

"ESTUDIOS ANALITICOS DEL AZUFRE EN ALGUNOS  
SUELOS DE C.R."

Elemér Bornemisza S.

Tesis de grado presentada en la  
Facultad de Ciencias (Sección de Química)  
de la Universidad de Costa Rica.

1955.

AL DR. ADRIAN CHAVERRI,

\* \* \* \* \*

POR ENCAUSAR MI VOCACION DE QUIMICO.

\* \* \* \* \*

INDICE.

Prefacio .....	Pág.	2
I. Capítulo .....	Pág.	4
II. Capítulo .....	Pág.	13
III. Capítulo .....	Pág.	20
IV. Capítulo .....	Pág.	33
V. Capítulo .....	Pág.	39
VI. Capítulo .....	Pág.	48
Literatura .....	Pág.	55

## Prefacio.

Este trabajo fué realizado con los siguientes propósitos:

- 1) Desarrollar métodos analíticos para la determinación del azufre total, azufre soluble y azufre orgánico en las condiciones de la Meseta Central.
- 2) Determinar las categorías de azufre en las principales series de suelo de la región mencionada.
- 3) Interpretar los datos obtenidos en el trabajo a base de los conocimientos actuales de la química analítica, inorgánica y agrícola.

La idea de este trabajo viene de una sugestión del Dr. Robert W. Pearson, químico en suelos, quién visitó a Costa Rica como experto del Servicio Técnico Interamericano de Cooperación Agrícola a principios del año 1954. El recomendó el estudio del azufre en las condiciones de la Meseta Central con base en la carencia de estudios en la literatura, referentes a este elemento, bajo condiciones similares a las imperantes en esta región.

En Marzo del mismo año fueron trazados los planes de este trabajo y presentados en Abril al señor Decano de la Facultad de Ciencias, para su aprobación. En Junio del mismo año, fueron aprobados los planes por la dirección.

Esta tesis fué realizada en su totalidad en el Laboratorio del Ministerio de Agricultura e Industrias con el permiso de los señores Prof. Ing. Gil Chaverri R., Director de Laboratorio y Dr. Lino Vicarioli C., Director General de Agricultura, a quienes tengo que expresar mi gratitud por este permiso.

Como padrino de esta tesis actuó el Prof. Ing. Gil Chaverri R., cuya colaboración contribuyó en gran parte al éxito de esta investigación.

Por la revisión del manuscrito y la corrección del mismo, tengo que expresar mi más profunda gratitud a la señorita Gudrun Paschka H., quién dedicó muchas horas de trabajo a esta tesis.

Los trabajos de esta tesis fueron realizados en el período entre Abril de 1954 y Noviembre de 1955. La parte teórica y la organización del trabajo fué hecho en el año 1954, mientras que la mayoría de los experimentos fueron

ejecutados en 1955.

El Laboratorio de la Universidad de Costa Rica también colaboró con este trabajo, facilitando el equipo necesario para la destilación al vacío del peróxido de hidrógeno necesario para la determinación del azufre orgánico.

En los siguientes seis capítulos se describirá el trabajo realizado, con la esperanza que este sea de alguna utilidad para el desarrollo de la química agrícola del país.

## I. CAPITULO.

### Generalidades.

Este estudio se ocupará de uno de los elementos que en general forman parte de la composición de los suelos; del azufre. Dicho elemento está presente en el suelo formando parte de compuestos inorgánicos y orgánicos. La forma más corriente del azufre inorgánico es la hexavalente representando así el átomo central del ion sulfato. Se demostró la presencia de sulfuros, tiosulfatos, tetracionatos y otros politionatos en forma de sus sales en el suelo, pero como estos compuestos son más susceptibles a la descomposición y oxidación que el sulfato, su importancia es menor. (10)

A la par del azufre inorgánico se presentan en el suelo los derivados orgánicos de éste. Estos compuestos son de naturaleza muy variada y vienen de la descomposición de los organismos vivos. Debido a que el contenido de azufre en las proteínas varía de 0,2 a 2%, su cantidad en el suelo es proporcional al contenido de materia orgánica, aunque dicha proporción no tiene un valor fijo. A pesar de la importancia que tiene el azufre orgánico se encontró en la literatura norteamericana, solamente un artículo que a su vez se refiere a otro artículo ruso de poco valor, como las únicas investigaciones realizadas en este aspecto. Se puede decir que los conocimientos sobre el azufre orgánico del suelo, ya sea cuantitativa o cualitativamente, son muy escasos. La mayor parte de las determinaciones se refieren al azufre total o al azufre extraíble por algunos de los extractores comunes en la química analítica de suelos.

Varios factores determinan el contenido del azufre en el suelo. El origen geológico del mismo es de considerable importancia por variar en un 500% en su contenido de azufre las diferentes rocas ígneas. Los factores climáticos a través de la formación del suelo, influyen profundamente en su contenido de azufre, por medio de procesos como el lavado, mayor o menor meteorización, mayor o menor absorción de aniones, el porcentaje de los

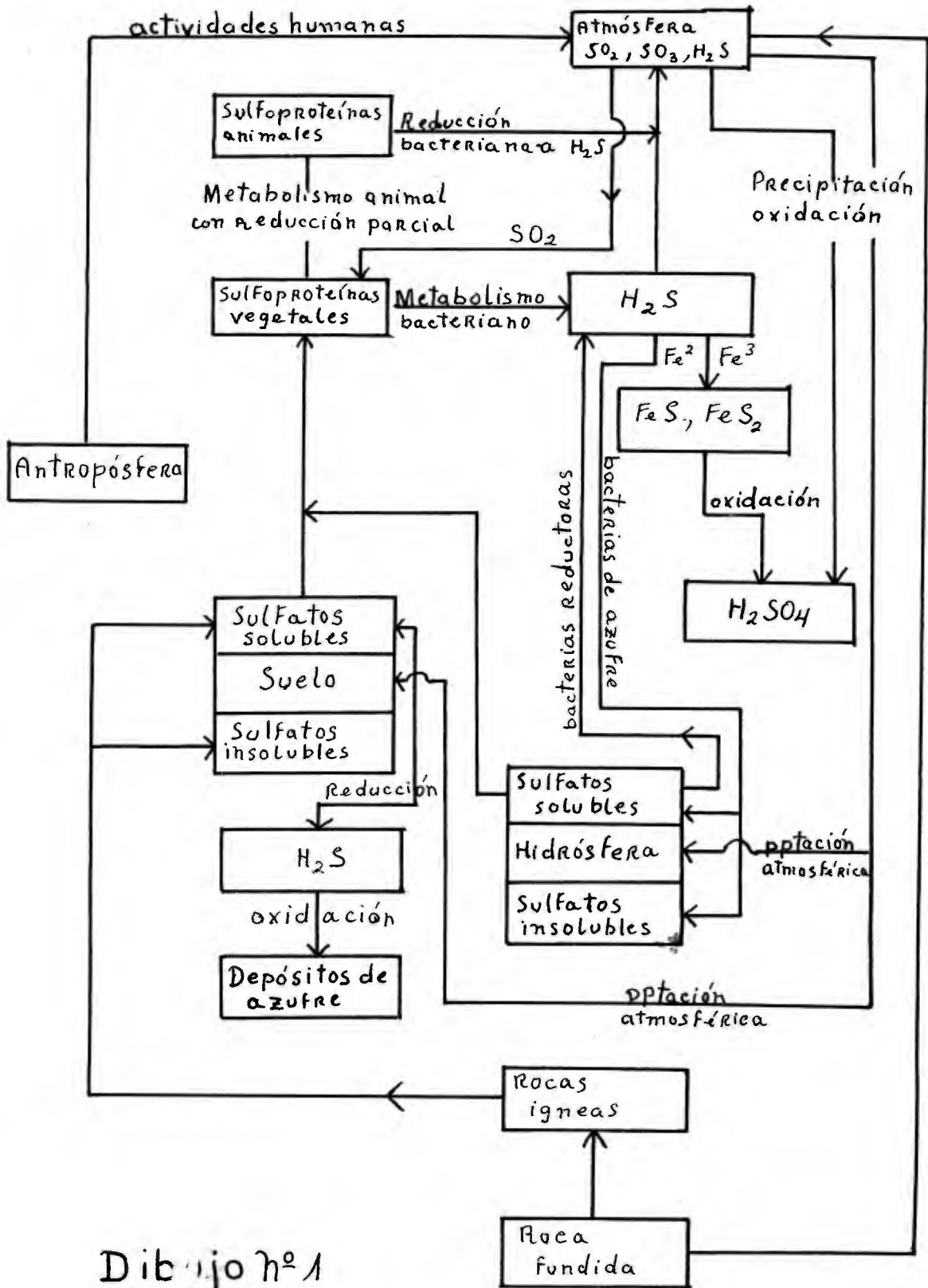
constituyentes coloidales, etc.

Como algunos otros elementos, el azufre también tiene un ciclo en la naturaleza. Una representación gráfica bastante completa de este ciclo se podrá apreciar en el dibujo N° 1. La idea básica de esta representación se halla en el libro titulado "Geoquímica" de Rankama y Sahama, a la cual se le han agregado algunas modificaciones para ilustrar mejor la completitud de dicho ciclo y algunas relaciones biológicas del mismo.

El punto inicial del ciclo es el magma de cuya solidificación se originan las rocas ígneas al enfriarse éste con una composición media de 0,05% de azufre. Cuando la roca fundida establece contacto con la atmósfera durante las erupciones volcánicas, las cuales van acompañadas de la emisión de gases cuya composición incluye compuestos de azufre como  $H_2S$  y  $SO_2$ , y es por este medio que llegan a entrar nuevas cantidades de este elemento en el ciclo. La meteorización transforma posteriormente las rocas en suelo y así éste llega a contener azufre, bajo la forma de compuestos inorgánicos, principalmente como sulfuros no meteorizados y sulfatos, que resultan de la meteorización oxidativa de los anteriores y de la oxidación de la materia orgánica.

Un punto importante del ciclo es el paso de los sulfatos solubles de la litosfera e hidrosfera, representados por el suelo y el agua, a la biosfera, debido a que son absorbidos por las plantas. Aunque este proceso es la fuente principal de azufre para las plantas, modernamente se demostró que el amino-ácido metionina puede ser utilizado como única fuente del azufre por el tomate y el tabaco. Otra fuente de azufre para las plantas es el  $SO_2$  del aire cuya absorción directa fué demostrada por M. Fried usando el isótopo radioactivo  $S^{35}$  en el  $SO_2$ .

-(16). El azufre de las plantas existe en compuestos orgánicos y en sulfatos solubles. La concentración muy variada de los últimos, fué determinada por muchas especies y representa una reserva de azufre para las plantas. (34). El azufre orgánico principalmente forma parte de las sulfoproteínas como constituyente de los amino-ácidos cistina, cisteína, metionina y el ácido



Dibujó nº 1



dienkólico y su cantidad es bastante constante.

Ocurren además algunos tioésteres como el sulfuro de alilo y glucósidos como la sinigrina (glucósido del isosulfocianuro de alilo).

El azufre contenido en las plantas puede servir de alimento animal y pasar así a formar parte de las sulfoproteínas animales y como desecho vegetal sufrir una degradación parcial y suministrar un sustrato para el metabolismo bacteriano, sufriendo una reducción a  $H_2S$ . Este último en contacto con  $Fe(II)$  o  $Fe(III)$  dará  $FeS$  o  $FeS_2$  de cuya oxidación resultan sobre todo los sulfatos presentes en el suelo. Los sulfatos del suelo pueden también sufrir una reducción, sobre todo bacteriana, que los reduce a sulfuros, cuya oxidación puede llevar en condiciones anaeróbicas a la formación de depósitos de azufre elemental.

Otra parte del  $H_2S$  se oxida a sulfatos por las bacterias de azufre entre las cuales el *Thiobacillus Thiooxidans* es el principal. Este sulfato que se incorpora en la hidrosfera o en el suelo entra en el ciclo en la misma forma expuesta para los sulfatos solubles. Otra posible ruta en el ciclo representa la transformación de las sulfoproteínas vegetales por el metabolismo animal en sulfoproteínas animales. Ellas por reducción bacteriana pasan a formar  $H_2S$  que por un lado formará parte de la atmósfera y por otro lado sufrirá el destino antes expuesto del  $H_2S$ .

Los gases que contienen azufre en la atmósfera, son  $H_2S$ ,  $SO_2$  y  $SO_3$ . El  $H_2S$  se oxida a  $SO_2$  y como los óxidos del azufre son solubles en agua, quedan disueltos en la humedad atmosférica y forman parte de las precipitaciones atmosféricas.

Un factor difícil de determinar en este ciclo, es la influencia de la antropósfera, que es la que incluye todas las actividades del hombre sobre el ciclo del azufre, a pesar de que ésta influencia es notable. Podemos observar que por ejemplo, el contenido de  $SO_2$  de la atmósfera en áreas industriales es muy superior al contenido sobre áreas rurales debido al azufre que se quema en aquellas regiones. Lo anteriormente expuesto es una descripción breve del ciclo del azufre repre-

sentado gráficamente en el dibujo N° 1. Este ciclo es similar en muchos aspectos al ciclo del nitrógeno y al del fósforo.

La importancia cuantitativa del azufre para los seres vivientes sigue en importancia a los otros dos elementos mencionados. En efecto, la composición promedio de la materia orgánica arroja los siguientes datos para los tres tipos de sustancias orgánicas principales.

	<u>Grasas</u>	<u>Proteínas</u>	<u>Hidratos de carbono</u>
Fósforo	2,13	0,17	----
Nitrógeno	0,61	17,8	----
Azufre	0,31	0,8	----

De esto se deduce que el azufre cuantitativamente es el sexto elemento en importancia biogenética, por lo cual se le clasifica entre los principales de este grupo.

#### Origen del azufre en los suelos.

El azufre en los suelos puede ser nativo o añadido al suelo en alguna forma. La fuente principal es el grupo de los sulfuros cuyos miembros más importantes son la pirita,  $\text{FeS}_2$ , la pirotita  $\text{FeS}$  a  $\text{Fe}_5\text{S}_6$ , la calcopirita  $\text{CuFeS}_2$  y la pentlandita  $(\text{Fe,Ni})_4\text{S}_8$ . La meteorización oxidativa lleva el azufre de estos compuestos a sulfato y así es directamente aprovechable por las plantas. Como la pirita es un componente constante de un número grande de rocas y los otros sulfuros mencionados forman asimismo, parte de rocas tan importantes como el gabro, la diorita, y el basalto, se asegura así un cierto contenido total de azufre para los suelos. Este contenido oscila de 0.01% a 0.1%. El proceso exacto de oxidación de los sulfuros es muy poco conocido. El resultado de la reacción parece ser principalmente  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  que hidroliza dando limonita y sulfatos solubles. El proceso es muy lento y así asegura una pequeña reserva constante de azufre en los terrenos. (28) Para completar los datos anteriores, se pueden citar los resultados obtenidos a base de más de 5.700 análisis realizados por la United States Geological Survey ofreciendo los valores siguientes

para el tanto por ciento de azufre en los diferentes tipos de rocas.

Rocas ígneas: 0,052; Areniscas: 0,07; Calizas: 0,105.

Estos datos afirman más la existencia de las reservas antes mencionadas.

Pero hay otras fuentes naturales de azufre como se puede observar en el ciclo dibujado que merecen ser descritas.

Como se ha mencionado, la atmósfera también contiene azufre sobre todo bajo la forma de  $SO_2$ . Este gas es bastante soluble en agua siendo su solubilidad a 20 grados centígrados 40 volúmenes en 1 volumen de agua. El  $SO_2$  que es disuelto de esta manera en la humedad atmosférica, es llevado al suelo. La determinación de esta cantidad no se ha realizado todavía en Costa Rica, pero en períodos de actividad volcánica debe ser considerable y es probable que llegue en ciertas regiones a una cantidad suficiente como para proveer el suelo a un nivel capaz de satisfacer las necesidades de las plantas. Las exhalaciones volcánicas representan otra fuente de azufre considerable. En general estas exhalaciones contienen  $H_2S$  y  $SO_2$  en su composición. El último se oxida aunque lentamente a  $SO_3$  y forma  $H_2SO_4$  con agua. A pesar de que corrientemente el 99% de los vapores que salen de una erupción volcánica es agua, el contenido de azufre, que junto con otros elementos forma parte del 1% restante, es suficiente para suministrar una gran cantidad del mismo a las regiones vecinas, debido a su inmenso volumen.

Las tres fuentes mencionadas, azufre de las rocas, azufre de la atmósfera y azufre de origen volcánico, nos suministran una cantidad de azufre cuya estimación aproximada puede realizarse del contenido de azufre de los suelos naturales, tomando por supuesto en cuenta los factores que causan pérdidas de este elemento.

#### Fuentes artificiales de azufre.

Las fuentes artificiales de azufre, se pueden dividir según su uso en la agricultura. Se pueden distinguir entre el grupo de los fertilizantes y el de los pesticidas.

La práctica antigua de fertilizar sólo con compost devolvió al suelo un producto

cuyo contenido en azufre es similar o superior al de la vegetación y mantuvo así un cierto equilibrio. Al intensificarse la producción agrícola, se hizo necesario un abonamiento más intenso y más extendido. Es interesante anotar que el azufre es uno de los primeros elementos empleados como abono mineral en forma de yeso, cuyo uso recomendó Benjamin Franklin a fines del siglo 18. El desarrollo de la industria del superfosfato en la segunda mitad del siglo pasado, suministró a la agricultura una fuente muy extensa y casi completamente ignorada de azufre. El superfosfato sencillo de aproximadamente 15 a 20% de anhídrido fosfórico, contiene alrededor de 12% de azufre.

Como el superfosfato es el abono químico cuyo uso es el más difundido, este suministró a los terrenos una cantidad suficiente de azufre a la par del fósforo. Otros fertilizantes importantes contienen también cantidades apreciables de azufre como el sulfato de amonio, que contiene aproximadamente 24%, y el sulfato de potasio con 17%. Como los compuestos antes mencionados se aplican en cantidades considerables por su contenido relativamente bajo en nutrientes principales, nitrógeno, fósforo y potasio., las cantidades de azufre introducidas en la tierra son más que suficientes para proveer aún las necesidades de plantas exigentes en azufre. Para disminuir los gastos considerables del transporte de estos abonos, la industria moderna desarrolló fertilizantes con alta concentración en nitrógeno, fósforo y potasio. El principal de ellos, el superfosfato triple con 45% de  $P_2O_5$  ya no contiene azufre por haber sido reemplazado el ácido sulfúrico por ácido fosfórico en el proceso de acidificación, que es el paso esencial en su elaboración. En esta forma dicho abono es  $CaH_4(PO_4)_2$ , casi técnicamente puro con cantidades mínimas de azufre.

El otro abono es la úrea, de contenido alto de nitrógeno cuya implantación ha venido eliminando el uso de sulfato de amonio y con ello cercenado las fuentes artificiales de azufre. Este se fabrica para uso agrícola, técnicamente puro con 46% de nitrógeno. El uso creciente de estos materiales, especialmente en países como el nuestro donde los gastos de transporte, juegan un papel muy

importante, desplazó el azufre de su posición anterior donde este elemento formó parte de muchos abonos.

Debido a lo anteriormente expuesto, las deficiencias de azufre se encuentran actualmente con mayor frecuencia, especialmente en áreas de agricultura intensa y de alta precipitación atmosférica.

Modernamente se emplean cantidades apreciables de pesticidas para la protección de las cosechas. Debido a las propiedades tóxicas de muchos compuestos del azufre, dichas sustancias frecuentemente contienen este elemento.

Fuentes de una pequeña cantidad de azufre son los insecticidas. Entre ellos se usa a veces flor de azufre, que es azufre 99% puro. Muchos otros compuestos de este grupo contienen azufre por ejemplo, el dithano, el parathion, los tiocinatos orgánicos e inorgánicos, etc.

Los herbicidas aportan algo de azufre a los suelos, aunque la importancia de éstos es pequeña por estar cayendo lentamente en desuso los que contienen azufre.

Uno de los fungicidas principales es el sulfato de cobre, que es otra fuente de azufre, cuya importancia reside en la frecuencia con la cual se ocupan de este compuesto.

La gran variedad de pesticidas, consiste en su mayoría de compuestos químicamente muy activos, los cuales se emplean en pequeñas cantidades, debido a sus propiedades particulares. Las cantidades de azufre son pequeñas pero aún así son significativas.

Como ya se mencionó, las prácticas modernas de agricultura con mucha frecuencia producen deficiencias de azufre. Dicho proceso tiene varias razones.

- 1) El uso constante e intenso de terrenos cultivados desde hace bastante tiempo.
- 2) El cultivo difundido de plantas de alto requerimiento de azufre, como son las leguminosas, el tabaco, el algodón, varias hortalizas, etc.
- 3) La producción ha aumentado apreciablemente en la mayoría de los productos, gracias a mejores prácticas agrícolas, mayor protección contra las pestes y

mejor selección de las variedades de las plantas cultivadas.

Debido a estas razones se han observado deficiencias de azufre en varias localidades, existiendo al presente organizaciones para su estudio en los Estados Unidos de América e Italia. En los Estados Unidos, desde el año 1940, se realizan investigaciones sobre los problemas de azufre en los distintos Estados, especialmente en los del Sureste.

Los resultados de estos trabajos, en conjunto con investigaciones realizadas por técnicos de la Universidad de Bari, en Italia, permitieron trazar los planes para llevar a cabo un trabajo similar en Costa Rica.

## II. CAPITULO.

### Reservas de azufre en el suelo.

Las fuentes principales del azufre en los suelos son indiscutiblemente las rocas ígneas, por su meteorización directa o indirecta a través de los productos de su descomposición. Si se quieren estudiar las categorías de S en un suelo, es importante formarse una idea del origen directo del S en el mismo, sea que éste elemento venga de la fuente anterior o de otro origen. En Costa Rica la cantidad mayor de S que se encuentra en los suelos es generalmente el azufre inorgánico insoluble, es decir, que es en gran parte en forma de sulfuros insolubles, formando parte de los minerales primarios y de las arenas y cenizas volcánicas.

Se pueden comparar en su composición química promedio, los suelos de la Meseta Central con el grupo de las andesinas (10) que contiene el S principalmente en forma de piritina, calcopirita y pentlandita. La cantidad de S en las andesinas es aproximadamente 0,1%, que es menor que la cantidad de S inorgánico insoluble encontrada en la mayoría de las muestras analizadas. Pertenecen a esta mayoría todas las muestras de origen directamente volcánico (arenas y cenizas volcánicas). En dos de las muestras de origen aluvial o coluvial, la cantidad de S inorgánico insoluble era menor que el 0,1%, lo que se explica por la difícil arrastrabilidad de los sulfuros (28), en comparación con otros minerales. El exceso de S inorgánico insoluble que está presente en muchas muestras, especialmente en las de origen directamente volcánico, puede ser proveniente de las cenizas volcánicas que contienen una apreciable cantidad de sulfuros o sulfatos. Los sulfatos presentes en estas cenizas son de corta duración en el suelo debido al lavado que sufren. La meteorización rápida de los suelos de la Meseta Central, transforma los sulfuros en los sulfatos correspondientes, representando de esta manera el S inorgánico insoluble presente en forma de sulfuros, no sólo una reserva considerable de



S en el suelo, sino también una fuente, aunque limitada, pero constante y de larga duración de este elemento.

Una ventaja adicional considerable de esta fracción antes mencionada de S, es que no es alterada por los lavados y que las cantidades pequeñas que se vuelven disponibles del elemento, pueden ser inmediatamente absorbidas por las plantas antes de ser lavadas.

Los volcanes activos del país constituyen una fuente importante de S, aunque variable. La suministran ahora tanto en forma de exhalaciones como en forma de cenizas volcánicas. La presencia de  $SO_2$  y  $H_2S$  se puede determinar fácilmente al oler los gases que acompañan la actividad del Poás o del Irazú. Por medio de análisis cualitativo repetido, se determinó que las cenizas recién emitidas contenían una cantidad apreciable de sulfuros o sulfatos, observándose además una variación considerable de su composición.

La distribución de estos productos volcánicos depende de las condiciones meteorológicas reinantes, especialmente de la dirección o intensidad de los vientos durante la emisión de estos materiales. En el transcurso de los últimos años sólo el volcán Poás emitió cantidades apreciables de gases y cenizas. Las emisiones anteriores del Irazú sólo son importantes ahora como formadoras de suelo (11), debido a que los componentes solubles de las emisiones son de un efecto corto por ser lavados. Según los datos recibidos del Instituto Meteorológico Nacional, los vientos dominantes soplan hacia el noroeste, el oestesuroeste y el este representando un 54% del total de los vientos. Otra dirección importante son los vientos que van hacia el sureste, el sureste y el estesureste, formando este grupo el 9% de los vientos totales. Estas dos principales direcciones de los vientos representan casi las  $2/3$  partes de la totalidad y así gran parte del S proveniente del Poás, es distribuída en las zonas por donde pasan. El resto de los vientos se divide en una forma bastante uniforme entre todas las otras direcciones, distribuyendo una parte del material equitativamente y en acuerdo con la



topografía del terreno. Con estos datos se puede dar por explicada para la actualidad, la distribución de los materiales volcánicos, resultando más afectadas las regiones entre Grecia y Zarcero y Vara Blanca y Sarapiquí. Las lluvias representan para los suelos tanto una ganancia como una pérdida de S. Son una ganancia porque disuelven los óxidos de S,  $SO_2$  y  $SO_3$  presentes en la atmósfera y los suministran al suelo. La cantidad de S en las lluvias no se ha determinado todavía en Costa Rica, pero datos promedios indican un contenido de 2 partes por millón para zonas rurales. (28) En áreas industriales la concentración del azufre en las lluvias es mucho mayor, alcanzando valores que pueden suplir la necesidad de las plantas en S, siendo esta cantidad hasta 20 veces superior al promedio, pero la concentración de S disminuye rápidamente con el alejamiento de estos centros. Hay dos fuentes naturales que también suplende S la atmósfera: Las emanaciones volcánicas que contienen  $SO_2$ ,  $SO_3$  y  $H_2O$  que se oxidan a  $SO_3$ , cuyo efecto es comparable con los gases de las industrias. Las aguas poco profundas alrededor de las plataformas continentales hacen posible una vida marina intensa. La descomposición de estos organismos suministra una cantidad apreciable de  $H_2S$  al aire (28). La oxidación de este compuesto da  $SO_3$ , una sustancia muy soluble y aprovechable para la vegetación.

Al mismo tiempo que estos factores añaden S al suelo, viene el efecto del lavado de las lluvias. Este fenómeno es responsable por las pérdidas mayores de azufre. La notable solubilidad de los sulfatos corrientes hace que las lluvias laven una cantidad mayor de S que la que se ocupa para las cosechas. En ciertas regiones de los E.E.U.U., donde la precipitación atmosférica es bastante menor que en Costa Rica, se estima ésta pérdida en unos 37 lb/ac (3). Las lluvias intensas características del clima de la Meseta Central probablemente causan la pérdida de cantidades aún superiores de azufre. La confirmación de esta hipótesis y la determinación de las cantidades exactas de S perdidos, podrán formar parte de investigaciones futuras por medio de lisímetros.

A estas pérdidas por lavado son sometidos sobre todo los sulfatos, aún cuando no en forma total. Se conoce que ocurre una retención en los suelos de los sulfatos y de los amino ácidos que contienen azufre (8).

La retención del azufre en el suelo es ante todo un problema de la retención del sulfato, debido a que los sulfuros en el suelo son insolubles y poco arrastrables y a que los otros compuestos del S que se presentan en el suelo son de poca estabilidad (32), y se presentan en concentraciones despreciables.

Recientemente se ha estudiado este fenómeno llegando a la conclusión de que el  $SO_4$ , es más retenido en el suelo que como se pensó antes. La retención es influenciada por la capacidad de intercambio de aniones del suelo.

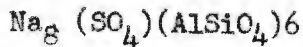
Se sabe que los suelos más ácidos son capaces de absorber más aniones en formas diferentes. Esto es de especial interés para la Meseta Central por ser la inmensa mayoría de estos suelos ligeramente ácidos, encontrando algunos hasta marcadamente ácidos. La influencia de la acidez sobre la retención de los sulfatos es notable. En una arcilla montmorillonítica la capacidad de absorción de  $SO_4$  puede ser de 0,0 miliequivalentes por 100 g de suelo a un pH de 7,25, de 4,6 meq/100 g a un pH 6,25 (muy corriente en la Meseta) y de 10,5 meq/100 g a pH 5,0 (2).

Otras arcillas que tienen mayores capacidades de intercambio que la montmorillonita, deben ésta propiedad al hecho de tener una mayor proporción de enlaces rotos (2).

La razón de éste fenómeno es la mayor facilidad con la cual los grupos de OH aceptan protones al activarse a un pH menor. Se podrá representar esquemáticamente esta reacción así:  $R-OH + H^+ \rightleftharpoons R-OH_2^+$ . El grupo OH puede venir tanto de los enlaces rotos de las arcillas, como de los óxidos hidratados de Al y Fe, siendo en Costa Rica los últimos de suma importancia.

Otra forma de fijación de aniones, que probablemente es responsable de una parte de la fijación del sulfato es la extensión de la red cristalina por

aniones similares. Hendricks sugirió esta forma de unión para el  $\text{PO}_4$  y por la analogía de la forma del fosfato y sulfato es posible que la misma unión existe también para el  $\text{SO}_4$ , debido que ambos aniones son tetraedicos y de radios ionicos similares ( $\text{PO}_4$ : 1,55 A, y  $\text{SO}_4$ : 1,51 A). Otra prueba para la existencia de este tipo de unión es la existencia de minerales de silicatos con aniones de sulfato como la noseana



La cantidad de S fijado en esta forma es muy probablemente menor que la cantidad fijada por los grupos básicos de los óxidos de Fe y Al, especialmente éste último (2).

La caolinita, que es la arcilla dominante de los suelos lateriticos, también posee una capacidad de absorbción de  $\text{SO}_4$  contribuyendo así a la formación de estas reservas.

Algunos datos de las determinaciones de Ensminger, de la capacidad de absorbción de sulfato para unos minerales típicos del suelo, ilustran bien lo antes expuesto y tienen los siguientes valores:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reactivo puede absorber 2400 ppm de S por 5 g; la caolinita absorbe 311 ppm por 5 g; la hematita absorbe 60 ppm de S por 5 g, y la limonita 110 ppm de S por 5 g. (12).

Referente a la relación entre tipos de suelo y contenido de S se puede observar que en la región estudiada la mayor concentración de S total corresponde a los suelos formados sobre cenizas y lavas volcánicas. Los suelos lateriticos poseen una cantidad promedia de S mientras que las muestras de suelos aluvionales y fluvio-lacustres son pobres en S con la excepción de la serie de Arenillas, cuyo material consiste de arenas volcánicas recientes del Irazú y que es por consecuencia rica en S (11).  $(\text{Na,Ca})_{8-4} (\text{SO}_4)_{2-1}(\text{AlSiO}_4)_6$

Al planear este trabajo se supuso que las cantidades de sulfato absorbidos que se podían detectar en los suelos, permitirían ciertas conclusiones sobre el problema del fósforo en nuestros suelos a base del equilibrio sulfato/fosfato. Pero la cantidad de  $\text{SO}_4$  encontrada en la mayoría de los suelos resultó demasia-

do pequeña para que tenga una influencia notable sobre las saturaciones aniónicas de los suelos. De esta manera la única conclusión a que se pudo llegar es que la influencia de los sulfatos sobre los fosfatos del suelo es de mínima importancia en la Meseta Central.

Se consideró que la primeradeterminación de S debe ser la del azufre total, para permitir conclusiones sobre la cantidad global de este elemento presente en los suelos. Se tomó esta decisión considerando que la meteorización del suelo es rápida en Costa Rica y así, aún los sulfuros inorgánicos, de otro modo inatacables, constituirán por mucho tiempo una reserva de este elemento. Otro punto de vista que favoreció esta determinación es que representa la característica más estable del suelo referente al S y así será un dato poco variable que puede ser útil para trabajos futuros.

Se determinó además la cantidad de S extraíble con una solución de acetato de sodio y ácido acético de un pH : 4,8, (solución de Morgan) para conocer las cantidades inmediatamente disponibles de sulfato y conocer la capacidad de absorción de este compuesto de las muestras estudiadas.

Esta determinación permitió observar una propiedad hasta ahora no determinada en los suelos lateríticos, además de que es la determinación que puede ser útil en trabajos de análisis rutinarios del suelo para recomendaciones de abonamiento por representar la cantidad inmediatamente disponible de S para la planta.

Se realizó por último la determinación del azufre orgánico. Esta determinación permite tanto conocer una categoría de reservas disponibles de azufre, como suministrar un dato sobre la composición de la materia orgánica, poco estudiada en condiciones tropicales. Como la materia orgánica en su mayor parte es insoluble en agua, su S es una reserva independiente del lavado. Este azufre se pone a la disposición de las plantas a través de la oxidación microbiana para la cual las condiciones son bastante favorables en muchos suelos de la Meseta Central. (23)

Para definir mejor la cantidad de S orgánico presente, se determinó la cantidad de materia orgánica presente en los suelos estudiados para establecer relación entre el carbón orgánico y el azufre orgánico presentes. A base de lo expuesto en este capítulo, se decidió realizar cuatro determinaciones por duplicado en los horizontes A y B de las muestras que fueron seleccionadas para este estudio. Las determinaciones fueron de S total, de S orgánico, de S extraíble y de la materia orgánica realizándolas según los métodos discutidos en el capítulo siguiente.

### III. CAPITULO.

#### Métodos analíticos.

Una parte considerable de la química analítica del azufre se basa hoy día, como antes, sobre la poca solubilidad del sulfato de bario. La insolubilidad de este compuesto se puede aprovechar en determinaciones cuantitativas del azufre de tres tipos diferentes. Estos tres grupos de determinaciones son los siguientes: 1) Determinaciones gravimétricas.

2) Determinaciones volumétricas.

3) Determinaciones turbidimétricas.

Aunque se le considera como una de las determinaciones clásicas de la gravimetría, la determinación del S como sulfato de bario está sometida a muchos errores; unos por exceso y otros por defecto. Para el caso cuando sólo está presente en  $H_2SO_4$  aparecen sólo dos errores de tamaño similar, la solubilidad del sulfato de bario (2,4 mg/l de agua a 20°C.) y la coprecipitación del cloruro de bario. En soluciones ácidas, la solubilidad del  $BaSO_4$  y la coprecipitación sea de  $BaCl_2$  o de otros compuestos que pueden estar presentes, aumenta directamente con la acidez del medio. En una determinación rigurosa interfiere un número muy considerable de aniones y cationes, por ejemplo:  $NO_3$ , Cl,  $ClO_3$ , Cr III, Fe III, H, metales alcalino terrosos etc. El fenómeno de la coprecipitación es especialmente molesto en el caso del sulfato de bario, debido a que no se conoce ningún disolvente adecuado para esta sustancia y así es imposible realizar una precipitación repetida con el fin de purificar el precipitado. Otro grupo de errores se presenta en el transcurso de la ignición del precipitado, sobre todo en el caso de estar éste contaminado, aunque sea ligeramente. Así, si hay  $SiO_2$  o hierro presente, los cuales pertenecen a las impurezas más comunes, el precipitado se descompone ya a los 1000° C, una temperatura fácilmente alcanzable en el proceso de la ignición del precipitado. Si se filtra el sulfato de bario usando un papel de filtro, este debe ser quemado lentamente y en una atmósfera oxidante a una temperatura inferior a 600° C,

para evitar que el carbón que pueda formarse en un ambiente reductor, reduzca el  $\text{BaSO}_4$  a sulfuro de bario, creando un error por defecto.

A base de los errores antes mencionados y otros más, la determinación del S por gravimetría es uno de los métodos gravimétricos menos exactos. Debido a que la eliminación de estos errores requiere un procedimiento de muy larga duración, la aplicación del método se limita hoy día sobre todo a los casos donde hay que determinar cantidades altas de S, por ser en estos casos menor el error relativo.

Para cantidades menores de S y para poder trabajar más rápidamente se han desarrollado un grupo de determinaciones volumétricas. Una de ellas precipita al S en forma de sulfato de bencidrina y valora el precipitado con una base fuerte empleando la fenolftaleína como indicador. (20) En el análisis de aguas se usa un método más exacto que emplea la tetrahidroxiquinona como indicador. Esta tiene la propiedad de cambiar su color en la presencia de iones de bario. Usando este principio se titula la solución que contiene los sulfatos con una solución valorada de  $\text{BaCl}_2$  y se determina del punto final de la titulación, la cantidad de sulfatos presentes (18).

Debido a que el límite inferior de concentración de sulfato que se puede determinar por este método es de 60 a 80 partes por millón, éste no es aplicable para la determinación de S soluble en los suelos, donde la concentración de este elemento en esta forma es usualmente menor. (30)

A base de un estudio de la literatura, se llegó a la conclusión de que el método que más se adapta a las necesidades de este trabajo es la determinación turbidimétrica del S. Esta determinación posee varias ventajas que la hacen especialmente útil en la química agrícola. Antes de todo el método es muy sensible y permite determinar concentraciones aún menores que 1 parte por millón de S. Además la interferencia de otros iones es pequeña. El método fué estudiado por varios autores y últimamente revisado por Ensminger. (5, 12, 31, 36). El procedimiento es bastante antiguo y sufrió considerables modificaciones durante los 60 años que pasaron desde su publicación. Las mejoras más importantes que



se introdujeron en él fueron el uso de un protector de coloides y la regulación de la velocidad de precipitación por medio de un control del tamaño de los cristales de  $BaCl_2$  empleados. El papel del protector es el de mantener en flotación uniforme las partículas de  $BaSO_4$  formadas a través de toda la solución e impedir concentraciones locales. La regulación de la velocidad de precipitación es necesaria para obtener partículas de  $BaSO_4$  de tamaño similar para que den una turbidez proporcional a la concentración de sulfato presente, obteniendo de esta manera resultados que se pueden comparar con una serie de patrones.

Para los fines de este trabajo parecía conveniente adoptar un solo método de determinación para las diferentes categorías de S que se extrajeron del suelo y así tener datos más comparables. De esta forma se determinaron la cantidad de S total, la cantidad de S orgánico y la cantidad de azufre extraíble por la solución de Morgan (22) por el método turbidimétrico, ya que éste era el único que permitía la determinación de las tres categorías, además de ser un método relativamente rápido y libre de errores.

A continuación se discutirá en pormenores los tres métodos de azufre y el camino escogido para la determinación de la materia orgánica.

#### Método para determinar el azufre total en suelos.

Para esta determinación se seleccionó primero la preparación de la muestra según el método sugerido por Evans y Rost (13). De acuerdo con éste se fundieron 2 g de suelo con 10 g de carbonato sódico anhidro en una mufla eléctrica. Se enfrió la muestra y se le disolvió con 30 ml de  $HCl$  y 30 ml de  $H_2O$ . Se desecó 2 veces en cápsulas de porcelana para precipitar la sílice. Se filtró y se ajustó a 500 ml en un frasco volumétrico. Se cogió una alícuota de esta solución y se le trató según el método turbidimétrico de Ensminger (12). Los resultados obtenidos eran poco satisfactorios por la excesiva acidez del extracto y las cantidades grandes de hierro que estaban presentes. Una neutralización de la solución parecía poco recomendable por las cantidades grandes de



hidróxido férrico que se habrían formado, el cual tiene la capacidad conocida de absorber sulfatos.

Considerando lo antes descrito se probó el método de fusión para la determinación de S en silicatos propuesta por Hildebrand (20). Esta forma de preparar y extraer la muestra seguida por la determinación turbidimétrica del S, rindió resultados enteramente satisfactorios en el transcurso del trabajo.

#### Descripción del método de preparación de la muestra.

Reactivos: Una mezcla de 12 partes de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidro y 1 parte de  $\text{NaNO}_3$  como material para la fusión.

Una solución lavadora al 1% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidro.

Materiales: Crisoles de platino, mufla eléctrica, cápsulas de porcelana de 110 mm de diámetro, embudos de espiga larga, papel de filtro muy retentivo y frascos volumétricos de 250 ml, tamiz de 60.

Método: Se pesó con exactitud 2 g aproximadamente del suelo seco al aire y morterizado a un grado tal que la muestra pase por un tamiz de 60 mallas (con aberturas de 250 micrones). Se fundió el suelo con 10 g de la mezcla de carbonato y nitrato en la mufla usando crisoles de platino. La masa se funde a aproximadamente  $850^\circ\text{C}$ . y la fusión debe realizarse entre esta temperatura y  $900^\circ\text{C}$ . para evitar pérdidas en los sulfatos presentes. Se enfría la muestra después de la fusión y se le desintegra con  $\text{H}_2\text{O}$  caliente en cápsulas de porcelana. Se filtra la masa desintegrada y se lava con 65 ml. de la solución al 1% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . El filtrado se recoge en un frasco volumétrico de 250 ml y se completa el volumen con agua. De esta solución se toman alícuotas de 5 ó 10 ml. según la cantidad de S presente para la determinación turbidimétrica. Obsérvese que por no haberse separado la sílice no ha sido necesaria la adición de un ácido fuerte.

#### Descripción del método turbidimétrico para la determinación del azufre total en suelos.

Reactivos: Cristales de  $\text{BaCl}_2$  de tal tamaño que no pasen por un tamiz de 60 mallas pero que pasen por un tamiz de 30 mallas. Es decir, que

sean de un diámetro mayor de 250 micrones pero menor de 590 micrones.

Solución al 0,25 % de goma acacia en agua.

Solución extractora de Morgan. Esta se prepara disolviendo 100 g de acetato de sodio hidratado en 500 ml de agua y añadiendo 30 ml de ácido acético glacial y completando el volumen a 1000 ml.

Materiales: Espectrofotómetro Coleman. Tubos de espectrofotómetro, pipetas de Mohr de 10 y de 5 ml, erlenmeyers de 125 ml.

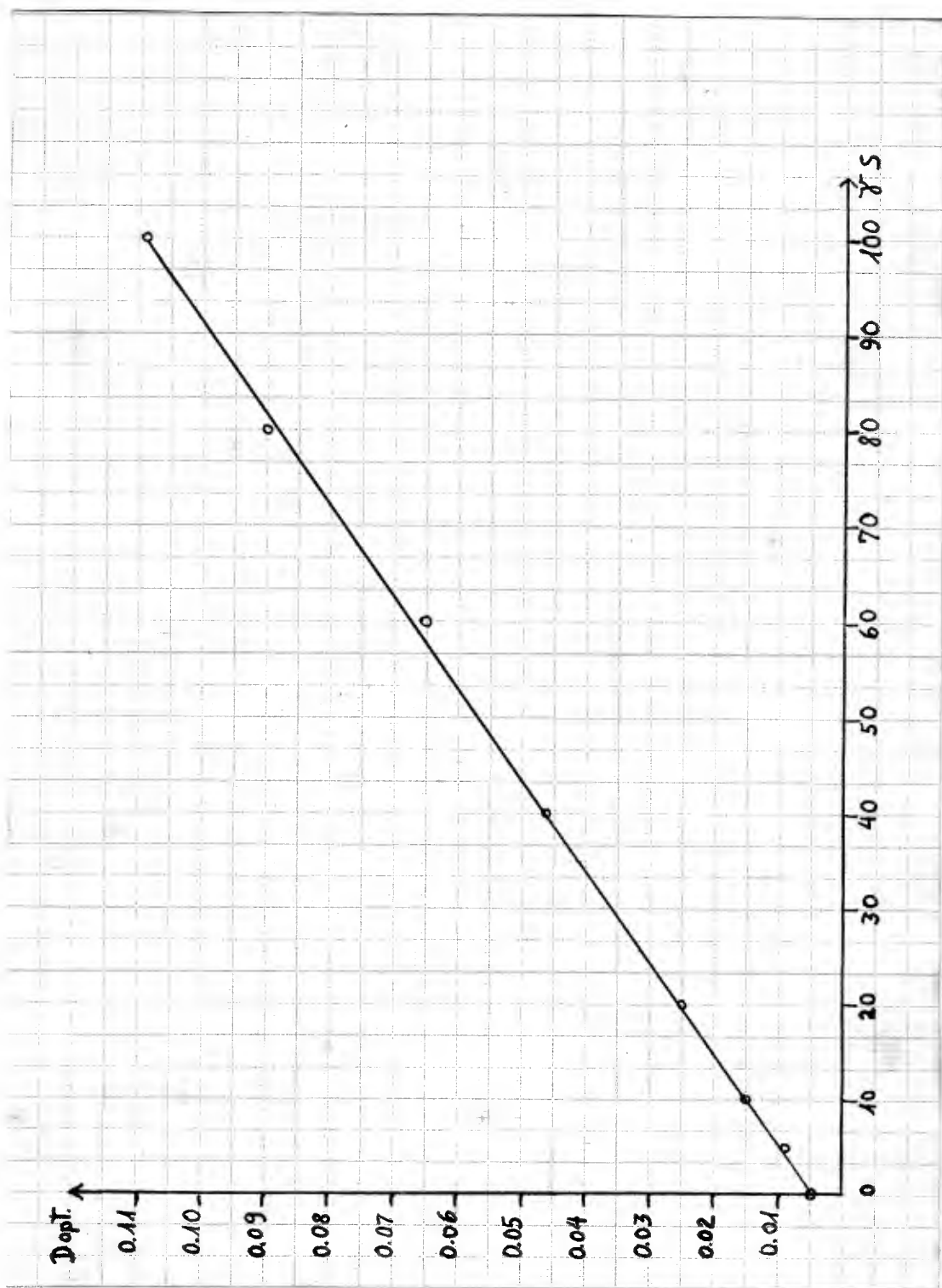
Método: Se toma una alícuota de 5 ó 10 ml del extracto, se traspasa a un frasco de erlenmeyer de 125 ml y se le añade suficiente agua para llegar a 20 ml. Además se añade 20 ml. de la solución extractora con el objeto de obtener condiciones similares a las de otras determinaciones y se agita bien. A continuación se añaden 2 ml. de la solución de goma acacia. Se pesa después 1 g de  $BaCl_2$  para cada muestra y se les añade, agitando ocasionalmente los erlenmeyers para disolver lenta y uniformemente los cristales. Veinte minutos después de añadir el  $BaCl_2$  se determina la turbidez de la solución en el espectrofotómetro. Los resultados se calculan comparando los datos obtenidos con una curva de calibración preparada idénticamente, usando soluciones de sulfato de potasio de concentración conocida.

#### Calibración del espectrofotómetro.

Se preparó una solución de sulfato de potasio pesando 0,5435 g del reactivo y disolviendo en 1000 ml de agua, el mismo. Esta solución contiene 100 ppm de azufre. Se tomaron 100 ml de esta solución y se le diluyeron a 1000 ml. obteniéndose así una solución de 10 partes por millón de S.

Se colocaron sucesivamente en frascos de erlenmeyer 0, 0,5 1,0 2,0 4,0 6,0 8,0 y 10,0 ml de la solución de 10 ppm de S. Se les trató igual que a las muestras y se ploteó la densidad óptica contra la concentración sobre papel milimétrico, obteniendo así la curva de calibración del espectrofotómetro.

Esta curva es representada por el dibujo número 2.



Dibujo n° 2

Cálculo de los resultados:

Debido a que se diluyó la muestra a 250 ml. y se tomó en general una alícuota de 10 ml. el factor de dilución fué de 25. Para obtener el porcentaje de azufre en las muestras, se multiplicó por 25 el número de partes por millón de S correspondientes a la lectura turbidimétrica de la muestra en la curva de calibración, por ser aquél el factor de dilución. Luego se multiplicó por cien para obtener el porcentaje y se dividió por el peso de la muestra y por un millón por tratarse de ppm. en los standards y de gramos en la muestra. Así la fórmula final es: % de S = ppm. patrón por 2,5 entre el peso de la muestra por mil.

Si se quiere calcular el resultado en partes por millón, no se divide por un millón y se obtendrá la fórmula siguiente: ppm. de S = ppm. de patrón por 25 entre el peso de la muestra.

Para obtener los resultados en libras por acre, que es la forma como se expresan los componentes químicos del suelo en la práctica agrícola, se multiplica el resultado en ppm. por dos, debido a que se ha considerado que un acre de suelo de una profundidad de 6 pulgadas pesa en promedio, 2,000.000 lb. y así 1 lb. por acre es una parte por dos millones.

El método antes descrito fué comprobado por medio de la preparación de patrones internos, añadiendo cantidades conocidas de  $K_2SO_4$  a las muestras de suelo con un contenido de S conocido. Se vió que el método recupera 104% del sulfato añadido a las muestras asegurando de tal manera una recuperación completa de los sulfatos presentes en el extracto.

Después de realizarse este inventario de S total en los suelos estudiados, se pasó a estudiar las otras categorías de S presentes en éstos.

Se estudió el contenido de S orgánico en conjunto con el contenido de S extraíble o soluble. Evans y Rost realizando un trabajo de índole similar, estudiaron diferentes suelos de Minnesota determinando en ellos el S orgánico y el S extraíble con agua. (13). Dichos autores basaron sus estudios de S orgánico

sobre el método originalmente propuesto por Vinocurov (37) aunque llegaron a conclusiones diferentes a las de este autor.

A base de los trabajos de Ensminger (12), quién investigó diferentes agentes extractores para el S extraíble, pareció más conveniente determinar el S extraíble por la solución de Morgan que usar la extracción con agua o con una solución ligeramente ácida. Este cambio de procedimiento es justificado por haberse encontrado en la literatura que el azufre extraíble en agua es muy poco o nada en muchos suelos, especialmente en los muy lavados como son los de la Meseta Central. Otra ventaja de éste método es que la solución extractora es idéntica a la que se ocupa para la determinación de varios otros elementos, permitiendo así una comparación mejor entre los datos obtenidos por éste método y los que se obtienen en otros estudios.

La determinación del azufre orgánico se puede realizar oxidando la materia orgánica del suelo por medio de un oxidante adecuado, pasando de esta manera los compuestos de azufre orgánico presentes a sulfato y determinando éste, como fué antes descrito. El único oxidante fuerte que no deja ningún residuo molesto es el peróxido de hidrógeno, por descomponerse en agua y oxígeno. Aunque ya se consigue este producto en calidad de reactivo, es muy difícil transportarlo y es de precio elevado. Así fué necesario emplear para la digestión de las muestras, peróxido de hidrógeno comercial purificado. Se destiló para este fin, a presión reducida, el producto comercial de 35%, realizando la destilación a una presión de 20 mm de Hg y alrededor de 40°C. El peróxido obtenido tenía una concentración de 4,6%. Esta destilación aunque es lenta y laboriosa, es inevitable si no se cuenta con peróxido reactivo, exento de S, debido a que todos los peróxidos de hidrógeno comerciales contienen una cantidad apreciable de sulfatos, debido a que este compuesto interviene en el procedimiento de su fabricación. Como se pudo observar por medio de pruebas cualitativas repetidas, el producto de la destilación estaba perfectamente libre de sulfatos, y así fué adecuado para la determinación.

A base de los métodos estudiados, ha sido posible designar un método combinado para la determinación conjunta del azufre orgánico y extraíble.

Como resultado de las determinaciones incluídas en este trabajo, se llegó a considerar los métodos siguientes, adoptados en la presente investigación, como los más recomendables para los propósitos antes expuestos.

#### Determinación del azufre extraíble y del azufre orgánico.

**Reactivos:** Peróxido de hidrógeno libre de sulfatos, ácido acético glacial, una solución al 2% de ácido acético, además la solución de Morgan, cristales de  $BaCl_2$  y solución de goma acacia según las especificaciones anteriores.

**Materiales:** Plancha caliente, frascos erlenmeyer de 250 ml, frascos volmétricos de 200 ml, papel de filtro retentivo y muy retentivo, embudos, además todo el equipo antes especificado para la determinación turbidimétrica del S.

#### Extracción del azufre soluble.

Se pesan 5,0000 g de la muestra de suelo secado al aire y pasado por un tamiz de 60 mallas y se le coloca en un frascos de erlenmeyer de 125 ml y se le añaden 30 ml de la solución extractora. Se agita la solución del suelo por 30 minutos y se le filtra después por un papel medianamente retentivo. Se recoge el filtrado en un erlenmeyer igual al anterior y se guarda el suelo lavado para la determinación del azufre orgánico. Como los extractos poseen cierta turbidez, es necesario tomar una alicuota adicional que por diferencia permita conocer la turbidez debida exclusivamente a  $BaSO_4$ .

#### Determinación del azufre soluble.

Se toman dos alicuotas de 10 ml del filtrado, o alicuotas menores, si la concentración de los sulfatos solubles es excesiva, y se les añade 10 ml de agua y 1 ml de la solución de goma acacia. Se agitan bien y se agrega a uno de ellos 1/2 g de  $BaCl_2$ . Se lee la turbidez de las soluciones en un espectrofotómetro después de 20 minutos y se calcula la concentración de los sulfatos

de la diferencia de turbidez de ellos a base de una curva de calibración, preparada de manera similar al tratamiento de las muestras.

Se escogió la cantidad de 5 g de muestra, debido a que ésta cantidad ya contiene suficiente sulfato para que se le pueda determinar y no tiene una cantidad excesiva de materia orgánica que podrá hacer demasiado laboriosa la oxidación de ésta. La cantidad es la quinta parte de la muestra recomendada por Ensminger. Se probó primero realizar la extracción también con una quinta parte de la cantidad de solución extractora recomendada, es decir con 25 ml. Era necesario posteriormente introducir una pequeña variante aumentando a 30 ml la cantidad de solución extractora utilizada debido a que los 5 g de suelo absorbieron aproximadamente 3 a 7 ml. de la solución extractora haciendo imposible a veces tomar las dos alícuotas necesarias de 10 ml.

#### Extracción del azufre orgánico.

Se lava el suelo que ha quedado en el filtro en que se practicó la extracción con la solución de Morgan, cinco veces, con porciones de 10 ml. de agua. Por este medio se elimina la mayor parte del acetato presente, proveniente de la solución extractora, haciendo más fácil la destrucción de la materia orgánica. Se pasa con un chorro de agua el suelo lavado a un frasco de erlenmeyer de 250 ml. y se le añade cantidades sucesivas de peróxido de hidrógeno hasta destruir la materia orgánica, digiriendo el contenido sobre una plancha caliente. Es recomendable mantener un volumen de la solución pequeño durante la digestión, obteniendo así una concentración mayor del peróxido de hidrógeno y por consecuencia un mayor poder oxidante. La digestión dura de 2 a 4 días según la cantidad y naturaleza de la materia orgánica presente. Se da por terminada la digestión cuando ya no se desprenden más burbujas de  $\text{CO}_2$  al añadir el oxidante al suelo, indicando así que se oxidó toda la materia orgánica presente. Se adicionan en este momento unos 50 ml. de agua y 3 ml. de ácido acético glacial al suelo y se le hierve por 5 minutos para precipitar las



arcillas presentes. Luego se filtra el suelo por un papel de filtro muy retentivo, recogiendo el filtrado en frascos volumétricos de 200 ml. Se lava el suelo en el filtro con una solución de ácido acético al 2% y se completa el volumen del filtrado con esta misma solución. Si las arcillas del suelo quedan flotando y pasan a través del filtro, se les puede precipitar añadiendo una cantidad pequeña de cloruro de aluminio, el cual sirve muy bien para precipitar coloides por su carga triple.

#### Determinación del azufre orgánico.

Se toman dos alícuotas de 10 ml. de la solución obtenida y se les añade 10 ml. de solución de Morgan para que tengan una composición similar a las muestras de las determinaciones anteriores. Se les agita bien para expulsar el  $\text{CO}_2$  presente y se les añade 1 ml. de la solución de goma acacia y se les vuelve a agitar. A continuación se agrega a uno de los erlenmeyers que tienen alícuotas de la misma muestra, 1/2 g. de cloruro de bario y se le agita con pequeños intervalos, hasta disolver los cristales. Después de 20 minutos se lee en el espectrofotómetro la turbidez de las dos soluciones y se compara la diferencia de los dos valores con una curva de calibración, determinando de esta manera la concentración de los sulfatos presentes.

#### Cálculo de los resultados:

Los resultados de la determinación de azufre extraíble se calcula de la manera siguiente: Se extrajo la muestra con 30 ml. de la solución extractora y se tomó una alícuota de 10 ml. de tal manera que el factor de dilución es de tres. Así, para obtener el resultado en partes por millón, se multiplica el dato obtenido de la curva de calibración por tres y se le divide por 5, por ser este el peso de la muestra en gramos. Para obtener el resultado en libras por acre se multiplica este dato por dos.

Para obtener los partes por millón de azufre orgánico, hay que tomar en cuenta el factor de dilución que en general era de 20, y se divide el resultado por 5, por pesar la muestra 5 g. Así, para tener el resultado en ppm. hay que



multiplicar el dato de la curva de calibración por cuatro.

El resultado en libras por acre se obtiene al multiplicar el dato anterior por dos, dando este un factor de multiplicación de 8 para el resultado final.

#### Determinación de la materia orgánica.

La forma ideal para determinar la materia orgánica, es por medio de una combustión directa, recogiendo y pesando el dióxido de carbono formado. Por desgracia el equipo necesario para esta determinación es costoso y sólo pocos laboratorios lo poseen. En Costa Rica por el momento no existe ningún aparato que permita este tipo de determinación.

Así, fué necesario escoger un procedimiento de digestión para esta determinación. Como ya se practica con algunas modificaciones, hace bastante tiempo, y con buenos resultados la determinación de la materia orgánica por el método de Walkley-Black (39), en el laboratorio donde se realizó este trabajo, se escogió dicho método para las determinaciones de esta tesis.

**Reactivos:** Una solución normal de dicromato potásico. Se la obtiene disolviendo 49,04 g de dicromato potásico, calidad reactivo, en un litro de agua.

Acido sulfúrico concentrado, reactivo.

Acido fosfórico al 85%, calidad reactivo.

Una solución de difenilamina al uno por ciento en ácido sulfúrico.

Una solución de sulfato amónico de hierro II 0,1 normal. Se le prepara pesando 40 g de la sal de Mohr y disolviéndolo en 500 ml de agua. Seañade después 20 ml. de ácido sulfúrico concentrado y se ajusta el volúmen a un litro. Para determinar la normalidad exacta de esta solución se la valora con el dicromato antes descrito.

**Material:** Frascos volumétricos de 200 ml. frascos edlenmeyer de 250 ml. buretas, portaburetas, pipetas de 20 ml. eprovetas.

Método: Se pesa 1 g. del suelo y se le coloca en un erlenmeyer de 250 ml. Si la cantidad de la materia orgánica en el suelo es muy grande se pesa menos. Se añade a la muestra con una pipeta, 20 ml. de la solución de dicromato y 20 ml. de ácido sulfúrico concentrado. Se agita por un minuto y se le deja en reposo por 30 minutos. Durante este período ocurre una oxidación parcial de la materia orgánica. Se pasa luego la solución a un frasco volumétrico de 200 ml. se lleva a volumen y se agita bien para que sea uniforme el contenido. Se toma una alícuota de 20 ml. con la pipeta y se la transfiere a otro erlenmeyer de 250 ml. Se le añade dos ml. de ácido fosfórico y 5 gotas de la solución de difenilamina y se titula con la solución de la sal de Mohr, hasta obtener el cambio de color del indicador (de azul a verde).

Cálculo de los resultados:

El por ciento de la materia orgánica es igual a la diferencia de los miliequivalentes de dicromato añadido y solución de Mohr gastada en la titulación, dividida por el peso de la muestra y multiplicada por un factor de 0,6708.

Este último factor se obtiene de la siguiente manera: Se multiplica 0,003 que es el miliequivalente del carbón por 100, por tratarse de un porcentaje y se le divide entre 0,77 por asumir que el dicromato oxida un promedio de 77% de la materia orgánica. Se divide además entre 0,58 debido a que se supone que la materia orgánica contiene un promedio de 58% de carbón.

Utilizando los métodos antes expuestos, se realizaron las determinaciones que se describirán en el capítulo quinto, representando ellos la labor experimental de esta tesis.

#### IV. CAPITULO.

##### Las formas del azufre en el suelo y combinación con los componentes del mismo.

El azufre se presenta en los suelos en tres grupos de compuestos:

- 1) Sulfuros metálicos.
- 2) Derivados oxigenados del azufre.
- 3) Compuestos orgánicos del azufre.

Se ha demostrado la presencia de un número considerable de diferentes sulfuros en el suelo. La cantidad y la composición de los cuales es bastante diferente y depende del material matriz, aunque fenómenos posteriores como depósitos de cenizas volcánicas pueden tener una influencia marcada sobre esta fracción del azufre en el suelo. También con frecuencia está presente en los suelos el sulfuro de hidrógeno, como producto de la degradación de las proteínas de la materia orgánica. Este gas puede formar sulfuros con los hidróxidos metálicos presentes en el suelo especialmente con el del hierro. Los sulfuros más abundantes en las rocas ígneas son: la pirita  $\text{FeS}_2$ , la pirrotina  $\text{FeS-Fe}_5\text{S}_6$ , la calcopirita  $\text{CuFeS}_2$ , la pentlandita  $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$  y la bornita  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . De menor frecuencia en los suelos pero de considerable importancia son los siguientes: la galena  $\text{PbS}$ , la molibdenita  $\text{MoS}_2$ , la cobaltita  $\text{CoAsS}$  y la esfalerita  $\text{ZnS}$ . La importancia principal de estos compuestos reside en su propiedad de ser fuentes importantes de los elementos menores que normalmente acompañan a los sulfuros como impurezas o contaminaciones. (33)

Los sulfuros en el suelo como partes de las rocas ígneas que dan el material matriz del suelo pueden ser contribuyentes de las partículas de minerales primarios de tamaño mayor de 2 milicrones. La meteorización de estas partículas pone estos sulfuros en contacto con la atmósfera del suelo. El resultado del proceso es una hidrólisis de estos minerales que se transforman en otros como por ejemplo, la pirita en limonita.

Por la naturaleza química de los sulfuros, que es diferente a la de los otros constituyentes del suelo, no existen uniones químicas entre éstos y aquellos.

El sulfato es la forma principal en que aparece el azufre en el suelo, combinado con el oxígeno. Además de éste, se ha demostrado la presencia de otros aniones en los suelos, como por ejemplo: tiosulfatos, tetracionatos y otros politionatos (32).

La combinación de los últimos compuestos con el suelo, no se ha investigado todavía, y es probable que ellos formen una simple mezcla. Existen en cambio, diversos trabajos referentes a la unión de los sulfatos con el suelo. La unión más fuerte entre el sulfato y los componentes del suelo, existe en el caso poco común que ocurre cuando este anión forma parte de los silicatos, como en el caso de la noseana o la haiüna. La importancia práctica de estos compuestos es pequeña.

La unión de mayor importancia práctica existe entre el ión sulfato y los minerales secundarios del suelo. Los diferentes óxidos del hierro y aluminio, tienen una capacidad muy marcada de absorber a su superficie los sulfatos. En el capítulo II, se citaron los valores exactos de la capacidad de absorbción de estos compuestos. El medio ambiente tiene una marcada influencia indirecta sobre la absorbción, especialmente la acidez del suelo, que a través de su concentración variable de H, activa más o menos los grupos hiroxilos de los minerales secundarios y varía así la capacidad de absorbción de los mismos. Esta capacidad de variar la absorbción es fierente para los distintos tipos de suelos y es relacionado con su capacidad de intercambio de aniones (2).

La extensión de la red cristalina de los silicatos como se sugirió en el capítulo II, es otra forma de unión del sulfato.

En suelos que se encuentran bajo condiciones áridas o semiáridas ocurre una acumulación de sulfatos, situación que se presenta también en verano en los suelos influenciados por el clima pacífico, bajo condiciones no necesariamente áridas o semiáridas. Aunque éste fenómeno debe ser de poca influencia en la Meseta Central, puede contribúir a la acumulación de pequeñas reservas de azufre en la parte occidental de ésta región durante el verano, siendo así capáz el

suelo de suministrar a las plantas una cantidad de S útil en la época de su máximo crecimiento que ocurre en el invierno. La acumulación de estos sulfatos se presenta normalmente en forma de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). En condiciones especiales se forma también epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Este, al igual que cualquier sulfato alcalino, es tan soluble que probablemente las primeras lluvias los lava, pero aún así pueden contribuir en una forma útil para la nutrición de las plantas. En condiciones de suelos de clima árido continuo, estos compuestos pueden acumularse hasta formar el 1% del suelo (2).

El tercer grupo de compuestos está formado por los derivados de la descomposición de los organismos muertos en el suelo y encima de éste. Los componentes más importantes de este grupo son los amino-ácidos, que contienen azufre como la cistina, cisteína y metionina y forman parte de las proteínas. Se demostró la presencia de pequeñas cantidades de otros compuestos orgánicos de S también en los suelos, como la del tritiobenzaldehído, de la tioréa, de glucosidos sulfonados y de otros más. Es muy probable que fuera de los mencionados compuestos orgánicos del S, existan otros en los suelos, pero estos por ser inestables o de muy pequeña concentración no han sido aislados todavía.

La facilidad con la cual los microorganismos oxidan el azufre en el suelo no se puede relacionar con el tipo de compuesto del cual forma parte el azufre.

Aparentemente esta habilidad depende tanto del resto de la molécula, como del tipo de enlace de S.

La descomposición de los compuestos orgánicos de S ocurre por medio de procedimientos muy variados y se debe a un grupo bastante heterogéneo de microorganismos. Se observó que los productos de descomposición de este proceso dependen del tipo de los organismos que actúan y son distintos en el caso de una diferencia en la población microbiana.

En condiciones anaeróbicas el producto principal de la descomposición en el  $\text{H}_2\text{S}$ , pero en condiciones aeróbicas se forman otros productos, sobre todo sulfatos. También se forman, pero en cantidades pequeñas, otros derivados oxigenados del

azufre, lo mismo que azufre elemental. (32)

Se sabe que el medio ambiente es de gran influencia sobre los procesos de oxidación del azufre en los suelos. Se observó que la cantidad de S elemental oxidado en cuatro suelos estudiados de Kansas, era directamente proporcional a la cantidad de arcilla presente en los suelos, cuando la presión de agua en ellos tenía su valor óptimo. La cantidad de S oxidado obtuvo un valor máximo a una tensión de humedad mayor que la capacidad de campo. Se puede esperar así que en las condiciones de la Meseta Central la oxidación máxima ocurra en el invierno, por ser en este período la cantidad de agua presente en los suelos favorable a la oxidación.

Se observó también que la composición de la población microbiana de un suelo, influencia sobre la velocidad de oxidación del S y que la presencia del *Thiobacillus thiooxidans* aumenta considerablemente la velocidad de la oxidación. (23)

La materia orgánica está mezclada con el suelo ejerciendo el efecto de agente cementador de las partículas elementales. Además penetra por medio del lavado y por medio del desarrollo de las raíces. Los suelos estudiados tenían una cantidad apreciable de materia orgánica que presentó variaciones fuertes. El contenido del S orgánico también fué bastante variable. La profundidad de penetración de la materia orgánica era notable y se encontró una cantidad considerable de S orgánico en todos los suelos. La relación carbono/azufre en la materia orgánica, era muy variada y permitió sólo muy pocas conclusiones referentes a esta propiedad.

Los suelos estudiados fueron todos del tipo de suelos minerales, aunque dos horizontes A y uno B se acercaron en su composición a los de un suelo orgánico. Se puede hablar sólo en una forma muy general, de un ciclo del azufre en los suelos. Las razones principales para esto, son la naturaleza química excesivamente heterogénea de los suelos en general, y de los de la Meseta Central de un modo muy especial. A la par de una gran variedad de reacciones químicas, que alteran la forma de los derivados del azufre presentes en los suelos,

intervienen múltiples procesos microbianos dependientes de la calidad y cantidad de los microorganismos presentes.

Desde un punto de vista muy general, se puede considerar como punto de partida para estas reacciones, los sulfuros presentes en los suelos, sea que provengan de los minerales primarios, sea que procedan de alteraciones posteriores o sea que se hayan formado por acción del  $H_2S$  liberado en la descomposición reductiva de la materia orgánica, sobre los metales presentes en el suelo. Debido a que los suelos tropicales, por su considerable temperatura a través de todo el año y su apreciable humedad, oxidan una cantidad notable de materia orgánica, se reconoce su carácter marcadamente oxidante aunque no se ha determinado todavía el potencial de oxidación de estos suelos. La alteración de los sulfuros por la naturaleza oxidante de los suelos, da como producto los sulfatos así como derivados oxidados intermedios, de poca estabilidad en el suelo. Los pasos exactos de este proceso no se conocen todavía, pero el producto final estable es, invariablemente, el sulfato. Una posición entre el sulfato y sulfuro ocupa el azufre elemental. Aunque es poco corriente que esté presente en los suelos, su posición es de importancia por la relativa frecuencia con la cual se le añade a los suelos, en parte para acidificarlos y en parte para suplir este elemento. La oxidación de este material es predominantemente microbiano. El organismo principal que efectúa éste proceso es el *Thiobacillus thiooxidans*, que parece estar siempre presente en los suelos, si bien en cantidades muy pequeñas. Este organismo se multiplica velozmente en los suelos tratados con azufre, y realiza la formación deseada de sulfatos. Los tiosulfatos y otros compuestos oxidados del azufre, también se oxidan a sulfatos.

La forma principal bajo la cual las plantas absorben el S es en sulfatos, aunque se demostró la utilidad de la metionina como fuente de azufre para algunas plantas, como el tabaco. En las plantas, el sulfato en gran parte es reducido y vuelve al suelo en forma de diferentes compuestos orgánicos, sobre todo aminoácidos que contienen grupos con azufre. Se observó que estos compuestos pueden ser oxidados o reducidos en el suelo. Por el poder oxidante de los suelos



investigados, es muy probable que el proceso que ocurre sea una oxidación del azufre a sulfato.

Se demostró que las condiciones más favorables para la oxidación del azufre, son un contenido de agua ligeramente superior a la capacidad de campo y un alto contenido de arcillas en el suelo (23). La presencia del hierro, actúa como catalizador en este proceso. (2) Debido a que las condiciones aseguran reservas de agua en los suelos de la Meseta Central, durante tres cuartas partes del año y que muchos suelos contienen una cantidad apreciable de arcillas, la oxidación de los derivados orgánicos del azufre procederá ventajosamente.

Como la materia orgánica presente en estos suelos contiene bastante azufre, el ciclo de éste elemento queda concluído al oxidarse el azufre en la materia orgánica a sulfato, poniendo a la disposición de las plantas, este nutriente indispensable.



## V. CAPITULO.

### Estudio de las muestras y resultados analíticos.

Las muestras analizadas en este trabajo, fueron escogidas de tal manera que representaran las principales series de suelos que se conoce en la Meseta Central. Se analizó una fase de cada serie de suelo, escogiéndose aquella que fuese más representativa de la serie.

Las muestras fueron tomadas por el Departamento de Conservación de Suelos del Ministerio de Agricultura e Industrias, en el transcurso de los años 1953 y 1954 con el propósito de confeccionar un mapa de suelos de la Meseta Central. Este Departamento, confeccionó dos mapas parciales representando la región oriental y la región occidental de la Meseta, los cuales sirvieron como base para la selección de las muestras. Una vez tomadas, las muestras fueron secadas al aire, conservadas en frascos cerrados, procurando evitar el contacto con la luz o con el aire, asegurándose de esta manera la no alteración de estos suelos.

Las muestras estudiadas se pueden dividir en tres grupos, con base a sus características edafológicas y también con base de los resultados analíticos obtenidos. (11)

El primer grupo lo forman los suelos lateríticos, de color amarillo rojizo o pardo rojizo. Son suelos de un alto contenido de coloides, de textura arcillosa, de condiciones físicas ventajosas y de alto valor agrícola.

Pertenece a este grupo las siguientes cuatro muestras:

Muestra de Naranjo, perteneciente a la serie de Alajuela.

Muestra de La Argentina, perteneciente a la serie de Grecia.

Muestra de Navarrito, perteneciente a la serie de Purires.

Muestra de Paraíso, perteneciente a la serie de Paraíso.

Como se puede observar, dos de las muestras son de la parte oriental y dos de la parte occidental de la Meseta Central.

El segundo grupo lo forman los suelos aluvionales y fluvio-lacustres. Estos

suelos se encuentran en los valles. Son frecuentemente de topografía plana y de características bastante variables, según el material que los formó. Se observa por ejemplo, muy bien esta variación entre las muestras de la serie del Instituto y de la serie de Arenillas. La textura de este grupo de suelos es muy variable, como lo es también su valor agrícola. Pertenecen a este grupo las muestras siguientes:

Muestra de La Lindora, perteneciente a la serie de Escazú.

Muestra de la Ganadería del Instituto de Turrialba, perteneciente de a la serie Instituto.

Muestra de Guadalupe de Cartago, perteneciente a la serie de Arenillas.

De las muestras anteriores, una pertenece a la Meseta Occidental, mientras que las otras dos son de la Meseta Oriental.

El tercer grupo lo forman los suelos de cenizas, arenas y lavas volcánicas. Ellos se subdividen en un grupo negro, típico de la Meseta Oriental, y un grupo pardo-amarillento característico de la Meseta Occidental. Sus grados de desarrollo son bastante diferentes debido a su edad variable. Pertenecen a este grupo las siguientes muestras:

Muestra de S. Isidro de Alajuela, perteneciente a la serie de Arenón Poasito.

Muestra de Sto. Domingo de Heredia, perteneciente a la serie de Heredia.

Muestra de Rancho Redondo, perteneciente a la serie de Coronado.

Muestra de Birrisito, perteneciente a la serie de Birrisito.

Las primeras tres muestras son de la Meseta Occidental, mientras que sólo una pertenece a la Meseta Oriental.

Para facilitar una interpretación más amplia de los datos, se dará enseguida una descripción de las muestras y se les llamará en los cuadros con el nombre de la serie a la cual pertenecen.

#### Muestras de suelos lateríticos.

Muestra de Naranjo, serie Alajuela. Elevación: 1.070 m. Uso actual: cafetal.

Horizontes: A 0-30 cm, color amarillo rojizo oscuro, B 30-200 cm, color amarillo rojizo claro. Transición: difusa.

Muestra de La Argentina, serie Grecia. Elevación: 840 m. Uso actual: potrero.  
Horizontes: A 0-52 cm, color pardo rojizo claro, B 52-200 cm, color pardo rojizo oscuro. Transición: difusa.

Muestra de Navarrito, serie Purires. Elevación: 1.475 m. Uso actual: potrero.  
Horizontes: A 0-30 cm, limoso, color pardo claro, B 30-200 cm, arcilloso, color pardo amarillento claro. Transición: brusca, irregular.

Muestra de Paraíso, serie Paraíso. Elevación: 1.350 m. Uso actual: cafetal.  
Horizontes: A 0-22 cm, arcilloso, color pardo negrusco claro, B 22-200 cm, arcilloso, color pardo rojizo claro. Transición: definida.

Muestras de suelos aluvionales y fluvio lacustres.

Muestra de La Lindora, serie Escazú. Elevación: 890 m. Uso actual: potrero.  
Horizontes: A 0-143 cm, arcilla, color negro grisáceo oscuro, B 143-200 cm, arcilla, color gris rojizo claro. Transición: difusa.

Muestra del Departamento de Ganadería del Instituto de Turrialba, serie Instituto.  
Elevación: 775 m. Uso actual: cafetal. Perfiles: A 0-10 cm, arcilloso, color pardo grisáceo claro, B 10-80 cm, arcilloso, color gris blancusco claro.  
Transición: difusa.

Muestra de Guadalupe de Cartago, serie Arenillas. Elevación: 1.400 m. Uso actual: potrero. Horizontes: A 0-23 cm, areno-arcilloso, color gris negro claro, B 23-130 cm, areno arcilloso, color café amarillo claro. Transición: difusa.

Muestras de suelos de cenizas, arenas y lavas volcánicas.

Muestra de S. Isidro de Alajuela, serie Arenón Poasito. Elevación: 1.800 m. Uso actual: potrero. Horizontes: A 0-30 cm, franco arenoso, color pardo claro, B 30-80 cm, franco arenoso, color pardo oscuro. Transición: clara.

Muestra de Sto. Domingo de Heredia, serie Heredia. Elevación: 1.220 m. Uso actual: potrero. Horizontes: A 0-40 cm, franco arenoso, color pardo grisáceo, B 40-70 cm, franco arenoso, pardo amarillento. Transición: brusca.

Muestra de Rancho Redondo, serie Coronado. Elevación: 2.030 m. Uso actual: potrero. Horizontes: A 0-30 cm, franco arenoso, color pardo oscuro, B 30-80

cm, arenoso, color pardo amarillento. Transición: difusa.

Muestra de Birrisito, serie Birrisito. Elevación: 1.560 m. Uso actual: potrero.

Perfiles: A 0-100 cm, limo arenoso, color pardo grisáceo claro, B 100-200 cm, arcilloso, color pardo amarillento claro. Transición: irregular, difusa.

Cuadro N° 1.

Serie:	% de S total		ppm de S Total		% de S inorg. insol.		ppm de S inorg. insol.	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Alajuela A	0.212	0.205	2120	2050	0.207	0.200	2070	2000
B	0.272	0.266	2720	2660	0.231	0.227	2310	2270
Grecia A	0.297	0.291	2970	2910	0.242	0.237	2420	2370
B	0.076	0.074	760	740	0.046	0.048	460	480
Purires A	0.160	0.153	1600	1530	0.148	0.141	1480	1410
B	0.261	0.259	2610	2590	0.168	0.168	1680	1680
Paraíso A	0.216	0.214	2160	2140	0.185	0.185	1850	1850
B	0.086	0.085	860	850	0.075	0.074	750	740
Promedi:	0.198	0.193	1975	1934	0.163	0.160	1627	1600

El primer cuadro presenta los datos de azufre total y azufre inorgánicos insoluble en los suelos lateríticos estudiados. Se observa de este cuadro que un promedio de 83% del azufre total está presente en los suelos de este grupo, en la forma de azufre inorgánico insoluble, quedando a la disposición de las plantas, apenas un 17% bajo las formas de azufre extraíble y azufre orgánico.

El cuadro N° 2 presentará los datos correspondientes para los suelos aluviales y fluvio-lacustres.

Cuadro N° 2.

Serie:	% de S total		ppm de S total		% de S inorg. insol.		ppm de S inorg. insol.	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Escazú A	0.063	0.063	630	630	0.051	0.052	510	520
B	0.006	0.006	60	60	0.004	0.004	40	40
Instituto A	0.173	0.169	1730	1690	0.143	0.140	1430	1400
B	0.045	0.045	450	450	0.042	0.042	420	420
Arenillas A	0.357	0.339	3570	3390	0.290	0.275	2900	2750

Arenillas B	0.362	0362	3620	3620	0.256	0.256	2560	2560
Promedio:	0.177	0.173	1766	1730	0.137	0.134	1370	1340

Se observará que en este grupo el azufre inorgánico insoluble corresponde a un 77,5% del azufre total presente, un dato muy similar pero ligeramente inferior al del grupo anterior. La otra parte del azufre está presente sobre todo en la forma de azufre orgánico, mientras que la cantidad de S soluble es baja en este grupo de muestras.

En el cuadro N° 3 se presentará los resultados de azufre inorgánico insoluble y de azufre total obtenidos en los cuatro suelos analizados, pertenecientes al grupo de los suelos formados a base de arenas, lavas y cenizas volcánicas. Se observará que en estos suelos el % de azufre inorgánico insoluble es muy alto, representando el 93,3% del S total.

Cuadro N° 3.

Serie:	% de S total		ppm de S total		% de S inorg. insol.		ppm. de S inorg. insol.	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Arenón								
Poasito A	0.291	0.287	2910	2870	0.276	0.273	2760	2730
B	0.282	0.269	2820	2690	0.277	0.264	2770	2640
Heredia A	0.200	0.196	2000	1960	0.128	0.129	1280	1290
B	0.139	0.135	1390	1350	0.136	0.132	1360	1320
Coronado A	0.287	0.285	2870	2850	0.284	0.282	2840	2820
B	0.239	0.249	2390	2360	0.225	0.222	2250	2220
Birrisito A	0.250	0.249	2500	2490	0.242	0.241	2420	2410
B	0.126	0.125	1260	1250	0.122	0.121	1220	1210
Promedio:	0.227	0.223	2267	2227	0.211	0.208	2112	2080

El promedio de todas las muestras indica un 85,25% como valor del porcentaje de azufre insoluble inorgánico tomando el azufre total como 100%. Se observa de esta manera que la cantidad principal de azufre está presente bajo la forma de azufre inorgánico insoluble, contribuyendo las otras categorías sólo en un grado menor a la cantidad total de este elemento.

Los cuadros siguientes ilustran la cantidad de azufre orgánico presente en el

suelo y su relación con el resto de la materia orgánica, expresando por medio de la relación carbón/azufre orgánico. Se presentarán los datos en el orden anterior de las muestras, para permitir una comparación más fácil de estas cifras con los otros datos que se exponen.

Se incluye en el cuadro, la vegetación actual de los suelos estudiados también, por ser este de influencia considerable sobre la composición de la materia orgánica.

El cuadro N° 4 presenta los datos de los suelos lateríticos estudiados.

Cuadro N° 4.

Serie:	% Mat. Orgánica		% de S org.		relación carbón o S org.		Vegetación
	A	B	A	B	A	B	
Alajuela A	4.77	4.34	0.0046	0.0044	$\frac{2.77}{0.0046} = 602$	$\frac{2.52-573}{0.0044}$	cafetal
B	0.77	0.74	0.0044	0.0042	$\frac{0.45}{0.0044} = 102$	$\frac{0.43}{0.0042} = 102$	cafetal
Grecia A	6.46	6.32	0.0080	0.0080	$\frac{3.74}{0.008} = 469$	$\frac{3.67}{0.008} = 459$	potrero
B	0.34	0.31	0.0040	0.0040	$\frac{0.19}{0.004} = 475$	$\frac{0.18}{0.0040} = 450$	potrero
Purires A	22.20	22.16	0.0120	0.0115	$\frac{12.87}{0.0120} = 1072$	$\frac{12.85}{0.0115} = 1117$	potrero
B	1.84	1.82	0.0020	0.0020	$\frac{1.07}{0.0020} = 535$	$\frac{1.06}{0.002} = 503$	potrero
Paraíso A	4.61	4.58	0.0308	0.0288	$\frac{2.67}{0.0308} = 87$	$\frac{2.65}{0.0288} = 92$	cafetal
B	0.26	0.22	0.0028	0.0028	$\frac{0.15}{0.0028} = 54$	$\frac{0.13}{0.0028} = 46$	cafetal
Promedio:	5.15	5.06	0.0086	0.0082	$\frac{2.99}{0.0086} = 352$	$\frac{2.93}{0.0082} = 357$	

El cuadro N° 5 presenta los datos obtenidos en el estudio del S orgánico de las muestras de origen aluvial y fluviolacustre.

Cuadro N° 5.

Serie:	% Mat. Orgánica		% de S org.		relación carbón/ S org.		Vegetación
	A	B	A	B	A	B	
Escazú A	3.29	3.23	0.0120	0.0110	$\frac{190}{0.0120} = 158$	$\frac{1.87}{0.0116} = 161$	potrero
B	0.11	0.08	0.0015	0.0015	$\frac{0.065}{0.0015} = 42$	$\frac{0.046}{0.0015} = 31$	potrero

Instituto A	5.44	5.41	0.0300	0.0288	$\frac{3.15}{0.0300} - 105$	$\frac{3.13}{0.0288} - 108$	cafetal
B	0.38	0.38	0.0028	0.0028	$\frac{0.22}{0.0028} - 79$	$\frac{0.22}{0.0028} - 79$	cafetal
Arenillas A	5.83	5.80	0.0665	0.0640	$\frac{3.38}{0.0665} - 51$	$\frac{3.36}{0.0640} - 52$	potrero
B	0.64	0.61	0.0060	0.0058	$\frac{0.37}{0.0060} - 62$	$\frac{0.35}{0.0058} - 60$	potrero
Promedio:	2.61	2.58	0.0190	0.0190	$\frac{1.51}{0.0198} - 76$	$\frac{1.50}{0.0190} - 79$	

Este grupo de muestras posee un carácter mucho más uniforme que el grupo anterior en relación a los contenidos ilustrados. Este es el grupo donde la materia orgánica es más rica en S, como se ve de los valores pequeños de las relaciones carbón/ S orgánico. Estos valores son ligeramente menores que los datos encontrados por Evans y Rost para los suelos chernozems (que eran el grupo donde estos investigadores reportaron valores menores). Se observa de ambos cuadros que no hay una relación entre la vegetación que cubre el suelo y la relación carbono/ S orgánico. Es probable que las condiciones climáticas, bastante diferentes de estas regiones, tengan una influencia profunda sobre los microorganismos existentes en estos suelos, resultando una fuerte variación de la población microbiana, cuyo resultado será una descomposición diferente de la materia orgánica que podrá causar la variación de estas proporciones. Una razón más para esta suposición, reside en la relación similar de las dos primeras muestras provenientes de regiones cercanas y de clima similar.

Cuadro N° 6.

Serie:	% Mat. Orgánica		% de S Org.		Relación Carbon/ S org.		Vegetación
	A	B	A	B	A	B	
Arenón							
Poasito A	9.08	9.02	0.0144	0.0133	$\frac{5.27}{0.0144} - 366$	$\frac{5.23}{0.0133} - 393$	potrero
B	18.24	18.12	0.0041	0.0040	$\frac{10.58}{0.0041} - 2580$	$\frac{10.506}{0.0040} - 2625$	potrero
Heredia A	17.60	17.40	0.0715	0.0665	$\frac{10.21}{0.0715} - 143$	$\frac{10.09}{0.0665} - 152$	potrero
B	3.56	3.56	0.0033	0.0028	$\frac{2.06}{0.0033} - 624$	$\frac{2.06}{0.0028} - 735$	potrero



Coronado A	3.18	3.18	0.0028	0.0025	$\frac{1.84}{0.0028} = 657$	$\frac{1.84}{0.0025} = 736$	potrero
B	6.18	6.18	0.0138	0.0138	$\frac{3.58}{0.0138} = 259$	$\frac{3.58}{0.0138} = 259$	potrero
Birrisito A	14.96	14.90	0.0075	0.0070	$\frac{8.68}{0.0075} = 1157$	$\frac{8.64}{0.0070} = 1234$	potrero
B	2.48	2.45	0.0015	0.0015	$\frac{1.44}{0.0015} = 960$	$\frac{1.42}{0.0015} = 1092$	potrero
Promedio:	9.40	9.35	0.0148	0.0139	$\frac{5.46}{0.0148} = 369$	$\frac{5.42}{0.0139} = 390$	

El cuadro N° 6 indica los mismos datos que los cuadros Nos. 4 y 5, para el caso de las muestras de origen volcánico.

Debido a las grandes variedades climáticas, así como a la diferente formación de estos suelos, en estas muestras la variación en el contenido de azufre orgánico y en el valor de la relación Carbono/ S orgánico, es muy grande.

El cuadro siguiente presentará las cantidades determinadas de S extraíble.

Como este dato es una característica bastante independiente de cada suelo y su utilidad es también independiente de las otras características, parece conveniente presentar estos datos en un cuadro aparte. El cuadro N° 7 es el que presenta el contenido de azufre extraíble en los suelos.

Cuadro N° 7.

Serie	ppm	S. sol.		Promed.	Serie	ppm	S. sol.		Promed.
		A	B				A	B	
Alajuela	A	3	3	3	Arenón				
	B	366	350	358	Poasito	A	3	3	3
Grecia	A	466	460	463		B	6	5	5,5
	B	263	220	228	Heredia	A	tr	tr	tr
Purires	A	3	3	3		B	tr	tr	tr
	B	910	890	900	Coronado	A	3	3	3
Paraíso	A	3	3	3		B	0.5	0.5	0.5
	B	89	83	86	Birrisito	A	7	7	7
Promedio						B	24	24	24
suelos lateríticos				255	Promedio				
					suelos volcánicos				5.4



Serie	ppm	S. sol.	Promedio
Escazú	A	1 1	1
	B	2 2	2
Instituto	A	3 3	3
	B	2 2	2

Serie	ppm.	S. Sol.	Promedio
Arenillas	A	1 1	1
	B	2 2	2
Promedio muestras aluviales			2

Como se puede observar, los datos más altos corresponden a los horizontes, de los suelos lateríticos y los más bajos a los suelos aluvionales y fluviolacustres.

Por medio de los siete cuadros de este capítulo, se presentaron los datos analíticos obtenidos.

Los procedimientos analíticos con los cuales se obtuvieron estos resultados, fueron tratados en el tercer capítulo y la interpretación de los datos, forma la segunda parte del último capítulo.

## VI. CAPITULO.

### Conclusiones.

Las conclusiones que se obtuvieron en este trabajo, son de dos categorías. Unas, referentes a los métodos analíticos empleados y otras, relacionadas con las cantidades de S presentes en las muestras analizadas, incluyéndose en estas las correspondientes a la relación entre las distintas categorías de S en los diferentes suelos.

Como se expuso en el tercer capítulo, es posible determinar el S total en los suelos por turbidimetría, empleando el método descrito. Esta determinación no se había empleado hasta ahora, a juzgar por la literatura consultada. Todos los datos de S total encontrados en la literatura, fueron obtenidos por el procedimiento gravimétrico. Se evidenció por los resultados de las veintidos determinaciones realizadas por duplicado, que es posible seguir este camino y obtener datos que coinciden dentro de un cinco por ciento relativo a las cantidades presentes. El error promedio de estas determinaciones fué de 1,88% y con los patrones internos se pudo recuperar 104% del Sulfato añadido, realizándose esta última determinación también por duplicado.

La idea de escoger el procedimiento turbidimétrico provino de un estudio de la literatura de las determinaciones gravimétricas y turbidimétricas de S publicadas en el último tiempo, haciéndose un énfasis especial en la determinación de pequeñas cantidades de este elemento. (5, 12, 18, 20, 26, 30, 31, 36, 40).

Como conclusión final referente a esta parte del trabajo, se puede recomendar la técnica turbidimétrica como la más adecuada para las determinaciones de azufre total en suelos, porque la totalidad del S contenido es recuperado; es poco influenciado el método por las impurezas presentes; además es de rápida ejecución y no requiere muchos gastos de reactivos.

La determinación turbidimétrica del azufre, extraíble no requería ningún cambio importante en los procedimientos adoptados. El método de Ensminger pudo ser utilizado con buenos resultados para el análisis de las muestras estudiadas. Por las razones expuestas en el capítulo tercero, se trabajó con la mitad de

las cantidades de reactivos recomendados, pero como se mantuvo la relación original entre ellos, no hubo cambio de importancia. Los datos obtenidos tenían una apreciable similitud con los de la literatura conocida a excepción de una conclusión referente a los suelos lateríticos que se explicará más adelante. Los duplicados de estas determinaciones coinciden dentro del 1,14% referente a la cantidad de S extraíble presente.

Así, se puede recomendar este procedimiento para investigaciones y trabajos rutinarios que se realizaren en condiciones similares a las que caracterizaron a las muestras investigadas.

Referente a la determinación del azufre orgánico, probablemente realizada la primera vez en condiciones tropicales, se llegó a la conclusión de que el procedimiento utilizado en los trabajos de Evans y Rost, y de Vinocurov, es aplicable a las condiciones locales (13, 37). A pesar de que el procedimiento es muy lento y laborioso tuvo que ser utilizado por representar el único modo de oxidar la materia orgánica, sin residuos molestos. Debido al número considerable de los pasos requeridos en la determinación, el error promedio de las determinaciones realizadas fué de 3,8% relativo a las cantidades presentes. Las concentraciones más altas obtenidas son superiores a las más altas de Evans y Rost, mientras que las más bajas son similares a los valores inferiores obtenidos por ellos, observándose en general una variación mucho mayor en los suelos investigados, que la que reportaron los autores citados.

La determinación de la materia orgánica, no representó ninguna dificultad por ser ésta realizada con un método muy bien estudiado y frecuentemente practicado en el Laboratorio donde se realizó la tesis.

En lo siguiente se expondrán las conclusiones, incluyendo unas que no se esperaban al comenzar el trabajo. Se refieren a las cantidades de las distintas categorías de azufre presentes en los diferentes tipos de suelo, la relación entre ellas y la explicación, hasta donde es posible, de estos fenómenos.

La observación menos esperada fué que los horizontes B de los suelos lateríticos examinados, contenían una cantidad muy alta de azufre extraíble. La naturaleza

laterítica de estos suelos fué establecida por trabajos anteriores no publicados, del Laboratorio Químico del Ministerio de Agricultura e Industrias. En estos trabajos, se demostró que existe una acumulación notable de óxidos de hierro y de aluminio en varios suelos designados como lateríticos. Esta acumulación es especialmente marcada en los horizontes B alcanzando valores de 30 a 50% por peso sumando los valores correspondientes a los dos óxidos. Lateritas verdaderas no se han encontrado todavía en el país, y es muy probable que no existan aquí, debido a la relativamente poca edad de los suelos. La cantidad de S extraíble en los horizontes B de estas muestras, alcanzó un valor promedio de 393 ppm, nivel muy alto en comparación con el promedio de todas las otras muestras, cuyo valor fué de 3,6 ppm, no tomando en cuenta una muestra cuya composición era alterada por cenizas volcánicas recientes, que tenía una conc. de 476 ppm de S.

En base de lo expuesto en los capítulos II y IV, la explicación de esta absorción, reside en la capacidad de los hidróxidos de hierro y más marcadamente todavía del aluminio, de absorber los sulfatos con sus grupos hidróxilo, más o menos activados por la acidez del medio. Todas las muestras estudiadas eran ácidas, pero en diferente grado, variando el pH entre 6, 2 y 4,8, predominando las de pH cercano a 6. No se pudo observar ninguna relación entre el pH de las muestras y la cantidad de S absorbido, a pesar de que con base en lo expuesto en el cap. II., se hubiera podido esperar que la absorción sea proporcional a la acidez de las muestras. Aparentemente algunos otros factores tienen una influencia superior a la del pH sobre la absorción de los sulfatos. Es probable que el factor que más interfiere aquí, es la composición química y mineralógica de los óxidos presentes. Se expuso antes que la capacidad de absorción de los óxidos de hierro y de aluminio son diferentes y que existen diferencias entre las distintas formas mineralógicas de estos óxidos también. Estas diferencias, como se ve en los datos indicados, son lo suficientemente grandes para poder explicar los distintos valores de absorción. Desgraciadamente, todavía no se han investigado las categorías de estos minerales en los

suelos de la Meseta Central, siendo de esta manera imposible realizar una interpretación exacta de los datos obtenidos.

Se observó también que los perfiles A de los suelos examinados, son en general pobres en S extraíble, exceptuando el caso donde cayeron recientemente cenizas volcánicas. El valor promedio de la concentración de S extraíble en los horizontes A es de 2,5 partes por millón en comparación con los horizontes B, que tienen una concentración promedio de 5,16 partes por millón. En este dato, no se tomó en cuenta la concentración de S extraíble en los suelos lateríticos, por representar ellos un grupo especial ya discutido.

La explicación de este hecho es relativamente sencilla, cual es que el horizonte A por su posición es más lavado y por ser la mayoría de los sulfatos bien solubles.

Otro factor que también hace disminuir la concentración de los sulfatos en este horizonte, es la mayor absorción de las plantas de este compuesto, en caso de ciertos tipos de vegetación, por tener este horizonte la mayor parte de las raíces.

Como observación final, se puede anotar que las cantidades de S extraíble observados en los horizontes A, son bajos en comparación con otros datos y que para una producción intensa de una cosecha que necesita bastante S, el abonamiento con este elemento parece recomendable (32).

El azufre total presenta varias conclusiones interesantes. Los suelos formados a partir de lavas, arenas y cenizas volcánicas, son caracterizados por una cantidad mayor de S total en su horizonte A que en su horizonte B, siendo los valores promedios de 2556 partes por millón de S para los horizontes A y de 1930 ppm de S para los horizontes B.

Esta observación parece, a primera vista, estar poco de acuerdo con el hecho universalmente observado que el horizonte A es la zona de lavado máximo, mientras que el horizonte B es donde se acumulan las sustancias.

Se explica éste fenómeno, tomando en cuenta la notable resistencia de los sulfuros al lavado, que es 50 veces superior a la de las arcillas.

Se asume, que la acumulación de los sulfuros en el horizonte A no proviene de una acumulación directa, sino de un lavado más fuerte de los otros componentes de este horizonte, los cuales crean indirectamente de esta manera una acumulación del S.

El fenómeno opuesto ocurre en el horizonte B donde se depositan los materiales provenientes del horizonte A. Como estas sustancias son relativamente pobres en S, disminuyen la concentración de este elemento en el horizonte B. La diferencia de unos 22% en la cantidad de S presente en estos dos horizontes, no es demasiado grande para que no pueda ser explicado por el movimiento antes expuesto de los materiales.

Estudiando la literatura, se observó que las cantidades de S total determinadas son bastante altas, pero no sobrepasan ni se acercan a los límites máximos indicados en la literatura. (4, 32).

Una característica especial observada en las muestras estudiadas fué, que el porcentaje con el cual el azufre inorgánico insoluble contribuye a la cantidad total de este elemento, es bastante mayor que los valores observados en otros trabajos. Se calculó que el azufre inorgánico insoluble contribuye un 85,25 al azufre total como promedio en las muestras estudiadas. En una investigación estadounidense, se encontró que, la contribución del azufre inorgánico insoluble es bastante menor, excepto en los horizontes C de las muestras para los cuales el valor se acerca a los datos observados en esta tesis. Los valores alcanzados son: 23,9% para los suelos chernozem, 24,4% para los suelos negros de pradera, y 41,6% para los suelos podsol del noroeste de Minnesota; siendo estos datos la mitad, respectivamente, del valor que caracteriza la Meseta Central.

El porcentaje con el cual contribuye el azufre inorgánico insoluble al S total tiene su explicación por la gran influencia de las materias volcánicas, ricas en esta forma del elemento.

Otras regiones del país, como el Litoral Atlántico, tienen probablemente menos S debido a la menor influencia que ejercen sobre aquellos suelos, los volcánes ubicados en el Centro de Costa Rica. Una prueba que afirma esta hipótesis, es

el hecho que los suelos aluvionales y fluvio-lacustres contienen apenas 0,175% de azufre total, mientras que los suelos desarrollados a base de cenizas, arenas y lavas volcánicas, tienen 0,225% de azufre total y los suelos lateríticos un valor intermedio de 0,195% de azufre total.

Estas últimas cifras no necesitan mucha explicación. Es perfectamente lógico, que los suelos de origen volcánico directo y reciente, tengan una alta concentración de azufre, mientras que los suelos lateríticos fuertemente alterados por la meteorización, cuentan con una cantidad menor de este elemento. Es también claro que los suelos formados de materiales aluvionales y fluvio-lacustres, cuentan con una cantidad pequeña de este elemento, parte por el lavado de sus materiales, parte por la intensa resistencia de los sulfuros al movimiento.

Las últimas conclusiones sobre las categorías de S, constituyen las experiencias obtenidas al respecto del papel cualitativo y cuantitativo del S orgánico en las muestras estudiadas. Se pudo llegar a la conclusión en acuerdo con Evans y Rost y en oposición a Vinocurov, que el S orgánico es un constituyente importante del suelo, en el caso de las muestras estudiadas.

En general, se pudo observar que las cantidades determinadas de S orgánico son menores que los porcentajes observados por Evans y Rost en los suelos chernozem y en los suelos negros de pradera de Minnesota, pero que el promedio es superior a la cantidad que ellos encontraron en los suelos pedzol analizados. El promedio fue de 133 partes por millón en las muestras estudiadas, una cantidad que afirma ampliamente la importancia de esta categoría de S.

Referente a las diferentes agrupaciones de suelos estudiados en relación con su cantidad de S orgánico presente, se evidenció que los suelos más pobres en esta forma del elemento, son los suelos lateríticos, mientras que los más ricos son los suelos fluvio-lacustres. La posición de los suelos volcánicos es intermedia y la cantidad de azufre orgánico en ellos, es casi idéntico al valor promedio determinado en este trabajo.

Las relaciones carbono/ S orgánico fueron muy variables. Los valores extremos



de la relación son considerablemente más altos y algo más bajos que los datos observados por Evans y Rost, pero el promedio final y los promedios parciales, los cuales representaban los diferentes grupos de suelos, son bastante comparables con los resultados de estos autores.

Una explicación probable de este fenómeno, es la dependencia del contenido de azufre en la materia orgánica de los factores climáticos, como fué expuesto por Vinocurov (37). Como las condiciones climáticas de la región donde se recogieron las muestras son bastante variables, es probable que ellos sean los responsables de la gran variación observada en estos valores. La acción del clima podrá actuar a través de su influencia en los procesos químicos del suelo o por medio de la regulación de la vida microbiana del mismo. Una confirmación de esta hipótesis, representa el hecho observado que los valores carbono/S orgánico de las muestras, similares en condiciones climáticas parecidas, son bastante comparables.

Las conclusiones anteriores son los resultados de un trabajo, el cual muy lejos de ser algo definitivo, quiere ser el comienzo de una serie de investigaciones similares.

#### Sumario.

Se demostró que se puede determinar el S total, extraíble y orgánico, por medio de un procedimiento turbidimétrico.

Se estudió la cantidad de S total, orgánico y extraíble en los horizontes A y B de 11 muestras, las cuales representaban las principales series de suelos de la Meseta Central.

Se determinó que la cantidad de S total que está presente, es alto y que su constituyente principal es el azufre inorgánico insoluble.

Se observó que la cantidad de S extraíble es pequeña con la excepción de los horizontes B de los suelos lateríticos que contienen una cantidad apreciable.

Se observó que la cantidad de S orgánico presente es considerable, aunque no muy grande.



Literatura.

- (1) Isaac Barshad, Factors Affecting the Molibdenum Content of Pasture Plants. II. Effect of Soluble Phosphates, Available Nitrates and Soluble Sulfates Soil Sci. 71; 387 (1951)
- (2) F.E. Bear editor. Chemistry of the Soil. Reinhold Publishing Corp. New York. (1955)
- (3) B.R. Bertramson, M. Fried & S.L. Tisdale. Sulfur Studies of Indiana Soils and Crops. Soil Sci. 70; 27 (1950)
- (4) O. Bottini. Liebig e la concimazione fosfo-solfatica. L'Italia Agricola 90; 679 (1953)
- (5) L. Chesnin & C.H. Yien. Turbidimetric Determination of Available Sulfates. Soil Sci. Amer. Proc. 15; 149 (1950)
- (6) F.W. Clarke. The data of Geochemistry. 5 Ed. U.S. Geological Survey Bulletin 770. Government Printing Office, Washington (1924)
- (7) J.P. Conrad. Sulfur Fertilization in California and some Related Factors. SoilSci. 70; 43 (1950)
- (8) J.P. Conrad. Retention by Soils of the Sulphur of Various Compounds as Revealed by Subsequent Plant Growth. Journ. Amer. Soc. Agron. 33; 37 (1941)
- (9) W. Crocher. Sulfur Deficiency in Soils. Soil Sci. 60; 149 (1945)
- (10) C. Dondoli B. Relación entre el terreno y la roca. Dept. Nac. de Agron. de Costa Rica. Bol. Tec. N° 45 y 46. (1943)
- (11) C. Dondoli B. y J.A. Torres M. Estudio geoagronómico de la región oriental de la Meseta Central. Ministerio de Agricultura e Industrias. San José (1954)
- (12) L.E. Ensminger. Some Factors Affecting the absorption of Sulfate by Alabama Soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 18; 259 (1954)

- (13) C.A. Evans & C.O. Rost. Total Organic Sulfur and Humus Sulphur in Minnesota Soils. Soil Sci. 59: 125 (1945)
- (14) D.E.H. Frear editor. Agricultural Chemistry Vol. I. D. Van Nostrand Co. Inc. New York. (1949)
- (15) D.E.H. Frear. Chemistry of Insecticides, Fungicides and Herbicides. D. Van Nostrand Co. Inc. New York. 2 ed. (1948)
- (16) M. Fried. The Absorption of Sulfur Dioxide by Plants as Shown by the use of Radioactive Sulphur.  
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 13; 135 (1948)
- (17) M. Fried & L.A. Dean. Phosphate Retention by Iron and Aluminum in Cation Exchange Systems.  
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 19; 143 (1955)
- (18) N.H. Furmann editor. Scott's Standard Methods of Chemical Analysis. D. Van Nostrand Co. Inc. 5 ed. (1939)
- (19) H.C. Harris, R.W. Bledsoe & P.W. Calhoun. Response of Cotton to Sulphur Fertilization. Journ. Amer. Soc. Agron. 37; 323 (1945)
- (20) W.H. Hillebrand & G.E. Lundel. Applied Inorganic Analysis. 10 imp. John Wiley & Sons, Inc. New York. (1948)
- (21) A.E. Kretschmer, S.J. Toth & F.E. Bear. Effect of Chloride Versus Sulfate Ions on Nutrient-Ion Absorbtion by Plants.  
Soil Sci. 76: 193 (1953)
- (22) M.F. Morgan. Chemical Soil Diagnosis by the Universal Soil Testing System. Conn. Agri. Exp. Sta. Bull. 450 (1941)
- (23) U.S. Moser & R.V. Olson. Sulphur Oxidation on Four Soils as Influenced by Soil Moisture Tension and Sulphur Bacteria.  
Soil Sci. 76; 251 (1953)
- (24) J.R. Neller G.B. Killinger, D.W. Jones, R.W. Bledsol & H.W. Lund. Sulfur Requirement of Soils for Clover Grass Pastures in Relation to the Fertilizer Phosphates. Florida Agri.Exp.Sta.Bull 475; 5 (1951)

- (25) K. Noak. Untersuchungen über die Rauchgasschäden der Vegetation.  
Zeitschr. für angew. Chem. 42; 125 (1929)
- (26) R.O. Parks, S.L. Hood, C. Hurwitz & G.H. Elis. Quantitative Chemical Microdetermination of Twelve Elements in Plant Tissue.  
Ind. Eng. Che. Anal. Ed. 15; 527 (1943)
- (27) U. Pradolongo. Chimica Vegetale e Agraria 3 ed.  
U. Hoepli. Milano (1942)
- (28) K. Rankama & Th. Sahama. Geochemistry. The University of Chicago Press, Chicago, 1 ed. 2 imp. (1950)
- (29) H.T. Rogers. Crop Response to Nitrophosphate Fertilizers. Journ. Amer. Soc. Agron. 43; 468 (1951)
- (30) W.C. Schroeder. Direct Titration of Sulfate. Tetrahydroxyquinone as an Internal Indicator. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5; 403 (1933)
- (31) R.T. Sheen, H.L. Kahler & E.M. Ross. Turbidimetric Determination of Sulfate in Water, Beltz-Hellige Method.  
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7; 262 (1935)
- (32) R.L. Starkey. Relation of Microorganism to Transformation of Sulfur in Soils. Soil Sci. 70; 55 (1950)
- (33) E.V. Stoker. Sulfur-Zink Relationship in Some New York Peat Soils. SoilSci. Soc. Amer. Proc. 6; 215 (1941)
- (34) M.D. Thomas. Sulfur Content of Vegetation.  
Soil Sci. 70; 9 (1950)
- (35) M.D. Thomas, R.H. Hendriks & G.H. Hill. The Sulfur Metabolism of Plants and Effects of Sulfur Dioxide on Vegetation.  
Ind. Eng. Chem. 42; 2231 (1950)
- (36) J.F. Treon & W.E. Crutchfield. Rapid Turbidimetric Method for Determination of Sulfates. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14; 119 (1942)
- (37) M.A. Vinocurov. The Content of Sulphur in the Organic Part of Soil and a Method for its Extraction. Pedology. 32; 493 (1937)

- (38) N.J. Volk, J.W. Tidmore & D.T. Meadows. Supplement to High Analysis Fertilizers with Special Reference to Sulfur, Calcium, Magnesium and Limestone. Soil Sci. 60; 427 (1945)
- (39) A. Walkley. An Examination of Methods for Determining Organic Carbon and Nitrogen in Soils. Jour. Agr. Sci. 25; 598 (1935)
- (40) H. Willard & N.H. Furman. Análisis Químico Cuantitativo. Trad. español por F. Buscarons U. & J. Vericat R. 2<sup>ed.</sup>  
M. Marin Barcelona ( 1950)
- (41) O.R. Younge. Sulfur Deficiency and its Effect on Cotton Production on Coastal Plain Soils.  
Soil Sci. Amer. Proc. 6; 215 (1941)