Fraccionamiento de microelementos (Fe, Mn y Cu) en suelos

por J. Abadía, A. Abadía y L. Montañés

Estación Experimental de Aula Dei, ZARAGOZA

Recibido el 14-IX-1981

ABSTRACT

ABADÍA, J., A. ABADÍA and L. MONTAÑÉS, 1981. — Fractionation of soil microelements (Fe, Mn and Cu), *An. Aula Dei*, **15** (3/4): 304-314.

Three methods of fractionation of Mn, Fe and Cu, variyng in the different extractant solutions used to remove the elemens from the O.M. fraction, were used with five calcareous and one acid soil from Ebro valley.

The methods using H_2O_2 and steam/$MgCl_2$ have a great influence on the equilibrium between the organic and the oxide forms. Therefore, the use of potassium pyrophosphate is recommended.

The microelement levels of this soils (exchangeable and associated with O.M., amorphous oxide fraction and crystalline oxide fraction), were presented.

INTRODUCCION

La identificación de las distintas formas en las que los microelementos se encuentran en el suelo es un método útil para conocer tanto las cantidades inmediatamente asimilables como las reservas potenciales de los mismos (COTTENIE *et al.*, 1979).

Un procedimiento que permitiera el análisis simultáneo de varios elementos haría posible un considerable ahorro de tiempo. SHUMAN (1979) ha utilizado un método común para la evaluación de fracciones de Fe, Mn y Zn, si bien indica que se presentan problemas con las soluciones extractoras utilizadas.

En los suelos del valle del Ebro solamente se han realizado fraccionamientos de Fe (MILLÁN, *et al.*, 1979), por lo que los objetivos del presente trabajo son: 1) conocer los niveles de Fe, Mn y Cu en sus diferentes formas en estos suelos; 2) conocer cuál es el método más apropiado entre varios elegidos previamente.

MATERIAL Y METODOS

Se han usado seis suelos del valle del Ebro, cuyas características se detallan en el cuadro 1. Los métodos usados para la determinación de estos parámetros se describen en los trabajos de HERAS, SANZ y MONTAÑÉS (1976) y MILLÁN *et al.* (1979). Cinco de los suelos son calizos y el sexto presenta un pH ácido.

El fraccionamiento se ha realizado en continuo, aplicando sucesivamente los métodos de extracción siguientes:

Fracción extractada / *Procedimiento*	*Intercambiable*	*Ligada a la M.O.*	*Ligada a óxidos amorfos de Fe*	*Ligada a óxidos cristalinos de Fe*
h	$MgCl_2$ 1M	H_2O_2	Oxálico/Oxalato	Cítrico/Ditionito
p	»	Pirofosfato potásico	»	»
q	—	Vapor/$MgCl_2$	»	»

CUADRO 1.—*Características de los suelos en estudio.*

Suelo número	*pH*		*Arcilla %*	*M. Org. %*	*$CaCO_3$ Total (%)*	*$CaCO_3$ activo (%)*	*Fe Total (%)*	*Mn Total ppm*	*Cu Total ppm*
	H_2O	*KCl*							
1	8,22	7,73	34,8	2,07	37,1	14,9	2,18	465	22,5
2	4,88	4,01	25,9	5,75	0	0	2,53	85	11,5
3	8,16	7,66	20,2	2,07	36,0	12,0	1,93	413	27,4
4	7,88	7,71	—	1,50	31,0	16,1	0,76	170	12,6
5	8,31	7,78	26,6	1,72	35,4	12,6	1,98	415	72,5
6	8,18	7,51	40,9	2,86	44,4	17,3	2,00	485	55,0

Microelementos intercambiables

Según el método de GIBBS (1973). El extracto, antes de filtrar, se centrifuga hasta líquido claro. Posteriormente el residuo a emplear para el siguiente paso se lava con 10 ml de H_2O y se centrifuga.

Microelementos ligados a la materia orgánica

Método 1.—El residuo se mantiene en autoclave 30 minutos a 120 °C, sometiéndolo de nuevo a la extracción según GIBBS ($MgCl_2$ 1 N, pH 7).

Método 2.—Extracción durante una noche (10 horas) con pirofosfato potásico 0,1 M, pH 10, según el método de BASCOMBS (1968).

Método 3.—Suspendido el suelo en 10 ml de H_2O, se añaden 5 ml de H_2O_2 (30%) evaporando hasta el volumen inicial. Se agregan otros 5 ml de H_2O_2 y se mantienen en baño de agua durante tres horas (60 °C), tras lo cual se evapora a sequedad. Posteriormente se extracta según el método de GIBBS (1973). En los tres casos, antes de proceder a la fase siguiente, se lava el residuo con 10 ml de H_2O.

Microelementos ligados a óxidos de Fe amorfos

Según el método de MEHRA y JACKSON (1960).

Microelementos ligados a óxidos de Fe cristalinos

Según el método de MCKEAGUE y DAY (1966).

Los contenidos de Fe, Mn y Cu se determinaron en los respectivos extractos por espectrofotometría de absorción atómica (PERKIN ELMER 303), con los estándares apropiados en cada caso.

Cuando se ha aplicado el procedimiento *q* para determinar la fracción ligada a la M.O. se ha suprimido la extracción previa de microelementos intercambiables debido a que la presencia de restos de Mg Cl_2, a pesar del lavado, durante el tratamiento con vapor, aumenta de forma muy considerable los valores de dicha fracción. En caso contrario, tal extracción no sería representativa ni comparable con el resto de los métodos.

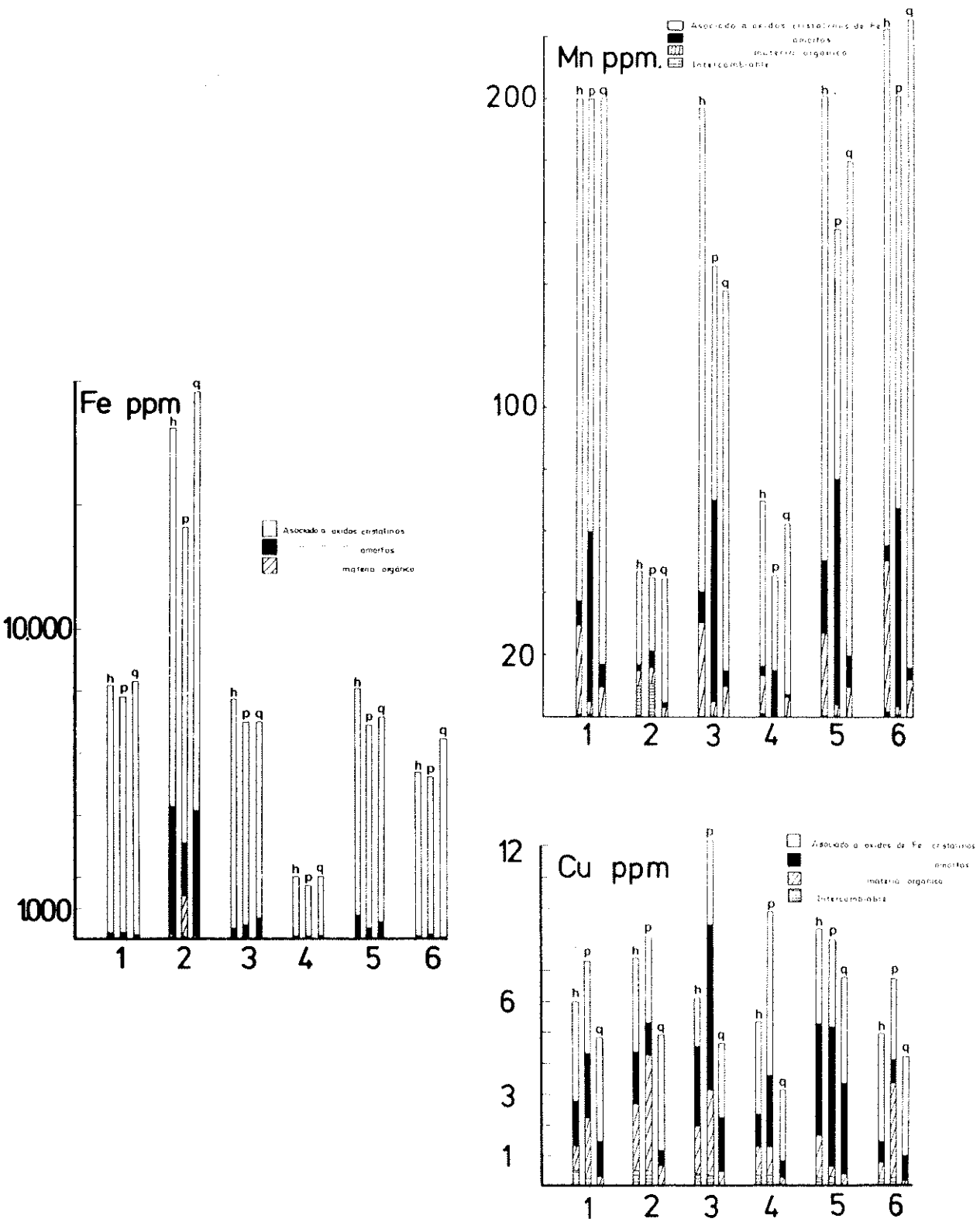

FIG. 1: Contenido de microelementos en los distintos suelos.

CUADRO 2.—*Coeficientes de variación.*

Procedimiento		*Mn*				*Fe*				*Cu*			
		INT	*M.O.*	*Fe_1*	*Fe_2*	*INT*	*M.O.*	*Fe_1*	*Fe_2*	*INT*	*M.O.*	*Fe_1*	*Fe_2*
h	Media	17,8	14,1	35,0	8,3	7,4	6,9	2,7	10,1	15,3	11,5	31,3	20,3
	Rango	0-43	4,8-31	14-71	4,7-14,	0-20,6	—	0-11,3	4,1-18,3	0-25,6	8-17	0-84,6	17,1-32,9
p	Media	6,37	18,2	23,7	11,6	7,5	8,4	9,2	6,5	10,7	26,0	23,9	10,1
	Rango	0-14	0-44	8-48,8	3,5-16,	0-13,8	0-19,5	5,9-13,2	3,2-8,3	0-26,9	0-45	0-34,3	0-41,8
q	Media	—	10,6	18,2	8,8	—	12,9	19,0	9,1	—	15,6	23,9	16,12
	Rango	—	1,4-26,5	0-61,9	1,0-13,	—	0-35,4	4,2-53,3	6,3-12,1	—	12,4-22	0-343	7,5-30

INT : Intercambiable.
M.O.: Asociado a la materia orgánica.
Fe_1 : Asociado a óxidos de Fe amorfos.
Fe_2 : Asociado a óxidos de Fe cristalinos.

CUADRO 3.—*Porcentajes obtenidos en los tres procedimientos con respecto al Mn, Fe y Cu total en suelos.*

		Mn					*Fe*					*Cu*				
Proc.	*Suelo*	*INT*	*M.O.*	*Fe_1*	*Fe_2*	*W*	*INT*	*M.O.*	*Fe_1*	*Fe_2*	*W*	*INT*	*M.O.*	*Fe_1*	*Fe_2*	*W*
h	1	0,2	6,3	1,6	34,9	43,0	0,0	0,0	0,9	36,5	37,4	2,1	3,7	6,4	14,3	24,9
	2	11,9	6,1	1,4	36,1	55,3	0,0	0,6	16,3	48,0	64,9	4,2	19,0	14,8	25,6	63,5
	3	0,2	7,6	2,6	37,3	47,8	0,0	0,0	2,0	37,8	39,8	1,5	5,5	9,5	6,1	22,5
	4	1,0	7,4	1,4	31,3	41,2	0,0	0,0	1,8	26,3	28,1	3,4	7,2	8,0	23,5	42,1
	5	0,2	6,6	5,5	36,1	48,4	0,0	0,0	3,6	37,3	41,0	0,4	1,9	5,0	4,2	11,6
	6	0,3	10,2	0,9	34,6	45,0	0,0	0,0	0,4	26,8	27,2	0,7	1,0	1,2	6,4	9,3
p	1	0,2	0,9	11,6	30,1	42,8	0,0	0,1	1,0	34,8	35,8	1,2	8,9	9,3	13,7	33,1
	2	12,9	6,5	6,2	27,1	52,9	0,0	5,5	6,6	40,0	52,3	4,2	33,0	8,7	24,3	70,3
	3	0,2	1,2	15,5	18,2	33,2	0,0	0,3	2,2	33,9	36,4	1,4	10,2	19,3	10,2	44,7
	4	1,0	0,0	7,8	18,5	37,1	0,0	0,0	1,0	23,1	24,1	3,8	6,4	18,4	42,6	71,2
	5	0,1	0,8	17,6	19,6	43,4	0,0	0,2	1,6	33,3	35,1	0,5	0,5	6,2	3,9	11,0
	6	0,2	0,5	13,2	27,6	46,6	0,0	0,1	0,7	25,4	26,3	0,6	5,6	1,4	4,6	12,3
q	1	—	2,3	1,4	39,1	42,0	—	0,0	0,8	37,5	38,3	—	1,6	4,4	15,3	21,3
	2	—	3,9	0,2	49,4	52,9	—	0,3	16,4	53,3	70,0	—	5,8	4,3	31,7	37,9
	3	—	2,5	1,0	29,9	33,2	—	0,0	3,6	33,0	36,5	—	1,6	6,7	8,7	16,9
	4	—	4,1	0,1	32,9	37,1	—	0,0	1,4	27,3	28,7	—	3,6	4,0	17,9	25,5
	5	—	2,4	2,2	38,5	43,4	—	0,0	2,7	33,8	36,5	—	0,5	4,1	4,6	9,3
	6	—	2,7	0,7	43,3	46,6	—	0,0	0,2	32,4	32,7	—	0,5	1,4	5,9	7,2

INT : Intercambiable.
M.O.: Asociado a la materia orgánica.
Fe_1 : Asociado a óxidos de Fe amorfos.
Fe_2 : Asociado a óxidos de Fe cristalinos.
W : Suma de fracciones consideradas.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 se representan los contenidos (ppm) de microelementos y en los cuadros 2 y 3 los coeficientes de variación de dichos contenidos y los porcentajes del total extractados con los distintos métodos.

Manganeso

Los valores de Mn intercambiable en los suelos calizos (0,5-1,7 ppm), parecen bajos en comparación con los encontrados por RANDALL *et al.* (1976) para suelos de contenido similar en materia orgánica. Estos valores son comparables a los obtenidos para suelos calizos de pH semejante (KHAN y RYAN, 1978). El suelo ácido presenta el mayor valor de entre los estudiados (11 ppm).

Los niveles obtenidos para el Mn fijado a la materia orgánica varían según el método de análisis empleado. Los mayores valores (5-50 ppm) se obtienen con la extracción con H_2O_2, sucediéndoles los correspondientes a la extracción con vapor (suma de Mn ligado a la M.O. e intercambiable), que van de 3,3 a 12,9 ppm, mientras que el pirofosfato da los menores valores (0-5 ppm).

El uso de H_2O_2 como extractante puede llevar a la solubilización de parte de la fracción óxidos amorfos (SHUMAN, 1979) e incluso por debajo de pH 7,5 puede solubilizar algo de MnO_2. También la extracción de Mn intercambiable tras tratamiento del suelo con vapor está relacionada con la fracción óxido (SALCEDO *et al.*, 1979). Así pues, parece confirmarse la existencia de un ataque de dos de los extractantes usados sobre parte de los óxidos amorfos, lo que incrementa el valor del Mn ligado a la materia orgánica en estos suelos.

En cuanto a la fracción correspondiente a los óxidos amorfos, los mayores valores los proporciona el procedimiento *p*, mientras que el procedimiento *q* da valores menores (0,1-9,0) que el *h* (1,2-22,7 ppm). En ambos métodos parece haberse producido, además de la solubilización citada de parte de los óxidos amorfos de Mn, un paso de otra parte de los mismos a formas que no son ya extractables por estos procedimientos. Estos valores son en todo caso algo altos en comparación con los expuestos por SHUMAN (1979).

En todos los suelos estudiados el valor obtenido para el Mn ligado a óxidos cristalinos sigue la secuencia: $p<q<h$. La insolubilización citada de las formas ligadas a óxidos amorfos afecta a esta fracción, aumentando la cantidad de Mn soluble en citrato-ditionito.

En cinco de los seis suelos estudiados existe una concordancia aceptable entre los tres procedimientos en cuanto a suma de Mn en las formas estudiadas, aunque en general los *h* y *q* proporcionan mayores valores que el *p*. Los coeficientes de variación (cuadro 2), son bastante similares a los hallados por SHUMAN (1979), alcanzando los mayores valores en el caso de la extracción de óxidos amorfos.

En resumen, el Mn está presente en muy pequeña cantidad en la forma intercambiable (0,1-1 %), excepto en el suelo ácido (12 % del total). En buena parte está en forma de óxidos de diversos tipos, algunos de ellos (5-10 % del total) solubles con extracciones suaves como vapor y H_2O_2.

De todo lo indicado puede deducirse que el uso para la extracción de microelementos ligados a la materia orgánica de pirofosfato potásico (pH 10) parece el método más adecuado de entre los estudiados para el fraccionamiento, en lo que se refiere al Mn en este tipo de suelos.

Hierro

Los valores obtenidos para el de Fe intercambiable en los suelos calizos son muy bajos (0,6-1,4 ppm), lo que parece estar de acuerdo con estudios previos en suelos similares (MILLÁN *et al.*, 1979). Para el suelo ácido el valor es muy superior (12 ppm).

El Fe ligado a la materia orgánica en suelos calizos varía ampliamente según el método utilizado. Si se emplea la extracción con H_2O_2 parece darse una práctica inexistencia de esta forma de Fe. Este extractante podría producir el paso de formas orgánicas de Fe a formas óxido según un proceso como el siguiente:

$$Fe^{2+}\ (MO) \rightarrow Fe^{2+}\ \text{libre} \rightarrow Fe^{3+}\ \text{libre} \rightarrow Fe^{3+}\ (\text{óxido})$$

Con el método del tratamiento con vapor parece que se da la misma circunstancia, si bien en menor grado, ya que la suma de intercambiable y ligado a la materia orgánica es de 0,88 a 1,8 ppm en los suelos calizos. El extractable por pirofosfato (0-56,3 ppm) ofrece niveles algo menores, del mismo orden que los obtenidos por MILLÁN *et al.*, (1979) en suelos parecidos.

En el caso del suelo ácido la secuencia es pirofosfato > H_2O_2 > vapor y parece que existen procesos similares a los descritos para suelos calizos, si bien aquí el ataque del H_2O_2 sobre óxidos de Mn a pH bajo (JENNE, 1968) podría compensar en parte sus efectos poniendo Fe

en solución. También podría ocurrir que en este caso el paso de $Fe^{2+}(MO) \rightarrow Fe^{3+}$ (óxido) no se produzca de una forma completa.

Los valores encontrados para el Fe en forma de óxidos amorfos presentan algunas variaciones en suelos calizos según el método de análisis de la fracción orgánica: H_2O_2 (75-715 ppm), pirofosfatos (73-425 ppm), vapor (48-690 ppm), si bien no siguen una secuencia homogénea para todos los suelos. En el caso del suelo ácido, el valor que ofrece el procedimiento *p* (1.685 ppm), es considerablemente menor que los que dan los otros dos (4.135 para el *h* y 4.150 para el *q*). En todo caso, los niveles obtenidos son del mismo orden que los señalados para suelos similares.

El Fe extractable en forma de óxidos cristalinos parece variar poco con el tipo de extracción de la fracción orgánica utilizada: H_2O_2 (1.913-12.180 ppm), pirofosfato (1.680-10.173), vapor (1.983-13.533 ppm). Los menores valores son para el suelo de alto contenido en yesos (número 4). También aquí las cifras obtenidas son del mismo orden que las indicadas por MILLÁN *et al.* (1979).

La suma de las formas estudiadas de Fe ofrece en cinco de los seis suelos una buena concordancia. Sólo en el suelo ácido el procedimiento *p* da valores claramente inferiores a los otros dos. Los coeficientes de variación están por debajo del 20% en todos los casos.

Parece, pues, que los métodos de H_2O_2 y vapor producen la práctica desaparición de la fracción orgánica, por lo que no son aconsejables para un fraccionamiento en el que se desee estudiar la distribución del Fe.

Cobre

Se puede observar que los valores de Cu intercambiable son bastante homogéneos y están entre 0,3 y 0,5 ppm, valores ligeramente superiores a los presentados por SHUMAN (1979).

Los valores obtenidos para el Cu ligado a la materia orgánica dependen del método empleado para su análisis. Son superiores los obtenidos con pirofosfato (0,8-3,8 ppm), mientras que los de H_2O_2 son de 0,54-2,18 ppm y los de la extracción con vapor (suma de intercambiable más ligado a la materia orgánica) son de 0,26-0,67 ppm. Esto hace pensar que la extracción menos enérgica (vapor) no es capaz de liberar parte del Cu retenido por la materia orgánica.

El Cu ligado a los óxidos amorfos oscila de 0,67 a 3,6 ppm para el procedimiento *h*; 0,8-5,3 ppm para el *p*, y 0,5-3,0, para el *q*. En general, se sigue la secuencia $q<h<p$.

Las formas ligadas a óxidos cristalinos van de (1,68-3,5 ppm) para

el procedimiento *h*, (2,52-5,32 ppm) para el *p* y (2,24-3,64 ppm) para *q*. Los valores proporcionados por los tres métodos son similares.

En cuanto a la suma de las formas estudiadas se sigue la secuencia $q>h>p$. Los coeficientes de variación son semejantes a los obtenidos por SHUMAN (1979), siendo los más altos los correspondientes a la extracción para Cu asociado a óxidos amorfos.

En estos suelos el Cu presenta, pues, valores en la forma intercambiable y ligados a la materia orgánica relativamente importantes en relación con la suma de fracciones considerada.

CONCLUSIONES

Tanto el fraccionamiento que incluye al H_2O_2 como extractante para formas orgánicas, como el que incluye el tratamiento vapor + $MgCl_2$, ejercen efectos sobre los equilibrios formas orgánicas $\rightleftharpoons$ formas oxidadas, por lo que no parecen ser apropiados en estos suelos. Por consiguiente, será recomendable el uso de pirofosfato potásico pH 10 para posteriores estudios.

RESUMEN

Se han usado tres procedimientos diferentes para el fraccionamiento de Fe, Mn y Cu en cinco suelos calizos y uno ácido, procedentes del valle del Ebro.

Los tres procedimientos difieren en el método usado para la extracción de microelementos ligados a la materia orgánica.

Los métodos que usan H_2O_2 y vapor/$MgCl_2$ tienen gran influencia en el equilibrio entre formas orgánicas y formas óxido. Por ello se recomienda el uso de pirofosfato potásico.

Se presentan los niveles de microelementos de los suelos (intercambiables y asociados con la materia orgánica, óxidos amorfos de Fe y óxidos cristalinos de Fe).

REFERENCIAS

BASCOMB, C. L.
1968 Distribution of pyrophosphate-extractable iron and organic carbon in soils of various groups, *J. Soil Sci.*, **19** (2): 251-268.

COTTENIE, A., CAMERLYNK, R., VERLOO, M. and DHAESE, A.
1979 Fractionation and determination of trace elements in plants, soils and sediments, *Pure and Applied Chemistry*, **52**: 45-53.

GIBBS, R. J.
1973 Mechanisms of trace metal transport in rivers, *Science*, **180**: 71-73.

HERAS, L., SANZ, M. y MONTAÑÉS, L.
1976 Corrección de la clorosis férrica en melocotonero y su repercusión sobre el contenido mineral, relaciones nutritivas y rendimientos, *An. Aula Dei*, **13**: 261-289.

KHAN, M. I. A. and RYAN, J.
1978 Manganese availability of calcareous soils of Lebanon, *Agron. J.*, **70**: 411-414.

MCKEAGUE, J. A. and DAY, J. H.
1966 Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils, *Can. S. Soil Sci.*, **46**: 13-22.

MEHRA, O. P. and JACKSON, M. L.
1960 Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Minerals, 317-327. Pergamon Press, N.Y.

MILLÁN, E., MONTAÑÉS, L., ELEIZALDE, M. B. y HERAS, L.
1979 Distribución de distintas formas de Fe a lo largo del perfil, *An. Aula Dei*, **14**: 490-503.

RANDALL, G. W., SCHULTE, E. E. and COREY, R. B.
1976 Correlation of plant manganese, extractable soil manganese and soil factors, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **40**: 282-287.

SALCEDO, I. H., ELLIS, B. G. and LUCAS, R. E.
1979 Studies on soil manganese. II. Extractable manganese and plant uptake, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43** (1): 138-141.

SHUMAN, L. M.
1979 Zinc, manganese and copper in soil fractions, *Soil Sci.*, **127** (1): 10-17.