

56

VALORACION DEL AMONIO NO INTERCAMBIABLE  
EN SUELOS DE LA REGION CENTRO-OESTE  
DE ESPAÑA

Por

MOYANO, A. y GALLARDO, J. F.  
Con la colaboración técnica de Pérez, C.



PUBLICADO EN  
ANALES DE EDAFOLOGIA Y AGROBIOLOGIA  
TOMO XLIV NUMS. 5-6 - MADRID, 1985

(663-680)

## VALORACION DEL AMONIO NO INTERCAMBIABLE EN SUELOS DE LA REGION CENTRO-OESTE DE ESPAÑA

Por

MOYANO, A.\* y GALLARDO, J. F.\*\*  
Con la colaboración técnica de Pérez, C.\*\*

### SUMMARY

#### FIXED AMMONIUM IN SOILS OF THE DUERO BASIN (SPAIN)

In this work it is pointed out that the traditional Kjeldahl method applied to the soil of the Midwest of Spain for measuring the total Nitrogen (including the non-exchangeable ammonium) it is no efficient; so it is necessary to add HCl + HF to free the trapped ammonium. This non-exchangeable ammonium has been measured by two methods; the first one proposed by MOGILEVKINA (1964); and the other, by SILVA and BREMNER (1966), giving significatively different results.

The level of non-exchangeable ammonium in cultivated soils of the Duero Basin is relatively high, and it ranges from 180 to 490 ppm; significant, positive correlations are observed among non-exchangeable ammonium, clay content, and inorganic Nitrogen.

### INTRODUCCION

Hasta hace aproximadamente 20 años se consideraba que el Nitrógeno inorgánico constituía un bajo porcentaje del Nitrógeno total del suelo. A pesar de que este concepto es mantenido por algunos autores (Thompson y Troeh, 1978), hoy día se sabe que existen cantidades considerables de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  de cambio y  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable, así como gases ( $\text{N}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ ), además de otros compuestos intermedios aminobiológicos (Young y Aldad, 1983). Las formas más importantes, desde un punto de vista cuantitativo, son las cuatro primeras.

Numerosos trabajos, de diferentes regiones agroclimáticas del mundo, han demostrado que el  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable puede llegar a constituir una fracción relevante en algunos suelos, en especial en horizontes profundos (Bremner, 1959; Stevenson y Dariwal, 1959; Young y Cattani, 1962). Recientemente Nommik y Vahtras (1962) han realizado una revisión del tema.

En 1917, McBeth detectó la presencia de  $\text{NH}_4^+$  fijado en las estructuras cristalinas de minerales silicatados, pero más recientemente Rodrí-

\* Becaria CONICET/IADIZA, Mendoza (Argentina).

\*\* Centro de Edafología y Biología Aplicada (C.S.I.C.), Salamanca.



guez (1954) observó un aumento en el contenido de Nitrógeno del suelo cuando sobre éste se añade ácido fluorhídrico; este autor determinó que algunos suelos tropicales contenían altas cantidades de  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable (300 ppm a 2000 ppm); ningún estudio posterior ha podido confirmar totalmente estos altos valores, pero sí se ha constatado la presencia de  $\text{NH}_4^+$  ocluído dentro de las capas de arcillas.

Coincidiendo con observaciones realizadas en otros trabajos (Dalal, 1977), los autores de este estudio han encontrado una discrepancia entre la suma de distintas fracciones de Nitrógeno y el Nitrógeno total (Moyano y Gallardo, i.l.); en algunos suelos la suma excedía considerablemente el valor de N-total obtenido por el método Kjeldahl. Por ello y a pesar de las contradictorias hipótesis acerca del origen y existencia del  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable, estas diferencias nos hicieron suponer que el Nitrógeno no valorado formaba parte de  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable.

Considerando que el  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable constituye una parte sustancial del Nitrógeno mineral y del Nitrógeno total, especialmente en suelos pobres en Nitrógeno, y que no existen datos acerca de la distribución relativa de las formas de Nitrógeno en los suelos (incluidos el  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable) del Centro Oeste de España, se pretende, con el presente trabajo, estudiar la incidencia del N inorgánico sobre el N total y a las relaciones C/N. Como una etapa previa, se intentó conocer en qué medida el método tradicional Kjeldahl es adecuado o no para valorar el Nitrógeno total, considerando el  $\text{NH}_4^+$  fijado, en suelos con alto contenido de arcillas.

## MATERIAL Y METODOS

### a. Suelos

Se han seleccionado seis perfiles que en cierta medida son característicos del Nordeste de la provincia de Salamanca y Suroeste de la provincia de Valladolid. Una descripción de estos suelos se encuentra en otro trabajo más amplio (Prat y colaboradores, i.l.); en la Tabla I se dan las propiedades más importantes para este trabajo y en la Tabla II la mineralogía de arcillas. Se han tomado muestras de suelo hasta, al menos, un metro de profundidad.

Todos los perfiles tienen un horizonte B textural, en el que dominan las estructuras angulares; es generalizada la presencia de cutanes, aunque hay que hacer notar que, en gran parte, son de presión; las piedras y gravas suelen estar presentes al menos en algún horizonte, siendo especialmente abundantes en el perfil I (Pedraza de Alba) y, sobre todo, en el IX (La Seca). Los análisis realizados (Tabla I) confirman lavados de arcilla y una pobreza general en materia orgánica, así como un carácter alóctono de casi todos los horizontes superficiales.

El perfil I (Pedraza de Alba) es un Acrisol gleico; dominan las ilitas en todo el perfil; en profundidad son frecuentes las montmorillonitas; la proporción de arcillas en la tierra fina aumenta drásticamente con la

TABLA I  
Algunas propiedades de los perfiles estudiados

Perfil (Clasificación)	Hori- zonte	Prof. (cm)	pH ( $\text{H}_2\text{O}$ )	Ag %	Af %	Lg %	Lf %	Arcilla %	T me/100 g	S me/100 g	V %	C g %
I Pedraza de Alba (Acrisol gleico)	Ap	0-20	5,6	42	23,0	10,0	4,9	15	10,4	1,6	15	0,68
	B	20-40	5,3	36	14,0	8,6	8,0	34	18,4	8,1	44	0,32
	2BCg	40-80	5,1	36	9,6	4,4	4,5	45	25,6	8,7	34	0,24
	2Cg	80-120	4,8	24	9,6	2,9	5,8	58	29,6	10,9	37	0,17
II Macotera (Luvisol órtico)	Ap	0-20	6,8	33	17,0	12,0	14,0	26	12,8	10,1	79	0,60
	B <sub>21</sub>	20-30	6,9	22	12,0	8,9	11,0	46	20,0	16,7	84	0,41
	B <sub>22</sub>	30-80	7,2	19	6,8	9,2	9,1	56	29,6	12,6	43	0,22
	B <sub>2k</sub>	+80	7,4	15	3,8	6,2	11,0	53	21,6	16,8	78	0,31
III Penaranda de Bracamonte (Luvisol órtico)	Ap	0-20	7,0	52	18,0	5,5	7,1	21	12,8	8,9	70	0,70
	Bu <sub>1</sub>	20-40	6,7	35	8,0	3,7	6,4	48	26,7	13,6	51	0,27
	Bu <sub>2</sub>	40-65	7,1	34	10,0	4,2	6,9	47	28,8	16,8	58	0,19
	B <sub>3</sub>	65-80	7,4	31	4,8	13,0	8,6	41	26,4	12,3	100	0,17
B <sub>3k</sub>	+80	7,6	31	12,0	5,9	6,8	46	23,2	12,6	100	0,09	
VI Palencia de Negrilla (Luvisol órtico)	Ap	0-35	7,1	51	21,0	2,4	6,4	22	18,4	12,6	69	0,45
	B <sub>1</sub>	35-55	7,1	30	16,0	3,2	5,5	45	29,6	17,4	100	0,29
	B <sub>2</sub>	55-80	7,2	28	6,0	8,5	5,8	52	44,8	22,9	100	0,22
	B <sub>3k</sub>	80-100	7,7	26	16,0	1,9	3,4	43	20,0	18,2	91	0,10
B <sub>3kg</sub>	+100	7,7	35	13,0	2,5	3,1	41	19,2	18,2	95	0,04	
VIII Alaejos (Luvisol cálcico)	Ap	0-35	6,2	45	17,0	7,2	5,7	24	19,2	11,7	61	0,35
	B <sub>1</sub>	35-60	7,1	22	7,2	4,3	7,2	59	22,5	12,6	56	0,47
	B <sub>3</sub>	60-70	7,7	20	5,6	2,4	5,5	57	14,4	14,4	100	0,51
	C <sub>k</sub>	+70	8,1	19	5,8	3,2	6,1	43	9,6	9,6	100	0,21
IX La Seca (Acrisol órtico)	Ap	0-40	6,9	32	32,0	13,0	9,7	19	7,2	4,3	60	0,58
	B	40-80	5,2	58	9,5	6,0	5,3	25	12,8	4,1	32	0,20
	BC	80-110	4,9	82	3,0	3,0	3,9	11	16,0	3,6	23	0,06
	C	110-140	6,2	80	4,5	0,5	1,3	9	4,4	1,7	43	0,04



profundidad; el suelo de reacción moderadamente ácida a muy ácida, existiendo una fuerte desaturación en los horizontes inferiores.

El perfil II (Macotera) se considera como un intergrado entre Luvisol crómico y Acrisol órtico, dada la desaturación que se presenta en alguna parte del horizonte textural, pero no en su base; la reacción es neutra y la textura fuertemente arcillosa; domina la ilita, con montmorillonita, apareciendo caolinita en superficie.

El perfil III (Peñaranda de Bracamonte) es un Luvisol órtico, también fuertemente arcilloso y reacción neutra; aunque la ilita es dominante, existe también algo de montmorillonita.

El perfil VI (Palencia de Negrilla) se considera un Luvisol órtico, con lavado de carbonatos en profundidad; tiene una textura fuertemente arcillosa en los horizontes texturales, dominando en superficie la ilita, pero en profundidad alcanza gran importancia la montmorillonita.

El perfil VIII (Alaejos) se ha clasificado como Luvisol cálcico de reacción neutra, incluso alcalino en profundidad a causa de la acumulación de sales cálcicas; es fuertemente arcilloso, siendo dominante la ilita, presentándose montmorillonita en superficie.

Por último, el perfil IX (La Seca) es un Acrisol órtico, moderadamente ácido en los horizontes superiores y muy ácido en los horizontes B y BC; se encuentra fuertemente desaturado, gran cantidad de piedras, poca tierra fina y es el menos arcilloso de todos, dominando la ilita.

Son suelos, por tanto, evolucionados con presencia de sesquióxidos, que al menos en tres perfiles (III, VIII y IX), originan fuertes coloraciones rojizas.

#### b. Métodos

Las muestras de los horizontes de suelos procedentes de las provincias de Salamanca y Valladolid (Cuenca Sedimentaria del Duero) fueron secadas al aire, molidas y pasadas a través de un tamiz de 2 mm para realizar las determinaciones de pH, análisis de texturas, capacidad total de cambio (T), suma de cationes (S) y carbonatos. Para realizar los otros análisis las muestras fueron molidas y pasadas por un tamiz de 0,15 mm (100 mallas) ASTM.

Las determinaciones se hicieron con el método internacional de la pipeta para valorar las fracciones granulométricas; se empleó electrodo de vidrio en pasta saturada para medir pH; T y S se valoraron según la técnica de Mehlich (1948); el Carbono orgánico se determinó con un aparato Carmhograph 8; en los suelos con  $\text{CaCO}_3$ , éste fue eliminado, previamente, con solución de HCl.

El Nitrógeno total se determinó por tres métodos: 1.º) Microkjeldahl (Bremner, 1965); 2.º) Microkjeldahl previa saturación de la muestra con agua y un prolongado período de digestión (5 horas); 3.º) Modificación de Microkjeldahl con HF (Keeney y Bremner, 1967).

Como los valores de Nitrógeno total obtenido por el método 1.º fueron muy bajos, se pensó que parte del Nitrógeno permanecía en el residuo. Por ello se modificó este método tratando el residuo de algunos

suelos; estos fueron reiteradamente lavados con agua y con HCl 0,1 N, para eliminar el exceso de NaOH y posteriormente se agregaron 20 ml HF:HCl (5N:1N) y se agitó durante 24 h; el Nitrógeno liberado fue valorado en todos los casos por el método microkjeldahl.

El N-inorgánico fue valorado por los métodos propuestos por Bremner (1965). El Nitrógeno orgánico fue obtenido por diferencia entre el N total menos las formas inorgánicas ( $\text{NH}_4^+$  no intercambiable +  $\text{NH}_4^+$  de cambio +  $\text{NO}_3^-$  +  $\text{NO}_2^-$ ; Keeney y Bremner, 1966).

Si bien hay numerosos métodos para valorar el  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable, ninguno ofrece resultados totalmente satisfactorios (Stevenson y colaboradores, 1967); no obstante, para determinar cantidad y distribución de  $\text{NH}_4^+$  fijado se seleccionaron dos métodos: I, el propuesto por Mogilevkina (1964); y II, el procedimiento A de Silva y Bremner (1966). El primero (I) destruye la materia orgánica por ignición; se calienta la muestra a 400° C durante las 24 horas y se estima el  $\text{NH}_4^+$  a partir del Nitrógeno, en el residuo mineral, empleando Microkjeldahl.

En el procedimiento A (II) la materia orgánica y el  $\text{NH}_4^+$  de cambio son removidos con KBrO y con sucesivos lavados con KCl. El residuo es tratado con una mezcla ácida de 20 ml de HF:HCl (5N:1N) con agitación continua durante 24 horas. El  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable liberado se determina por destilación con KOH.

Para facilitar la comparación de los resultados entre ambos métodos, se trabajó con la misma cantidad de muestra (1 g) y se observaron estrictamente las normas dadas por los autores (Mogilevkina, 1969). Las determinaciones se realizaron por duplicado o, a veces, triplicado y se expresó en ppm (suelo seco a 105° C). El coeficiente de variación de los resultados es menor de  $\pm 10\%$ . Todos los datos se analizaron estadísticamente y se calculó el error standard de diferencia entre media y valor de desviación standard límite (LSD); estos parámetros fueron usados para constatar las diferencias entre las medias de los métodos.

La extracción de la fracción arcilla se realizó en 50 g de suelo previamente tratados con ácido acético N para eliminar el  $\text{CaCO}_3$ ; se hizo una suspensión al 5% en agua destilada, agitándose durante tres horas con amoníaco como agente dispersante. Al cabo de ocho horas de reposo se extrajo los diez primeros cm de suspensión.

Se separa la arcilla por evaporación a sequedad en baño María. La arcilla seca se somete a tratamientos con agua oxigenada 20 vol. hasta la eliminación de la materia orgánica.

La arcilla así preparada se puso en equilibrio en una atmósfera de vapor de agua correspondiente a sulfúrico al 50% a 20° C.

El análisis roentgenográfico se realizó con un equipo Philips P. W. 1730, obteniéndose los correspondientes difractogramas. En todos los casos se emplearon radiación K del Cu y filtro de Ni.

Se utilizaron las siguientes técnicas:

- a. Agregados orientados
- b. Agregados orientados tratados con glicerol
- c. Agregados orientados calentados a 500° C



TABLA II

Composición mineralógica de la fracción arcilla de los perfiles

Perfil	Horizonte	Ilita	Montmori- llonita	Caolinita	A %
I Pedraza de Alba	Ap	XXXXXX	X	X	15
	B	XXXXXX	t	X	34
	2BCg	XXXXXX	t	X	45
	2Cg	XXXX	XX	X	58
II Macotera	Ap	XXXXXX	t	XX	26
	B <sub>21</sub>	XXXXXX	X	X	46
	B <sub>22</sub>	XXXXXX	XX	X	56
	BC <sub>k</sub>	XXXX	XX	X	53
III Peñaranda de Bracamonte	Ap	XXXXXX	X	X	21
	Bu <sub>1</sub>	XXXXXX	XX	t	48
	Bu <sub>2</sub>	XXXXXX	XX	t	47
	B <sub>3</sub>	XXXXXX	XX	t	41
	BC <sub>k</sub>	XXXXXX	XX	t	46
VI Palencia de Negrilla	Ap	XXXXXX	X	X	22
	B <sub>1</sub>	XXXX	XX	t	45
	B <sub>2</sub>	XXXX	XXX	t	52
	B <sub>3k</sub>	XXXX	XXX	t	43
	B <sub>kg</sub>	XXXX	XXX	t	41
VIII Alaejos	Ap	XXXXXX	XX	t	24
	Bt	XXXXXX	X	X	59
	B <sub>3</sub>	XXXXXX	t	X	57
	Ck	XXXXXX	t	X	43
IX La Seca	Ap	XXXXXX	t	X	19
	B	XXXXXX	t	X	25
	BC	XXXXXX	X	X	11
	C	XXXXXX	X	X	9

Clave

Símbolo

Dominante	70%	XXXXXX	80
Muy abundante	50-70%	XXXX	60
Abundante	30-50%	XXX	40
Frecuente	15-30%	XX	20
Escasa	5-15%	X	10
Trazas	5%	t	

Los agregados orientados se prepararon por evaporación a sequedad de suspensiones de arcilla sobre porta muestra. La interpretación de los resultados fue realizada en la U.E.I. de Mineralogía de Arcillas del Centro de Edafología y Biología Aplicada de Salamanca (Tabla II).

## RESULTADOS Y DISCUSION

## a. Determinación del Nitrógeno total

Los resultados de Nitrógeno total obtenidos por los métodos 1, 2 y 3 se presentan en la Tabla III. La comparación de los métodos muestra valores ampliamente divergentes. Los promedios de N-total en los seis perfiles de suelos es de 0,44 g % (± 0,15) por el método 1. El segundo método presenta valores intermedios entre el 1 y el 3, mientras que el promedio obtenido por el método 3 es 0,71 g % (± 0,20). Las diferencias entre el primero y el segundo método son estadísticamente significativas ( $p \geq 0,95\%$ ). Los bajos valores obtenidos por el método 1 se deben evidentemente a formas de  $\text{NH}_4^+$  así como posiblemente a formas de Nitrógeno orgánico, que quedan atrapados en las estructuras de las arcillas y no son recuperados ni determinados posteriormente (Bremner, 1959 y 1960). Observaciones realizadas por Bal (1925) y otros autores atribuyen la deficiencia del método tradicional a la presencia de materiales cementantes que no pueden ser destruidos por acción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado; si bien esta hipótesis no ha sido confirmada, no se descarta y pensamos que el pretratamiento con agua facilita la expansión de las capas de arcilla y con ello la liberación del  $\text{NH}_4^+$ , lo cual podría ser importante en ilitas degradadas; sin embargo, conviene señalar que Moraghan y col. (1983) no atribuyen ningún efecto a la acción de agua sobre la liberación de  $\text{NH}_4^+$  fijado.

El Nitrógeno remanente, que permanece en el residuo, es efectivamente liberado si el residuo es tratado con  $\text{HF} + \text{HCl}$  (5N:1N). La suma de Nitrógeno total obtenido por el método 1 más el Nitrógeno liberado del residuo es aproximadamente igual al Nitrógeno valorado por el método 3 (Tabla IV). Este hecho coincide con lo observado por diferentes autores (Stewart y Porte, 1963; entre otros) los cuales indican que el método tradicional Kjeldahl no valora la totalidad del Nitrógeno presente en el suelo, en especial cuando éstos contienen altos porcentajes de arcilla. Téngase en cuenta que en nuestros casos las arcillas alcanzan valores de hasta 59% (Tabla I).

Las diferencias de los valores de N-total obtenidos por el método 2 y 3 son también significativas ( $p \geq 0,95\%$ ). De ello deducimos que la única manera de extraer el  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable ("N total") es mediante el empleo de  $\text{HF}$ . Se discutirá en otro trabajo la utilidad práctica del uso del método FH-Kjeldahl para valorar el "Nitrógeno total" y la caracterización de la fertilidad nitrogenada en los suelos mediante este parámetro (N-total +  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable).



TABLA III

Nitrógeno total, valorado por tres procedimientos

Perfil	Método 1 ppm	Método 2 ppm	Método 3 ppm
I	650	680	800
	520	660	900
	480	610	790
	300	440	800
II	630	710	800
	590	620	980
	490	530	880
	410	680	670
III	520	780	790
	420	580	580
	380	530	540
	340	460	490
VI	280	480	470
	530	730	800
	470	640	800
	330	480	710
VIII	290	410	490
	230	320	440
	460	700	880
	690	730	1100
IX	700	900	1040
	370	470	610
IX	590	670	800
	320	440	560
	170	250	400
IX	150	180	390
M	440a	570b	710c
± ΔS	±154	±170	±200

Los valores seguidos por distintas letras difieren significativamente  $p \leq 0,05\%$ .

TABLA IV

Nitrógeno hallado en el residuo después de valorar el N total por el método Kjeldhal

Perfil	Horizonte	N-total ppm	N-residual ppm	N-t + N-r ppm
I	Ap	650	200	850
II	Ap	630	210	840
III	Ap	520	260	780
VIII	Ap	460	150	610
IX	Ap	590	250	840

## b. Amonio no intercambiable

En la Tabla V se presentan los valores de  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable en los seis perfiles de suelos obtenidos por los métodos propuestos por Mogilevkina (I) y el procedimiento A de Silva y Bremner (II). La comparación de los datos indica que el  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable valorado con el segundo método son significativamente ( $p \geq 0,95\%$ ) más altos que los obtenidos por el método de ignición. En la tercera columna de la Tabla V los valores de  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable fluctúan entre 120 a 320 ppm, con un valor promedio de 210 ppm ( $\pm 52$ ) mientras los valores obtenidos por el procedimiento denominado "A" (II) son mayores y oscilan entre 180 a 490 ppm, siendo el promedio de 284 ppm ( $\pm 77$ ). Bremner y colaboradores (1967) encuentran que el primer procedimiento puede valorar sólo un cuarto del  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable, ya que el resto se perdería durante el período de ignición; nosotros hemos encontrado una diferencia menor que la citada por Bremner y col. (1967).

Para el análisis y discusión de los valores de  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable se consideraron los obtenidos por el procedimiento A de Silva y Bremner (1966), que parecen ser más fiables.

El contenido de  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable aumenta con la profundidad, aunque de una forma no regular ni muy pronunciada.

A pesar de que los suelos se desarrollan bajo semejantes condiciones climáticas (y con material parental sin grandes diferencias, en la calidad y cantidad de arcillas) se observan diferencias en las concentraciones de  $\text{NH}_4^+$  fijado, especialmente en horizontes subsuperficiales de algunos perfiles. La acumulación de  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable puede llegar a valores tan altos como 460 y casi 500 ppm en los horizontes Bt y B<sub>22</sub> de los perfiles VIII y II respectivamente. La cantidad de  $\text{NH}_4^+$  fijado en el horizonte Ap es generalmente menor que en los horizontes B y C (Tabla VI). Mogilevkina (1964) señala que la capacidad de fijación de los minerales es exclusiva de las arcillas que poseen tres capas con estructura expandible; la magnitud de dicha capacidad depende del total de cargas

eléctricas negativas entre las capas de mineral arcilloso. La capacidad de fijación del  $\text{NH}_4^+$  sigue, pues, el siguiente orden: vermiculita > ilita > montmorillonita > caolinita.

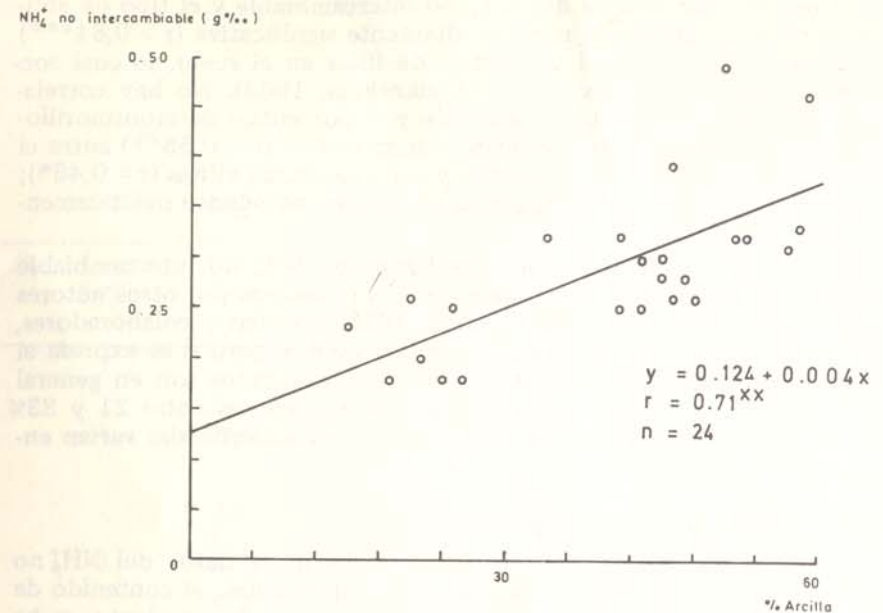
El porcentaje de arcillas es, por tanto, un factor que incide significativamente sobre el contenido de  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable (Feigin y Yaa-

TABLA V

Amonio no intercambiable valorado por los procedimientos propuestos por Mogilevskina (1969) y Silva y Bremner (1966)

Perfil	Horizonte	Método I ppm	Método II ppm	$\pm \Delta f$
I	Ap	120	230	110
	B	250	320	70
	2BCg	240	300	60
	2Cg	200	330	130
II	Ap	160	180	40
	B <sub>21</sub>	220	390	170
	B <sub>22</sub>	320	490	170
	BCk	220	320	100
III	Ap	200	260	60
	Bu1	180	260	80
	Bu2	250	280	30
	B <sub>3</sub>	200	250	50
VI	BCk	210	260	50
	Ap	150	200	50
	B <sub>1</sub>	260	280	20
	B <sub>2</sub>	230	320	90
VIII	B <sub>3k</sub>	240	300	60
	Ckg	230	320	90
	Ap	130	180	50
	Bt	320	460	120
IX	B <sub>3</sub>	250	310	60
	C <sub>k</sub>	200	250	50
	Ap	150	180	30
	B	190	250	60
M	BC	210	250	50
	C	130	200	70
$\pm \Delta S$		$\pm 52$	$\pm 77$	39

Los valores seguidos por diferentes letras difieren significativamente ( $p \leq 0.05\%$ )



lon, 1974). Se ha encontrado una correlación muy significativa ( $r = 0,69^{***}$ ) entre el nivel de  $\text{NH}_4^+$  fijado y el contenido total de arcilla; la correlación (Fig. 1) fue aún más estrecha ( $r = 0,71^{***}$ ) cuando no se incluyen los dos últimos horizontes del perfil IX, los cuales a pesar de tener valores menores del 10% en arcillas, contienen cantidades de  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable tan altos como 200 y 250 ppm. Los coeficientes son menores cuando se correlaciona la arcilla más limo ( $r = 0,70^{***}$ ) y menos aún cuando se incluye, además, la arena fina ( $r = 0,58^{**}$ ).

Los coeficientes de regresión indican un incremento de aproximadamente, 4 ppm de  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable por cada 1% de arcillas; además la constante de regresión obtenida indica que aproximadamente 124 ppm de amonio no intercambiable están contenidos en las otras fracciones texturales, lo que nos haría sospechar la existencia de arcillas mineralógicas en la fracción limo; no obstante no existe correlación significativa entre el  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable y el limo; además, la correlación entre el amonio no intercambiable y la arena fina es significativa y de signo negativo. De estas observaciones se podría deducir una sobrevaloración de  $\text{NH}_4^+$  fijado; en este sentido, Bremner (1959) considera que los tratamientos con  $\text{HF:HCl}$  pueden descomponer compuestos lábiles de Nitrógeno orgánico (complejos de amonio unido a lignina y otros) que se valoran como  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable; los minerales como fosfatos monoácidos, insolubles en  $\text{KCl}$ , son también incluidos como  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable.



Si hacemos un análisis del  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable y el tipo de arcilla, se observa que existe relación altamente significativa ( $r = 0,64^{***}$ ) entre el  $\text{NH}_4^+$  fijado y el porcentaje de ilitas en el suelo, lo cual concuerda con la teoría expuesta (Mogikevkina, 1964). No hay correlación entre el  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable y el porcentaje de montmorillonita; sin embargo existe correlación significativa ( $r = 0,55^{**}$ ) entre el  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable y caolinitas, y entre caolinitas e ilitas ( $r = 0,46^*$ ); recuérdese que las caolinitas, por su estructura, no pueden prácticamente inmovilizar  $\text{NH}_4^+$ .

Por último, comparando los resultados de  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable expresados en me/100 g de suelo con los obtenidos por otros autores (Stevenson y Dhariwal, 1959; Aldag, 1978, Sowden y colaboradores, 1978) se observa una semejanza entre los valores; pero si se expresa el  $\text{NH}_4^+$  como porcentaje de N-total, nuestros resultados son en general altos: en los horizontes superficiales alcanzan valores entre 21 y 33% de N total, mientras que en los horizontes subsuperficiales varían entre el 30 y 83%.

#### c. $\text{NH}_4^+$ fijado en la fracción arcilla

Feigin y Yaalon (1974) calcularon a partir de datos del  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable del suelo y del porcentaje de arcillas, el contenido de  $\text{NH}_4^+$  en la fracción arcilla. Utilizando el mismo procedimiento, se ha calculado en nuestros suelos el  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable existente en la fracción arcilla del suelo y se ha determinado en ella el  $\text{NH}_4^+$  existente en la fracción arcilla y, además, se ha separado la fracción arcilla del suelo y se ha determinado en ella el  $\text{NH}_4^+$  existente (Tabla VI); se supone que no ocurren procesos significativos de fijación de amonio en la dispersión (dado que se considera un fenómeno lento y/o con contrastes de condiciones ambientales) y que, en todo caso, la enérgica oxidación con  $\text{H}_2\text{O}_2$  eliminaría las formas amónicas.

Se observa que los valores son semejantes entre sí y en general descendentes, dentro de los perfiles de suelos. El análisis de la varianza muestra que no existen diferencias significativas entre los valores ( $p \geq 0,95\%$ ), puede decirse que los supuestos de los cálculos son aceptables. Los altos valores obtenidos en horizontes superficiales podrían deberse a una incompleta eliminación de  $\text{NH}_4^+$  de cambio y otras formas orgánicas de Nitrógeno.

#### d. Relaciones Carbono/Nitrógeno

Las relaciones Carbono/Nitrógeno se presentan en la Tabla VII. La distribución de C orgánico/N orgánico, en general, tiene moderados cambios a lo largo del perfil; los valores más altos se presentan en los horizontes superficiales a veces superiores a lo que cabría esperar, ya que según Dalal (1977) las fluctuaciones de la materia orgánica podrían ser más pequeñas que las que normalmente se sugieren (Young, 1962). En los restantes horizontes, los valores son relativamente constantes y sólo sufren descenso en los horizontes profundos. Esta disminución podría deberse a un error, ya que el Nitrógeno orgánico no fue obtenido

TABLA VI

 $\text{NH}_4^+$  no intercambiable en la fracción arcilla

Perfil	Horizonte	Determinado por el Método Silva y Bremner (ppm)	Calculado (ppm)
I	Ap	1707	1533
	B	890	941
	2Bcg	795	666
	2Cg	570	569
II	Ap	840	692
	B <sub>21</sub>	760	848
	B <sub>22</sub>	591	875
	B <sub>ck</sub>	570	603
III	Ap	1420	1238
	Bu <sub>1</sub>	620	541
	Bu <sub>2</sub>	590	569
	B <sub>3</sub>	640	610
	B <sub>ck</sub>	572	565
VI	Ap	1065	909
	B <sub>1</sub>	780	622
	B <sub>2</sub>	740	615
	B <sub>3k</sub>	630	698
	B <sub>kg</sub>	820	780
VIII	Ap	910	750
	B	800	780
	B <sub>3</sub>	598	544
	B <sub>k</sub>	540	581
IX	Ap	1261	947
	B	965	1000
	BC	1190	N.D.
	C	900	N.D.
M		837a	770a
± ΔS		± 291	± 241

Los valores seguidos por igual letra no difieren significativamente ( $p \leq 0,05\%$ ).



TABLA VII

Distribución de N inorgánico y orgánico. Relaciones C/N

Perfil	Horizonte	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> cambio N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ppm	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> no inter- cambiable (1)	N inorgánico (1)	N orgánico (1)	C/N orgánico	C/NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> no intercambia- ble	C/N total
I	Ap	26	28,8	32,0	68,0	12,5	30,0	8,5
	B	23	35,6	38,1	61,9	5,7	10,0	3,6
	2BCg	29	38,0	41,6	58,4	5,2	8,0	3,0
	2Cg	31	37,5	41,4	58,6	3,6	5,7	2,1
II	Ap	38	22,5	27,3	72,7	10,3	33,3	13,3
	B <sub>21</sub>	38	39,8	43,7	56,3	7,4	10,5	4,2
	B <sub>22</sub>	37	55,7	59,9	40,1	6,2	4,5	2,5
	2Cg	36	47,8	53,1	46,9	9,9	9,7	4,6
	Ap	39	32,9	37,9	62,1	14,3	26,9	8,9
III	B <sub>u1</sub>	41	44,8	51,9	48,1	9,7	10,4	4,7
	B <sub>u2</sub>	56	51,9	62,2	37,8	9,3	6,8	3,5
	B <sub>3</sub>	49	51,0	61,0	39,0	8,9	6,8	3,5
	BC <sub>r</sub>	49	55,3	65,7	34,3	5,6	3,5	1,9
	Ap	56	25,0	32,0	68,0	8,3	22,5	5,6
IV	B <sub>1</sub>	48	35,0	41,0	59,0	6,1	10,4	3,6
	B <sub>22</sub>	38	45,1	50,4	49,6	6,3	6,9	3,1
	B <sub>3</sub>	35	61,2	68,4	31,6	6,5	3,3	2,0
	C	35	72,7	80,7	19,3	4,7	1,3	0,0
VIII	Ap	37	20,5	24,7	75,3	5,3	19,4	4,0
	Bt	35	41,8	45,0	55,0	7,8	10,2	4,6
	B <sub>3</sub>	34	29,8	33,1	66,9	7,3	16,5	4,9
IX	C	38	41,0	47,2	52,8	6,5	8,4	3,4
	Ap	53	22,5	29,1	70,9	10,2	32,2	7,3
	B	53	44,6	54,1	45,9	7,8	8,0	3,6
	BC	45	62,5	73,8	26,2	5,7	2,4	3,0
	C	35	51,3	60,3	39,7	3,5	2,0	2,1

(1) Nitrógeno expresado como porcentajes de "N total"

directamente, sino por diferencia, por lo que podrían arrastrarse errores de extracción del NH<sub>4</sub><sup>+</sup> no intercambiable. La extracción parcial de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> fijado puede ser debida a los altos contenidos de arcillas, a la presencia de sesquióxidos y al contenido de CaCO<sub>3</sub>, los cuales reaccionan con el ión F<sup>-</sup> formando complejos (de Al, Fe, ó Ca) y disminuyen la efectividad de HF (Dalal, 1977).

Si se comparan las relaciones C orgánico/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> fijado con C orgánico/N total se observa, como es de esperar, que en el primer caso las relaciones disminuyen drásticamente con la profundidad, mientras que en el segundo caso, aún cuando también disminuye con la profundidad, los valores en superficie generalmente son inferiores a 10. Además, sí se correlaciona el C/N fijado con C/N orgánico, se obtiene una correlación significativa (0,71\*\*\*). Por otra parte, correlacionando el C/N orgánico y el C/N total se obtienen alta correlación (r = 0,78\*\*\*), observándose que el coeficiente de regresión es de 0,73 (siendo dependiente la primera variable); además la correlación C/N fijado con C/N total también es significativo (r = 0,92\*\*\*).

En la matriz de correlación obtenida se puede también observar, por un lado, que el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> no intercambiable y el C orgánico son variables independientes entre sí (r = -0,14) y, por otro, que existe una alta correlación entre C orgánico y N orgánico (r = 0,81\*\*\*); según lo anterior, parece indicar un origen inorgánico del NH<sub>4</sub><sup>+</sup> no intercambiable; sin embargo no es posible con estos datos, conocer qué porcentaje de N orgánico se hidroliza durante la extracción del N- no intercambiable (Smith, Young, 1974).

El coeficiente de correlación entre NH<sub>4</sub><sup>+</sup> no intercambiable y el N inorgánico total es altamente significativo (r = 0,97\*\*\*; Fig. 2). Los restantes coeficientes calculados entre el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> no intercambiable y otros parámetros (Carbono orgánico, Nitrógeno total, Gt/Nt, C/N orgánico) no fueron significativos.

También existe correlación significativa tanto entre N inorgánico y la capacidad de cambio (r = 0,50\*\*), como entre amonio fijado y la capacidad de cambio (r = 0,53\*\*), dado que ésta es función, a su vez de la fracción arcilla, dada la escasez general de materia orgánica, en estos suelos.

(Observación general: \*significativa al 95%; \*\*, al 99%; y \*\*\*, al 99,9%).



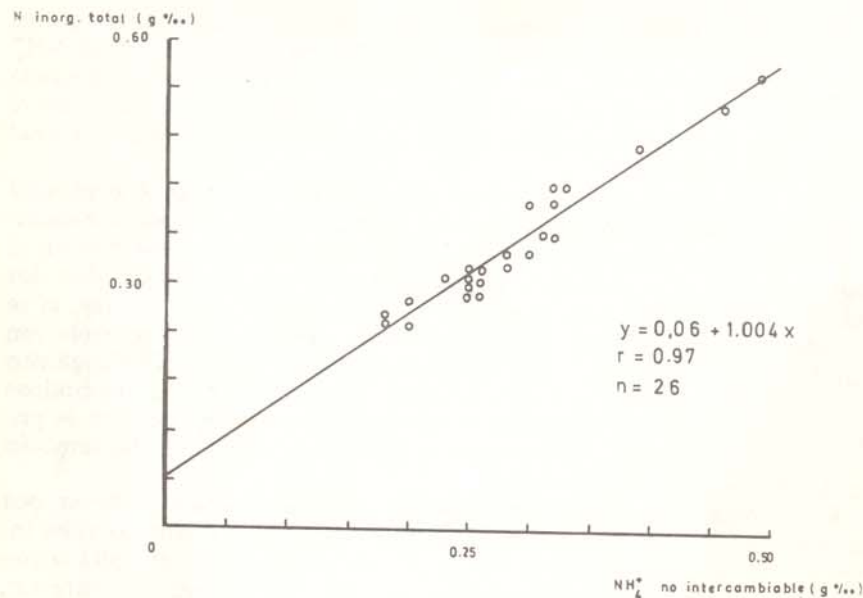


Fig. 2.—Nitrógeno inorgánico como función del  $\text{NH}_4^+$  no intercambiable en perfiles de suelo

### CONCLUSIONES

- i. El método de BREMNER (1965) no valora realmente el Nitrógeno total existente en los suelos, ya que es necesario liberar previamente el amonio atrapado en las arcillas, según el método de KEENEY y BREMNER (1967); se han encontrado valores significativamente mayores cuando al método clásico de BREMNER (1965) previamente se satura con agua y la digestión se prolonga durante 5 horas.
- ii. En la valoración del amonio fijado según el método de ignición de MOGILEVKINA (1964), parte de aquél puede volatizarse, por lo que se obtienen valores más bajos que por ataque con hipobromito potásico (SILVA y BREMNER, 1966).
- iii. En general, el amonio no intercambiable aumenta con la profundidad del perfil, dándose el máximo en la transición de los horizontes B y C; así mismo, en los suelos seleccionados de la Depresión del Duero, el amonio fijado llega a representar un importante porcentaje del Nitrógeno total, variando entre 180 y 490 ppm.
- iv. El amonio no intercambiable se encuentra relacionado con el porcentaje de arcillas, representando una media de 4 ppm de amonio fijado por cada incremento de 1% de arcillas; dentro del tipo de arcillas, parece existir correspondencia con ilitas.
- v. Con los conocimientos actuales, no es posible deducir qué porcentaje de amonio no intercambiable tiene un origen orgánico o inorgánico.

### AGRADECIMIENTO

Los autores desean expresar su agradecimiento al Prf. GOMEZ GUTIERREZ por sus oportunas sugerencias.

### RESUMEN

En este trabajo se constata que el método tradicional Kjeldahl, aplicado a suelos del Centro-Oeste de España, no es eficiente para valorar exactamente el Nitrógeno total (incluyendo el amonio no intercambiable). Así, para liberar el amonio ocluído es necesario agregar  $\text{HCl} + \text{HF}$ ; este amonio no intercambiable fue valorado mediante dos métodos: uno propuesto por MOGILEVKINA (1964) y otro, por SILVA y BREMNER (1966), resultando significativamente diferentes.

El nivel de amonio fijado en suelos cultivados de la Depresión del Duero es relativamente alto, oscilando entre 180 y 490 ppm; se observan correlaciones significativas y positivas entre amonio no intercambiable, contenido en fracción arcilla y Nitrógeno inorgánico.

### BIBLIOGRAFIA

- ALDAG, R. N. (1978). Anteile des minerallich fixierten Ammoniums an Amids fiekstoff in Boden hydrolysaten. Mitt. Dtsch Bderk, Ges, 27: 292-302.
- BAL, D. V. 1925. The determination of nitrogen in heavy clay soils. J. Agric. Sci. 15, 454-459.
- BREMNER, J. M. (1959). Determination of fixed ammonium in soils. J. Agric. Sci. 52, 147-160.
- BREMNER, J. M. (1960). Determination of nitrogen in soil by the Kjeldahl methods. J. Agr. Sci. 55, 11-31.
- BREMNER, J. M. (1965). Inorganic forms of nitrogen. En C. A. Black et al. (ed.) Methods of soil analysis Part 2 Agronomy 9: 1179-1237. A. S. A. Madison, Wis.
- BREMNER, J. M. y M. Y.; Dw. NELSON; J. A. SILVA (1967). Comparison and evaluation of methods of determining fixed ammonium in soils. Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 31, 466-472.
- DALAL, R. C. (1977). Fixed Ammonium and Carbon-Nitrogen of some Trinidad Soils. Soil Sci. 129: 323-327.
- FEIGIN, A. and D. A. YAALON (1974). Non exchangeable ammonium in soils of Israel and its relation to clay and parent materials. Soil Sci. 25, 384-394.
- KEENEY, D. R. y BREMNER (1966). Determination of isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils. Soil. Sc. Am. Proc. 30, 583-587.
- KEENEY, D. R. y J. J. BREMNER (1967). Use of the coleman Model 29 A Analyzer for total nitrogen analysis of soils. Soil Sci. 104, 358-363.
- McBETH, J. G. (1917). Fixation of amonia in soils. J. Agr. Res. 9: 141-155.
- MEHLICH, A. (1918) Determination of cation and anion-exchange properties of soil. Soil Sci 66: 429-445.
- MOGILEVKINA, I. A. (1964). Content of fixed ammonium in some soil types of the USSR and their  $\text{NH}_4^+$  fixing capacity. Agrochimya 7, 26-36. (From Soil Fert. 28: 3647-1965).
- MOGILEVKINA, I. A. (1969). Comparison of methods of determining fixed ammonium in the Soil. Soc. Soil Sci. 16: 229-238.
- MORAGHAN, J. T.; REGO, T. J. and SAHARAWAT, W. K. (1983). Effect of water pretreatment in total Nitrogen analysis of soil by the kjeldahl method. Soil. Sci. Soc. Am. J. 47: 213-217.



- MOYANO, A. y J. GALLARDO (i. l.) Estudio de las formas de Nitrógeno en suelos cultivados del Centro Oeste de España. Anuario C.E.B.A. *11*.
- NOMMIK, H. and VAHTRAS, K. (1982). Retention and fixation of Ammonium and Ammonia in soil. In F. J. Stevenson (ed) Nitrogen in Agricultural Soil Agronomy *22*: 123-171 Am. Soc. of Agr. Madison Wisc.
- PRAT, L., y colaboradores (i. l.): Estudio de las condiciones de fertilidad de los suelos españoles de mayor interés agrícola: Provincias de Salamanca y Valladolid, Proyecto C.S.I.C., Salamanca.
- RODRIGUEZ, G. (1954). Fixed ammonia in tropical soils. *J. Soil Sci.* *5*: 264-274.
- SILVA, J. A. and J. M. BREMNER (1966). Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils 5. Fixed Ammonium. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* *30*: 587-594.
- SOWDEN, F. J.; A. A. Mac LEAN, and G. J. ROSS, (1978). Native clay-fixed ammonium content, and the fixation of added ammonium of some soils of eastern Canada. *Can. J. Soil. Sci.* *58*: 27-38.
- STEVENSON, F. J. and A. P. S. DHARIWAL (1959). Distribution of fixed ammonium in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* *23*: 121-125.
- STEVENSON, F. J.; G. KIDDER and S. N. TILO (1967). Extraction of organic nitrogen and ammonium from soil with hydrofluoric acid. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* *31*: 71-76.
- STEWART, B. A. y L. K. PORTER (1963). Inability of Kjeldahl method to fully measure indigenous fixed ammonium in some soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* *27*: 41-43.
- SMITH, S. J. and L. B. YOUNG (1974). Distribution of Nitrogen forms in virgin and cultivated soil. *Soil Sci.* *120*: 354-360.
- THOMPSON, L. M. y F. R. TROEH (1978). *Soil and Soil Fertility* 4 th ed. Mc. Graw Hill Book. New York.
- YOUNG, J. L. (1962). Inorganic soil nitrogen ratio of some Pacific North west soils. *Sci* *93*: 397-404.
- YOUNG, J. L. y ALDAD, R. W. (1982). Inorganic forms of Nitrogen in Soil. In C. A. J. STEVENSON (ed) Nitrogen in Agriculture Soil Agronomy *22*: 43-66. A. S. A. Madison Wis. U.S.A.
- YOUNG, J. L. y R. A. CATTANI (1962). Mineral fixation of anhydrous  $NH_3$  by air-dry soil. *Sci. Soc. Am. Proc.* *26*: 147-152.

Recibido para publicación: 12-VI-85.