serían utilizados para el estudio de otros métodos de análisis de K intercambiable y no intercambiable. Los resultados fueron agrupados en función de los materiales de origen de los suelos y son un aporte más al conocimiento de los suelos de Uruguay. La posibilidad de realizar estos análisis en Uruguay permitirá generar nueva investigación nacional en distintas ramas del estudio de los suelos.

Los suelos utilizados en esta tesis presentaron un amplio rango de texturas y características químicas, dado que provenían de diferentes unidades de suelos (16 unidades de suelo distintas, según la Carta de Reconocimiento de Suelos del Uruguay

escala 1:1.000.000; MAP/DSF, 1976), con distinto material de origen, tipo de suelo y composición mineralógica. Desde el punto de vista de la mineralogía de la fracción arcilla, la mayoría de los suelos utilizados en este estudio presentaron mineralogía mixta (montmorillonita/illita) y 89 % presentó al menos un 30 % de illita, lo que influyó directamente en la disponibilidad de K para las plantas en el mediano y largo plazo. Conocer la composición mineralógica de cada suelo ayudó a interpretar los análisis de suelos y la respuesta de los cultivos en función de su disponibilidad.

En un segundo trabajo (capítulo IV), se compararon distintos métodos de análisis de K intercambiable (AA y M3) y no intercambiable (TPhB), en 721 muestras de horizontes superficiales de 57 diferentes suelos agrícolas de Uruguay y se interpretaron los resultados en función de otras características de los suelos, como textura y mineralogía de la fracción arcilla. Al igual que lo reportado por otros autores (Fukuda et al., 2017, Eckert y Watson, 1996, Mallarino y Blackmer, 1994, Mehlich, 1984), en los dos trabajos incluidos en esta tesis, el AA extrajo algo más de K que el método M3, aun cuando estarían extrayendo la misma fracción de K en el suelo (intercambiable). La correlación entre ambos métodos fue alta y significativa y la tendencia se mantuvo para suelos con distinta mineralogía y textura. Como la pendiente fue significativamente diferente de 1 ($p < 0,001$) y el intercepto fue significativamente diferente de cero ($p < 0,001$), los resultados no deberían utilizarse indistintamente, sino mediante el uso de una ecuación de conversión.

El método TPhB extrajo, en promedio, entre 65 y 85 % más K que AA y M3, respectivamente. Como ya fue explicado, este método extrae el K intercambiable y la fracción del no intercambiable más fácilmente disponible, asociada especialmente a minerales arcillosos tipo illita. Al separar los suelos en grupos según su textura y mineralogía, las ecuaciones de correlación entre métodos mejoraron, lo que muestra una mejor capacidad predictiva del TPhB en comparación con los métodos convencionales. Las ecuaciones de ajuste obtenidas permitirían estimar el K disponible en el mediano plazo a partir del análisis tradicional de K intercambiable (AA o M3) con base en características conocidas de los suelos (textura y mineral arcilloso dominante). El ajuste de esta metodología permitió, además, la colaboración

con grupos de investigación uruguayos y argentinos, mediante el análisis de muestras de sus proyectos (Correndo et al., 2021).

Un problema adicional a la hora de interpretar los resultados de análisis de suelo es no tener en cuenta las condiciones de humedad del suelo previas y durante el muestreo. En el país es habitual que al momento del muestreo los suelos se encuentren con condiciones de humedad muy contrastantes, desde situaciones de sequía importante hasta otras con alta saturación de agua. Por otro lado, la información internacional ha demostrado que el secado de la muestra en el laboratorio, previo a su análisis, afecta los resultados finales y, por lo tanto, se recomienda realizar un análisis del suelo sobre la muestra húmeda, tal cual llega al laboratorio.

Para estudiar el efecto de estos factores, se diseñó un ensayo macetero generando períodos cortos de inundación del suelo, con posterior análisis de K intercambiable con AA y M3 en muestras húmedas y secas (al aire y en estufa), con y sin fertilización previa del suelo (capítulo V). Para ello se utilizaron muestras superficiales de cinco suelos agrícolas contrastantes del Uruguay, a los cuales previamente se les había determinado la mineralogía de la fracción arcilla, además de análisis físico-químicos de rutina.

Según los resultados de este estudio, las variaciones en la humedad del suelo previas al muestreo no afectaron los resultados de análisis, pero sí afectaron el secado o no de la muestra, así como del contenido de humedad del suelo cuando los análisis se realicen en húmedo. No se encontraron diferencias en la extracción de K sobre muestra secadas al aire vs. en estufa, pero las concentraciones de K extraídas de muestras húmedas fueron, en la mayoría de los casos, mayores que las de muestras secas, independientemente de si la muestra había sido fertilizada o no. La excepción fue un suelo (suelo 5) sin fertilizar, donde ocurrió lo contrario. Aparentemente existiría un nivel de K de equilibrio (en el entorno de los 200 mg kg⁻¹) por debajo del cual al secar la muestra aumenta la disponibilidad de K, pero, por encima, disminuye.

Cuando el análisis se realiza en muestras secas, que el suelo tenga, al momento del muestreo, 50 o 100 % de humedad, no mostró diferencias significativas en el resultado, por lo que la interpretación de los resultados será la misma. Por el contrario, los resultados de los análisis de muestras húmedas fueron mayores cuando el suelo estaba con una saturación del 100 % que en aquellos con solamente un 50 %. Esto indica que, si bien la correlación entre los resultados de muestras secas vs. húmedas fue alta y significativa, el cambio de protocolo implicaría necesariamente una nueva calibración y el resultado estaría condicionado por la humedad del suelo en el momento del muestreo. Estos cambios exigirían más tiempo y trabajo y, según los resultados de este estudio, no estarían justificados.

Finalmente, luego del ajuste de las técnicas, la comparación y el análisis de los distintos suelos por diferentes metodologías, se procedió a aplicar los conocimientos adquiridos en el ajuste de los niveles críticos de K para distintos cultivos comerciales (cebada, trigo, soja y maíz). Para ello se contó con la información y muestras de suelos de diferentes experimentos de respuesta a la fertilización con K y, a partir de los resultados, se elaboraron niveles críticos en el suelo.

Los suelos de texturas medias y livianas mostraron niveles críticos de K en suelo, menores que los de texturas pesadas, aunque superiores a los 133 mg kg^{-1} ($0,34 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) reportados por Barbazán et al. (2011a). El grupo de suelos de texturas pesadas con illita como principal mineral arcilloso presentó un valor medio de K disponible y un nivel crítico muy superior a los encontrados para el resto de los suelos, aunque debido al bajo número de sitios con este tipo de suelos, estos valores podrían no ser confiables. Se estimaron también niveles críticos para M3 y TPhB, lo que permitiría empezar a utilizar resultados de análisis realizados con estos métodos. Si bien se requiere más investigación para confirmar los resultados obtenidos, se evidencia la necesidad de aplicar K en algunos suelos para cubrir los requerimientos de algunos cultivos.

8. SÍNTESIS Y CONCLUSIONES GENERALES

Se logró ajustar un protocolo actualizado de separación de fracciones, preparación y análisis mineralógico, que, si bien es complejo e insume tiempo, es reproducible y logra resultados muy importantes aplicables a trabajos de investigación de diversa índole. Los datos mineralógicos obtenidos de las muestras utilizadas en esta tesis permitieron complementar la interpretación de los demás resultados.

Los métodos AA y M3 extrajeron cantidades comparables de K, con una alta correlación entre ambos. Si bien se podría utilizar el M3 en nuestros suelos para orientar las recomendaciones de manejo del K utilizando las calibraciones existentes para AA, es recomendable generar investigación adicional de campo para mejorar las predicciones.

Como era esperable, el TPhB extrajo cantidades mayores de K, muy probablemente desde las formas de K no intercambiable, con variaciones en función de la textura y mineralogía de la fracción arcilla de los suelos. Si bien es un método más tedioso y costoso que AA o M3 para ser adoptado por laboratorios comerciales, podría ser útil como una herramienta complementaria en el manejo del K.

No existió un efecto significativo en el K disponible asociado a variaciones en el contenido de humedad de los suelos previo al muestreo, aunque sí se observaron variaciones en los resultados de análisis de K disponible en función del secado de la muestra y del contenido de humedad cuando el análisis se hace en muestras húmedas. Estos resultados confirman la importancia de contar con un protocolo adecuado y claramente detallado al realizar los análisis de suelo.

Si bien se podría asumir que los resultados de análisis de muestras húmedas reflejarían condiciones de disponibilidad similares a las que tienen las plantas, es necesario confirmarlo con trabajos que incluyan cultivos creciendo.

Los experimentos de campo permitieron detectar diferentes niveles críticos de K en suelo para distintas situaciones de textura y mineralogía de la fracción arcilla.

9. BIBLIOGRAFÍA

- Almada P. 2006. Fertilización P y K de maíz en tres suelos de Durazno. Tesis Ing. Agrónomo, Facultad de Agronomía, Montevideo. Uruguay. 65 p
- Assimakopoulos JH, Yassoglou NJ, Bovis CP. 1994. Effects of incubation at different water contents, air-drying and k-additions on potassium availability of a vertisol sample. *Geoderma*, 61 (3-4): 223-236. doi:10.1016/0016-7061(94)90050-7.
- Barbagelata PA. 2006. Evaluation of potassium soil tests and methods for mapping soil fertility properties in Iowa corn and soybean fields. Tesis de doctorado, Iowa State University, Ames, Iowa. 111 p.
- Barbagelata, PA, Mallarino AP. 2013. Field Correlation of Potassium Soil Test Methods Based on Dried and Field-Moist Soil Samples for Corn and Soybean. *Soil Science Society of America Journal*, 77(1): 318-327.
- Barbazán M, Bordoli J, Coitiño J, Del Pino A, Hoffman E, Mazzilli S. 2013. Avances en estudios de potasio en Uruguay. Simposio Fertilidad 2013: Nutrición de cultivos para la intensificación productiva sustentable. Rosario, Argentina
- Barbazán MM, Bautes C, Beux L, Bordoli JM, Califra A, Cano JD, Del Pino A, Ernst O, García- Lamothe A, García FO, Mazzilli S, Quincke A. 2012. Soil Potassium in Uruguay: Current Situation and Future Prospects. *Better Crops*, 96: 21-23.
- Barbazán MM, Bautes C, Beux L, Bordoli JM, Cano JD, Ernst O, García- Lamothe A, García FO, Quincke A. 2011a. Fertilización potásica en cultivos de secano sin laboreo en Uruguay: Rendimiento según Análisis de Suelos. *Agrociencia Uruguay*, 15(2): 93-99.
- Barbazán MM, Fiorelli MJ, Rodríguez J, del Pino A, Mazzilli S, Ernst O. 2011b. Liberación de potasio desde rastrojos de maíz y soja y variación en el suelo. En: Simposio Fertilidad (2011, Rosario, Santa Fe, Argentina). La nutrición de cultivos integrada al sistema de producción. Acassuso: IPNI. 156-160.
- Barbazán, MM, Ferrando MG, Zamalvide JP. 2007. Estado nutricional de *Lotus*

- Corniculatus L.* en Uruguay. *Agrociencia* XI(1): 22-34.
- Barré P, Velde B, Fontaine C, Catel N, Abbadie L. 2008. Which 2:1 Clay Minerals Are Involved in the Soil Potassium Reservoir? Insights from Potassium Addition or Removal Experiments on Three Temperate Grassland Soil Clay Assemblages. *Geoderma*, 146(1-2): 216-223.
- Bautes C, Barbazán MM, Beux L. 2009. Fertilización potásica inicial y residual en cultivos de secano en suelos sobre Areniscas Cretácicas y transicionales. *Informaciones Agronómicas del Cono Sur*, 41: 1-8.
- Beegle DB, Oravec TC. 1990. Comparison of field calibrations for Mehlich 3 P and K with Bray- Kurtz P1 and Ammonium Acetate K for corn. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 21(13-16), 1025-1036.
- Bell MJ, Thompson ML, Moody PW. 2021a. Using Soil Tests to Evaluate Plant Availability of Potassium in Soils. En: Murrell TS, Mikkelsen RL, Sulewski G, Norton R, Thompson ML (eds.) *Improving Potassium Recommendations for Agricultural Crops*. Springer, Cham. 191-218.
- Bell MJ, Ransom MD, Thompson ML, Hinsinger P, Florence AM, Moody PW, Guppy CN. 2021b. Considering Soil Potassium Pools with Dissimilar Plant Availability. En: Murrell TS, Mikkelsen RL, Sulewski G, Norton R, Thompson ML (eds.) *Improving Potassium Recommendations for Agricultural Crops*. Springer, Cham. 163-190.
- Bertsch PM, Thomas GW. 1985. Potassium status of temperate region soils. En: Munson RD (ed.) *Potassium in agriculture*. Madison. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America. 131-162.
- Besoain E. 1985. *Mineralogía de Arcillas de Suelos*. IICA. San José, Costa Rica.
- Blake L, Mercik S, Koerschens M, Goulding KWT, Stempen S, Weigel A, Poulton PR, Powlson DS. 1999. Potassium content in soil, uptake in plants and the potassium balance in three European long-term field experiments. *Plant Soil*, 216(1-2): 1-14. <https://doi.org/10.1023/A:1004730023746>
- Bordoli JM. 2001. Dinámica de nutrientes y Fertilización en siembra directa. En:

- Rossello RD (ed). Siembra Directa en el Cono Sur. PROCISUR, Montevideo. (Serie Documentos). 289-297.
- Bordoli JM, Barbazán MM, Rocha L. 2012. Soil nutritional survey for soybean production in Uruguay, *Agrociencia Uruguay*, 16(3): 76–83.
- Breker JS, De Sutter T, Rakkar MK, Chatterjee A, Sharma L, Franzen DW. 2019. Potassium requirements for corn in North Dakota: influence of clay mineralogy. *Soil Science Society of America Journal*, 83: 429-436. doi: 10.2136/sssaj2018.10.0376.
- Brouder SM, Volenec JJ, Murrell TS. 2021. The Potassium Cycle and Its Relationship to Recommendation Development. En: Murrell TS, Mikkelsen RL, Sulewski G, Norton R, Thompson ML (eds) *Improving Potassium Recommendations for Agricultural Crops*. Springer, Cham. 1-46. https://doi.org/10.1007/978-3-030-59197-7_1
- Cano JD, Ernst O, García F. 2009. Mejores prácticas de manejo para una mayor eficiencia en la nutrición de cultivos. En: *Proceedings Simposio Fertilidad 2009: Rosario (Santa Fe, Argentina)*. IPNI Cono Sur – Fertilizar AC. 172-174.
- Cano JD, Ernst O, García F. 2007. Respuesta a la fertilización potásica en maíz para grano en suelos del noroeste de Uruguay. *Informaciones Agronómicas*, 36: 9-12.
- Casanova ON. 1996. Potasio: consideraciones sobre su situación en el Uruguay. En: Morón A, Martino D, Sawchik J. (Eds.). *Manejo y fertilidad de suelos*. Montevideo: INIA, Serie Técnica, 76: 57-62.
- Castro JL. 1965. Informe final del año de práctica. Facultad de Agronomía, Universidad de la República. Montevideo, Uruguay. 25 p.
- Cassman KG, Bryant DC, Higashi SL, Roberts B., Kerby T.A. 1989. Soil Potassium Balance and Cumulative Cotton Response to Annual Potassium Additions on a Vermiculitic Soil. *Soil Science Society of America Journal*, 53: 805-812. <https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300030030x>
- Cook MG, Hutcheson TB. 1960. Soil Potassium Reactions as Related to Clay Mineralogy of Selected Kentucky Soils. *Soil Science Society of America*

- Journal, 24(4): 252-256.
- Cox AE, Joern BC, Roth CB. 1996. Nonexchangeable ammonium and potassium in soils with a modified sodium tetraphenylboron method. *Soil Science Society of America Journal*, 60: 114-120. doi: 10.2136/sssaj1996.03615995006000010019x.
- Cox AE, Joern BC, Brouder SM, Gao D. 1999. Plant-available potassium assessment with a modified sodium tetraphenyl boron method. *Soil Science Society of America Journal*, 63: 902-911. doi: 10.2136/sssaj1999.634902x.
- Correndo AA, Rubio G, García FO, Ciampitti IA. 2021. Subsoil-Potassium Depletion Accounts for the Nutrient Budget in High-Potassium Agricultural Soils. *Scientific Reports*, 11(1): 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90297-1>.
- DIEA (Dirección de Estadísticas Agropecuarias). 2022. Anuario estadístico agropecuario. Montevideo: MGAP
- Dobermann A, Fairhurst T. 2000. Rice: Nutrient disorders and nutrient management. En Potash and Potash Institute (PPI), Potash and Phosphate Institute of Canada (PPIC) and International Research Institute (IRRI). Philippine. Handbook series. 191 p.
- Dobermann A, Cruz PCS, Cassman KG. 1996. Fertilizer inputs, nutrient balance, and soil nutrient-supplying power in intensive, irrigated rice systems. I. Potassium Uptake and K Balance. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 46 (1):1-10. doi:10.1007/BF00210219.
- Dowdy RH, Hutcheson TB. 1963. Effect of Exchangeable Potassium Level and Drying on Release and Fixation of Potassium by Soils as Related to Clay Mineralogy. *Soil Science Society of America Journal* 27(1): 31-34.
- Eckert DJ, Watson ME. 1996. Integrating the Mehlich-3 extractant into existing soil test interpretation schemes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 27(5-8): 1237-1249.
- Faggionato RG. 2011. Equivalente fertilizante de potasio para algunos suelos agrícolas de Uruguay. Tesis Ing. Agr. Montevideo, Uruguay. Facultad de

Agronomía. 84 p.

- Fernández FG, Brouder SM, Beyrouthy CA, Volenec JJ, Hoyum R. 2008. Assessment of plant-available potassium for no-till, rainfed soybean. *Soil Science Society of America Journal* 72: 1085-1095.
- Fukuda M, Nakamura S, Lopes Fonseca A, Nasukawa H, Mamudo Ibraimo M, Naruo K, Kobayashi K, Oya T. 2017. Evaluation of the Mehlich 3 Reagent as an Extractant for Cations and Available Phosphorus for Soils in Mozambique. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 48(12): 1462-1472. doi: 10.1080/00103624.2017.1373789.
- García-Lamothe A, Quinke A, Pereira S, Días M. 2009. Respuesta a cloruro de potasio (KCl) en trigo y cebada. En: *Jornada Cultivos de Invierno (2009, Colonia, Uruguay)*. La Estanzuela: INIA. (Serie Actividades de Difusión n.º 566). 13-18.
- Gartley KL, Sims JT, Olsen CT, Chu P. 2002. Comparison of Soil Test Extractants Used in Mid-Atlantic United States. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 33(5-6): 873-895.
- Golestanifard A, Santner J, Aryan A, Kaul HP, Wenzel WW. 2020. Potassium fixation in northern Iranian paddy soils. *Geoderma* 375: 114475. doi:10.1016/j.geoderma.2020.114475.
- Grewal KS, Kumar S, Bhat MA, Dinesh T. 2017. Comparison of chemical extractants for determination of available potassium. *International Journal of Chemical Studies* 5(6): 417-423.
- Haby VA, Sims JR, Skogley EO, Lund RE. 1988. Effect of Sample Pretreatment on Extractable Soil Potassium. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 19(1): 91-106.
- Hanlon EA, Johnson V. 1984. Bray/Kurtz, Mehlich III, AB/D and ammonium acetate extract ions of P, K, and Mg in four Oklahoma soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 15: 277-294.
- Havlin JL, Beaton JD, Tisdale SL, Nelson WL. 2005 *Soil Fertility and Fertilizers: An Introduction to Nutrient Management*. 7th Edition, Pearson Educational, Inc.,

Upper Saddle River, New Jersey.

- Helmke PA, Sparks DL. 1996 Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium and Cesium. En: Sparks DL. (Ed.). *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods.* Madison, WI: ASA, SSSA. (Soil Science Society of America Book Series no. 5). 551-574.
- Hernández J. 1983. Capacidad de suministro de potasio en suelos del Uruguay. Tesis Ing. Agr. Montevideo, Uruguay. Facultad de Agronomía. 77 p.
- Hernández, J, Casanova O, Zamalvide JP. 1988. Capacidad de suministro de potasio en suelos del Uruguay. *Boletín de Investigación.* Montevideo, Facultad de Agronomía. 19: 20 p.
- Holland J, Conyers M, Orchard B, Poile G. 2014. Soil potassium relationships, uptake efficiency and availability for six distinctive soils in central and southern New South Wales, Australia. *Soil Research* 52:129-39. doi: 10.1071/SR13171
- Jackson BLJ. 1985. A modified sodium tetraphenylboron method for the routine determination of reserve potassium status of soil. *New Zealand Journal of Experimental Agriculture* 13:253-62. doi: 10.1080/03015521.1985.10426091.
- Jackson ML. 1964. Chemical composition of soils. En: Bear FE (ed.) *Chemistry of the soil*, 2nd ed. Van Nostrand Reinhold Co, New York. 71-141.
- Jabiel JM. 2014. Absorción de potasio en trigo y colza en suelos de la zona este de Uruguay. Tesis Ing. Agr. Montevideo, Uruguay. Facultad de Agronomía. 54 p.
- Kirkman JH, Basker A, Surapaneni A, MacGregor AN. 1994. Potassium in the Soils of New Zealand-A Review. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 37(2): 207-227.
- Luebs RE, Stanford G, Scott AD. 1956. Relation of available potassium to soil moisture. *Soil Science Society of America Journal*, 20(1): 45-50. doi:10.2136/sssaj1956.03615995002000010011x.
- Malavolta E. 1985. Potassium status of tropical and subtropical region soils. En: Munson RD (ed.) *Potassium in agriculture.* Madison, American Society of Agronomy. 163-200. [https:// doi.org/10.2134/1985.potassium.c8](https://doi.org/10.2134/1985.potassium.c8)

- Mallarino AP. 2001. Manejo de la fertilización con fósforo y potasio para maíz y soja en el centro-oeste de los Estados Unidos. En: Jornada de Actualización Técnica para Profesionales «Fertilidad 2001». INPOFOS Cono Sur. Acassuso, Buenos Aires, Argentina.
- Mallarino AP, Blackmer AM. 1994. Profit-Maximizing Critical Values of Soil-Test Potassium for Corn. *Journal of Production Agriculture*, 7(2): 261-268.
- MAP/DSF (Ministerio de Agricultura y Pesca, Dirección de Suelos y Fertilizantes). 1976. Carta de Reconocimiento de Suelos del Uruguay. Montevideo.
- Marschner P, Rengel Z. 2012. Nutrient Availability in Soils. En: Marschner P (Ed.) *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants (Third Edition)*, Academic Press, London. 315-330. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384905-2.00012-1>.
- Martin HW, Sparks DL. 1985. On the Behavior of Nonexchangeable Potassium in Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 16(2):133-162.
- Martins PO, Slaton NA, Roberts TL, Norman RJ. 2015. Comparison of Field-Moist and Oven-Dry Soil on Mehlich-3 and Ammonium Acetate Extractable Soil Nutrient Concentrations. *Soil Science Society of America Journal*, 79(6): 1792-1803.
- Mc Lean EO, ME Watson. 1985. Soil Measurements of Plant-Available Potassium. En: RD Munson (Ed.). *Potassium in agriculture*. Madison, American Society of Agronomy, 277-308. <https://doi.org/10.2134/1985.potassium.c10>
- Mehlich A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 15: 1407-1416.
- Mengel K, Kirkby EA, Kosegarten H, Appel T. 2001. Potassium. En: Mengel K, Kirkby EA, Kosegarten H, Appel T (Eds.). *Principles of Plant Nutrition*. Springer, Dordrecht. 481-511. https://doi.org/10.1007/978-94-010-1009-2_10
- Mengel K. 1985. Dynamics and Availability of Major Nutrients in Soils. *Advances in Soil Science*, 2: 65-131.
- Michaelson GJ, Ping CL, Mitchell GA. 1987. Correlation of Mehlich 3, Bray 1, and Ammonium Acetate Extractable P, K, Ca, and Mg for Alaska Agricultural Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 18(9): 1003-1015.

- Moir TRG, Reynaert EE. 1962. Ensayos de fertilización de cultivos. Montevideo, Ministerio de Ganadería y Agricultura. Comisión Honoraria del Plan Agropecuario. 52 p.
- Moody PW, Bell MJ. 2006. Availability of soil potassium and diagnostic soil tests. *Australian Journal of Soil Research*, 44: 265-275. <http://dx.doi.org/10.1071/SR05154>
- Morón A, Quincke A. 2010. Avances de resultados en el estudio de la calidad de los suelos en agricultura en el departamento de Soriano. Colonia, Uruguay: Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria, Serie de Actividades de Difusión N° 605 [En línea]. Consultado 26 setiembre 2023. Disponible en: <http://www.ainfo.inia.uy/digital/bitstream/item/575/1/112761140510162805.pdf>
- Morón A, Baethgen W. 1996. Relevamiento de la fertilidad de los suelos bajo producción lechera. Montevideo, INIA. Serie Técnica 73. 16 p.
- Núñez A. 2014. Dinámica del potasio en suelos agrícolas del litoral oeste de Uruguay. Tesis de maestría. Montevideo, Uruguay. Facultad de Agronomía. 94 p.
- Oudri N, Castro JL, Doti R, Secondi de Carbonell A. 1976. Guía para fertilización de cultivos. Montevideo: MAP/CIAAB/DSF (Ministerio de Agricultura y Pesca. Centro de Investigaciones Agrícolas Alberto Boerger. Dirección de Suelos y Fertilizantes). 47 p.
- Rabuffetti A. 2017. La Fertilidad del Suelo y su Manejo Tomo 2. Montevideo, Uruguay: Editorial Agropecuaria Hemisferio Sur.
- Rakkar MK, Franzen DW, Chatterjee A. 2015. Evaluation of Soil Potassium Test to Improve Fertilizer Recommendations for Corn. *Open Journal of Soil Science* 5: 110-122.
- Römheld V, Kirkby EA. 2010. Research on Potassium in Agriculture: Needs and Prospects. *Plant and Soil*, 335(1): 155-180.
- Schindler FV, Woodard HJ, Doolittle JJ. 2003. Reduction-Oxidation Effects on Soil Potassium and Plant Uptake. *Communications in Soil Science and Plant*

- Analysis, 34(9-10): 1407-1419.
- Schroeder D. 1979. Structure and Weathering of Potassium Containing Minerals. Proceedings of the 11th Congress of the International Potash Institute, 43-63.
- Scott AD, Smith SJ. 1968. Mechanism for Soil Potassium Release by Drying. Soil Science Society of America Journal, 32(3): 443-444.
- Simoës AJG, Hidalgo CA. 2011. The Economic Complexity Observatory: An Analytical Tool for Understanding the Dynamics of Economic Development. Workshops at the Twenty-Fifth AAAI Conference on Artificial Intelligence. [En línea] Última visita 30/6/2023. Disponible en: <https://oec.world/es/profile/hs/potassic-fertilizers?countryComparisonGeoSelector=sa&countryComparisonMeasureSelector=Percentage&latestTrendsFlowSelector=flow1&latestTrendsViewSelector=latestTrendsViewOption1&latestTrendsYAxisSelector=linear>
- Simonsson M, Hillier S, Öborn I. 2009. Changes in clay minerals and potassium fixation capacity as a result of release and fixation of potassium in long-term field experiments. Geoderma, 151(3-4): 109-120.
- Slaton NA, Golden BR, Norman RJ, Wilson CE, DeLong RE. 2009. Correlation and calibration of soil potassium availability with rice yield and nutritional status. Soil Science Society of America Journal, 73: 1192-1201.
- Smith D. 1971. Levels and sources of potassium for alfalfa as influenced by temperature. Agronomy Journal, 63(3): 497-500.
- Smith JV. 1974. Feldspar Minerals: Crystal Structure and Physical Properties. Springer-Verlag, New York. 630 p.
- Smith SJ, Scott AD. 1966. Extractable potassium in grundite illite: Method of extraction. Soil Science, 102:115-122.
- Sparks DL, Huang PM. 1985. Physical chemistry of soil potassium. En: Munson RD (ed.). Potassium in agriculture. Madison, American Society of Agronomy. 201-276. <https://doi.org/10.2134/1985.potassium.c9>
- Sparks DL. 1987a. Potassium Dynamics in Soils. En: Stewart BA (Ed.) Advances in Soil Science, vol 6. Springer, New York, NY. 63 p.

https://doi.org/10.1007/978-1-4612-4682-4_1

- Sparks DL. 1987b. Kinetics of soil chemical processes: Past progress and future needs. En: Boersma LL (Ed.). *Future Developments in Soil Science Research*. Madison. Soil Science Society of America. 61-73.
- Sparks DL. 1986. Kinetics of Ionic Reactions in Clay Minerals and Soils. *Advances in Agronomy* 38: 231-66.
- Velde B, Meunier A. 2008. *The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks*. Springer, Heidelberg, 406 p. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-75634-7>
- Wang JJ, Harrell DL, Henderson RE, Bell PF. 2004. Comparison of Soil-Test Extractants for Phosphorus, Potassium, Calcium, Magnesium, Sodium, Zinc, Copper, Manganese, and Iron in Louisiana Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 35: 145-160. <https://doi.org/10.1081/CSS-120027640>
- Wang HY, Sun HX, Zhou JM, Cheng W, Du CW, Chen XQ. 2010. Evaluating plant-available potassium in different soils using a modified sodium tetraphenylboron method. *Soil Science*, 175: 544-551. doi: 10.1097/SS.0b013e3181fadf3a.
- Warncke D, Brown JR. 1998. Potassium and Other Basic Cations. En: Brown JR (Ed.). *Recommended Chemical Soil Test Procedures for North Central Region*. NCR Publication No. 221, Columbia, MO: Missouri Agricultural Experiment Station. 31-33
- White PJ. 2013. Improving Potassium Acquisition and Utilization by Crop Plants. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 176 (3): 305-316.

10. ANEXOS

10.1. PROTOCOLO AJUSTADO PARA LA DETERMINACIÓN DE MINERALES ARCILLOSOS (Basado en el protocolo de trabajo del Laboratorio de Mineralogía de Iowa State University)

10.1.1. Pretratamiento de las muestras

1. Pesar 5-6 g de suelo seco y molido a <2mm y colocarlo en frascos de centrífuga de 100 mL.

2. **Remoción de carbonatos:** agregar 30 mL NaOAc 1M (con pH ajustado a 5) y mezclar bien. Si se produce una reacción violenta (efervescencia) no permitir que escape del frasco, esperar que disminuya y agregar 20 mL más. Colocar los frascos en un baño de agua a 40 °C durante la noche luego de que la reacción inicial haya disminuido. Si se mantiene la presencia de carbonatos (si se observa burbujeo), centrifugar a 1500 rpm, descartar el sobrenadante y repetir el paso anterior hasta la eliminación completa de los carbonatos.

3. **Remoción de materia orgánica:** el uso de hipoclorito de sodio (NaOCl) es generalmente preferido porque ha sido documentada la degradación de minerales de arcilla por los tratamientos de H₂O₂ (Douglas y Fiessinger, 1971). Si las muestras presentan un color claro (no tienen abundante materia orgánica), equilibrar los pesos de los frascos y centrifugar a 1500 rpm por 5-10 minutos. Desechar el sobrenadante. Agregar 50 mL de NaOCl (con pH ajustado a 9,5) a cada frasco y agitar bien. Colocar en un baño de agua a 60 °C durante toda una noche. Repetir el procedimiento hasta que la materia orgánica se haya eliminado por completo, lo que estará indicado por un sobrenadante transparente, incoloro.

Nota: si el suelo contiene óxidos de manganeso, puede aparecer un color rosa.

En suelos con alto contenido de materia orgánica, tratar la muestra con H₂O₂ al 30 %. Agregar 5 ml de H₂O₂ a la muestra. Revolver y observar de 5 a 10 min. Si se produce efervescencia, cortar la espuma sumergiendo el tubo en un baño de agua fría o con gotas de alcohol octílico. Cuando la reacción disminuya, colocar el tubo en un baño de agua caliente a 55 °C y aumentar gradualmente hasta 90 °C, controlando la reacción.

Es conveniente mantener bajo volumen de líquido, pero la muestra no debe secarse. Cuando la reacción a 90 °C disminuya, agregar 5 ml más de H₂O₂ y repetir el proceso. Centrifugar. Si el sobrenadante está coloreado, repetir el tratamiento con H₂O₂.

Añadir 50 mL de NaCl 0,1 M al frasco de centrífuga, mezclar y dispersar la muestra. Centrifugar a aproximadamente 1500 rpm durante 5 minutos. Decantar y desechar la solución sobrenadante de color claro. Repetir este paso al menos una vez más. El enjuague con NaCl 0,1 sirve para lavar los productos de descomposición de la materia orgánica. Si la muestra se dispersara, añadir unas gotas de solución saturada de NaCl.

Añadir 25 mL de agua destilada al frasco de centrífuga, mezclar y dispersar la muestra. Centrifugar a 2000 rpm durante 10 minutos. Si el sobrenadante contiene la arcilla en suspensión, la muestra estará lista para la eliminación de óxidos o dispersión y fraccionamiento. Si el sobrenadante fuera de color claro, decantarlo y añadir 25 mL de etanol. Mezclar y dispersar la muestra. Centrifugar a 2000 rpm durante 10 minutos. Si el sobrenadante contiene la arcilla en suspensión, la muestra estará lista para la eliminación de óxidos o dispersión y fraccionamiento. Si la solución es clara, decantar y desechar y luego proceder con los pretratamientos adicionales y/o dispersión y fraccionamiento.

Nota: durante cualquiera de los procedimientos de tratamiento previo se puede usar una centrífuga de alta velocidad (>10.000 rpm) para reducir arcillas dispersas cuando los otros métodos floculantes no están funcionando.

4. **Remoción de óxidos de hierro:** la presencia de óxidos libres y óxidos hidratados de Al, Fe, Mn, Si y Ti puede hacer que sea difícil o imposible dispersar las muestras de suelo antes de los procedimientos de fraccionamiento, debido a que estos compuestos pueden actuar como agentes de cementación. En los suelos pueden existir estos compuestos en forma cristalina, poco cristalina, y/o no cristalinos (amorfos) como resultado de procesos pedogenéticos. En particular, la eliminación de óxidos de Fe libres mejora la orientación paralela de las capas de las arcillas de silicato y permite la

detección de los picos de difracción de rayos X que de otro modo podrían quedar ocultos (Mehra y Jackson, 1960).

Nota: este procedimiento produce un fuerte olor a huevo podrido con vapores irritantes, por lo cual debería llevarse a cabo bajo una campana de extracción de humos con ventilación.

Añadir 25 mL de solución 1M de NaCl al tubo de centrífuga que contenía 25 ml de agua o etanol, mezclar y dispersar la muestra. Centrifugar a aproximadamente 1500 rpm durante 5 minutos. Es importante asegurarse de que la centrífuga está equilibrada. Decantar y desechar el líquido sobrenadante de color claro.

Añadir 50 mL de solución tampón de citrato y calentar a 75-80 °C en un baño de agua. Cuando la muestra llega a 75-80 °C, añadir aproximadamente 0,5 g de Na₂S₂O₄ al tubo y agitar continuamente durante 1 minuto y luego, de vez en cuando, durante 5 minutos. Agregar una segunda porción de 0,5 g de Na₂S₂O₄ al tubo y agitar como se describe anteriormente. Añadir una porción de 1 g de Na₂S₂O₄ y agitar como se describe anteriormente.

Después de 10-15 minutos, retirar el tubo del baño de agua y dejar enfriar. Centrifugar a aproximadamente 1500 rpm durante 5 minutos. Decantar y desechar el líquido sobrenadante claro.

5. **Saturación con sodio:** después de la eliminación de óxidos, añadir 10 ml de solución saturada de NaCl y 10 mL de agua, mezclar y dispersar la muestra. Centrifugar a aproximadamente 1500 rpm durante 5 minutos. Decantar y desechar el líquido sobrenadante claro. Añadir 50 mL de solución 1 M de NaCl, mezclar y dispersar la muestra. Centrifugar a aproximadamente 1500 rpm durante 5 minutos. Decantar y desechar el líquido sobrenadante claro. Repetir una vez más. Agregar 50 mL de NaCl 1M a cada tubo, mezclar y dejar agitando toda la noche.

Nota: la cantidad de NaCl agregada en el último paso está ajustada para realizar un fraccionamiento en botellones de 7 L. En caso de realizar el fraccionamiento en

probetas de 1 L, es probable que la arcilla flocule por un exceso de sodio, por lo que deberá utilizarse una solución más diluida de NaCl.

10.1.2. Fraccionamiento del suelo. Dispersión y recolección de la arcilla y limo fino

1. **Separación de la arena** (puede realizarse al final del procedimiento, luego de extraer el limo fino). Tamizar la suspensión por un tamiz de 270 mallas (53 micras) lavando con agua y recogiendo la arcilla y el limo en un recipiente. Para recoger el lavado se pueden usar recipientes de 3-4 L para luego llevar a un volumen de 7 L con agua. Si se utilizan probetas de 1 L, es necesario que el volumen final, luego de lavada la arena, sea menor que ese volumen.

2. **Cuantificación de la arena.** Sacar la arena del tamiz con agua, colocar en recipientes previamente pesados, secar, volver a pesar y cuantificar la arena.

3. **Separación de la arcilla.** Diluir la mezcla de arcilla y limo hasta el volumen final utilizado (7 L o 1 L). Mezclar bien, poner en una mesada estable y comenzar a medir el tiempo. Luego de pasado el tiempo necesario (ver tabla adjunta), extraer los 5 o 10 cm de líquido superior, donde se encuentra la arcilla. Asegurarse de que se extrae solo el líquido por encima de la profundidad deseada, utilizando un tubo en U y un sifón, transfiriendo el líquido hacia un recipiente más grande. Volver a agregar agua y repetir hasta que la suspensión no contenga arcilla (en esos primeros 5-10 cm). Luego de cada extracción, agregar aproximadamente 20 mL de cloruro de magnesio ($MgCl_2$) 0,5 M al recipiente donde se recoge la arcilla para que esta flocule. Antes de la siguiente extracción, descartar el agua sobrenadante de cada recipiente. Luego se centrifuga y se desecha el sobrenadante en varias etapas hasta obtener toda la arcilla en el recipiente de centrifugado. Si se va a trabajar sin secar la muestra, finalizar cuando toda la arcilla esté en el recipiente de centrifugado, pero no centrifugar al final.

4. **Separación del limo fino** (opcional). Realizar lo mismo que en el punto 3, pero con los tiempos correspondientes para limo fino.

5. **Cuantificación del limo.** Si no se separa el limo fino, transferir el residual (agua con limo) a un recipiente previamente pesado; secar (a 60 °C) y cuantificar la

cantidad de limo para determinar textura del suelo. El contenido de arcilla se obtiene descontando la suma de arena y limo al peso inicial. Se corrige asumiendo un error del 2 % debido a la humedad inicial y posibles pérdidas de peso derivadas de la eliminación de carbonatos y materia orgánica.).

10.1.3. Saturación con Mg y liofilizado de las muestras

1. Añadir 100 mL de 0,5 M $MgCl_2$ al tubo de centrifuga. Tapar y dispersar por agitación. Centrifugar y decantar el líquido claro. Repetir el lavado dos veces más.

2. Lavar el exceso de sales mediante agregados secuenciales de 100 mL de agua destilada, centrifugando y eliminando el sobrenadante. Cambiar el agua destilada en el recipiente entre 3-6 veces hasta que la solución de lavado esté libre de cloruros. El lavado se considera completo cuando se produce la dispersión de la arcilla (es decir, la arcilla no sedimenta durante la centrifugación). Normalmente se requieren de 3 a 6 lavados. Generalmente los dos primeros lavados se realizan con agua y a partir del tercero se realizan con 60 % de metanol o 95 % de acetona, ya que, en general, a partir del tercer lavado con agua la arcilla empieza a no sedimentar. Si se produce una dispersión parcial antes de eliminar por completo el exceso de sales, la arcilla se puede sedimentar mediante acidificación de la suspensión por agregado de una o dos gotas de HCl 0,1 M. Para comprobar si se realizó la remoción completa de cloruros, agregar una o dos gotas de solución de nitrato de plata ($AgNO_3$) 1M a una muestra del sobrenadante de enjuague. La formación de un precipitado blanco (turbidez) de cloruro de plata ($AgCl_3$) indica la presencia de cloruros.

3. Finalizado el lavado, agregar una mínima cantidad de agua necesaria para dispersar el suelo.

4. Secar la muestra en liofilizador.

5. Luego de que las muestras de arcilla estén secas, homogeneizar y almacenar para futuros análisis.

10.1.4. Saturación de las muestras (si no se van a liofilizar)

Asumiendo que se utilizarán baldosas de cerámica de 8,6 cm² de superficie, se necesitarán aproximadamente 130 mg de arcilla por cerámica, lo que resultará en una densidad de unos 15 mg cm⁻², cantidad suficiente para generar una capa «infinitamente gruesa» a altos ángulos de haz de rayos X.

1. Determinar la concentración de la arcilla en la suspensión obtenida en el fraccionamiento. Mientras se agita en un agitador magnético, pipetear de 10 mL de cada muestra (suspensión) en una cápsula de aluminio previamente pesada (precisión 0,1 mg).

2. Colocar la cápsula en estufa a 60 °C durante dos horas y luego a 110 °C durante toda la noche (antes de subir la temperatura a 110 °C, asegurarse de que se ha evaporado suficiente agua para que la suspensión no hierva y produzca salpicaduras). Pesar las cápsulas de aluminio para determinar la concentración de las suspensiones de arcilla. La siguiente fórmula permite obtener la concentración de arcilla en la muestra.

$$\text{Concentración de arcilla (mg/mL)} = \frac{\text{peso seco (mg)} - \text{peso de la cápsula (mg)}}{\text{volumen de suspensión de arcilla (mL)}}$$

3. Mientras se agita la muestra con un agitador magnético, transferir un volumen adecuado de suspensión correspondiente a 130 mg de arcilla a dos tubos de centrifuga etiquetados *K* y *Mg*, respectivamente.

4. **Saturación con Mg:** en el tubo etiquetado *Mg*, añadir 0,5 mL 5 M MgCl₂ por cada 10 mL de la suspensión; agitar y centrifugar a 1500 rpm durante 5 min. Descartar el líquido sobrenadante.

5. Añadir 30 mL de 0,5 M MgCl₂ y agitar bien con agitador (ej.: Vortex). Centrifugar a 1500 durante 5 minutos y eliminar el sobrenadante. Repetir el tratamiento de saturación con Mg (0,5 M de MgCl₂) una vez más. Pasar al punto 8.

6. **Saturación con K:** en el tubo etiquetado *K*, añadir solución saturada de KCl (utilizar 0,5 mL de solución saturada de KCl por cada 10 mL de suspensión): agitar, centrifugar y eliminar el sobrenadante.

7. Añadir 30 mL de 1 M KCl y mezclar bien. Centrifugar y eliminar el sobrenadante. Repetir el tratamiento de saturación con K (KCl 1 M) una vez más.

8. Lavar el exceso de sales (tanto para arcillas saturadas con Mg como con K). Realizar un lavado con agua destilada (centrifugar unos 10 minutos a 1500 rpm) y dos lavados con 95 % de acetona o etanol al 95 % (centrifugar unos 6 min a 1500 rpm). Si hay dispersión en el primer lavado con agua, agregar la sal correspondiente y centrifugar nuevamente. Continuar lavando con acetona hasta que el sobrenadante no presente cloruros. La integridad del lavado se puede determinar mediante la adición de una gota de una solución 1 M de AgNO₃ al sobrenadante. Un precipitado blanco indica la presencia de cloruros. (Alternativamente, medir la conductividad eléctrica del sobrenadante después de cada lavado y continuar el lavado hasta que no haya cambio en la CE.)

9. Cuando se haya completado el lavado, añadir 10 mL de agua destilada a la arcilla centrifugada, dispersar y proceder a la preparación de las muestras orientadas.

10.1.5. Preparación de muestras para el análisis DRX (muestras liofilizadas)

1. Asumiendo que se utilizarán baldosas de cerámica de 8,6 cm² de superficie, se necesitarán aproximadamente 130 mg de arcilla por cerámica, lo que resultará en una densidad de unos 15 mg cm⁻².

2. **Muestra saturada con Mg.** Colocar 130 mg de arcilla saturada con Mg y liofilizada en un tubo de centrifuga. Añadir 10 mL de agua destilada. Dispersar arcilla con sonda de ultrasonido (micropunta) durante 30 a 45 segundos. Realizar la deposición sobre cerámicas.

3. **Muestra saturada con K.** Colocar 130 mg de arcilla saturada con Mg y liofilizada en un tubo de centrifuga y saturar con 1 M KCl (añadir 30 mL de KCl, mezclar, centrifugar, repetir dos veces más, lavar el exceso de cloro). Añadir 10 mL de agua destilada. Dispersar arcilla con sonda de ultrasonido (micropunta) durante 30 a 45 segundos. Realizar la deposición sobre cerámicas.

10.1.6. Deposición de la arcilla orientada sobre cerámicas porosas

1. Agregar gota a gota las suspensiones de arcilla sobre las cerámicas porosas (previamente etiquetadas con lápiz en la parte inferior o lateral) mediante el uso de un aparato de filtración al vacío. Extender la suspensión uniformemente en varias dosis pequeñas usando una pipeta Pasteur. El agua debe drenar a través de la cerámica tan rápidamente como sea posible para promover la orientación de las arcillas.

2. Rociar las cerámicas saturadas con Mg con una solución 50/50 de glicerol/agua y colocar en desecador durante la noche, junto con un recipiente conteniendo glicerol. Proceder a la difracción de rayos X después que el glicerol sea absorbido por la arcilla.

3. Dejar secar las cerámicas saturadas con K en un desecador sin desecante. Proceder a la difracción de rayos X después de que la cerámica esté seca. Repetir la lectura luego de un período de 2 h en mufla a 350 °C y, luego de 2 h, a 550 °C.

Temperatura, profundidad de suspensión a extraer y tiempo de decantación previo a la extracción, para las fracciones limo fino y arcilla.

Temperatura (°C)	Limo fino (20 μ) - 10 cm de profundidad	Arcilla (2 μ) -5 cm de profundidad
	Tiempo de decantación	
	mm:ss	hh:mm:ss
20	4:39	3:52:39
20,5	4:36	3:50:02
21	4:33	3:47:14
21,5	4:29	3:44:26
22	4:26	3:41:52
22,5	4:23	3:39:19
23	4:20	3:36:45
23,5	4:17	3:34:39
24	4:14	3:31:37
24,5	4:11	3:29:17
25	4:08	3:26:58
25,5	4:05	3:24:38
26	4:03	3:22:18
26,5	4:00	3:20:12
27	3:57	3:17:52
27,5	3:55	3:15:46
28	3:52	3:13:26
28,5	3:50	3:11:20
29	3:47	3:09:14
29,5	3:44	3:07:08
30	3:42	3:05:16
30,5	3:40	3:03:24
31	3:37	3:01:18
31,5	3:35	2:59:26
32	3:33	2:57:35
32,5	3:31	2:55:42
33	3:29	2:53:50
33,5	3:27	2:52:12
34	3:24	2:50:20
34,5	3:22	2:48:42
35	3:21	2:47:42

10.2. DATOS ADICIONALES DE LOS SUELOS ESTUDIADOS

Suelo	Position	Unidad de Suelos	----- % -----			Clase Textural
			Arena	Limo	Arcilla	
1	S32 32 27.0 W57 45 36.0	San Manuel	30	30	40	Arcilloso
2	S30 22 14.4 W57 38 28.1	Colonia Palma	31	37	32	Franco arcilloso
3	S32 22 01.0 W57 50 41.0	San Manuel	39	33	28	Franco arcilloso
4	S32 24 00.0 W57 46 02.0	Young	40	31	29	Franco arcilloso
5	S32 32 02.0 W57 45 03.0	San Manuel	40	10	50	Arcilloso
6	S33 33 24.0 W57 32 21.0	Risso	14	45	41	Arcillo limoso
7	S32 47 02.0 W57 33 01.0	Young	47	28	25	Franco
8	S32 46 34.3 W57 33 04.0	Young	42	26	32	Franco arcilloso
9	S33 09 06.7 W58 07 58.2	Fray Bentos	55	14	31	Franco arcillo arenoso
10	S33 32 11.0 W57 06 00.0	Trinidad	29	44	27	Franco arcilloso
11	S32 23 05.0 W58 03 43.0	San Manuel	24	54	22	Franco limoso
12	S33 24 14.6 W56 49 05.7	Paso Palmar	68	18	14	Franco arenoso
13	S33 59 20.0 W54 18 34.0	Alfárez	44	33	23	Franco
14	S33 25 55.0 W56 50 38.0	San Gabriel Guaycurú	37	27	36	Franco arcilloso
15	S33 28 35.5 W57 06 32.5	Cuchilla Corralito	77	6	17	Franco arenoso
16	S33 44 30.0 W56 47 45.0	Trinidad	31	33	36	Franco arcilloso
17	S33 24 56.3 W57 26 11.8	Risso	25	38	37	Franco arcilloso
18	S33 31 01.5 W56 56 51.5	Trinidad	62	21	17	Franco arenoso
19	S33 27 17.0 W58 08 08.9	Fray Bentos	53	20	27	Franco arcillo arenoso
20	S33 51 38.0 W54 17 03.0	Alfárez	17	46	37	Franco arcillo limoso
21	S33 17 16.4 W57 24 41.9	Cuchilla Corralito	33	33	34	Franco arcilloso
22	S33 37 10.5 W57 47 03.7	Cuchilla Corralito	32	31	37	Franco arcilloso
23	S32 42 00.0 W57 20 00.0	Paso Palmar	33	33	34	Franco arcilloso
24	S33 28 00.7 W57 33 12.4	Cuchilla Corralito	29	38	33	Franco arcilloso
25	S33 13 53.0 W57 24 09.0	Cuchilla Corralito	59	25	16	Franco arenoso
26	S33 10 08.1 W58 07 10.7	Fray Bentos	51	26	23	Franco arcillo arenoso
27	S33 15 02.0 W57 22 37.0	Cuchilla Corralito	74	14	12	Franco arenoso
28	S30 20 38.6 W57 38 03.9	Colonia Palma*	56	18	26	Franco arcillo arenoso
29	S33 09 49.7 W58 07 15.0	Fray Bentos	47	19	34	Franco arcillo arenoso
30	S33 22 52.1 W57 14 15.3	Paso Palmar	67	16	17	Franco arenoso
31	S32 34 02.0 W57 46 05.0	San Manuel	31	45	24	Franco
32	S33 36 01.2 W57 46 26.9	Cuchilla Corralito	64	23	13	Franco arenoso
33	S33 36 14.9 W57 46 35.6	Cuchilla Corralito	71	13	16	Franco arenoso
34	S33 32 14.6 W56 58 46.0	San Gabriel Guaycurú	45	24	31	Franco arcillo arenoso

Carta de Reconocimiento de Suelos del Uruguay (escala 1:1.000.000, MAP/DSF, 1976). Arcilla: método del hidrómetro; Arena por peso; Limo por diferencia.* Mapeado dentro de la unidad, aunque corresponde morfológica y químicamente a Sedimentos Arenosos de Salto.

Suelo	Position	Unidad de Suelos	----- % -----			Clase Textural
			Arena	Limo	Arcilla	
35	S32 30 02.0 W57 58 01.0	San Manuel	31	45	24	Franco
36	S32 32 04.0 W57 45 53.0	San Manuel	25	34	41	Arcilloso
37	S33 28 02.3 W57 33 06.9	Cuchilla Corralito	54	19	27	Franco arcillo arenoso
38	S33 15 21.3 W58 04 17.1	Cuchilla Corralito	26	49	25	Franco
39	S31 06 13.6 W57 44 27.1	Constitución	55	16	29	Franco arcillo arenoso
40	S32 48 24.0 W57 34 38.0	Bellaco	49	27	24	Franco arcillo arenoso
41	S33 17 57.2 W58 05 39.9	Cuchilla Corralito	46	37	17	Franco
42	S33 23 44.9 W57 57 12.7	Cuchilla Corralito	44	32	24	Franco
43	S33 46 44.6 W57 30 15.5	Cuchilla Corralito	32	44	24	Franco
44	S32 30 04.0 W57 59 00.0	San Manuel	42	27	31	Franco arcilloso
45	S32 28 49.0 W57 44 54.0	Young	43	26	31	Franco arcilloso
46	S33 21 16.7 W57 13 31.4	Paso Palmar	70	16	14	Franco arenoso
47	S33 37 29.0 W57 32 41.0	Risso	29	30	41	Arcilloso
48	S33 10 11.1 W57 40 09.4	Bequeló	33	26	41	Arcilloso
49	S32 24 00.0 W57 45 05.0	Young	43	23	34	Franco arcilloso
50	S32 42 00.0 W57 20 00.0	Paso Palmar	44	23	33	Franco arcilloso
51	S32 30 02.0 W57 58 01.0	San Manuel	31	41	28	Franco arcilloso
52	S32 41 37.3 W57 45 09.6	San Manuel	26	31	43	Arcilloso
53	S33 17 20.6 W57 09 36.3	San Gabriel Guaycurú	37	35	28	Franco arcilloso
54	S30 18 36.4 W57 34 42.9	Itapebí Tres Árboles	81	4	15	Franco arenoso
55	S30 19 18.5 W57 32 00.0	Itapebí Tres Árboles	24	39	37	Franco arcilloso
56	S33 06 44.6 W55 56 32.0	Carpintería	37	41	22	Franco
57	S33 09 04.8 W56 11 44.6	Isla Mala	26	42	32	Franco arcilloso
58	S33 09 59.3 W55 58 06.7	Carpintería	61	19	20	Franco arcillo arenoso
59	S30 20 38.6 W57 38 03.9	Itapebí Tres Árboles	43	30	27	Franco arcilloso
60	S33 24 39.7 W57 26 58.0	Risso	26	33	41	Arcilloso
61	S33 32 09.0 W57 01 39.0	Trinidad	38	27	35	Franco arcilloso
62	S33 24 14.1 W57 32 40.1	Cuchilla Corralito	39	37	24	Franco
63	S33 38 55.0 W58 22 00.0	Villa Soriano	26	46	28	Franco arcilloso
64	S33 27 07.1 W57 54 14.8	Bequeló	16	44	40	Franco arcillo limoso
65	S32 47 04.0 W57 32 05.0	Young	42	32	26	Franco
66	S32 24 00.0 W57 46 02.0	Young	42	27	31	Franco arcilloso
67	S33 29 02.3 W57 33 20.8	Cuchilla Corralito	18	43	39	Franco arcillo limoso

Carta de Reconocimiento de Suelos del Uruguay (escala 1:1.000.000, MAP/DSF, 1976). Arcilla: método del hidrómetro; Arena por peso; Limo por diferencia.

Suelo	CO	MO	pH	K	Ca	Mg	Na	BT
	---- % ----			-----Cmol _c kg -----				
1	3,7	6,3	5,8	0,67	25,2	2,4	0,38	28,7
2	1,4	2,4	4,5	0,32	12,4	2,5	0,47	15,2
3	3,2	5,5	4,9	0,48	19,2	2,0	0,38	22,0
4	3,0	5,1	5,6	0,97	20,1	1,6	0,35	23,0
5	4,5	7,8	7,5	0,57	39,7	1,0	0,34	41,5
6	2,7	4,7	5,7	0,46	20,6	3,8	0,45	25,2
7	3,3	5,7	5,1	0,31	22,3	2,7	0,4	25,6
8	1,5	2,5	5,2	0,37	23,6	2,5	0,33	26,8
9	1,9	3,3	6,2	0,44	20,0	2,0	0,62	23,1
10	2,9	5,0	6,3	0,98	24,5	2,9	0,44	28,9
11	2,6	4,4	5,6	1,58	14,7	2,1	0,43	18,8
12	1,9	3,3	5,9	0,43	17,6	1,9	0,32	20,3
13	2,3	4,0	4,4	0,37	4,6	1,3	0,46	6,7
14	3,4	5,9	5,4	0,66	16,3	2,2	0,43	19,5
15	0,8	1,4	4,4	0,19	2,5	0,7	0,43	3,8
16	2,9	5,0	5,6	0,57	20,6	3,3	0,45	24,9
17	3,5	6,0	5,5	0,46	21,6	3,7	0,49	26,2
18	1,9	3,2	5,0	0,37	5,9	1,9	0,55	8,7
19	1,9	3,2	6,7	1,06	18,6	1,1	0,32	21,1
20	3,1	5,3	5,4	0,42	17,3	3,6	0,59	21,8
21	3,0	5,2	5,4	0,31	15,7	2,9	0,30	19,3
22	2,0	3,5	6,8	0,36	27,2	2,2	0,24	30,0
23	3,7	6,3	5,4	0,46	25,0	3,4	0,42	29,3
24	2,3	3,9	5,8	0,25	19,1	3,9	0,33	23,6
25	2,0	3,4	5,2	0,2	11,1	2,3	0,44	14,0
26	2,2	3,8	6,2	0,37	15,2	1,8	0,63	18,0
27	1,2	2,1	4,3	0,2	2,5	0,7	0,3	3,7
28	0,7	1,2	4,3	0,23	4,1	1,5	0,38	5,8
29	4,1	7,0	7,4	0,86	33,8	0,7	0,39	35,7
30	1,6	2,7	4,9	0,15	7,4	1,7	0,34	9,5
31	3,0	5,1	5,7	0,53	21,4	1,9	0,39	24,3
32	1,9	3,3	5,0	0,27	5,0	1,6	0,42	7,3
33	1,1	1,9	4,6	0,19	4,5	1,2	0,32	6,2
34	1,6	2,7	6,7	0,24	24,4	2,6	0,33	27,5

pH H₂O: 1:2.5 (v:v); CO: Carbono Orgánico; MO: Materia Orgánica; Cationes intercambiables (Ca, Mg, K y Na) extraídos con Acetato de Amonio 1M a pH 7.0.

Suelo	CO	MO	pH	K	Ca	Mg	Na	BT
	---- % ----			-----Cmol _c kg -----				
35	2,8	4,9	5,1	0,53	18,1	1,9	0,39	20,9
36	3,9	6,7	5,4	1,22	14,3	4,1	0,4	20,0
37	2,6	4,4	4,8	0,51	11,0	2,6	0,30	14,4
38	3,0	5,1	5,4	0,57	7,5	0,9	0,41	9,4
39	3,2	5,5	5,1	0,38	17,0	3,9	0,42	21,8
40	2,8	4,9	5,1	0,45	12,8	2,8	0,37	16,5
41	1,8	3,2	5,4	0,66	6,2	0,9	0,50	8,2
42	2,1	3,5	5,5	0,34	9,5	1,9	0,46	12,2
43	1,7	2,9	5,8	0,33	12,2	4,6	0,79	17,9
44	3,2	5,6	7,9	0,69	34,6	0,5	0,33	36,1
45	3,1	5,3	5,7	0,71	22,3	1,5	0,36	24,9
46	1,4	2,4	4,6	0,26	3,3	1,3	0,32	5,1
47	3,8	6,5	4,9	0,46	19,0	3,2	0,41	23,1
48	4,0	6,9	5,4	1,21	23,2	1,9	0,35	26,7
49	3,8	6,6	5,9	1,47	22,7	2,1	0,38	26,7
50	2,4	4,1	5,7	0,15	20,1	3,4	0,4	24,1
51	3,4	5,9	5,6	0,77	23,5	2,2	0,35	26,8
52	1,7	3,0	7,3	0,32	34,4	2,1	0,32	37,1
53	1,7	3,0	7,0	0,37	28,3	1,8	0,32	30,8
54	2,0	3,4	5,6	0,80	21,0	5,3	0,64	27,1
55	1,6	2,8	5,0	0,38	12,1	2,0	0,39	14,5
56	2,7	4,7	5,3	0,2	13,8	3,0	0,7	17,7
57	2,1	3,6	6,1	0,39	22,9	2,9	0,44	26,6
58	2,1	3,7	5,8	0,23	15,4	1,6	0,33	17,6
59	1,8	3,1	4,6	0,59	11,0	3,2	0,44	14,7
60	3,3	5,7	6,1	0,36	24,8	3,2	0,33	28,7
61	3,1	5,3	6,2	0,47	22,5	3,5	0,5	26,9
62	2,0	3,5	5,6	0,28	10,8	2,4	0,33	13,8
63	2,1	3,7	5,2	0,55	8,9	1,7	0,4	11,5
64	3,8	6,6	5,9	1,20	23,9	1,9	0,39	27,4
65	3,3	5,7	5,5	0,3	18,3	2,6	0,41	21,5
66	3,2	5,6	6,1	0,96	20,1	1,9	0,35	23,3
67	2,3	3,9	6,8	0,51	30,6	2,2	0,29	33,6

pH H₂O: 1:2.5 (v:v); CO: Carbono Orgánico; MO: Materia Orgánica; Cationes intercambiables (Ca, Mg, K y Na) extraídos con Acetato de Amonio 1M a pH 7.0.

10.3. ARTÍCULOS PUBLICADOS

COMMUNICATIONS IN SOIL SCIENCE AND PLANT ANALYSIS
<https://doi.org/10.1080/00103624.2020.1744625>



Check for updates

Comparison of the ammonium acetate, Mehlich 3, and sodium tetraphenylboron as extractants to evaluate crop available potassium

Marcelo G. Ferrando ^a, Mónica M. Barbazán^a, Fernando O. García^b, and Antonio P. Mallarino^c

^aFacultad de Agronomía, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay; ^bInternational Plant Nutrition Institute, Buenos Aires, Argentina; ^cDepartment of Agronomy, Iowa State University, Ames, Iowa, USA

ABSTRACT

The 1 M ammonium acetate (NH₄OAc) (AA) is the most widely used method for soil-test potassium (K), but other methods have been also suggested to estimate crop available K. The accuracy of these extractants may be influenced by soil texture and clay mineralogy. This study evaluated the relationships among AA, Mehlich-3 (M3), and sodium tetraphenylboron (TPhB) methods using soils differing in texture and clay minerals from the agricultural area of Uruguay. The M3 and AA extractable K concentrations were highly correlated ($R^2 > 0.97$) across soils, although AA extracted slightly higher amount of K than M3. The TPhB method extracted more K than AA and M3, indicating that extracted K from different pools. The slopes of the relationships between TPhB and AA or M3 varied among soils being higher in fine-textured and illitic soils than in coarse soils. These results would be useful for evaluating the feasibility of incorporating M3 into a test program using the existing calibrations of the AA method. In addition, TPhB could be considered a complementary tool to improve the interpretations of the extractants to estimate soil-test K along with other characteristics such as the texture and clay mineralogy.

ARTICLE HISTORY

Received 30 April 2019
Accepted 15 March 2020

KEYWORDS

Exchangeable K;
nonexchangeable K;
potassium; soil K extractants;
soil testing

Introduction

The twenty-first-century agricultural production requires an increasingly precise estimate of the supply of nutrients. This is significant, especially for Uruguay, where agriculture, the main export sector of the country, depends strictly on soil reserves and imported fertilizers due to the absence of basic raw materials and local fertilizer industries.

Chemical analysis of soil to estimate nutrient availability is one of the best tools for proper nutrient management, not only to guide fertilization recommendations, but also to maintain or improve soil sustainability and water quality. In the case of potassium (K), a large number of analytical methods have been developed to estimate available K, but the 1 M neutral ammonium acetate (NH₄OAc) method (AA) (pH 7) (Warncke and Brown 1998), which measures K in solution and exchangeable forms, is the most widely used soil test for K. More recently, the Mehlich 3 extractant (M3) (Mehlich 1984) had been adopted as a routine soil test in many regions because it makes a more profitable and efficient soil test since it offers the possibility of extracting simultaneously macro and microelements in a single step.

CONTACT Marcelo G. Ferrando mferrand@fagro.edu.uy Facultad de Agronomía, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

The Present affiliation for Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Mar del Plata, Balcarce, Argentina.

© 2020 Taylor & Francis Group, LLC

Numerous studies comparing extraction of K by M3 and the standard AA have shown very high correlations between both methods, although some have shown discrepancy in the amounts extracted. While some reported that M3 extracted similar or slightly higher amount of K than AA (Barbagelata 2006; Fukuda et al. 2017; Gartley et al. 2002; Hanlon and Johnson 1984; Michaelson, Ping, and Mitchell 1987; Wang et al. 2004), others (Beegle and Oravec 1990; Mallarino and Blackmer 1994) showed slightly greater K concentrations with AA. However, a third group of researchers (Eckert and Watson 1996; Martins et al. 2015; Schmisek, Cihacek, and Swenson 1998) found mixed results in some soils or K status in the soil. Part of these discrepancies is explained by soil texture and clay mineralogy, which are two of the factors that could influence the estimation of available K in soils. Eckert and Watson (1996) showed that both methods extracted similar amount of K from a loamy soil, but M3 extracted a lower amount of K than AA from a silty loamy soil, rich in illite. He suggested that the amount of illite in the soils influenced the K extraction mechanism, or that the extraction time of M3 was insufficient to detect all the high amount of K in the soil. Schmisek, Cihacek, and Swenson (1998) reported that M3 extracted two-thirds of the K extracted by AA in samples from fine- to medium-textured soils, although he noted comparable amounts of K at lower K values where the relationship between both extractants was linear. In loamy-textured soils, Martins et al. (2015) found that M3 solution extracted slightly higher amount of K than AA, but lower when the values were equal or lower 74 mg kg^{-1} .

A good estimator of available K should estimate, moreover, the fraction of nonexchangeable K that is also absorbed by plants. One of the promising methods as a predictor of K availability or as a complementary diagnostic tool is the sodium tetraphenylboron (TPhB), developed by Smith and Scott (1966) and modified by others (Cox et al. 1999; Cox, Joern, and Roth 1996; Jackson 1985). This method is considered less drastic than the traditional boiling nitric acid method (1 N HNO_3) to measure the nonexchangeable K, because it promotes the equilibrium among the solution, exchangeable and nonexchangeable forms. The soluble K precipitates as KBPh_4 , simulating the K absorption by plants, and, as a result, this generates the release of K from nonexchangeable forms to maintain the equilibrium, whereas Na is exchanged with the K from the interlayer. The potential use of this method as soil testing has been extensively studied elsewhere (Barbagelata 2006; Breker et al. 2019; Fernández et al. 2008; Grewal et al. 2017; Holland et al. 2014; Moody and Bell 2006; Wang et al. 2010), but while some research (Barbagelata 2006; Breker et al. 2019; Fernández et al. 2008) argue its low utility to estimate the available K, others (Grewal et al. 2017; Holland et al. 2014; Moody and Bell 2006; Wang et al. 2010) support it as a useful soil K test. The apparent contradiction in these findings could be related to the limited range of clay content or variation in clay mineralogy of the studied soils. Most of the soils included in the study conducted by Barbagelata (2006) show little variation in clay content (mainly fine-textured soils) and mineralogy (dominated by montmorillonite, even though they did not determine it), whereas Fernández et al. (2008) worked in a site with a fine-textured soil and clay dominated by montmorillonite and illite. However, Wang et al. (2010) working with China soils with a wide range of clay content (from 12.2% to 34.3% of clay) and clay mineral (including chlorite, hydromica, kaolinite, smectite, and vermiculite) concluded that the modified TPhB method evaluated available K better than the traditional AA across the different soils, but AA was the best method in evaluating available K in soils with similar properties. Holland et al. (2014) found a significant linear relationship between illite and clay content with TPhB extractant, but weak with exchangeable K (using 0.1 M BaCl_2 and 0.1 M NH_4Cl) extractant in six Australian soils. Also, Grewal et al. (2017) comparing the AA, M3, and TPhB extractants reported that TPhB was the best in estimating available K from a wider range of textures and management in India soils.

The typical Uruguayan soils under agricultural production are Mollisols and Vertisols, although there are significant areas with Alfisols, Entisols, Histosols, Inceptisols, and Ultisols (Durán and García 2007). The predominant clay minerals include illite and smectite, but kaolinite is also found (Hernández, Casanova, and Zamalvide 1988; Núñez and Morón 2017). A better understanding of K dynamic is important to improve the K management in Uruguay, because although historically K was not a concern, frequent K deficiencies symptoms in crops and a significant decline in soil-test K in some soils from the traditional crop area have been recently reported (Barbazán et al. 2011; Morón and Quincke 2010). So

far, only two studies have attempted to understand the dynamic of K in Uruguayan soils (Hernández, Casanova, and Zamalvide 1988; Núñez and Morón 2017), but there have been no published comparisons between the TPhB and AA soil analysis methods with the M3.

Hence, our objective was to examine the relationships between K concentrations extracted with the AA, M3, and TPhB methods using soil samples from a wide range of soil texture and dominant clay type as found in Uruguay. Based on the results from the literature, we hypothesized that: (a) the AA and M3 soil tests would extract similar amounts of K; (b) TPhB soil test would extract higher amounts of K than AA and M3; (c) the K concentrations extracted with the three methods would be highly correlated; d) texture and clay mineralogy could help to understand the accuracy of the extractants to estimate soil-test K. The results of this study will provide a basis for the use of M3 as soil K test without a loss of the previous field calibration data for AA and explore TPhB as a potential K extractant for so diverse soils, as those in Uruguay.

Materials and methods

Site description and soil properties

The soils used in this study were taken from fields under commercial crop production and different experimental studies conducted by the Soil and Water Department of the Facultad de Agronomía of the University of the Republic, Uruguay. Uruguay is located along latitude 30° and 35° S and longitude 53° and 58° W, with subtropical and temperate climate and the main crops in the agricultural area are barley, maize, rice, sorghum, soybean, and wheat.

The soil samples (721) used in this study were taken from surface horizons (0–20 cm) and are representative of the wide range of textural classes of soils, parent materials, history of K fertilization, and K availability for plants of agricultural significance for Uruguay.

Soil properties analysis

Soil samples were dried at 40 °C, crushed to pass through a 2 mm sieve, and characterized for selected soil chemical and physical properties (Table 1). The soil pH was measured by potentiometry in a 1:2.5 soil: water ratio. Soil organic carbon (SOC) was determined by the Walkley and Black dichromate oxidation method (Nelson and Sommers 1982). Clay (particles <2 µm) content was measured by the hydrometer method (Forsythe 1975) after the removal of organic matter by oxidation with H₂O₂. Sand content was determined by sieving and that of silt was determined by the difference.

The soil K was extracted using the AA (Warncke and Brown 1998), M3 (Mehlich 1984), and TPhB (Cox et al. 1999) extraction methods. The AA method extracts K by using a 1 M NH₄OAc solution buffered at pH 7.0, while the M3 method extracts K by using a 0.2 N CH₃COOH, 0.25 N NH₄NO₃, 0.015 N NH₄F, 0.013 N HNO₃, and 0.001 M EDTA solution, pH 2.5. The extractions with AA and M3 were made with soil/solution ratio of 1:10 (w/v), and shaking at 200 oscillations·min⁻¹ for 5 min. The TPhB extractable K was measured following the same procedure described by Cox et al. (1999) for

Table 1. Selected properties of the studied soils.

Parameter	Unit	Minimum	Maximum	Mean	Median
pH H ₂ O	–	4.3	7.9	5.7	5.6
SOC	g kg ⁻¹	8.1	45.2	26.7	28.4
Clay	%	11.4	49.6	29.0	28.3
Silt	%	6.0	54.3	30.7	31.0
Sand	%	14.1	77.3	40.3	38.7
Exch. Cations	cmol _c kg ⁻¹	3.72	41.54	21.41	23.0

Clay: Hydrometer method; pH: 1:2.5 DW H₂O water (v:v); SOC: soil organic carbon; Exchangeable cations extracted with 1 M ammonium acetate, pH 7.0.

5-min incubation method and was similar to that used by Barbagelata (2006) for Iowa soils. In all cases, the K was determined by flame emission spectrophotometry in a PerkinElmer's PinAAcle™ 500.

The mineralogy of the clay fraction (<2 µm) of most soils was analyzed by X-ray powder diffraction analysis (XRD), after removal of carbonates by neutralization with sodium acetate (pH = 5) (Kunze and Dixon 1986), organic matter by oxidation with NaOCl (pH = 9.5) (Anderson 1963), and ferrous oxides by citrate dithionate bicarbonate (Mehra and Jackson 1960). Clay fraction was separated by sedimentation and saturated with Mg²⁺ using 1 M MgCl₂ solution. The clay suspension was mounted on a porous ceramic tile (unglazed) using a vacuum filtration apparatus and solvated with ethylene glycol (50/50 glycerol/water). Data were obtained using a Rigaku Ultima IV diffractometer with CuKα radiation (λ = 1.5418 Å), 40 kV voltage and 30 mA, in the interval 2-35° 2θ, with a step size of 0.10° 2θ and 6 s counting time. Clay mineralogical composition was determined using the intensity and position of the X-ray diffractogram peaks.

The semiquantitative proportions of the clay minerals were estimated by measuring the areas enclosed under the peaks of the illite, kaolinite, chlorite, and smectite reflections estimating the relative percentages of each mineral by dividing the values of the areas by the empirical factors established by Biscaye (1965).

Statistical analysis

Linear correlation and regression analyses were performed to examine the relationship among extractant methods across and within soil groups. Intercept and slope coefficients were considered significant at $p < .05$. All regression analyses were performed using the SAS® statistical software (SAS Institute Inc 2013).

Results

Soil characteristics

The selected soil chemical and physical characteristics are shown in Table 1. The range of textures of the studied soils was wide, including a textural class from Clay to Sandy Loam. A wide range is also observed in characteristics such as pH, SOC, and sum of the exchangeable cations.

The soils were grouped according to their texture and dominant clay mineral. Texture classes as Loam, Silty Loam, Sandy Loam, and Sandy Clay Loam were denominated coarse-textured soils while that texture classes as Clay Loam, Silty Clay Loam, Silty Clay, and Clay were denominated fine-textured soils. The soils were also subdivided according to the mineralogical composition of their clay fraction based on the results of the XRD analysis. Clay mineral dominated by illite (>70%) was denominated illitic clay. Clay mineral dominated by clay other than illite, like chlorite, kaolinite, and smectite, was classified as other. From the combination of these groupings arise four groups hereon will be referred as Group 1-1 (the fine-textured soils with illite as the dominant clay mineral), Group 1-2 (the fine-textured soils other than illite), Group 2-1 (the coarse-textured soils with dominance of illite as clay mineral), and Group 2-2 (the coarse-textured soils with predominance of clay minerals other than illite). As a result of the classification, 401 samples corresponded to fine texture soils and 320 to coarse texture soils, while that 289 samples were classified as Illitic and the remaining fraction as other. Considering both parameters (textural group and dominant mineralogy), the distribution was as follows: Group 1-1: 192 samples; Group 1-2: 209 samples; Group 2-1: 97 samples; and Group 2-2: 223 samples.

Comparison of amounts extracted by the three extractants

Table 2 summarizes the amounts of K extracted by AA, M3, and TPhB methods across all the soil samples analyzed. The amounts extracted by the AA method were slightly greater (approximately

Table 2. Descriptive statistics for NH₄OAc (AA), Mehlich 3 (M3) and sodium tetraphenylboron (TPhB) methods for extractable K in the studied soils.

Extractant	K, mg kg ⁻¹			
	Minimum	Maximum	Mean	Median
AA	63	923	269	219
M3	63	817	239	199
TPhB	84	1636	444	358

12.6%) than M3 method, with a range of 63 to 923 mg kg⁻¹, compared to M3 that ranged from 63 to 817 mg kg⁻¹, while that the amounts of K extracted by the TPhB method were in average 65% and 85% higher than by AA or M3, respectively (Table 2).

Relationships among soil-test extractants

Figure 1 shows a close relationship between the AA and M3 solutions for K extracted across all samples. The coefficient of determination (R^2 value) was high and significant, this is, 0.97 ($p < 0.001$) and the slope was 0.91.

Figure 2 shows the relationship between K extracted by TPhB and AA or M3 extractants for the entire data set. Determination coefficients between TPhB and the other extractants were high and significant ($R^2 = 0.92$ and 0.90 for AA and for M3, respectively). The slopes of the relationship between the TPhB and AA (1.77) and between TPhB and M3 (1.88) indicate that TPhB extracted almost twice as much K as AA and M3, respectively.

The discrimination of soils by texture and mineralogy did not yield significant differences between AA and M3 by groups (not shown).

The slopes of the relationship between the TPhB and AA or M3 indicate that TPhB extracted higher K amounts than AA or M3 in fine than in coarse-textured soils (Figure 3), as well as in illitic than no illitic soils. The slopes were significantly different among them ($p < 0.001$) in all the comparisons.

The separation of the soils in groups by texture and clay mineral simultaneously to corroborate their influence on the amounts of K extracted by the three methods produced different regression equations (Table 3). In general, improved R^2 values were obtained for each group of soil than across soils. The comparison of the slopes of the relationship between TPhB and AA or M3 methods for the

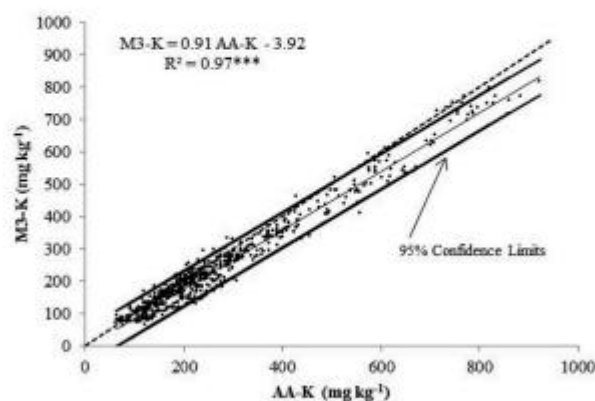


Figure 1. Relationship between K extracted by ammonium-acetate (AA) and Mehlich-3 (M3) for 721 Uruguayan soil samples. The broken line depicts a 1:1 relation.

*** indicates significant r values at $p \leq 0.001$.

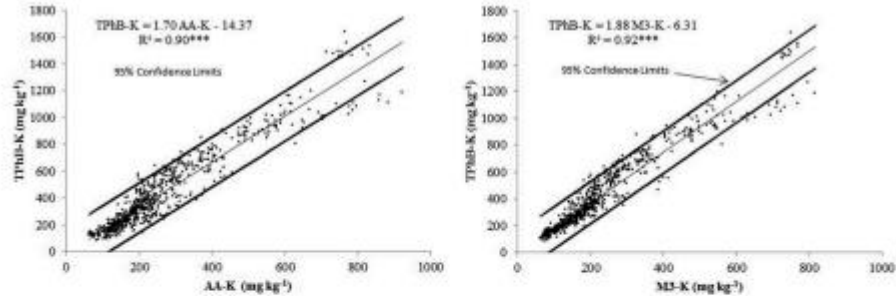


Figure 2. Relationship between K extracted by Sodium tetraphenylboron (TPhB) and Ammonium-acetate (AA, left) or Mehlich-3 (M3, right) for 721 Uruguayan soil samples.

*** indicates significant r values at $p \leq 0.001$.

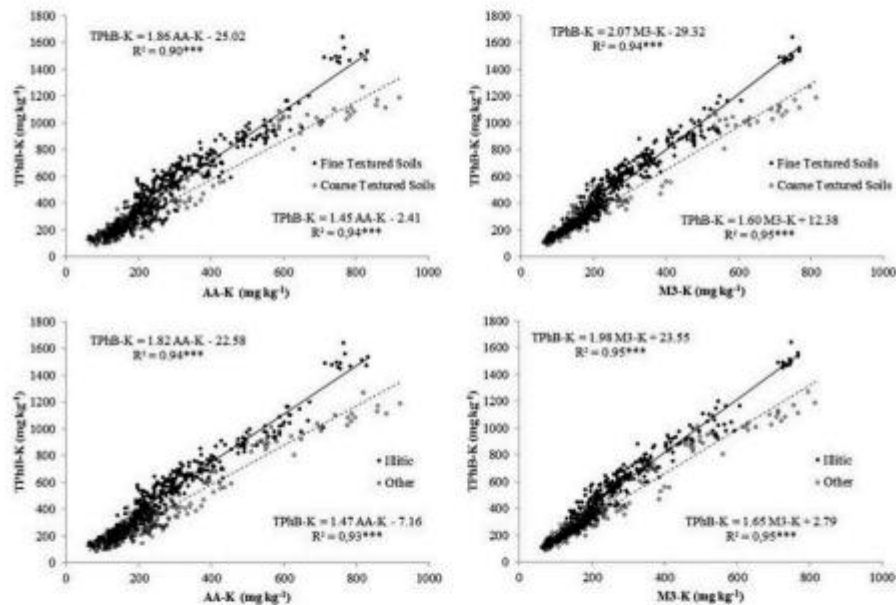


Figure 3. Relationship between K extracted by sodium tetraphenylboron (TPhB) and ammonium-acetate (AA, left) or Mehlich-3 (M3, right) for 721 Uruguayan soil samples, grouped by texture (above) and the dominant clay mineral (below).

*** indicates significant r values at $p \leq 0.001$.

different groups denoted all significantly different between them ($p < 0.001$), except for the groups 1–2 vs. 2–1 for AA and 1–1 vs. 1–2 for M3. Three important clearly different relationships are observed in Table 3. On one hand, in the Group 1–1 (fine and illitic soils), TPhB extracted 1.78 and 1.95 times higher amount of K than AA and M3, respectively, and, on the other, in the Group 2–2 (coarse and non-illitic soils), TPhB extracted approximately 1.36 and 1.50 times higher amount than AA and M3, respectively. For AA extraction, the Group 1–2 (fine and non-illitic soils) and the Group 2–1 (coarse and illitic soils) showed a similar behavior, intermediate between the previous ones, while that for M3 extraction, the Group 1–2 showed a similar the Group 1–1.

Table 3. Relationships between the extracted K by NH₄OAc (AA) or Mehlich 3 (M3) and Sodium tetraphenylboron (TPhB) methods, within soil groups.

Group	Soil Texture Group	Dominant Clay Minerals	Equations	R ²	p
1-1	Fine-textured Soil	Illitic	TPhB-K = 1.78 (±0.03) AA-K + 64.97 (±11.23)	0.95	<0.001
			TPhB-K = 1.95 (±0.03) M3-K + 57.83 (±9.91)	0.96	<0.001
1-2		Other	TPhB-K = 1.65 (±0.04) AA-K - 26.99 (±10.50)	0.91	<0.001
			TPhB-K = 1.92 (±0.03) M3-K - 38.59 (±6.77) ^{NS}	0.96	<0.001
2-1	Coarse-textured Soil	Illitic	TPhB-K = 1.66 (±0.03) AA-K + 6.01 (±8.24) ^{NS}	0.97	<0.001
			TPhB-K = 1.81 (±0.04) M3-K + 15.13 (±10.66) ^{NS}	0.95	<0.001
2-2		Other	TPhB-K = 1.36 (±0.02) AA-K - 8.35 (±4.96) ^{NS}	0.96	<0.001
			TPhB-K = 1.50 (±0.01) M3-K + 8.72 (±3.43)	0.98	<0.001

All slope and intercept coefficients were significant ($p < 0.05$) unless noted otherwise. Nonsignificant coefficients are followed by a superscripted NS.

Discussion

The results of this study demonstrate that there was a strong and significant linear relationship between the three extractant methods across the studied soils. The high correlation coefficient between the AA and M3 indicates that both methods estimate a similar pool of available K. However, the amounts extracted by the AA method were somewhat greater than those extracted by M3. Comparable results between both extractants have been reported by others (Eckert and Watson 1996; Fukuda et al. 2017; Mallarino and Blackmer 1994; Mehlich 1984). Moreover, in our study, the slope was significantly different from the unit ($p < 0.001$) and the intercept was significantly different from zero ($p < 0.001$), which indicates that the results could not be used directly but using an equation conversion. Additionally, despite the high correlation between AA and M3 extractants, fertilizer recommendations should be correlated and calibrated with field trials.

The greater amounts of K extracted by the TPhB than AA and M3 were expected because it measures soluble, exchangeable, and nonexchangeable K forms. Other researchers had reported that TPhB extracts 0.5 to 1 times more K than AA (Murashkina, Southard, and Pettygrove 2007), 2–3 times more than AA or M3 (Grewal et al. 2017) or even more (Barbagelata 2006).

We hypothesized that soil texture and clay mineralogy could help to understand the accuracy of the extractants to estimate soil-test K. Eckert and Watson (1996) indicated that the K extraction mechanism could be affected by the complexity of the clay fraction. In addition, the insufficient time of reaction may result in an incomplete K extraction by the M3 due to the lower molarity than AA. In our study, the soils presented a considerable variation in chemical and physical soil properties, typical of the soils from the agricultural area of Uruguay, and were similar to those reported by Hernández, Casanova, and Zamalvide (1988) and Núñez and Morón (2017) for Uruguayan soils, although our values had a broader range which was probably due to the large number of soil samples analyzed. The use of a larger number of samples with a broad range of characteristics would allow obtaining more solid conclusions and applicability to a more extensive productive area. The discrimination of data by texture and mineralogy groups, however, did not yielded significant differences between AA and M3 extractants. These results agree with those of Wang et al. (2004), who found no effect of soil pH and texture on the comparison of AA with M3 in soil samples of Louisiana.

The TPhB extracted larger amounts of K than AA or M3 especially in fine-textured soils and illitic soils, as reported by Holland et al. (2014). The superior capability of TPhB as a predictor of K availability for plants over conventional methods has been improved when clay minerals had been taken into account (Wang et al. 2010). Our work allowed us to classify that availability K according to the texture and mineralogy of the soil, finding values of nonexchangeable K available between 36% and 95% above the exchangeable quantities, varying significantly depending on the texture and soil mineralogy. The adjustment equations obtained, would allow estimating the TPhB from the traditional analysis of exchangeable K (AA or M3) based on known characteristics of the soils (texture and dominant clay mineral).

Conclusions

This study demonstrates that AA and M3 methods extract comparable amounts of K across different soils, with a high correlation between both. The TPhB method extracted larger amounts of soil K, most probably from the nonexchangeable K pool and extracted different amounts of K from soils differing in texture and clay mineralogy.

Based on these results, it is concluded that the M3 extractant could be adopted to determine the K available in the soils of Uruguay to guide the recommendations of K fertilizers using the existing calibrations of the AA method with crop yield response. Additional field research, however, is needed to improve M3 predictions.

Although the TPhB method is more tedious and costly than AA or M3 to be adopted for commercial laboratories, it could still be useful as a complementary tool to assess K management.


Acknowledgments

We thank Dr. L. Suescun and Lic. J. Grassi of the Laboratory of Crystallography, Solid State Chemistry and Materials/DETEMA/Faculty of Chemistry for the realization and collaboration in the interpretation of the powder X-ray diffraction diagrams included in this work.

Funding

This work was supported by funding from Canpotex and IPNI.

ORCID

Marcelo G. Ferrando  <http://orcid.org/0000-0002-7448-674X>

References

- Anderson, J. U. 1963. An improved pretreatment for mineralogical analyses of samples containing organic matter. *Clays Clay Minerals* 10:380–88. doi:10.1346/CCMN.1961.0100134.
- Barbagelata, P. A. 2006. Evaluation of potassium soil tests and methods for mapping soil fertility properties in Iowa corn and soybean fields. PhD thesis, Iowa State University, Ames.
- Barbazán, M. M., C. Bautes, L. Beux, J. M. Bordoli, J. D. Cano, O. Ernst, A. García, F. O. García, and A. Quincke. 2011. Fertilization with potassium in crops under no-tillage in Uruguay: Yield response based on soil testing. *Agrociencia Uruguay* 15:93–99. in Spanish with English abstract.
- Beegle, D. B., and T. C. Oravec. 1990. Comparison of field calibrations for Mehlich 3 P and K with Bray–Kurtz P1 and ammonium acetate K for corn. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 21:1025–36. doi:10.1080/00103629009368288.
- Biscaye, P. E. 1965. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geological Society of America Bulletin* 76:803–31. doi:10.1130/0016-7606(1965)76[803:MASORD]2.0.CO;2.
- Breker, J. S., T. De Sutter, M. K. Rakkar, A. Chatterjee, L. Sharma, and D. W. Franzen. 2019. Potassium requirements for corn in North Dakota: Influence of clay mineralogy. *Soil Science Society of America Journal* 83:429–36. doi:10.2136/sssaj2018.10.0376.
- Cox, A. E., B. C. Joern, and C. B. Roth. 1996. Nonexchangeable ammonium and potassium in soils with a modified sodium tetraphenylboron method. *Soil Science Society of America Journal* 60:114–20. doi:10.2136/sssaj1996.03615995006000010019x.
- Cox, A. E., B. C. Joern, S. M. Brouder, and D. Gao. 1999. Plant-available potassium assessment with a modified sodium tetraphenyl boron method. *Soil Science Society of America Journal* 63:902–11. doi:10.2136/sssaj1999.634902x.
- Durán, A., and F. García. 2007. *Suelos del Uruguay. Origen, Clasificación, Manejo y Conservación*. Montevideo: Hemisferio Sur.
- Eckert, D. J., and M. E. Watson. 1996. Integrating the mehlich-3 extractant into existing soil test interpretation schemes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 27 (5–8):1237–49. doi:10.1080/00103629609369629.
- Fernández, F. G., S. M. Brouder, C. A. Beyroudy, J. J. Volenc, and R. Hoyum. 2008. Assessment of plant-available potassium for no-till, rainfed soybean. *Soil Science Society of America Journal* 72:1085–95. doi:10.2136/sssaj2007.0345.

- Forsythe, W. 1975. *Física de suelos: Manual de laboratorio*. Costa Rica: IICA.
- Fukuda, M., S. Nakamura, A. Lopes Fonseca, H. Nasukawa, M. Mamudo Ibraimo, K. Naruo, K. Kobayashi, and T. Oya. 2017. Evaluation of the Mehlich 3 reagent as an extractant for cations and available phosphorus for soils in Mozambique. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 48 (12):1462–72. doi:10.1080/00103624.2017.1373789.
- Gartley, K. L., J. T. Sims, C. T. Olsen, and P. Chu. 2002. Comparison of soil test extractants used in mid-Atlantic United States. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 33 (5–6):873–95. doi:10.1081/CSS-120003072.
- Grewal, K. S., S. Kumar, M. A. Bhat, and T. Dinesh. 2017. Comparison of chemical extractants for determination of available potassium. *International Journal of Chemical Studies* 5 (6):417–23.
- Hanlon, E. A., and V. Johnson. 1984. Bray/Kurtz, Mehlich III, AB/D and ammonium acetate extract ions of P, K, and Mg in four Oklahoma soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 15:277–94. doi:10.1080/00103628409367475.
- Hernández, J., O. Casanova, and J. P. Zamalvide. 1988. *Capacidad de suministro de potasio en suelos del Uruguay*. Boletín de Investigación. Montevideo, Uruguay: Facultad de Agronomía.
- Holland, J., M. Conyers, B. Orchard, and G. Poile. 2014. Soil potassium relationships, uptake efficiency and availability for six distinctive soils in central and southern New South Wales, Australia. *Soil Research* 52 (2):129–39. doi:10.1071/SR13171.
- Jackson, B. L. J. 1985. A modified sodium tetraphenylboron method for the routine determination of reserve potassium status of soil. *New Zealand Journal of Experimental Agriculture* 13 (3):253–62. doi:10.1080/03015521.1985.10426091.
- Kunze, G. W., and J. B. Dixon. 1986. Pretreatment for mineralogical analysis. In *Methods of soil analysis, part 1, physical and mineralogical methods*, ed. A. Klute, 91–100. 2nd ed. Madison, WI: American Society of Agronomy.
- Mallarino, A. P., and A. M. Blackmer. 1994. Profit-maximizing critical values of soil-test potassium for corn. *Journal of Production Agriculture* 7:261–68. doi:10.2134/jpa1994.0261.
- Martins, P.O., N.A. Slaton, T.L. Roberts, and R.J. Norman. 2015. Comparison of field-moist and oven-dry soil on mehlich-3 and ammonium acetate extractable soil nutrient concentrations. *Soil Science Society of America Journal* 79 (6):1792–803. doi: 10.2136/sssaj2015.03.0094.
- Mehlich, A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 15 (12):1407–16. doi:10.1080/00103628409367568.
- Mehra, O. P., and M. L. Jackson. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals* 7:317–27. doi:10.1016/B978-0-08-009235-5.50026-7.
- Michaelson, G. J., C. L. Ping, and G. A. Mitchell. 1987. Correlation of Mehlich 3, Bray 1, and ammonium acetate extractable P, K, Ca, and Mg for Alaska agricultural soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 18 (9):1003–15. doi:10.1080/00103628709367877.
- Moody, P. W., and M. J. Bell. 2006. Availability of soil potassium and diagnostic soil tests. *Australian Journal of Soil Research* 44:265–75. doi:10.1071/SR05154.
- Morón, A., and A. Quincke. 2010. *Avances de resultados en el estudio de la calidad de los suelos en agricultura en el departamento de Soriano*. Colonia, Uruguay: Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria, Serie de Actividades de Difusión No. 605. <http://www.inia.uy/Publicaciones/Documentos/112761140510162805.pdf>.
- Murashkina, M. A., R. J. Southard, and G. S. Pettygrove. 2007. Potassium fixation in San Joaquin valley soils derived from granitic and nongranitic alluvium. *Soil Science Society of America Journal* 71 (1):125–32. doi:10.2136/sssaj2006.0060.
- Nelson, D. W., and L. E. Sommers. 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. In *Methods of soil analysis, Part 2: Chemical and microbiological properties*, ed. A. L. Page, 539–79. Madison, WI: American Society of Agronomy.
- Núñez, A., and A. Morón. 2017. Potassium dynamics in western uruguayan agricultural Mollisols. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 48 (21):2558–72. doi:10.1080/00103624.2017.1416134.
- SAS Institute Inc. 2013. *SAS/ACCESS® 9.4 Interface to ADABAS: Reference*. Cary, NC: SAS Institute Inc.
- Schmiesek, M. E., L. J. Cihacek, and L. J. Swenson. 1998. Relationships between the Mehlich-III soil test extraction procedure and standard soil test methods in North Dakota. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 29 (11–14):1719–29. doi:10.1080/00103629809370062.
- Smith, S. J., and A. D. Scott. 1966. Extractable potassium in gruntdite illite: Method of extraction. *Soil Science* 102 (2):115–22. doi:10.1097/00010694-196608000-00006.
- Wang, H. Y., H. X. Sun, J. M. Zhou, W. Cheng, C. W. Du, and X. Q. Chen. 2010. Evaluating plant-available potassium in different soils using a modified sodium tetraphenylboron method. *Soil Science* 175:544–51. doi:10.1097/SS.0b013e3181fadf3a.
- Wang, J. J., D. L. Harrell, R. E. Henderson, and P. F. Bell. 2004. Comparison of soil-test extractants for phosphorus, potassium, calcium, magnesium, sodium, zinc, copper, manganese, and iron in Louisiana soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 35 (1–2):145–60. doi:10.1081/CSS-120027640.
- Warncke, D., and J. R. Brown. 1998. Potassium and other basic cations. In *Recommended chemical soil test procedures for the North Central region*. North Central Regional Research Publication Number 221 (revised), ed. J. L. Brown, 31–33. Columbia: Missouri Agricultural Experiment Station SB 1001. University of Missouri.



Extractable Potassium as Affected by Soil Moisture Conditions

Marcelo G. Ferrando and Mónica M. Barbazán

Facultad de Agronomía, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

ABSTRACT

Soil potassium (K) analysis is a widely adopted tool to evaluate exchangeable K content, but variations in soil moisture before sampling, the drying method, and the extractant used could influence the results. Therefore, the objectives of this work were as follows: evaluate the effect of soil drying before testing on extractable K; evaluate the effect of a short-term flooding on soil K availability; and determine the relationships between field-moist and oven-dried soil K concentrations extracted with Mehlich-3 and Ammonium Acetate (NH₄OAc) methods, with and without recent K application. Five Uruguayan agricultural soils were incubated in pots at different humidity levels, and they were analyzed field moist (FM), air-dried (AD) and oven-dried (OD), using two different extractants: NH₄OAc and Mehlich-3. The K concentration from FM sample were higher than from OD for both extractants, except for the soil with the lowest K value and the non-illitic clay mineral, where the results were opposed. The K concentrations from FM of samples with 100% humidity were higher than those of 50%. No significant effect on K availability was detected due to the occurrence of short-term flooding before sampling. NH₄OAc extracted more K than Mehlich-3 in all soils and treatments.

ARTICLE HISTORY

Received 08 June 2021
Accepted 20 June 2022

KEYWORDS

Potassium; soil testing;
exchangeable K; soil
extractants

Introduction

Soil testing is a valuable technique to assess crop nutrient management and monitor soil fertility trends. Drying the soil sample prior chemical analysis is the most used conditioning method for most soil testing procedures since it simplifies the handling and storage of samples. However, it is known that drying soil samples can induce potassium (K) release or fixation, and therefore, cause over or underestimation of available K (Dowdy and Hutcheson 1963; Haby et al. 1988; Luebs, Stanford, and Scott 1956). Recently, the interest in improving K fertilization recommendations based on soil test K predictions have led to a renewed focus in comparing field-moist (FM) and dried samples on available K (Barbagelata and Mallarino 2013; Martins et al. 2015; Rakkar, Franzen, and Chatterjee 2015). While for different Iowa soils Barbagelata and Mallarino (2013) found that K of FM predicted crop response to K application better than oven dried (OD) and suggested that the implementation of the field-moist test K would improve the guidelines of K recommendations, Rakkar, Franzen, and Chatterjee (2015) argued that FM was not a better predictor of corn yield response compared with OD samples from North Dakota soils. Williams et al. (2017), working in a Mid-Atlantic coarse-textured Coastal Plain and Piedmont soils, did not observe differences between the analyzes of FM, air-dried (AD) or OD samples. Martins et al. (2015) suggested that given the similarity between the published critical level for OD and the calculated FM values, the precision in the identification of soils that respond to the application of K can be slightly improved for Arkansas soils. In agreement with Martins et al. (2015), more evidence is needed to convince laboratories in changing the protocol of soil testing to FM procedures.

CONTACT Marcelo G. Ferrando  mferrand@fagro.edu.uy  Av. E. Garzón 780, CP 12900 Montevideo, Uruguay

© 2022 Taylor & Francis Group, LLC

The effects of drying soil samples on available K have been exhaustively studied. Luebs, Stanford, and Scott (1956) reported that air drying promoted release of K from non-exchangeable forms when soil moisture was 5% or lower, although the increases in exchangeable K varied among soils. Haby et al. (1988) found that when the exchangeable K of field-moist soil samples was low, the analysis after soil drying was nearly double. As the level in field-moist samples increased, the increases decreased. The effect was reversed when the contents were high. Barbagelata and Mallarino (2013) reported 1.92 times higher K values in dry than in moist samples.

Dowdy and Hutcheson (1963) stated that the clay mineralogy of the soils was closely related to the release or fixation of K observed in drying the soil sample. They found that illite appeared to be the source of K released by drying, while vermiculite and montmorillonite were associated with K fixation. Scott and Smith (1968) suggested that the mechanism by which the drying causes fixation is due to the lattice collapse that occurs in expanded micaceous minerals, losing water from interlayer and trapping K between them, while drying can release K from the interlayer by separating silicate layers of the clay. Other authors (McLean and Watson 1985) stated that, if the soil is relatively low in exchangeable K, drying of the soil sample causes displacement of the micaceous clay layers that releases non-exchangeable K. However, if the soil is relatively high in exchangeable K or has had K addition, drying generally expels water from between the layers, causing them to collapse and trap K non-exchangeable (McLean and Watson 1985). Depending on the relative magnitude of these two mechanisms, it could be observed a net release, fixation, or no change in the exchangeable K. Assimakopoulos, Yassoglou, and Bovis (1994) observed liberation of non-exchangeable K at K saturation of 1.5% of CEC in samples previously incubated under two humidity levels. At higher saturation values, they observed a decrease in exchangeable K, suggesting fixation during the air-drying period. These researchers associated this behavior by adsorption mainly by montmorillonite and then vermiculite and illite. They observed that in samples with high K levels, incubated at the same humidity level, 10 days of air drying produced about the same K fixation as 7 months of incubation at the wilting point level.

Many authors have reported equilibrium levels between K fixation and release related to soil drying. Cook and Hutcheson (1960) postulated an equilibrium level of 196 mg K kg⁻¹ for Kentucky soils and indicated that the K fixes on drying when the exchangeable K is greater than that level for field-moist samples and is released when the level of K is lower. Dowdy and Hutcheson (1963), also working with selected soils from Kentucky, indicated that the equilibrium value of field-moist K was 175 mg kg⁻¹. Martins et al. (2015), reported a somewhat lower equilibrium level, of 136 mg K kg⁻¹ for NH₄OAc and 158 mg K kg⁻¹ for Mehlich-3, in loamy-textured soils from Arkansas. However, Haby et al. (1988) found that the equilibrium value of field-moist K of 18 Montana soils was near to 420 mg kg⁻¹. These results show the existence of a drying effect depending on the level of exchangeable K in the soil, but that the limit for there to be fixation or release of K is highly variable, fundamentally associated with soil characteristics.

Most consulted studies had used soils with levels of extractable K in the range of crop response (Barbagelata and Mallarino 2013; Dowdy and Hutcheson 1963; Rechcigl, Payne, and Sanchez 1992). Rechcigl, Payne, and Sanchez (1992) studied soils with exchangeable K from 0.06 to 1.47 cmol kg⁻¹ (from 24 to 575 mg K kg⁻¹). Barbagelata and Mallarino (2013) reported results from Iowa Mollisol soils from 56 to 388 mg K kg⁻¹. Martins et al. (2015) worked with loam soils from Arkansas, with exchangeable K ranged from 36 to 261 mg K kg⁻¹. Limited information is available to evaluating extractable soil K methods at the same time for a range of K levels near or above the critical level for crops.

Most of these studies have used NH₄OAc, the most frequently used extractant method (Barbagelata and Mallarino 2013; Bartlett and James 1980). Although Mehlich-3 (Mehlich 1984) has been proposed as the universal method to be adopted by the commercial laboratories due to its efficiency and compared with other extractants in several studies (Alva 1993; Beegle and Oravec 1990; Schmisek, Cihacek, and Swenson 1998; Slaton et al. 2010), few studies considering the effect of drying on extracted K using Mehlich-3 are available (Martins et al. 2015).

An additional problem when interpreting the results of the analysis is the variation associated with previous flooding of the soil. For Dobermann, Cruz, and Cassman (1996) the suitability and reliability of the exchangeable K soil test is not satisfactory for rice crops flooded in soils with clay minerals type 2:1. This is associated with the K fixation in soils of flooded rice production, reported by several authors (Dobermann and Fairhurst 2000; Golestanifard et al. 2020), although others (Schindler, Woodard, and Doolittle 2003), did not find significant differences in the different K fractions in oxidized soils vs. reduced/oxidized.

In Uruguay (located between 30° and 35°S, with a subtropical and temperate climate), the main winter crops are wheat and barley, and corn and soybean the main summer crops. Irrigated rice is also an important crop in the country. Minimum tillage and no tillage are the prevailing soil management practices and land leases are frequently for one or 2 years. Most agricultural soils of Uruguay are Mollisols and Vertisols, associated to Alfisols, Entisols, and others, (Durán and García 2007) and are characterized by high variation in native soil K, related to clay mineralogy of the parental material (Hernández, Casanova, and Zamalvide 1988; Núñez and Morón 2017). Being able to correctly monitor the availability of nutrients is essential to prevent soil impoverishment, especially for Uruguay, where agriculture depends on strongly fertilizers importation. Since field calibrations for K are based on oven-dried soil samples, a change to FM calibrations would require enormous effort, not only to the laboratories but also to the rest of users. Therefore, a previous comparison of methods is necessary to recommend a drastic change in the analysis methodology.

Therefore, the objectives of this study were to:

- (i) evaluate the effect of drying treatment before testing (moist, air and oven drying) on extractable K in five different textured soils from Uruguay;
- (ii) evaluate the effect of a short-term flooding on soil K availability;
- (iii) determine the relationships between field-moist and oven-dried soil K concentrations extracted with Mehlich-3 and NH_4OAc methods in soils, with and without recent K application.

Based on published information we hypothesized that:

- (i) drying would increase extractable-K concentrations on low-K soils and decrease extractable-K concentrations on high-K soils;
- (ii) short-term flooding may cause K fixation;
- (iii) the effect of drying on NH_4OAc that Mehlich-3 extractable K would be similar.

Materials and methods

Approximately 10 kg of field-moist soil samples were obtained from the 0 to 20 cm depth to represent five different agricultural fields of Uruguay. Contrasting soils were selected in terms of taxonomic classification, texture, mineralogy of the clay fraction and K concentration (Table 1). Soils 1 and 2 presented the highest concentrations of K, in all the forms analyzed. They are heavy soils with illite and smectite as the main clay minerals. Soils 3 and 4 showed lower concentrations of K. Although illite predominates as a clay mineral, the percentages of clay are lower than in soils 1 and 2. The soil 3 has a higher percentage of clay than soil 4, and some kaolinite as a clay mineral. Soil 5 is the soil with the lowest K values. Although it is a clay loam soil, the dominant type of clay is montmorillonite. This soil showed very low levels of K available in the medium and long term (non-exchangeable with TPhB and HNO_3).

Chemical and physical analysis were performed on oven dried (40°C) samples, passed through a 2-mm sieve, including soil pH (1:2.5 soil/water w/v), soil organic matter (SOM), by Walkley-Black method described by Nelson and Sommers (1996). Soil K, Ca, Mg, and Na were extracted with ammonium acetate (1 M NH_4OAc , pH 7, 1:10 w/v ratio; Warncke and Brown 1998). The soil K was also extracted with

Table 1. Classification and selected properties of the five soil types included in the study.

Parameter†	Soil				
	1	2	3	4	5
Soil Taxonomy	Vertic Argiudoll	Typic Hapludert	Argiaquic Argialboll	Pachic Argiudoll	Typic Hapludert
Sand, g kg ⁻¹	332	426	258	311	442
Silt, g kg ⁻¹	260	235	465	450	229
Clay, g kg ⁻¹	408	340	277	240	329
SOM, g kg ⁻¹	65	45	32	49	38
pH	5.4	5.9	5.2	5.1	5.7
ECEC, cmol _c kg ⁻¹	28.0	27.1	11.7	21.2	24.3
Predominant Clay Mineral	Ill-S	Ill-S	Ill-Kao	Ill	S
K (NH ₄ OAc) mg kg ⁻¹	993	735	285	332	156
Ca (NH ₄ OAc) mg kg ⁻¹	4649	4551	1782	3627	4036
Mg (NH ₄ OAc) mg kg ⁻¹	231	254	207	226	409
K (Mehlich-3) mg kg ⁻¹	911	688	254	317	137
K (TPhB) mg kg ⁻¹	1494	938	493	516	168
K (HNO ₃) mg kg ⁻¹	1846	1564	1110	1009	434

SOM: soil organic matter; ECEC, estimated cation exchange capacity by summation based on oven-dry soil extraction with NH₄OAc; S: smectite; Ill: Illite; Kao: Kaolinite.

Mehlich-3 solution (Mehlich 1984), TPhB solution (Cox et al. 1999) for 5-min incubation method (and was like that used by Barbagelata 2006), and boiling nitric acid (1 N HNO₃, DeTurk, Wood and Bray 1943). Helmke and Sparks 1996). All elements in extracts were determined using a PerkinElmer's PinAAcle™ 500.

Clay content was measured by the hydrometer method (Forsythe 1975) after the removing of organic matter by oxidation with H₂O₂. Sand content was determined by sieving and that of silt was determined by the difference. Clay mineralogical composition was determined using the intensity and position of the X- ray diffractogram peaks. The semiquantitative proportions of the clay minerals were estimated by measuring the areas enclosed under the peaks of the illite, kaolinite, chlorite, and smectite reflections, estimating the relative percentages of each mineral by dividing the values of the areas by the empirical factors established by (Biscaye 1965).

A pot experiment with a factorial treatment structure using a randomized complete block design with three replications and destructive samplings was carried out at two levels of applied K (0 and 80 mg K kg⁻¹) using potassium chloride. Soil samples (50 g of air-dried soil) were placed in plastic containers, which were incubated at room temperature with different humidity levels (field capacity or flooded) for 12 days. After that period, some pots were analyzed wet (field moist, FM), and later they were dried in an oven at 40°C (OD) to later be analyzed again. Some flooded treatments were analyzed with that moisture content (100%), while others were allowed to return to field capacity conditions (50%) to be later analyzed, both at FM and OD. Other pots were allowed to air dry (AD) and then analyzed. In all samples, exchangeable K was extracted with Mehlich-3 and 1 mol L⁻¹ NH₄OAc pH 7 extraction methods, using a 1:10 soil-to-extractant ratio. All analyses in humid were conducted on duplicate soil samples and the results were expressed based on oven dry soil.

Statistical analyses were performed using a randomized complete block design with three replications with factorial treatment structure where the main applied factors were K application, previous flooding, moisture content at sample, and drying sample method. Analysis of variance was performed to evaluate the significance of main factors and their interactions using PROC MIXED procedure of SAS. Residual analyses were performed to evaluate normal distribution and homogeneity of variances. Orthogonal contrasts were constructed to answer certain specific questions. Pearson correlations were used to evaluate the relationship between analytical methods and drying procedures. All analyses were performed using the SAS® statistical software (SAS Institute Inc2013).

Table 2. Adjusted mean values of soil K concentrations (standard errors) by NH₄OAc and Mehlich-3 extractants with and without flooding (FLOOD), different sample water percentage (MOIST), sample drying method (DRY), and K application (FERT) in five different soils.

Effect	NH ₄ OAc					Mehlich-3				
	Soil									
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
	mg kg ⁻¹									
FERT										
Without	1033 (6)	804 (6)	295 (4)	360 (4)	198 (5)	969 (6)	713 (5)	261 (3)	329 (3)	134 (3)
With	1111 (6)	875 (6)	368 (4)	446 (4)	290 (5)	1048 (6)	778 (5)	340 (3)	392 (3)	205 (3)
FLOOD										
Without	1080 (8)	847 (8)	334 (5)	411 (5)	246 (6)	1006 (8)	747 (6)	299 (3)	359 (3)	173 (4)
With	1063 (5)	832 (5)	329 (3)	395 (3)	242 (3)	1011 (4)	743 (4)	302 (2)	363 (2)	166 (2)
MOIST										
50	1057 (5)	827 (5)	327 (3)	392 (3)	235 (3)	997 (4)	743 (4)	301 (2)	359 (2)	165 (2)
100	1087 (8)	852 (8)	336 (5)	415 (5)	253 (6)	1020 (8)	748 (6)	300 (3)	362 (3)	174 (4)
DRY										
OD	995 (6)	830 (6)	314 (4)	381 (4)	237 (5)	963 (6)	698 (5)	297 (3)	352 (3)	169 (3)
FM	1149 (6)	849 (6)	349 (4)	426 (4)	252 (5)	1054 (6)	792 (5)	305 (3)	370 (3)	170 (3)

Results

Table 2 shows the means of the different treatments, discriminating by soil and extractant. In the overall analysis (not shown), statistical significance was observed for all factors except for short-term flooding. Given that the effects of the type of soil, extractant and fertilization were very strong, it was decided to analyze the information discriminating by these factors.

Regardless of the factors studied, the NH₄OAc solution extracted significantly ($P < .01$) more K than Mehlich-3, with differences between extractants ranging between 11 and 132 mg kg⁻¹ (3 to 32%) (Tables 2, 3 and 4).

Table 3 shows the comparison between AD and OD, with and without fertilization, not detecting significant differences between the two types of drying.

For NH₄OAc, FM concentrations were generally different from OD in all soils (Table 4), regardless of whether the sample had been fertilized or not. In all cases, FM is greater than OD, except for unfertilized soil 5, where the inverse occurred. In Mehlich-3 the same trend is observed, although in soils 3, 4 and 5 the differences are not significant.

High and significant correlations were observed between methods for both OD and FM (Figure 1), and between the OD and FM analysis for both methods (Figure 2).

In the OD analyses, the humidity at the time of sampling did not generate differences in the results, except in soil 5 with NH₄OAc. In FM, regardless of the extractant, the analyzes of samples with 100% humidity were always higher than those of the field capacity samples (50%) (from 3 to 41 mg kg⁻¹), although these differences were not always significant.

The addition of K increased ($P < .01$) exchangeable K concentration at all soils (Tables 2, 3 and 4). For NH₄OAc the average increase was 80 mg kg⁻¹, with a range from 72 to 93 mg kg⁻¹, while for Mehlich-3 the average increase was 71 mg kg⁻¹, with a range from 63 to 80 mg kg⁻¹.

Discussion

The soils with heavy texture and illite as predominant clay mineral often have the highest extractable K values, and non-exchangeable K available in the medium term. This agrees with that reported by different authors (Ferrando et al. 2020; Raheb and Heidari 2012; Wood and Meyer 1986) who observed different availability and reserve of K depending on the soil texture and the type of the dominant clay mineral.

Table 4. P-values from ANOVA evaluating the effect of fertilization with K (FERT), moisture content (MOIST), drying sample (DRY) on the K concentrations by NH₄OAc and Mehlich-3 extractants in five different soils (upper panel), adjusted mean concentrations (standard errors) (middle panel), and P-values from four orthogonal contrasts (lower panel). OD: Oven Dried; FM: Field Moist.

Effect	NH ₄ OAc										Mehlich-3																													
	1					2					3					4					5																			
	Soil										P > F																													
FERT	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	ns	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01															
MOIST	<0.01	<0.01	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns															
FERT*MOIST	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	ns	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01															
DRY	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	ns	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	ns	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	ns	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01															
FERT*DRY	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	ns	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	ns	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01															
DRY*MOIST	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	ns	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	ns	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01															
FERT*DRY*MOIST	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns															
Effect											mg kg ⁻¹																													
FERT	961	5	788	8	283	4	332	5	203	3	932	6	673	4	259	3	327	3	136	4	1093	5	811	8	305	4	377	5	192	3	1007	6	748	4	266	3	332	3	129	4
OD	1014	5	859	8	343	4	416	5	266	3	991	6	719	4	335	3	378	3	199	4	1203	5	886	8	392	4	471	5	311	3	1108	6	838	4	346	3	410	3	207	4
FM	985	4	824	7	311	4	374	4	230	2	956	5	699	3	299	3	351	2	164	3	1167	6	866	9	353	5	439	6	264	3	1078	7	800	5	308	4	373	3	169	4
50%	990	6	823	9	315	5	374	6	239	3	968	7	693	5	296	4	355	3	171	4	985	4	824	7	311	4	374	4	230	2	956	5	699	3	299	3	351	2	164	3
100%	1128	4	831	7	344	4	410	4	240	2	1037	5	786	3	304	3	368	2	167	3	990	6	823	9	315	5	374	6	239	3	968	7	693	5	296	4	355	3	171	4
50%	1167	6	866	9	353	5	439	6	264	3	1078	7	800	5	308	4	373	3	169	4	1128	4	831	7	344	4	410	4	240	2	1037	5	786	3	304	3	368	2	167	3
100%	1167	6	866	9	353	5	439	6	264	3	1078	7	800	5	308	4	373	3	169	4	1167	6	866	9	353	5	439	6	264	3	1078	7	800	5	308	4	373	3	169	4
Contrast											P > F																													
OD vs FM without Fert	<0.01	ns	ns	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	ns	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01															
OD vs FM with Fert	<0.01	0.03	ns	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01															
50% vs 100% in OD	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns															
50% vs 100% in FM	<0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	ns	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01															

ns: No significant difference among means (P < 0.05).

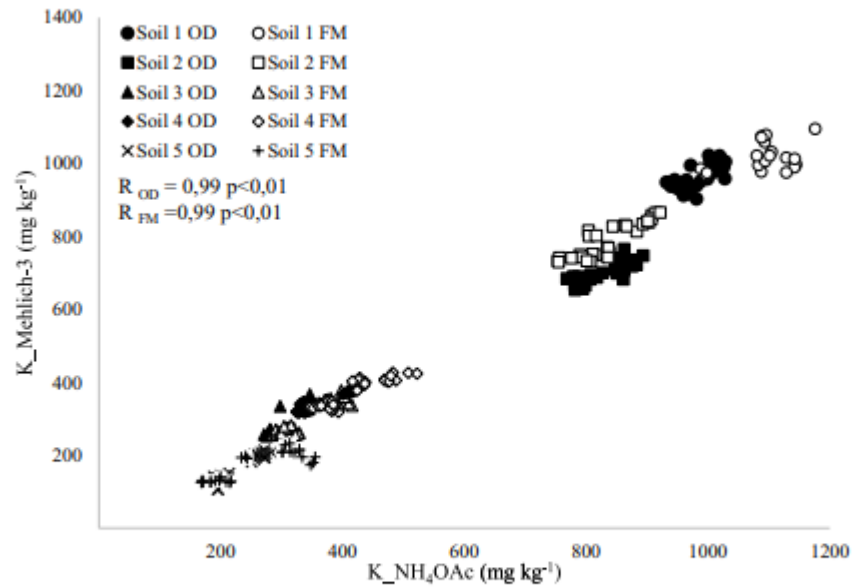


Figure 1. Relationship between exchangeable potassium measured with ammonium acetate (K_{NH_4OAc}) and with Mehlich-3 solution ($K_{Mehlich-3}$) for five soils and two sample moisture conditions (OD: oven dried; FM: field moist).

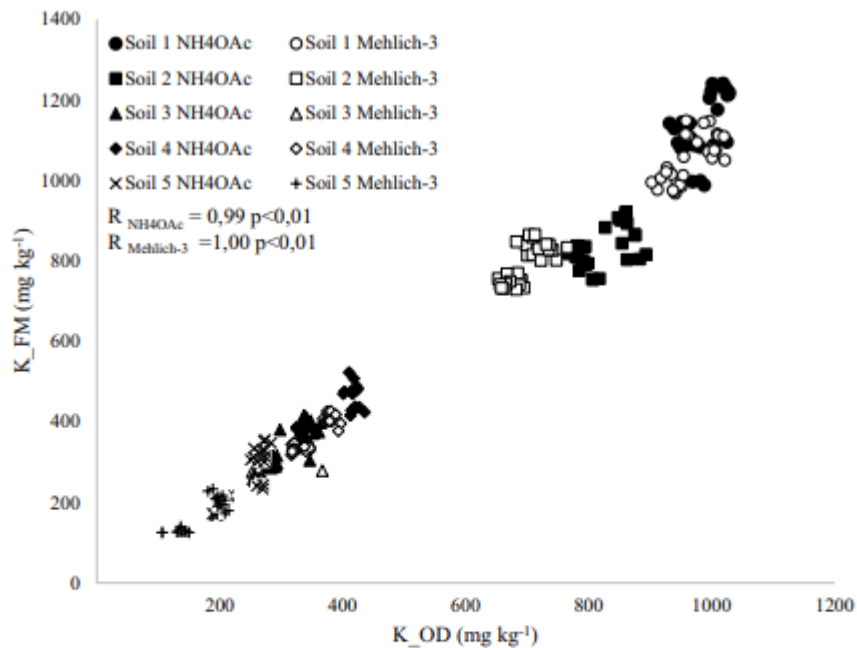


Figure 2. Relationship between exchangeable potassium analysis conducted with two different moisture conditions of the samples (K_{OD} : oven dried; K_{FM} : field moist) for five soils and two extractive solutions (NH_4OAc and Mehlich-3).

The method of drying (air or oven at 40°C) did not affect the extraction of K. The lack of differences between the two ways of drying the soil samples (AD and OD), regardless of whether the soils had been fertilized or not, agrees with the results reported by Williams et al. (2017). However, extractions from FM samples showed higher concentrations than OD samples, except for soil 5 without fertilization. Within this soil, the treatment without added K (with the lowest values of all) shows an inverse behavior, with more K extracted from dry sample than from FM (203 vs 192 mg kg⁻¹ for NH₄OAc and 136 vs 129 mg kg⁻¹ for Mehlich-3, for OD and FM, respectively).

Although the differences are low, they could indicate the existence of an equilibrium level around these values, like that reported by Martins et al. (2015). These results agree with those reported by several authors (Barbagelata and Mallarino 2013; Cook and Hutcheson 1960; Dowdy and Hutcheson 1963; Haby et al. 1988; Martins et al. 2015; McLean and Watson 1985) who observed increases in K extracted when drying soil samples with low exchangeable K values. Furthermore, the unfertilized soil 5 has the lowest percent of K saturation (1.4%), lower than the limit of 1.5% published by Assimakopoulos, Yassoglou, and Bovis (1994).

According to these results, the OD analysis does not detect significant differences between samples with 50 or 100% humidity, so the interpretation of the results will be the same regardless of the humidity conditions at the time of sampling. Conversely, in FM, the K concentrations with the 100% saturated soil were higher than 50%. Even when the results FM and OD are highly correlated, the change of protocol it would necessarily imply a new calibration, and the result would be conditioned by the soil moisture at the time of sampling. These changes would demand in more time and work consuming, and, according to the results of this study, would not be justified. On the other hand, the FM results could better reflect the availability of K for plants in conditions of high soil moisture, which should be studied in new works involving crops growing in these conditions.

In the general statistical analysis and in most of the analyzes by soil, no significant effect was observed due to short-term flooding. These results agree with those reported by Schindler, Woodard, and Doolittle (2003), whose observed no increase in K fixation as a result of one event of inundation on a montmorillonitic soils from east-central South Dakota.

In our study, the results of the comparison between extractive solutions showed that Mehlich-3 method behaved as a less extractive solution than NH₄OAc. Similar results were obtained by Mallarino and Blackmer (1994), Rogers, Dari, and Schroeder (2019) and Ferrando et al. (2020) using dried samples, but others (Demiss, Beyene, and Kidanu 2020; Martins et al. 2015; Michaelson, Ping, and Mitchell 1987; Schmissek, Cihacek, and Swenson 1998; Wang et al. 2004) founded that Mehlich-3 method extracted nearly equal or slightly higher amounts of K from dry soil than NH₄OAc. The greatest differences between methods were observed in the poorest soils, which may be particularly important when interpreting test results for fertilization adjustments.

In summary, the results of this study show the variations in the K soil test depending on the extractive solution used, drying or not of the sample, and their interactions. These variations confirm the importance of an adequate and clearly detailed protocol when conducting this soil analyzes. On the other hand, when interpreting the results, the characteristics of the soil must be considered, the range of exchangeable K values in which we find ourselves, recent variations in soil moisture and manipulation of the sample prior to analysis.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

References

- Alva, A. K. 1993. Comparison of mehlich 3, mehlich 1, ammonium bicarbonate-DTPA, 1.0M ammonium acetate, and 0.2M ammonium chloride for extraction of calcium, magnesium, phosphorus, and potassium for a wide range of soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 24 (7–8):603–12. doi:10.1080/00103629309368826.

- Assimakopoulos, J. H., N. J. Yassoglou, and C. P. Bovis. 1994. Effects of incubation at different water contents, air-drying and k-additions on potassium availability of a vertisol sample. *Geoderma* 61 (3–4):223–36. doi:10.1016/0016-7061(94)90050-7.
- Barbagelata, P. A. 2006. Evaluation of potassium soil tests and methods for mapping soil fertility properties in Iowa corn and soybean fields. PhD Thesis, Iowa State University, Ames.
- Barbagelata, P. A., and A. P. Mallarino. 2013. Field correlation of potassium soil test methods based on dried and field-moist soil samples for corn and soybean. *Soil Science Society of America Journal* 77 (1):318–27. doi:10.2136/sssaj2012.0253.
- Bartlett, R., and B. James. 1980. Studying dried, stored soil samples - some pitfalls. *Soil Science Society of America Journal* 44 (4):721–24. doi:10.2136/sssaj1980.03615995004400040011x.
- Beegle, D. B., and T. C. Oravec. 1990. Comparison of field calibrations for mehlich 3 P and K with bray-kurtz P1 and ammonium acetate K for corn. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 21 (13–16):1025–36. doi:10.1080/00103629009368288.
- Biscaye, P. E. 1965. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the atlantic ocean and adjacent seas and oceans. *Bulletin of the Geological Society of America* 76 (7):803–32. doi:10.1130/0016-7606(1965)76[803:MASORD]2.0.CO;2.
- Cook, M. G., and T. B. Hutcheson. 1960. Soil potassium reactions as related to clay mineralogy of selected kentucky soils. *Soil Science Society of America Journal* 24 (4):252–56. doi:10.2136/sssaj1960.03615995002400040012x.
- Cox, A. E., B. C. Joern, S. M. Brouder, and D. Gao. 1999. Plant-available potassium assessment with a modified sodium tetraphenyl boron method. *Soil Science Society of America Journal* 63:902–11. doi:10.2136/sssaj1999.634902x.
- Demiss, M., S. Beyene, and S. Kidanu. 2020. Comparison of soil extractants and spectral reflectance measurement for estimation of available soil potassium in some Ethiopian soils. *Eurasian Soil Science* 53 (8):1100–09. doi:10.1134/S1064229320080049.
- DeTurk, E. E., L. K. Wood, and R. H. Bray. 1943. Potassium fixation in corn belt soils. *Soil Science* 55:1–12.
- Dobermann, A., P. C. S. Cruz, and K. G. Cassman. 1996. Fertilizer inputs, nutrient balance, and soil nutrient-supplying power in intensive, irrigated rice systems. I. Potassium Uptake and K Balance. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 46 (1):1–10. doi:10.1007/BF00210219.
- Dobermann, A., and T. Fairhurst. 2000. Nutrient disorders and nutrient management. In *Handbook series. Potash and Potash Institute (PPI)*, 191. Philippine: Potash and Phosphate Institute of Canada (PPIC) and International Research Institute (IRRI).
- Dowdy, R. H., and T. B. Hutcheson. 1963. Effect of exchangeable potassium level and drying on release and fixation of potassium by soils as related to clay mineralogy. *Soil Science Society of America Journal* 27 (1):31–34. doi:10.2136/sssaj1963.03615995002700010014x.
- Durán, A., and F. García. 2007. *Suelos del Uruguay. Origen, Clasificación, Manejo y Conservación*. Montevideo: Hemisferio Sur.
- Ferrando, M. G., M. M. Barbazán, F. O. García, and A. P. Mallarino. 2020. Comparison of the ammonium acetate, mehlich 3, and sodium tetraphenylboron as extractants to evaluate crop available potassium. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 51 (8):997–1005. doi:10.1080/00103624.2020.1744625.
- Forsythe, W. 1975. *Física de suelos: Manual de laboratorio*. Costa Rica: IICA.
- Golestanifard, A., J. Santner, A. Aryan, H. P. Kaul, and W. W. Wenzel. 2020. Potassium fixation in northern Iranian paddy soils. *Geoderma* 375:114475. doi:10.1016/j.geoderma.2020.114475.
- Haby, V. A., J. R. Sims, E. O. Skogley, and R. E. Lund. 1988. Effect of sample pretreatment on extractable soil potassium. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 19 (1):91–106. doi:10.1080/00103628809367922.
- Helmke, P. A., and D. L. Sparks. 1996. Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, and Cesium. In *Methods of soil analysis. part 3. chemical methods*, ed. D. L. Sparks, A. L. Page, P. A. Helmke, R. H. Loeppert, P. N. Soltanpour, M. A. Tabatabai, C. T. Johnston, and M. E. Sumner, 551–74. doi:10.2136/sssabookser5.3.c19. Madison, WI: Soil Science Society of America, Inc./American Society of Agronomy. SSSA Book Series No. 5.
- Hernández, J., O. Casanova, and J. P. Zamalvide. 1988. *Capacidad de suministro de potasio en suelos del Uruguay*. Montevideo: Boletín de Investigación. Facultad de Agronomía.
- Luebs, R. E., G. Stanford, and A. D. Scott. 1956. Relation of available potassium to soil moisture. *Soil Science Society of America Journal* 20 (1):45–50. doi:10.2136/sssaj1956.03615995002000010011x.
- Mallarino, A. P., and A. M. Blackmer. 1994. Profit-maximizing critical values of soil-test potassium for corn. *Journal of Production Agriculture* 7 (2):261–68. doi:10.2134/jpa1994.0261.
- Martins, P. O., N. A. Slaton, T. L. Roberts, and R. J. Norman. 2015. Comparison of field-moist and oven-dry soil on mehlich-3 and ammonium acetate extractable soil nutrient concentrations. *Soil Science Society of America Journal* 79 (6):1792–803. doi:10.2136/sssaj2015.03.0094.
- McLean, E. O., and M. E. Watson. 1985. Soil measurements of plant available potassium. In *Potassium in agriculture*, ed. R. D. Munson, 277–308. Madison: WI. American Society of Agronomy.
- Mehlich, A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: a modification of mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 15 (12):1409–16. doi:10.1080/00103628409367568.

- Michaelson, G. J., C. L. Ping, and G. A. Mitchell. 1987. Correlation of mehlich 3, bray 1, and ammonium acetate extractable P, K, Ca, and Mg for alaska agricultural soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 18 (9):1003–15. doi:10.1080/00103628709367877.
- Nelson, D. W., and L. E. Sommers. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In *Methods of soil analysis. part 3. chemical methods*, ed. D. L. Sparks, et al. 961–1010. Madison, WI: Soil Science Society of America, Inc./ American Society of Agronomy. SSSA Book Series No. 5.
- Núñez, A., and A. Morón. 2017. Potassium dynamics in western uruguayan agricultural Mollisols. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 48 (21):2558–72. doi:10.1080/00103624.2017.1416134.
- Raheb, A., and A. Heidari. 2012. Effects of clay mineralogy and physico-chemical properties on potassium availability under soil aquic conditions. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 12 (4):747–61.
- Rakkar, M. K., D. W. Franzen, and A. Chatterjee. 2015. Evaluation of soil potassium test to improve fertilizer recommendations for corn. *Open Journal of Soil Science* 5 (5):110–22. doi:10.4236/ojss.2015.55011.
- Rechcigl, J. E., G. G. Payne, and C. A. Sanchez. 1992. Comparison of various soil drying techniques on extractable nutrients. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 23 (17–20):2347–63. doi:10.1080/00103629209368743.
- Rogers, C. W., B. Dari, and K. L. Schroeder. 2019. Comparison of soil-test extractants for potassium, calcium, magnesium, sulfur, and micronutrients in idaho soils. *Agrosystems, Geosciences & Environment* 2 (1):1–9. doi:10.2134/age2019.08.0067.
- SAS Institute Inc. 2013. *SAS/ACCESS® 9.4 Interface to ADABAS: Reference*. Cary, NC: SAS Institute Inc.
- Schindler, F. V., H. J. Woodard, and J. J. Doolittle. 2003. Reduction-Oxidation effects on soil potassium and plant uptake. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 34 (9–10):1407–19. doi:10.1081/CSS-120020453.
- Schmisek, M. E., L. J. Cihacek, and L. J. Swenson. 1998. Relationships between the mehlich-III soil test extraction procedure and standard soil test methods in North Dakota. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 29 (11–14):1719–29. doi:10.1080/00103629809370062.
- Scott, A. D., and S. J. Smith. 1968. Mechanism for soil potassium release by drying. *Soil Science Society of America Journal* 32 (3): 443–44. doi:10.2136/sssaj1968.03615995003200030049x.
- Slaton, N. A., B. R. Golden, R. E. DeLong, and M. Mozaffari. 2010. Correlation and calibration of soil potassium availability with soybean yield and trifoliolate potassium. *Soil Science Society of America Journal* 74 (5):1642–51. doi:10.2136/sssaj2009.0197.
- Wang, J. J., D. L. Harrell, R. E. Henderson, and P. F. Bell. 2004. Comparison of soil-test extractants for phosphorus, potassium, calcium, magnesium, sodium, zinc, copper, manganese, and iron in louisiana soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 35 (1–2):145–60. doi:10.1081/CSS-120027640.
- Warncke, D., and J. R. Brown. 1998. Potassium and Other Basic Cations. In *Recommended Chemical Soil Test Procedures for North Central Region*. NCR Publication No. 221, ed. J. R. Brown, pp. 31–33. Columbia, MO: Missouri Agricultural Experiment Station.
- Williams, A. S., R. Parvej, D. L. Holshouser, W. H. Frame, and M. S. Reiter. 2017. Correlation of field-moist, oven-dry, and air-dry soil potassium for Mid-Atlantic USA soybean. *Soil Science Society of America Journal* 81 (6):1586–94. doi:10.2136/sssaj2016.10.0324.
- Wood, B. R., and J. H. Meyer. 1986. Factors affecting potassium nutrition of sugarcane in South Africa. *Proceedings of The South African Sugar Technologists' Association*. Mount Edgecombe, South Africa. 60: 198–204.