

Comportamiento del suelo frente al aporte de manganeso

por J. Abadía

Estación Experimental de Aula Dei, ZARAGOZA

Recibido el 30-IX-1981

C O N T E N I D O

Abstract	360
Introducción	360
Material y Métodos	361
1. Material	361
2. Preparación de las fuentes de Mn	361
3. Incubaciones	362
4. Análisis	362
Resultados y Discusión	362
1. Variación con el tiempo de las formas de Mn	362
2. Incubación con diferentes dosis de producto	366
2.a. Influencia sobre el pH	366
2.b. Influencia sobre los niveles de extracción de Mn	370
2.c. Influencia sobre los niveles de extracción de Fe, Cu y Zn	374
Conclusiones	383
Resumen	384
Referencias	384

* El autor agradece la valiosa ayuda del doctor L. Montañés y del doctor L. Heras durante la redacción del presente trabajo.

A B S T R A C T

ABADIA, J., 1981. — Soil response to Mn addition. *An. Aula Dei*, **15** (3/4): 359-386.

The effects of Mn addition on Mn, Fe, Cu and Zn status in six soils (5 calcareous, 1 acid) were studied through the following extractions: $MgCl_2$ 1M, DTPA pH 7,3 and $HCl.NH_2OH$ in NH_4OAc 1N. Mn was applied in solution at several rates ($MnSO_4$: 50-100-150-200-250-300-600-900 ppm of Mn; $MnSO_4 + DTPA$: 50-100-150-200-250-300-450 ppm of Mn).

The Mn labile pool (exchangeable, DTPA-soluble) decreases strongly when the time of incubation increases, and this process is more rapid with $MnSO_4$. However, in a 30 days period 300 ppm of Mn added remain in a «easily reducible» form ($HCl.NH_2OH$ soluble). In the calcareous soils, the addition of increasing concentrations of both products leads to slight pH decreases. Irrespective of Mn dose, a high percent of this element remains as easily reducible in a 7 days period.

The Mn chelate increases the labile pool of Fe, Cu and Zn.

The behaviour of the acid soil is throughout the experience very different to which occurs in the calcareous ones.

I N T R O D U C C I O N

El manganeso es un elemento indispensable para la vida vegetal. Ejerce su papel en diversas funciones dentro de la bioquímica de la planta, especialmente en procesos de óxido-reducción (CLARKSON y HANSON, 1980).

La mayoría de los suelos del valle medio del Ebro cumplen, en principio, algunas de las características que hacen posible una carencia de manganeso.

El alto contenido de carbonatos es un factor coadyuvante en este tipo de deficiencias (KHAN y RYAN, 1978) y, asimismo, el bajo contenido de materia orgánica puede ser determinante para que la cantidad de este elemento en forma asimilable por las plantas sea baja. Por otro lado, los suelos de la zona no poseen una capacidad de intercambio elevada (ABADIA *et al.*, 1980), debido tanto al último factor citado como al tipo de arcillas presentes (PINILLA y RIBA, 1972).

Algunos estudios han puesto de relieve que en plantas de la zona el nivel de manganeso parece cuando menos bajo. CALVO (1967) indica que en plantas, tanto espontáneas como cultivadas, que muestran síntomas de clorosis, el nivel de manganeso es más bajo que en las que se mantienen verdes. MONTAÑÉS, ABADIA y HERAS (1972) indican que entre los contenidos de diversos elementos en alfalfa (*Medicago sativa* L.) son los de Zn y Mn los que parecen menores en comparación con los ofrecidos por la bibliografía y que incluso dichos contenidos no alcanzan el nivel mínimo requerido para

la alimentación del ganado. En estudios llevados a cabo sobre olivo (*Olea europea* L.) se han detectado contenidos de manganeso en hoja que parecen ser bajos (MONTAÑÉS, 1980).

En frutales cultivados sobre suelos del valle medio del Ebro es común la presencia de deficiencias de hierro, que por la gravedad de sus síntomas pueden enmascarar a las de manganeso. Sin embargo, se han observado tanto la existencia de síntomas específicos de carencia de manganeso como la aparición de los mismos tras la corrección de la deficiencia férrica (HERAS, 1980). Esto hace suponer el solapamiento de ambas circunstancias en la zona, lo que haría particularmente difícil la localización inmediata de las carencias de manganeso.

Por todo ello el objetivo del presente trabajo es conocer el efecto de un aporte de diferentes compuestos de manganeso, tanto sobre su situación en el suelo como sobre la dinámica de otros microelementos presentes.

Ya que no existe acuerdo en la bibliografía sobre cuál es el mejor compuesto de manganeso de entre los posibles a emplear para subsanar estas deficiencias (SHUMAN *et al.*, 1979; BOXMA y DE GROOT, 1971), se ha decidido emplear uno de bajo coste ($MnSO_4$), aun contando con la probabilidad de la rápida desaparición de la fracción asimilable, y otro que permita, en principio, una mayor estabilidad de la misma (MnDTPA).

M A T E R I A L Y M E T O D O S

1. Material

Se utilizaron seis suelos pertenecientes al valle medio del Ebro, cuyas características se describen en un trabajo anterior (ABADIA *et al.*, 1981).

2. Preparación de las fuentes de manganeso

Se utilizaron dos fuentes de manganeso:

- Sulfato de manganeso (*S.Mn*): Se diluyó $MnSO_4 \cdot 2 H_2O$ en H_2O destilada para preparar soluciones de 1.000 o 2.000 ppm de Mn.
- Quelato de manganeso (*D.Mn*): Se mezclaron cantidades equimolares de DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético) y de $MnSO_4$ para preparar soluciones de 1.000 o 1.500 ppm de Mn.

3. Incubaciones

A una cantidad adecuada de suelo seco, molido a tamaño menor de 2 mm, se le añadió el manganeso en solución (*S.Mn* o *D.Mn*), agregando H₂O destilada hasta capacidad de retención. Los recipientes utilizados fueron frascos de vidrio de 125 ml, que se taparon posteriormente con «Parafilm» y se mantuvieron en la oscuridad a temperatura ambiente.

Las cantidades de manganeso añadidas a los distintos suelos fueron las siguientes (ppm referidas a suelo):

S.Mn: 50, 100, 150, 200, 250, 300, 600 y 900.

D.Mn: 50, 100, 150, 200, 250, 300 y 450.

Se realizaron tres repeticiones de cada dosis.

4. Análisis

Para evaluar la disponibilidad del manganeso en el suelo se han elegido tres extracciones de entre las más comúnmente utilizadas con este fin:

Mn Intercambiable: 5 g de suelo se agitan, durante dos horas, con 20 ml de una solución 1 M de MgCl₂ a pH 7,00 (GIBBS, 1973).

Mn soluble en DTPA: 10 g de suelo se agitan, durante dos horas, con 20 ml de una solución 0,005 M DTPA/0,01 M CaCl₂/0,1 M TEA (trietanolamina), pH 7,3 (LINDSAY y NORVELL, 1978).

Mn fácilmente reducible: 1 g de suelo se extrae con 100 ml de HCL.NH₂OH al 0,2% en NH₄OAc (acetato amónico) 1 N, pH 7,0, durante 30 minutos (RANDALL, SCHULTE y COREY, 1976).

Tras el filtrado, la determinación de Mn, Fe, Cu y Zn en los extractos se realizó por espectrofotometría de absorción atómica (PYE-UNICAM, SP-9 800) con estándares adecuados en cada caso.

RESULTADOS Y DISCUSION

1. Variación con el tiempo de las formas de manganeso

Se ha considerado indispensable el planteamiento de una experiencia previa que ayude a fijar el tiempo óptimo de incubación, que será aquel en el que habiéndose alcanzado una relativa estabilización de la

concentración de manganeso asimilable, ésta sea todavía suficientemente alta.

De los suelos sobre los que se realiza el presente trabajo se han tomado dos (1 y 4), que por sus características podrían llevar, en principio, a una menor estabilidad de los compuestos de manganeso: uno francamente calizo y otro con alto contenido de yeso y carbonatos.

La cantidad de Mn aplicada fue de 300 ppm, que puede considerarse, según la bibliografía, como media-alta.

Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 1 (ppm) y 2 (porcentajes de manganeso extractado con respecto a la suma del soluble inicialmente con cada extractante más el añadido).

En la incubación de ambos suelos con *S.Mn*, se aprecia un rápido descenso de la cantidad extractada de manganeso, ya sea con DTPA o $MgCl_2$. Esta cantidad, a los siete días, supone entre el 15 y el 20% del manganeso inicial más el añadido (figura 2), rango similar al indicado por REUTER, HEARD y ALSTON (1973). A los 15 días se sitúa ya en niveles del mismo orden que los originales en el suelo.

Por el contrario, el quelato parece tener una mayor estabilidad, ya que a los 30 días de la iniciación de la experiencia se mantiene como extractable un 20%.

En la incubación del suelo sin aporte de producto no se han observado variaciones en las cantidades de manganeso extractado por DTPA o $MgCl_2$ (valores no representados en las figuras).

La extracción con $HCl.NH_2OH$ debe solubilizar las formas intercambiables (adsorbidas en la superficie de arcillas y carbonato cálcico y ligadas a la materia orgánica), junto con parte de las formas oxidadas de tamaño fino de partícula o «fácilmente reducibles» (RANDALL, SCHULTE y COREY, 1976).

De 0 a 1 días se produce un descenso de la cantidad de manganeso extractado con este reactivo (figura 1), lo que podría deberse a una oxidación directa a formas no reducibles o a la precipitación como $MnCO_3$ (Mc BRIDE, 1979). La no aparición del color característico del MnO_2 hace suponer que es la precipitación de $MnCO_3$ la causante de esta disminución.

Posteriormente se observa un aumento hasta niveles similares a los de partida (se extrae todo el manganeso añadido más el nativo fácilmente reducible) seguido de una nueva disminución. Estos datos hacen pensar en un proceso del siguiente tipo:



Oxidos fácilmente reducibles \rightarrow Oxidos no fácilmente reducibles

La evolución del ensayo en blanco (sin adición de producto) es similar en el suelo 1 a la de las muestras tratadas (fig. 2), mientras que

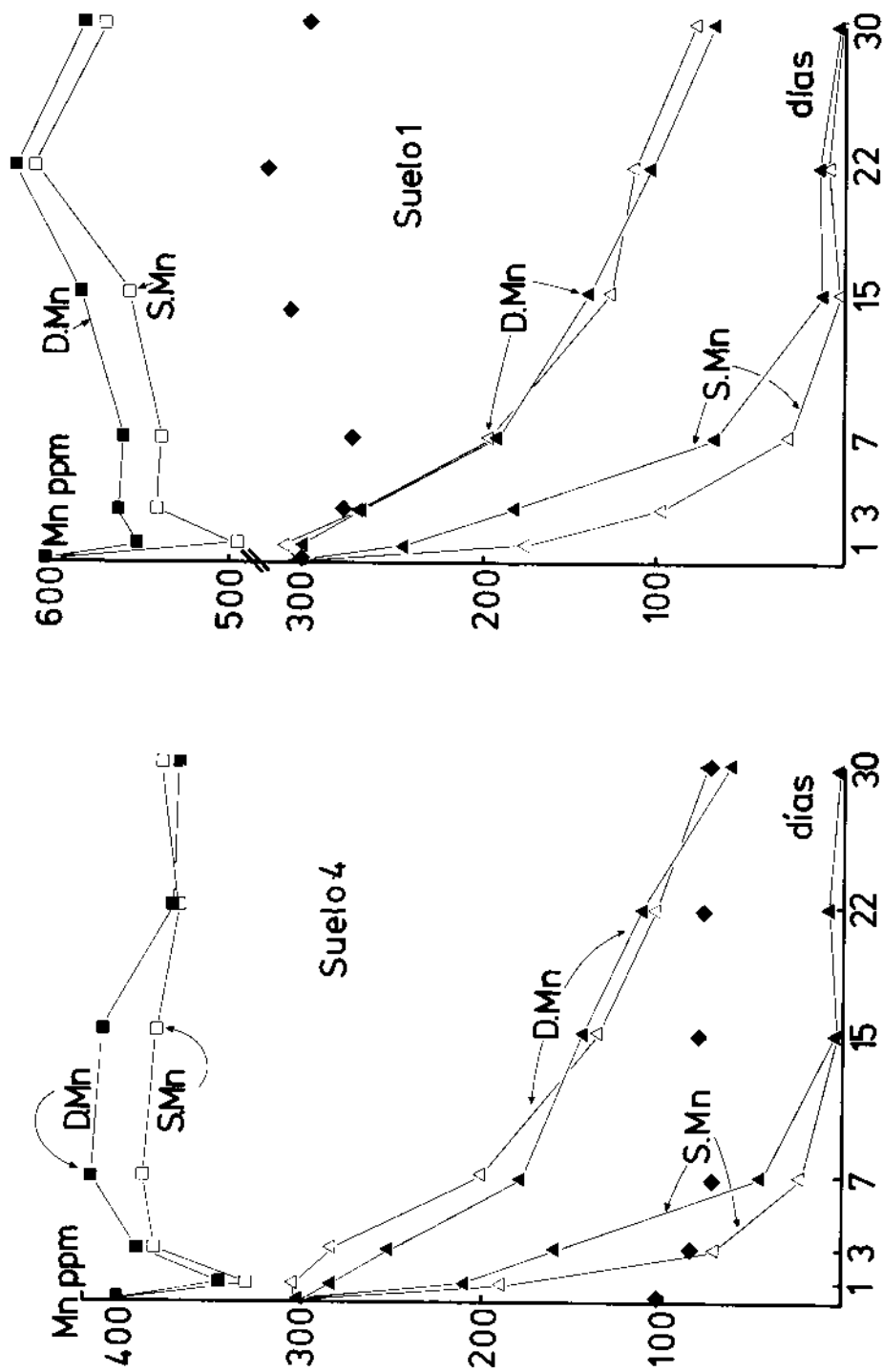


FIG. 1. Mn presente en formas extractables en función del tiempo (Δ: soluble en MgCl₂; ▲: soluble en DTPA; □, ■: soluble en HCl.NH₄.OH; ◆: soluble en HCl.NH₄.OH sin adición de Mn).

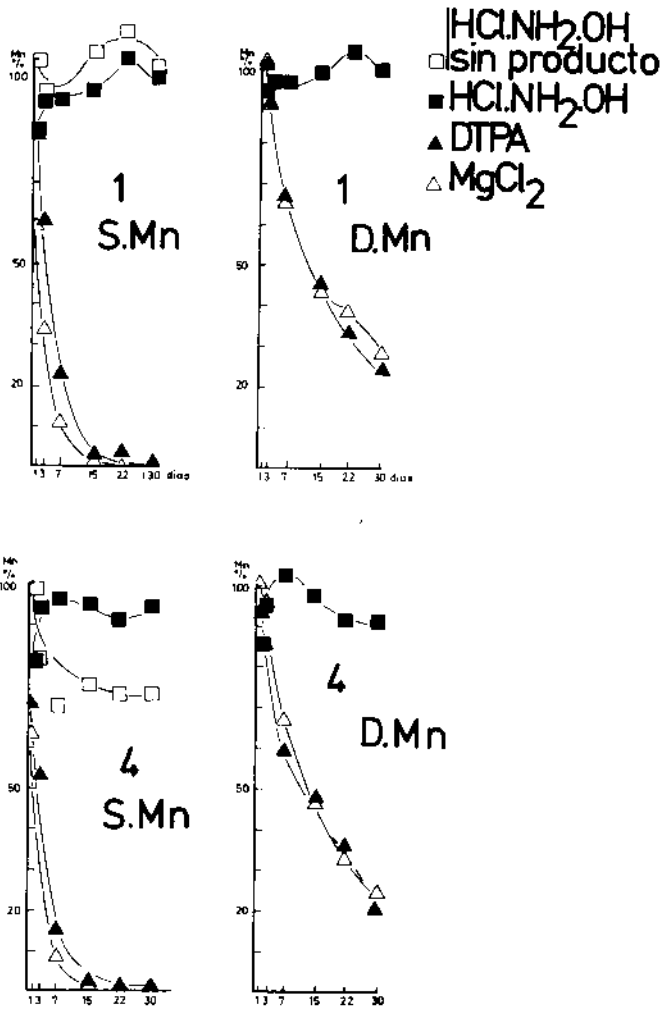


FIG. 2. Porcentaje del Mn inicial que se mantiene en formas extractables en función del tiempo (no se representan los valores correspondientes al día 0).

en el suelo 4 se presenta una rápida disminución de la cantidad de manganeso extractada con $\text{HCl.NH}_2\text{OH}$ ya desde los primeros días de incubación.

En consecuencia, una semana de incubación puede ser un tiempo adecuado para alcanzar los objetivos que se pretenden con el presente trabajo, ya que se mantendrá como extractable (asimilable) un 15-20% del manganeso añadido como *S.Mn* y un 50% del añadido como *D.Mn*, cantidades que cabe esperar estarán en condiciones de ser aprovechadas por la planta.

2. Incubación con diferentes dosis de producto

Se ha realizado la incubación de los suelos durante una semana con diversas dosis de los dos productos, estudiándose la influencia sobre el pH, sobre los niveles de extracción de manganeso y sobre los niveles de extracción de Fe, Cu y Zn.

2.a. Influencia sobre el pH

En la figura 3 se pueden observar las variaciones del pH en relación con la cantidad de producto añadido.

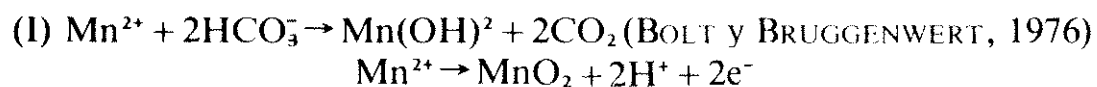
En los cuatro suelos calizos (1, 3, 5 y 6) el comportamiento es muy similar, ya que hay un descenso gradual de un pH inicial de 8 hasta un pH final de 7,3-7,5.

Para el suelo calizo y yesoso (4) el pH inicial es de 7,6, para llegar a un pH final de 7,4.

En el suelo ácido (2) hay un descenso inicial de pH 5,5 a 5, para pasar, según el producto, a un pH final de 4,5 (*D.Mn*) o 4,8 (*S.Mn*).

En un principio se podría esperar una disminución del pH, ya que el *S.Mn* presenta un carácter ligeramente ácido mientras que el *D.Mn* ($\text{DTPA} + \text{MnSO}_4$) es francamente ácido. No obstante, parece existir un fuerte efecto amortiguador causado por la presencia de carbonatos en la mayoría de los suelos. Se ha observado ligero desprendimiento de CO_2 , al añadir el producto con la dosis mayor de *D.Mn* (450 ppm).

El cambio gradual registrado con ambos productos de pH 8 a 7,5 en los cuatro suelos calizos, podría deberse a reacciones del tipo de precipitación de hidróxidos y su posterior oxidación:



o bien de adsorción de MnCO_3 sobre la superficie del carbonato cálcico:

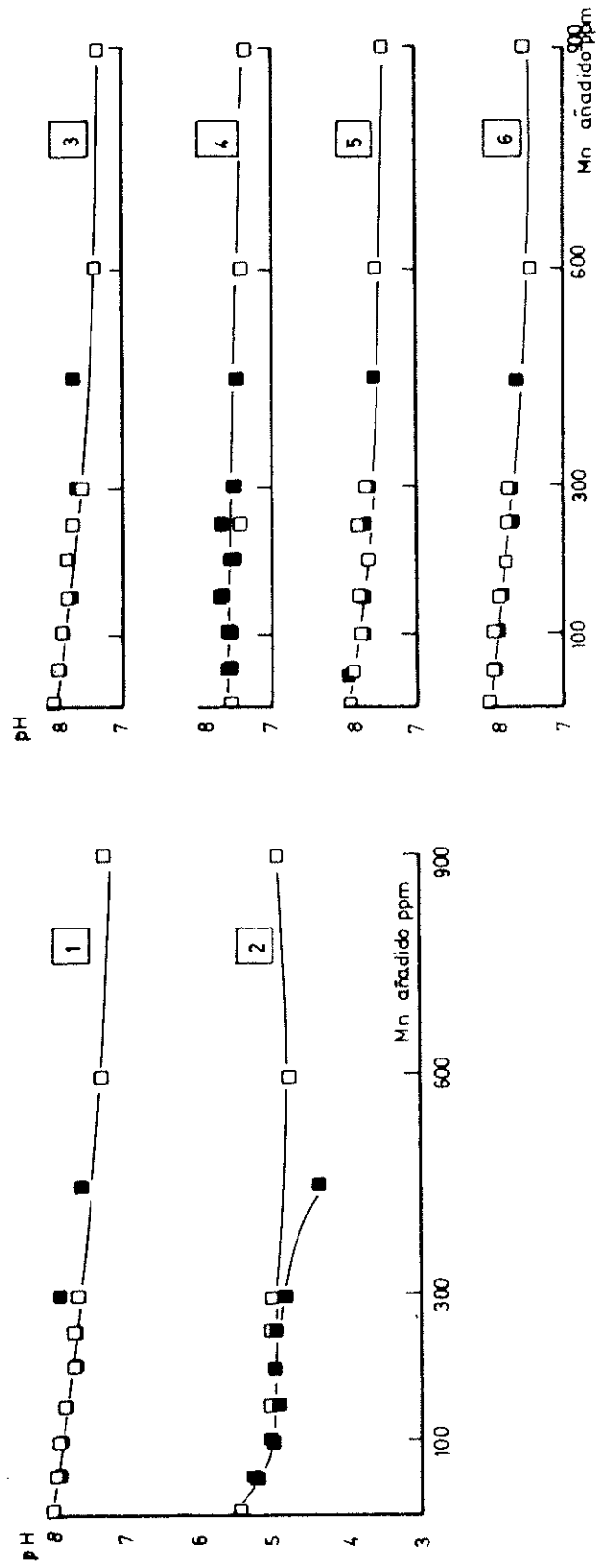


FIG. 3. Variación del pH con el aporte de Mn.

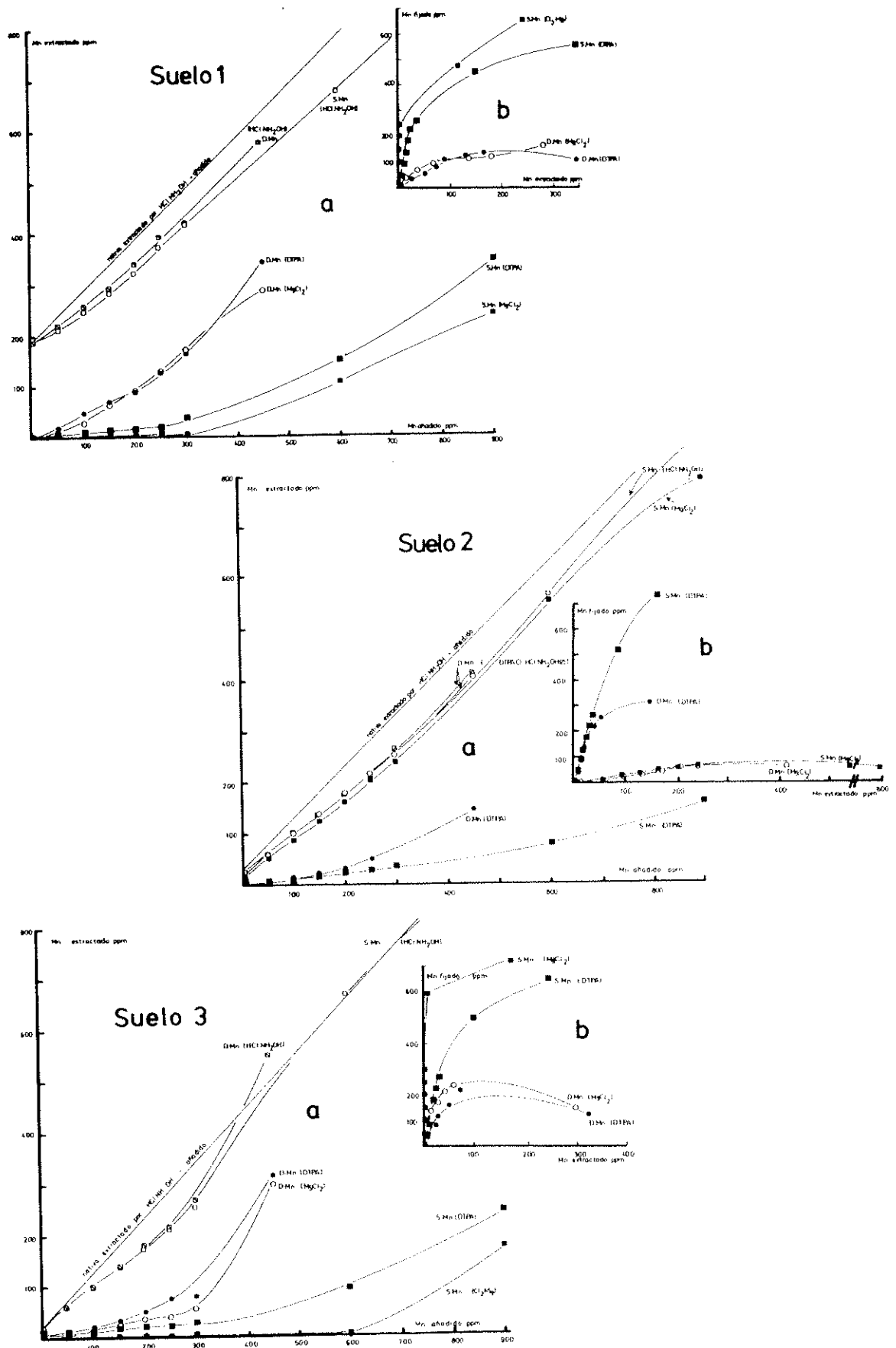
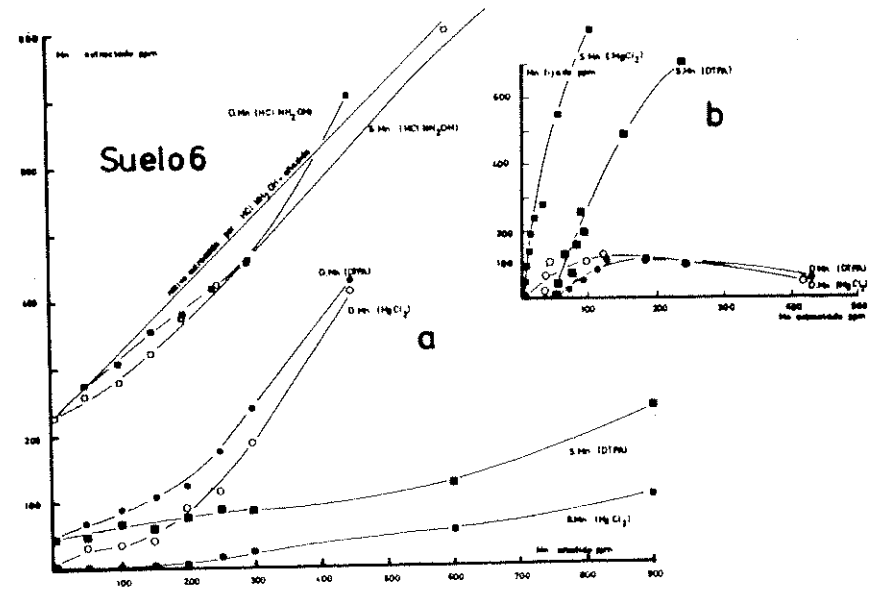
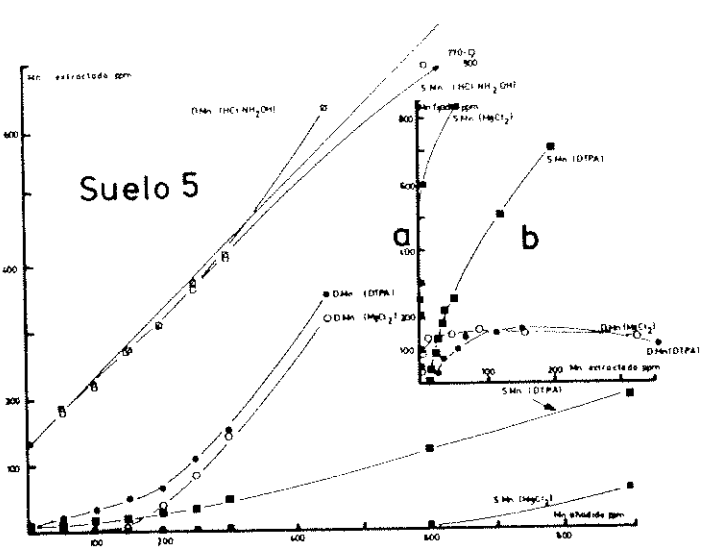
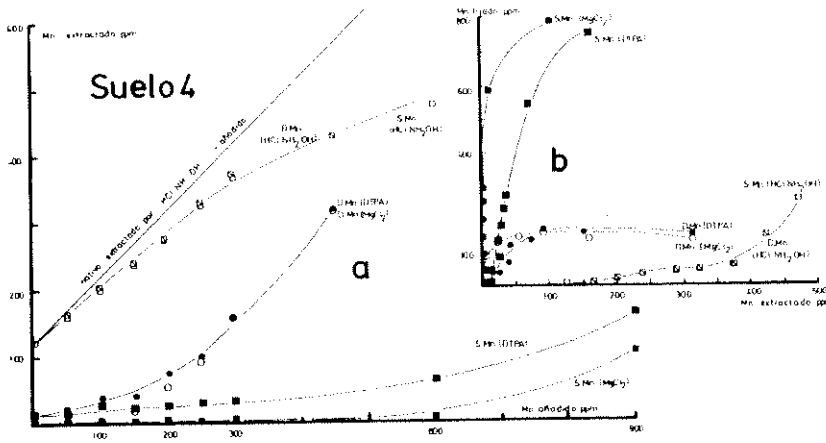
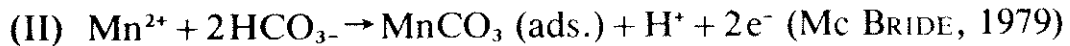
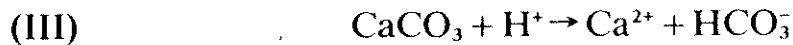


FIG. 4. Modificaciones de la cantidad de Mn en distintas formas con el aporte de producto: a) Mn extractado frente a Mn añadido; b) Mn fijado frente a Mn extractado.





aunque a esta última reacción le puede suceder una disolución de CaCO_3 :



mientras la adsorción de Mn no sea muy alta y quede «superficie activa» sobre la que producirse. Si la adsorción fuera alta, el CaCO_3 quedaría recubierto por una capa de MnCO_3 y la reacción (III) no tendría lugar.

Se puede apreciar que las dos primeras reacciones inducen una acidificación del medio mientras que la tercera reduciría este efecto. Por otro lado, el sistema sigue saturado en HCO_3^- y Ca^{2+} , lo que confiere al pH una relativa estabilidad.

En cuanto al suelo yesoso, el menor tamaño de partícula puede influir en el hecho de que la reacción (III) sea relevante en todo momento, con lo cual el efecto de la adsorción sobre el pH sería menor.

Con la excepción del suelo ácido, la escasa variación del pH hace suponer que éste no será un factor determinante sobre la cantidad de manganeso que permanezca en formas lábiles.

2.b. Influencia sobre los niveles de extracción de Mn

En la figura 4 se representan las relaciones Mn extractado-Mn añadido (a) y Mn extractado-Mn fijado (b) para cada extractante y producto en los seis suelos.

En los suelos calizos (1, 3, 4, 5 y 6) la adición de *S.Mn* en cantidades inferiores a 300 ppm provoca un ligero aumento del manganeso extractado con DTPA y con MgCl_2 , aumento que se hace más acusado a partir de la dosis citada (fig. 4.a). La extracción con DTPA proporciona valores más altos (aproximadamente un 10%) en todos los casos, según puede observarse en la figura 5.

Si el producto utilizado es *D.Mn*, los aumentos son más pronunciados (fig. 4.a). El DTPA proporciona valores del mismo orden o ligeramente superiores, según los suelos, que el MgCl_2 .

Para ambos productos, el manganeso fácilmente reducible (o soluble en $\text{HCl.NH}_2\text{OH}$) se mantiene próximo al nativo extractado por este método más el añadido; solamente en algunos suelos (3, 5 y 6) la última dosis de *D.Mn* produce valores por encima de este nivel. El suelo 4 es una excepción, ya que las cantidades extractadas, a altas dosis de manganeso, son considerablemente menores que las que podrían esperarse.

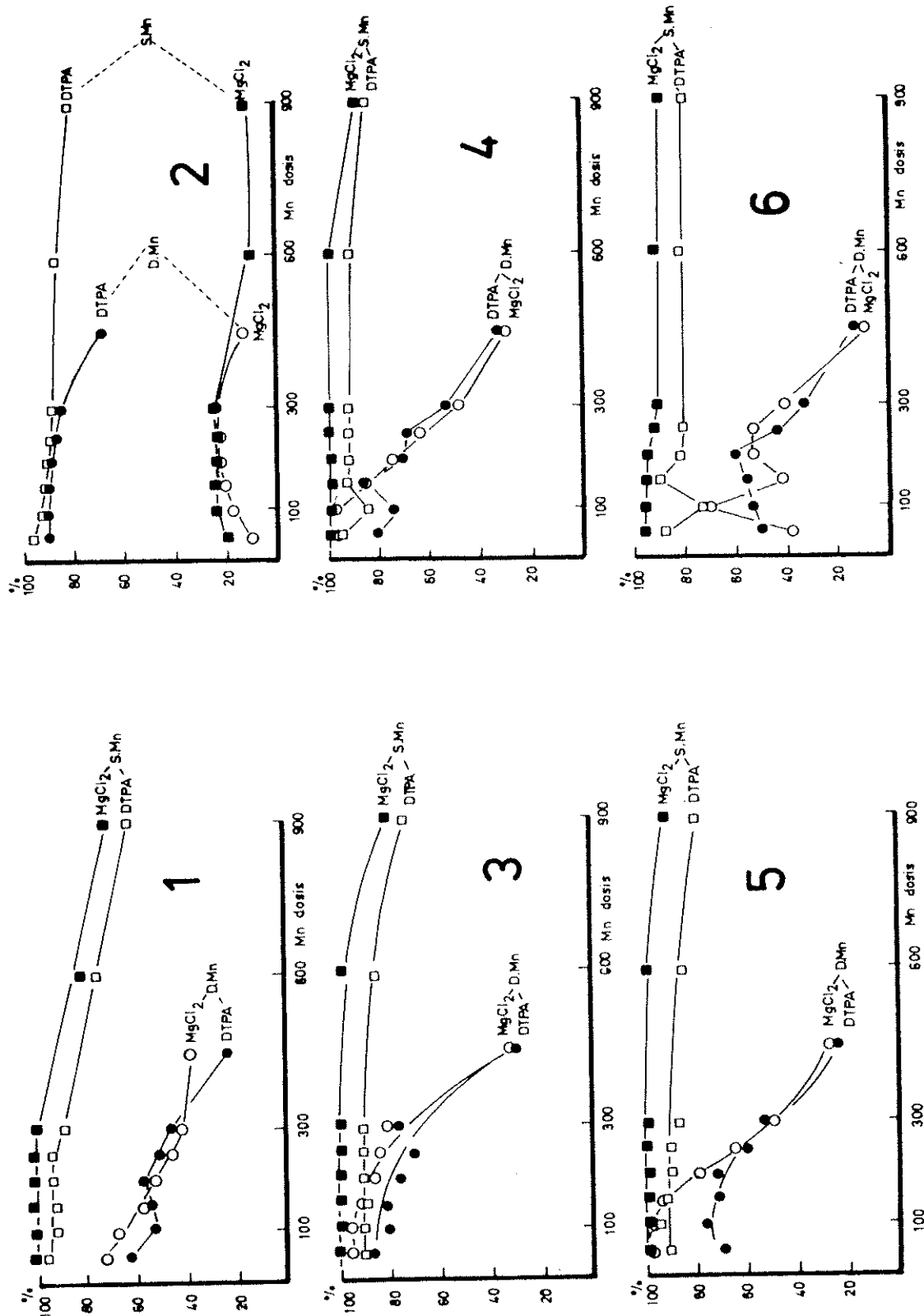


FIG. 5. Mn fijado como porcentaje del aadido.

Con la adición de *S.Mn* (fig. 4.b) el manganeso no es extractado por $MgCl_2$ hasta que se alcanza un nivel determinado de fijación (variable según los suelos), a partir del cual se refleja la existencia de formas cambiables. El DTPA solubiliza manganeso en todo el rango de concentraciones y a altas dosis de producto parece incluso existir una tendencia a que la fijación se haga menos pronunciada.

Para el producto *D.Mn* (fig. 4.b) la situación es diferente, ya que se mantiene manganeso soluble en $MgCl_2$ en todo momento, siendo además mucho menores las cantidades fijadas. En este caso aparece un nuevo fenómeno, consistente en la posibilidad de extracción, a dosis elevadas de producto, de cantidades de manganeso que con una menor dosis permanecerían fijadas.

En resumen, existen claras diferencias entre los dos productos estudiados, ya que el *D.Mn* permanece, durante el período de incubación considerado, en formas más lábiles que el *S.Mn*, si bien en ambos casos una gran parte del manganeso añadido se encuentra en formas oxidadas de bajo tamaño de partícula (fácilmente reducibles). Se puede proponer, para los suelos calizos, un esquema de los procesos que se desarrollan en estas incubaciones (fig. 6).

El suelo 2, debido a sus características (pH y contenido de materia orgánica), debe considerarse como un caso aparte, ya que su comportamiento no ofrece prácticamente puntos de contacto con el del resto de los suelos.

El DTPA extrae menos que el $MgCl_2$ (fig. 4.a, suelo 2) y en la extracción se presentan diferencias entre productos, manteniéndose el manganeso añadido como *D.Mn* en formas más solubles que el agregado como *S.Mn*.

La extracción con $MgCl_2$ ofrece valores iguales o incluso superiores a los proporcionados por el $HCl.NH_2OH$. En ninguno de los métodos parece haber grandes diferencias en cuanto al comportamiento de los productos añadidos como fuente de manganeso.

En la parte (b) de la figura 4 se observa que en la extracción con $MgCl_2$ se solubiliza una gran parte del manganeso añadido, fijándose como máximo unas 75 ppm; para valores muy altos de producto incluso disminuye esta cantidad.

En cuanto al manganeso extractado por DTPA se puede ver que, mientras para el producto *S.Mn* no parece haber un límite de fijación, para el *D.Mn* la misma se estabiliza hacia 300 ppm.

En resumen, en este suelo el $MgCl_2$ extrae más manganeso que el DTPA, lo que puede deberse a que dicho elemento esté, en su mayor parte, ligado a complejos orgánicos (gran contenido del suelo en materia orgánica), con los que pueda competir mejor un extractante del tipo de intercambio que otro de tipo quelato. El $HCl.NH_2OH$ extrac-

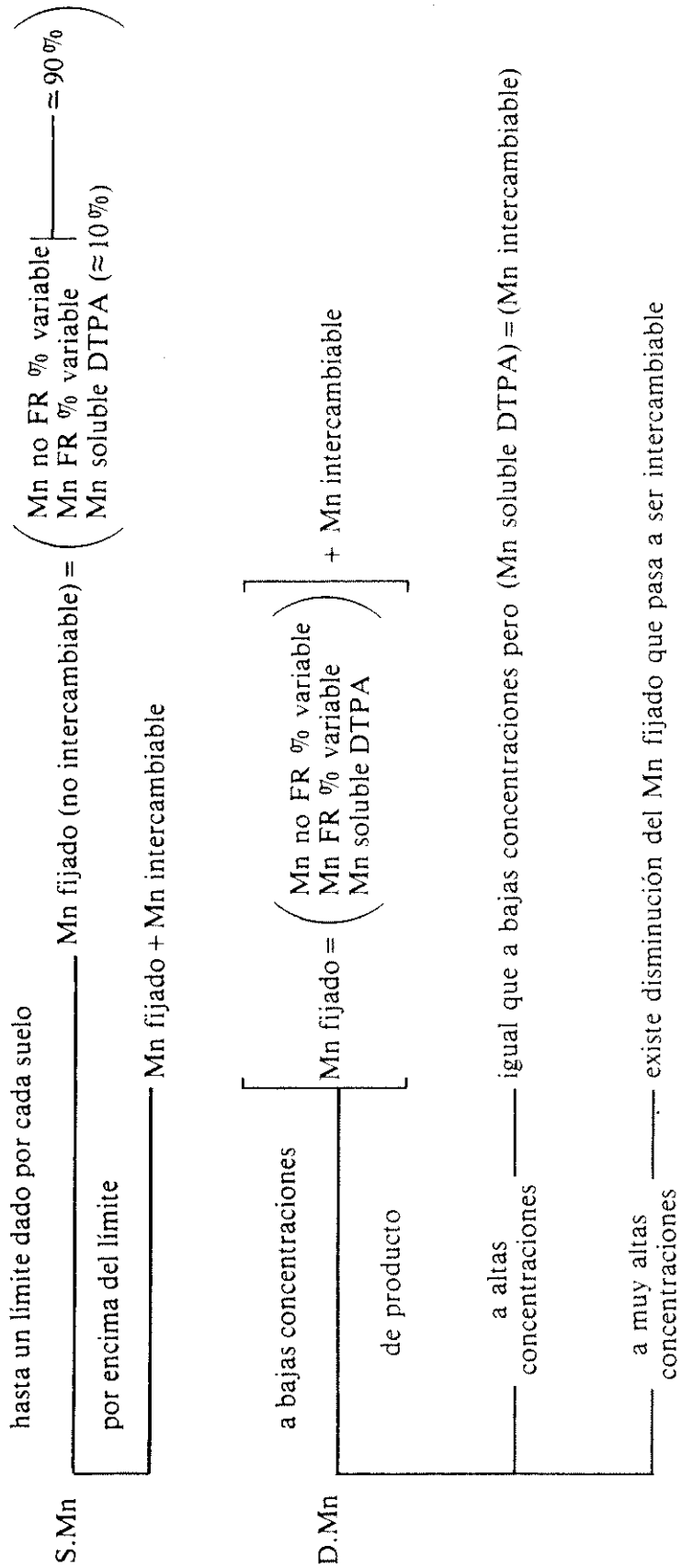


FIG. 6. Evolución del Mn añadido en suelos calizos.

ta prácticamente la misma cantidad que el $MgCl_2$, lo que sin duda se debe al medio similar en el que se realizan ambas extracciones ($NaOAc$ 1N y $MgCl_2$ 1M).

Por otro lado, la diferencia entre productos se hace especialmente visible a partir de 200 ppm de manganeso fijado (no extractado por DTPA). No obstante, esta diferencia se puede explicar por una variación en el pH, ya que las últimas dosis de DTPA llevan a una modificación del mismo, según se ha indicado previamente (fig. 3).

El comportamiento de los dos productos en este suelo podría esquematizarse de la manera siguiente:

S.Mn → Mn poco soluble en DTPA, soluble en $MgCl_2$, $NaOAc$.

D.Mn → Mn algo soluble en DTPA (modificación pH), soluble en $MgCl_2$, $NaOAc$.

2.c. Influencia sobre los niveles de extracción de Fe, Cu y Zn

Hierro

En la figura 7 se representan los valores de hierro extractados según la dosis de manganeso y en la 8 la comparación de los datos obtenidos tras la incubación con los encontrados en el fraccionamiento en continuo realizado para los mismos suelos (ABADIA *et al.*, 1981).

En todos los casos (fig. 8), las cantidades de hierro puestas en solución permanecen dentro de valores correspondientes a la suma de las fracciones orgánica y óxidos amorfos.

En la mayor parte de los suelos calizos el producto *S.Mn* no induce variaciones en los contenidos de hierro soluble en $MgCl_2$ y DTPA (suelos 1, 3, 5 y 6). Sin embargo, en el suelo 4 (alto contenido en yesos) sí que se produce una disminución de ambas formas. También existe una disminución de la cantidad de hierro soluble en $HCl.NH_2OH$ en la mayor parte de los casos (3, 4, 5 y 6). Esta situación podría explicarse suponiendo un bloqueo por precipitación sobre las fracciones óxido de tamaño fino de partícula (soluble en $HCl.NH_2OH$), pero no sobre las formas solubles en DTPA, ni sobre el complejo de cambio.

El suelo 4 es una excepción, ya que los fenómenos de fijación de manganeso conllevan una disminución de las formas más lábiles de hierro. Se podría relacionar este fenómeno con la composición del suelo (en su mayor parte $CaSO_4$ y $CaCO_3$), ya que las fracciones en las que se encontrara el hierro podrían ser las mismas sobre las que se adsorbiera preferentemente el manganeso, quedando bloqueado así el proceso de disolución del primero. Como se puede apreciar en la figura 8, en este suelo, al igual que en otros calizos (MILLÁN *et al.*, 1979),

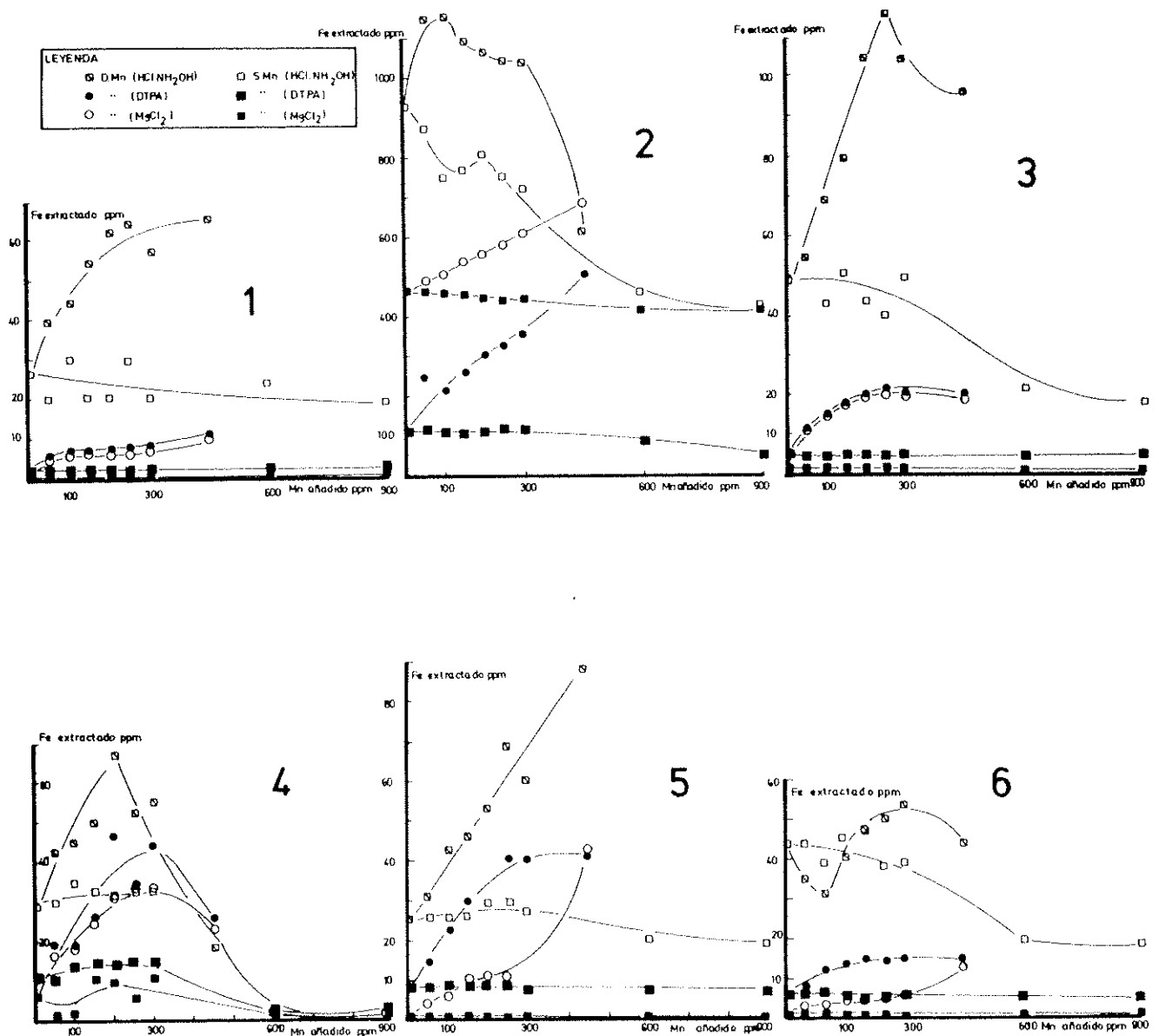


FIG. 7. Modificaciones de la cantidad de algunas formas de Fe con el aporte de Mn.

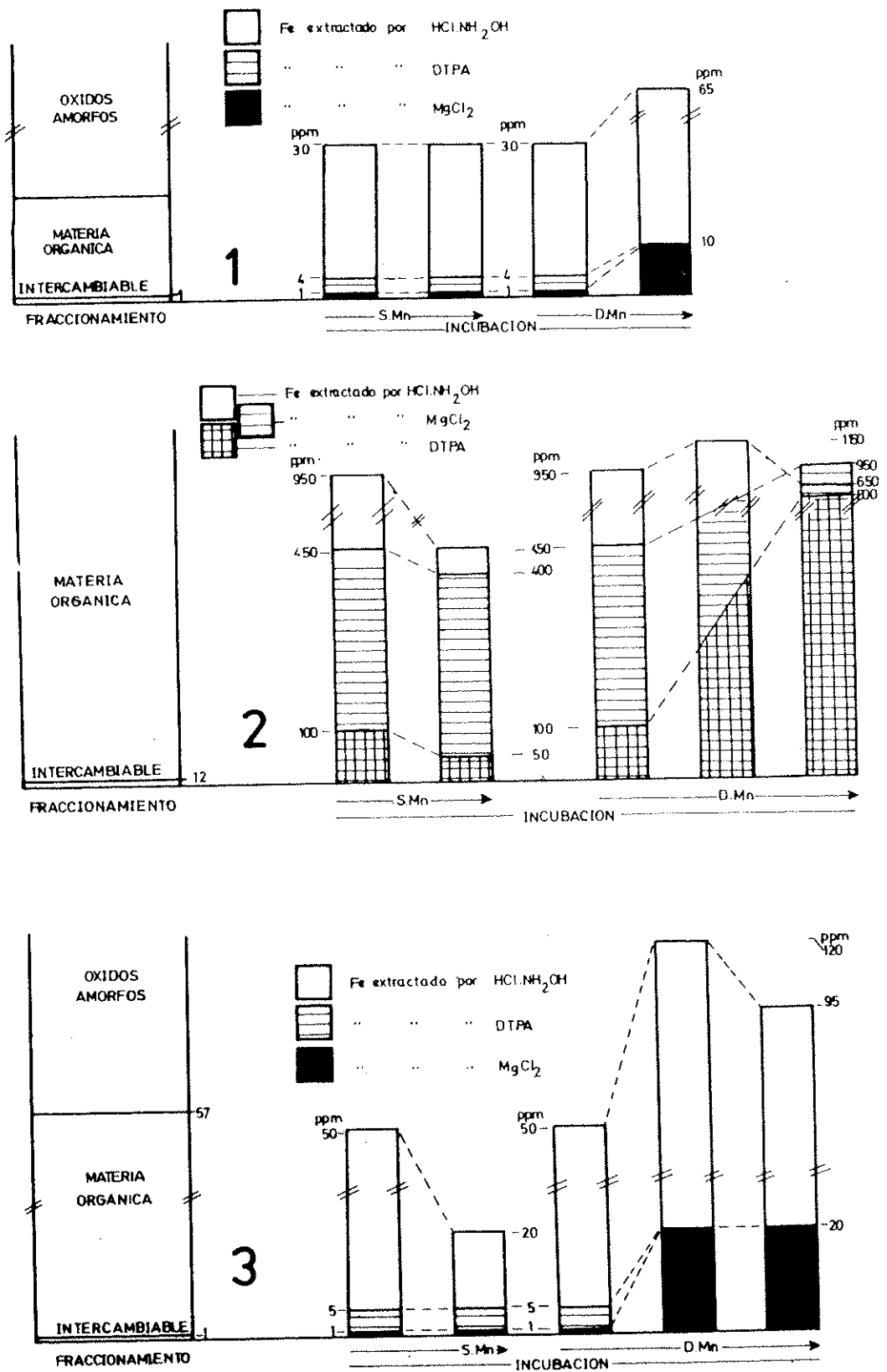
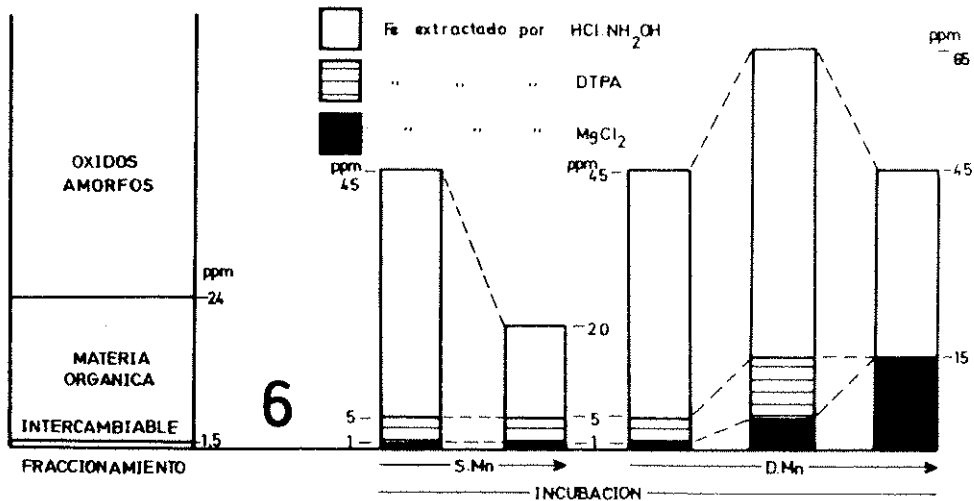
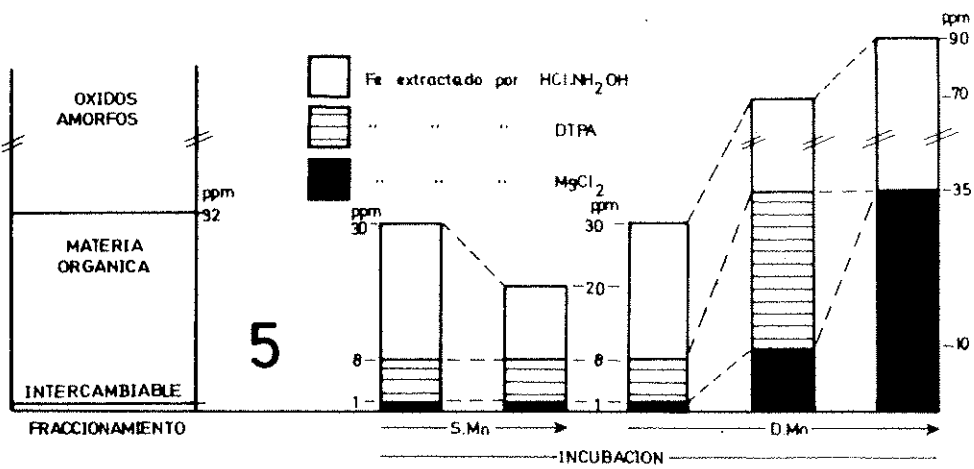
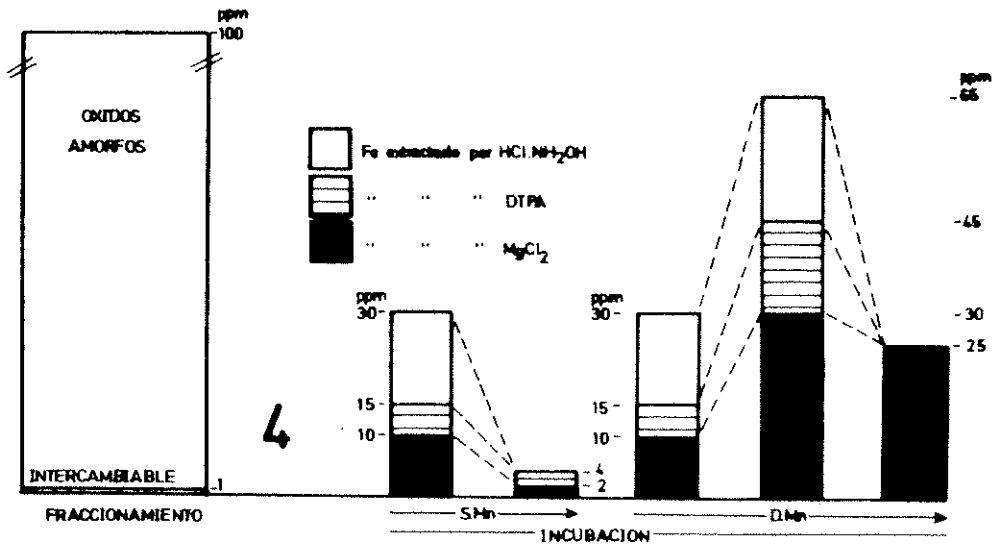


FIG. 8. Comparación entre los niveles de Fe obtenidos en el fraccionamiento y en la incubación.



existe poco hierro en forma intercambiable, pero además no existe nada de hierro ligado a la materia orgánica. En consecuencia, ésta parece ser determinante en el mantenimiento de algo de hierro en formas lábiles, aun en presencia de altas cantidades de manganeso.

El producto *D.Mn* induce, en general, un aumento en las cantidades de hierro solubles en DTPA y $MgCl_2$, lo que puede significar un ataque del producto a algunas de las fracciones de hierro (ligado a la materia orgánica, óxidos amorfos), de manera que las hace más lábiles, es decir, más solubles en los extractantes empleados.

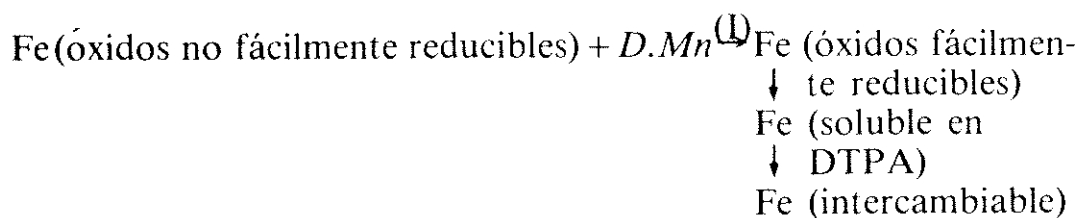
El hecho de que, a altas cantidades de producto, el hierro intercambiable alcance el nivel del extractado por DTPA, hace pensar que las formas óxido solubles en éste (no intercambiables) hayan desaparecido y el hierro esté solamente en formas quelato (Fe-DTPA) y cambiabile. Estos datos están de acuerdo con los estudios de NORVELL y LINDSAY (1972), que indican la relativamente alta afinidad hierro-DTPA. También BOXMA y DE GROOT (1971) han encontrado que el hierro desplaza en parte al manganeso del compuesto Mn-DTPA, formando a su vez el Fe-DTPA.

Sin embargo, en algunos suelos (1 y 3) la igualdad de extracción con DTPA y $MgCl_2$ se manifiesta ya con las primeras dosis de producto (fig. 7). Estos suelos son precisamente los que tienen una relación inicial *Fe soluble en DTPA/Fe intercambiable* menor (2,5 para el suelo 3; 3,0 para el suelo 1). Por el contrario, en los suelos 5 y 6, el valor de esta relación es mayor (6,0 para el suelo 6; 8,0 para el suelo 5). Estos datos parecen indicar una tendencia en algunos suelos a mantener formas solubles en DTPA no intercambiables en principio, pero que a altas concentraciones de producto pasan a serlo. Es decir, los suelos con una relación inicial, *Fe soluble en DTPA/Fe intercambiable* alta tienden a aumentar ambas fracciones, pero manteniendo su diferencia hasta dosis elevadas de *D.Mn*. Dado que no cabe pensar que la situación redox sea muy diferente entre los cuatro suelos mencionados, es muy posible que su distinto comportamiento se deba a la particular composición de su materia orgánica.

El suelo 4 manifiesta un aumento de los niveles de extracción con las primeras dosis de *D.Mn*, seguido de una posterior disminución.

La cantidad de hierro soluble en $HCl.NH_2OH$ tiende al principio a aumentar en todos los suelos para luego descender en algunos (3, 4 y 6), posiblemente a causa del bloqueo por precipitación comentado más arriba.

En general, para el producto *D.Mn* existe un proceso del tipo siguiente:



Para altas dosis de producto se puede dar en sentido inverso al menos la reacción (I).

El comportamiento del suelo 2 difiere del resto en varios aspectos importantes. En primer lugar, con ambas fuentes de manganeso la cantidad de hierro extractada por MgCl_2 es superior a la solubilizada por DTPA. Esta situación es análoga a la que se presentaba con el manganeso, lo que hace suponer que ambos elementos se encuentran, en este suelo, en formas similares.

En la incubación con *S.Mn*, los niveles de hierro extractado por MgCl_2 , DTPA y $\text{HCl.NH}_2\text{OH}$ disminuyen al aumentar la cantidad de producto.

La adición de *D.Mn* eleva, en un principio, todas las formas de hierro extractadas, si bien posteriormente disminuye la fracción solubilizada por el $\text{HCl.NH}_2\text{OH}$.

Si comparamos estos valores con la extracción en continuo (fig. 8), se puede observar que siempre se mantienen dentro de la fracción orgánica.

Cobre

No se han realizado los análisis correspondientes al cobre extractado por $\text{HCl.NH}_2\text{OH}$, ya que por las características de la extracción (relación suelo/solución de 1/100) las concentraciones no son medibles directamente por absorción atómica de llama.

En la figura 9 se presentan los valores de cobre extractado por MgCl_2 y DTPA para los distintos suelos y dosis de producto, así como los resultados obtenidos mediante la extracción en continuo MgCl_2 2N/pirofosfato potásico pH 10/oxálico oxalato pH 3,5 (ABADÍA *et al.*, 1981).

Con la adición de *S.Mn* no se modifican las cantidades de cobre solubilizado por MgCl_2 y DTPA en ningún suelo calizo.

Por el contrario, con el producto *D.Mn* se presenta, para todos los suelos calizos, un aumento en las cantidades de cobre extractado por ambos métodos, seguido de una estabilización de las mismas (aproximadamente a unas 200 ppm de Mn como *D.Mn*) y a veces una disminución (por encima de 300 ppm). El MgCl_2 extrae las mayores cantidades en todos los suelos.

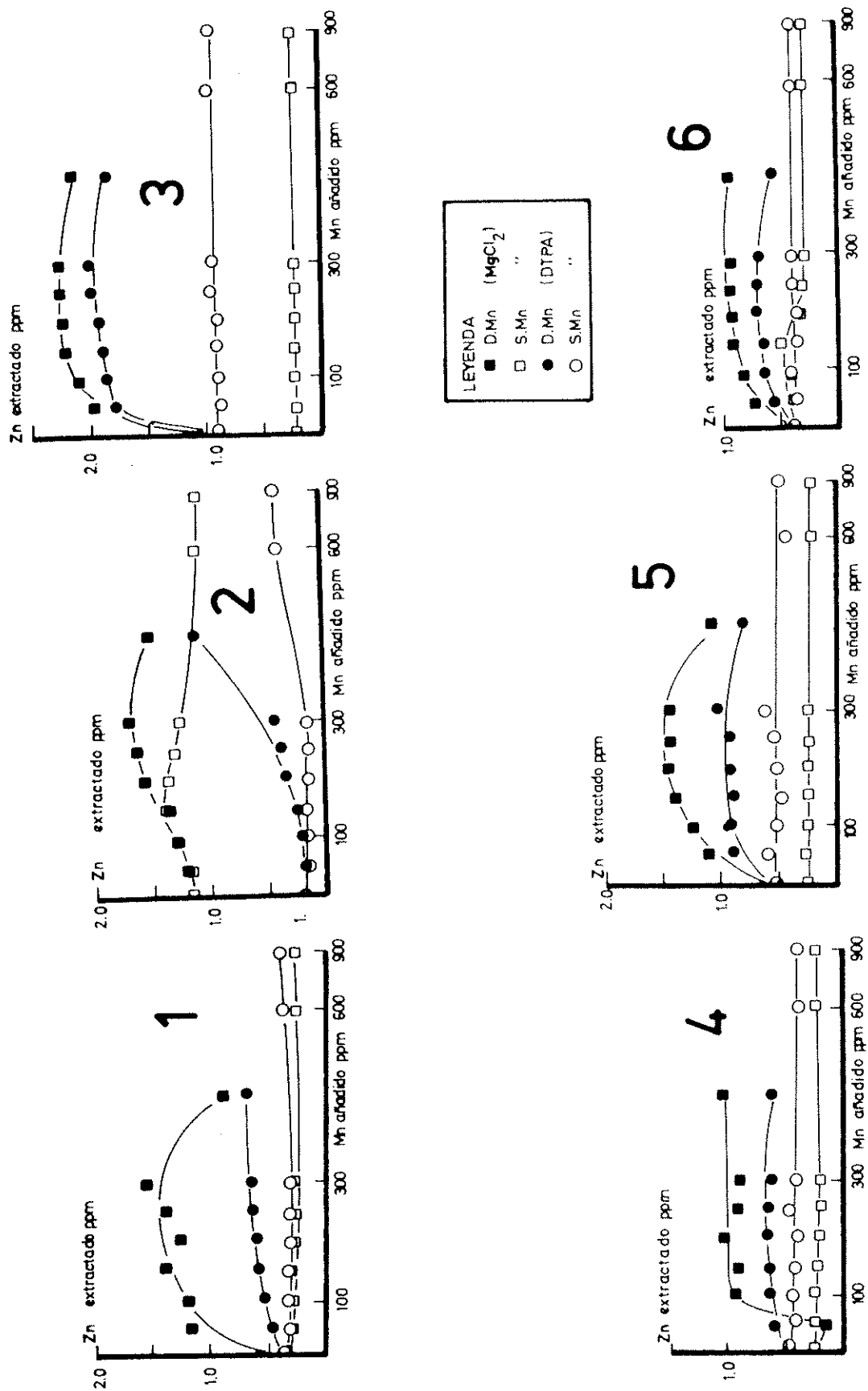


Fig. 9. Modificaciones de la cantidad de algunas formas de Cu con el aporte de Mn y su relación con los niveles del mismo elemento obtenidos en el fraccionamiento en continuo.

El cobre máximo soluble en DTPA muestra una correlación significativa ($r=0,876^*$)^a con el cobre base, es decir, el extractado sin aporte de manganeso. Podría deducirse, en consecuencia, que tanto las cantidades solubles en DTPA inicialmente como las máximas solubles en el mismo extractante corresponden a formas similares. Sin embargo, no existe relación entre el valor inicial soluble en $MgCl_2$ y el máximo extractado por esta solución. La correlación entre el cobre máximo extractado por $MgCl_2$ y por DTPA ($r=0,992^{**}$)^a indica que con toda probabilidad ambos extractantes toman cobre de la misma fracción.

Así pues, conocido el cobre asimilable inicialmente, podrá estimarse la cantidad máxima extractable tras la incubación con el quelato de manganeso.

Por otro lado existe correlación entre cobre y hierro extractados:

$$\begin{array}{ll} Cu_{DTPA} \text{ máximo}/Fe_{DTPA} \text{ máximo} & r = 0,887^* \\ Cu_{MgCl_2} \text{ máximo}/Fe_{MgCl_2} \text{ máximo} & r = 0,938^* \end{array}$$

lo cual parece indicar una asociación Cu/Fe en estos suelos, que podría ser debida a la adsorción del primero sobre la superficie de óxidos de hierro (JENNE, 1968; LOGANATHAN y BURAU, 1973; FORBES, POSNER y QUIRK, 1976).

En el suelo ácido y con el producto *S.Mn* los valores de cobre extractado por $MgCl_2$ y DTPA varían poco, comportándose en todo caso el primero como un extractante ligeramente más fuerte.

Al utilizar el producto *D.Mn* mientras que los niveles de extracción con DTPA no sufren grandes modificaciones, se aumenta considerablemente la capacidad extractora del $MgCl_2$, aunque para dosis muy altas ésta parece disminuir.

En todos los casos, según puede apreciarse en la figura 9, los valores de cobre están dentro de los límites del ligado a la materia orgánica o del asociado a óxidos de hierro amorfos.

Cinc

Los valores de cinc extractado por $MgCl_2$ y $MgCl_2$ y DTPA se presentan en la figura 10 para los distintos suelos y dosis de producto. Los análisis de cinc soluble en $HCl.NH_2OH$ no se han realizado por las mismas razones que se han expuesto en el caso del cobre.

En los suelos calizos el *S.Mn* no influye en la cantidad de cinc soluble en $MgCl_2$ o en DTPA, comportándose este último como extractante más fuerte.

* Significativo al 0,05.
a: ** Significativo al 0,01.

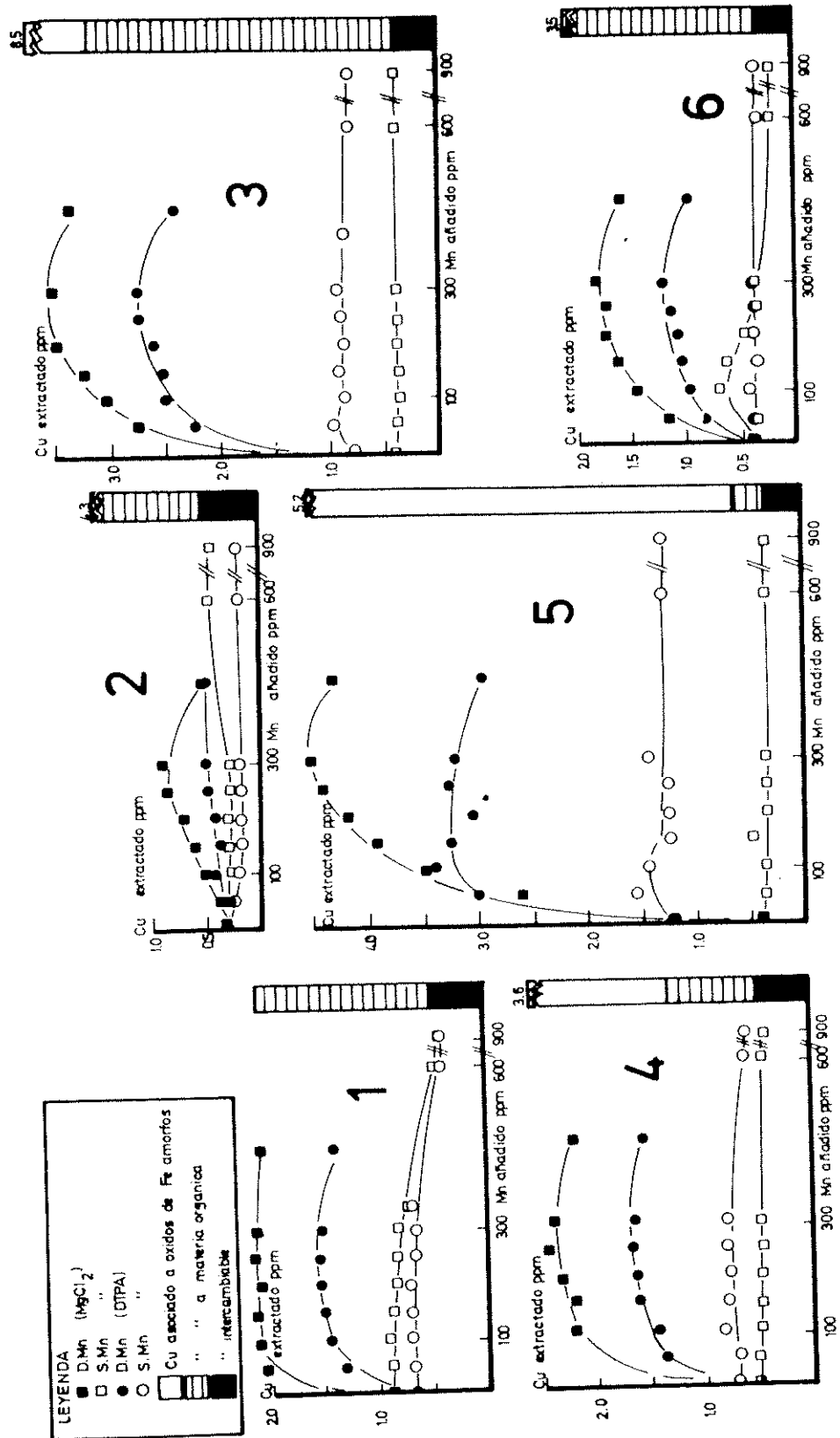


FIG. 10. Modificaciones de la cantidad de algunas formas de Zn con el aporte de Mn.

El producto *D.Mn* provoca inicialmente un aumento de ambas formas, si bien la cantidad de cinc extractada por $MgCl_2$ es superior a la extractada por DTPA, circunstancia que hace pensar que el cinc solubilizado podría estar ligado a la fracción orgánica del complejo de cambio. Existe en todos estos suelos una estabilización de la cantidad de cinc solubilizada, ya que mayores dosis de producto no llevan a un aumento de la misma.

El cinc máximo soluble en DTPA muestra una correlación significativa ($r = 0,954^{**}$) para los cinco suelos calizos con el cinc soluble en DTPA inicialmente, es decir, con el nivel encontrado para la dosis cero de producto. También existe una correlación entre el cinc máximo soluble en DTPA y el máximo soluble en $MgCl_2$ ($r = 0,924^{**}$), lo que indica asimismo una relación entre las formas extractadas por ambas soluciones. No existe correlación alguna entre estos valores y los de cinc soluble inicialmente en $MgCl_2$.

Estos hechos estarían de acuerdo con la existencia de formas de cinc similares en los cinco suelos calizos, que podrían ser puestas en solución, en mayor o menor medida, por la acción combinada del quelato de manganeso y los distintos extractantes. Por lo tanto, una vez conocido el nivel inicial de cinc de un suelo será posible estimar el máximo valor alcanzable tras un aporte de *D.Mn*.

Aunque la situación es muy similar a la expuesta para el cobre, no se ha encontrado correlación Zn extractado/Cu extractado en ningún caso, lo que parece indicar que ambos provienen de formas diferentes en el suelo.

Al igual que con los otros elementos, el suelo ácido presenta una situación diferente a la del resto de los suelos. El cinc extractado por $MgCl_2$, en el caso del producto *S.Mn*, muestra poca variación con respecto a los valores iniciales. El soluble en DTPA, a la vez que es menor, muestra un ligero aumento con la dosis de *S.Mn*.

Con el producto *D.Mn* el cinc extractado por $MgCl_2$ aumenta hasta aproximadamente 1,7 ppm para disminuir ligeramente con la última dosis. El cinc soluble en DTPA aumenta de forma continuada para alcanzar valores ligeramente más bajos que los conseguidos mediante la extracción anteriormente citada.

CONCLUSIONES

1. El manganeso intercambiable y el soluble en DTPA disminuyen con el tiempo de incubación cuando el microelemento se aporta al suelo. Este proceso es más rápido en el caso del sulfato.

2. Las cantidades de manganeso intercambiable y soluble en DTPA dependen del producto y de la dosis aplicada.
3. Gran parte del manganeso añadido, con ambos productos, se mantiene en el período experimental como formas fácilmente reducibles.
4. El quelato de manganeso induce un aumento de las formas más lábiles de hierro, cobre y cinc.

RESUMEN

Se ha estudiado la influencia del aporte de distintas dosis de Mn sobre su situación en el suelo y sobre la dinámica de otros microelementos (Fe, Cu y Zn) presentes en el mismo, a través de la extracción con $MgCl_2$ 1M, DTPA pH 7,3 y $HCl.NH_2OH$ en NH_4OAc 1N.

El trabajo se ha realizado mediante incubación de seis suelos (cinco calizos y uno ácido) con dos fuentes de Mn ($MnSO_4$: 50-100-150-200-250-300-600-900 ppm de Mn; $MnSO_4$ + DTPA: 50-100-150-200-250-300-450 ppm de Mn).

La cantidad de Mn en formas lábiles (intercambiable, soluble en DTPA) disminuye fuertemente con el tiempo de incubación y este proceso es mucho más rápido en el caso del $MnSO_4$.

La adición de distintas cantidades de producto induce solamente pequeñas variaciones de pH en los suelos calizos.

La mayor parte del Mn añadido se mantiene a los siete días de incubación como fácilmente reducible (soluble en $HCl.NH_2OH$), independientemente de la dosis.

La adición de Mn en forma de Mn-DTPA induce un aumento de las formas más lábiles de Fe, Cu y Zn, mientras que el $MnSO_4$ no lleva consigo un efecto de esta índole.

El suelo ácido presenta en todo momento un comportamiento muy diferente de los calizos.

REFERENCIAS

- ABADIA, A., ELEIZALDE, M. B., HERAS, L. y MONTAÑES, L.
1980 Comparación de dos métodos para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico en suelos calizos, *An. Aula Dei*, **15** (1/2): 126-137.
- ABADIA, J., MONTAÑES, L., ABADIA, A. y MILLÁN, E.
1981 Fraccionamiento de microelementos (Mn, Fe y Cu) en suelos, *An. Aula Dei*, **15** (3/4): 304-314.

- BOIT, G. H. and BRUGGENWERT, M. G. M.
1976 Soil Chemistry. A. Basic elements. Dev. in Soil Science S. A. Elsevier Sci. Pub. Co. N. Y.
- BOXMA, A. R. and DE GROOT, A. J.
1971 Behaviour of Fe and Mn chelates in calcareous soils and their effectiveness for plants, *Plant Soil*, **34** (3): 741-749.
- CALVO, M. C.
1967 Influencia de los fenómenos de deficiencia sobre la estructura de los plastos. Revista de la Academia de Ciencias Exactas Físico-Químicas y Naturales de Zaragoza, XXII (Serie 2.^ª): 125-153.
- CLARKSON, D. T. and HANSON, J. B.
1980 The mineral nutrition of higher plants, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **31**: 239-312.
- FORBES, E. A., POSNER, A. M. and QUIRK, J. D.
1976 The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite, *J. Soil Sci.*, **27**: 154-166.
- GIBBS, R. J.
1973 Mechanisms of trace metal transport in rivers, *Science*, **180**: 71-73.
- HERAS, L., SANZ, M. y MONTAÑES, L.
1976 Corrección de la clorosis férrica en melocotoneros y su relación sobre el contenido mineral, relaciones nutritivas y rendimientos, *An. Aula Dei*, **13** (3/4): 261-289.
- HERAS, L.
1980 Comunicación personal.
- JENNE, E. A.
1968 Controls of Mn, Fe, Co, Ni and Zn concentrations in soils and water. In Trace inorganics in water. (R. F. GOULD Ed.), *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Series*, **73**: 337-387.
- KHAN, M. I. A. and RYAN, J.
1978 Manganese availability of calcareous soils of Lebanon, *Agron. J.*, **70**: 411-414.
- LINDSAY, W. L. and NORVELL, W. A.
1978 Development of a DTPA soil test for Zn, Fe, Mn and Cu, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **42** (3): 421.
- LOGANATHAN, P. and BURAU, R. G.
1973 Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**: 1.277-1.293.
- MC BRIDE, M. B.
1979 Chemisorption and precipitation of Mn²⁺ at CaCO₃ surfaces, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**: 693-698.
- MILLÁN, E., MONTAÑES, L., ELEIZALDE, M. B. y HERAS, L.
1979 Distribución de distintas formas de hierro a lo largo del perfil, *An. Aula Dei*, **14** (3/4): 490-503.
- MONTAÑES, L., ABADÍA, A. y HERAS, L.
1972 Mineral composition of alfalfa (*Medicago Sativa* L.) in the Ebro Valley. Comunicación presentada al III Coloquio Europeo y Mediterráneo sobre la nutrición de las plantas cultivadas, Budapest.

- MONTAÑES, L.
1980 Comunicación personal.
- NORVELL, W. A. and LINDSAY, W. L.
1972 Reactions of DTPA-complexes of Fe, Zn, Cu and Mn with soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **36** (5): 778-783.
- PINILLA, A. y RIBA, O.
1972 Estudio sedimentológico de la zona aragonesa de la cuenca terciaria del valle del Ebro. VII. Resumen y visión sedimentológica de conjunto, *Bol. R. Soc. Española Hist. Nat. (Geol.)*, **70**: 97-106.
- RANDALL, G. W., SCHULJE, 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.
- REUTIER, D. J., HEARD, T. G. and ALSTON, A. M.
1973 Correction of manganese deficiency on barley crops on calcareous soils. II. Comparison of mixed and compound fertilizers, *Austral. J. Exp. Agric. Anim. Husb.*, **13** (63): 440-445.
- SHUMAN, L. M., BOSWELL, F. C., OHKI, PARKER, M. B. and WILSON, D. O.
1979 Soybean yield, leaf manganese and soil manganese as affected by sources and rates of manganese and soil pH, *Agron. J.*, **71** (6): 989-991.