

# Comparación de métodos de fraccionamiento de formas de oxihidroxidos de Fe y Mn en suelos y productos de síntesis

por A. GARCIA DE JALON y F. ALBERTO

Estación Experimental de Aula Dei, Zaragoza

---

Recibido el 6 - XII - 1970

---

## A B S T R A C T

GARCÍA DE JALÓN, A. y ALBERTO, F., 1971.— Comparison of fractionation methods of Fe and Mn oxyhydroxyde in soils and synthetic products. *An. Aula Dei*, **II** (1/2): 125-142.

The fractionation of different iron and manganese forms has been studied by two chemical methods: extraction by a gradient of concentration with HCl and successive extractions with the same extractor (HCl 4N) on a group of synthetic materials from aging in different conditions of iron hydroxide or iron and manganese hydroxide, and on horizons of some soil types.

The results show a good correlation between the two methods for the synthetic products and soils, when both methods separate two or at the most three different components per material. However, the results show a poorer correlation when the materials are more complex. The reasons for the lack of parallelism between both methods and the advantages of each one are discussed.

## INTRODUCCION

La cantidad de "óxidos libres de hierro" en los horizontes de los suelos es un criterio importante en estudios sobre su génesis y clasificación. Estos "óxidos libres de hierro" se han formado por la alteración de minerales primarios presentes en la roca y dentro de un perfil, dependiendo de ciertas condiciones muchas veces mal conocidas, son capaces de emigrar enriqueciendo determinados hori-

zontes hasta llegar a formar nódulos, concreciones o verdaderas costras.

Los métodos químicos que extraen los óxidos de hierro libres se basan o bien en la facilidad de disolución que éstos presentan en medio ácido o bien en la reducción del Fe, acompañando al reductor de un complejante. Ambos métodos procuran afectar lo menos posible al Fe ligado a la arcilla o a los minerales primarios.

Dentro de estos óxidos libres se han intentado separar químicamente dos fracciones, la amorfa y la cristalina basándose en la diferente solubilidad que presentan. Se han utilizado para esta solubilización diferencial, bien diversos reactivos para cada fracción (oxálico-oxalato pH 3, 2 horas agitación en la oscuridad; pirofosfato 0.1 M; ditionito para la fracción cristalina tras la reparación de la amorfa) o bien, con un mismo reactivo, realizando extracciones sucesivas en condiciones constantes. SEGALÉN (1968), a partir de las curvas acumulativas de Fe extraído y aplicando un método gráfico

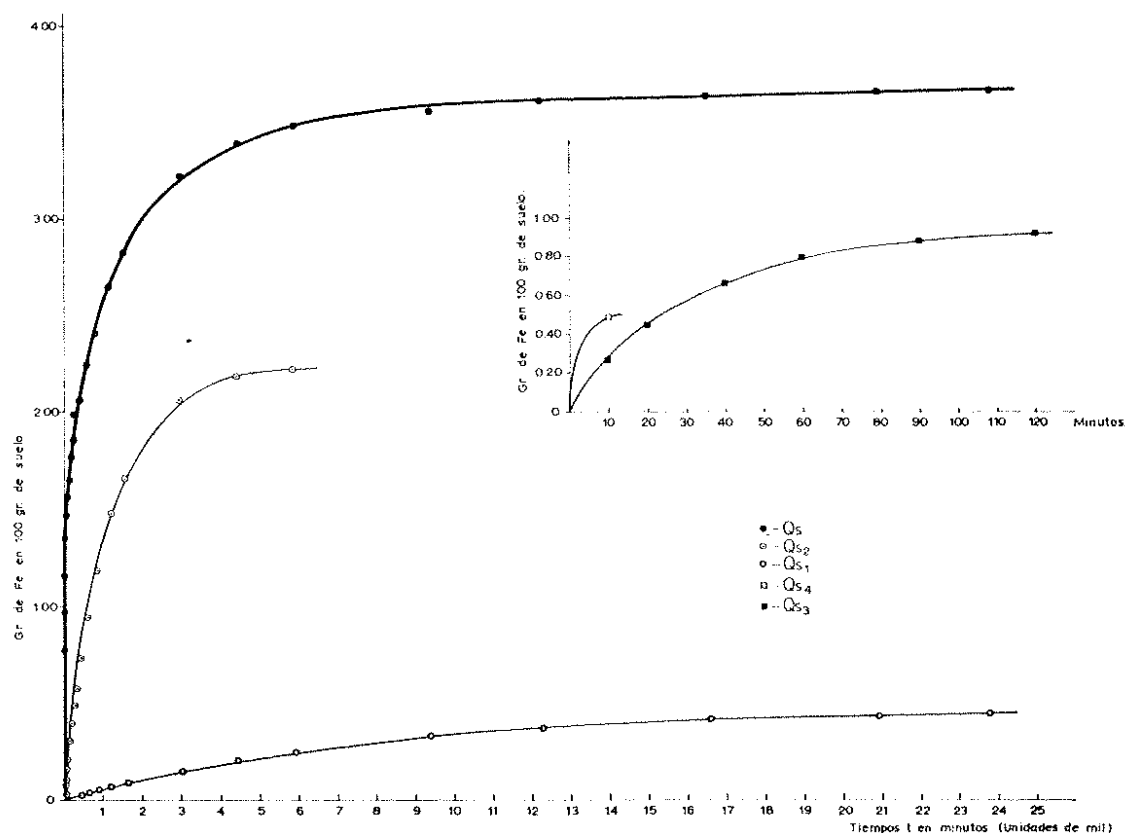


FIG. 1. Curvas de disolución y de cada uno de los compuestos de Fe separados según el Cuadro II, del horizonte Bv1 de la Braunerde ligeramente psicugleyficada.

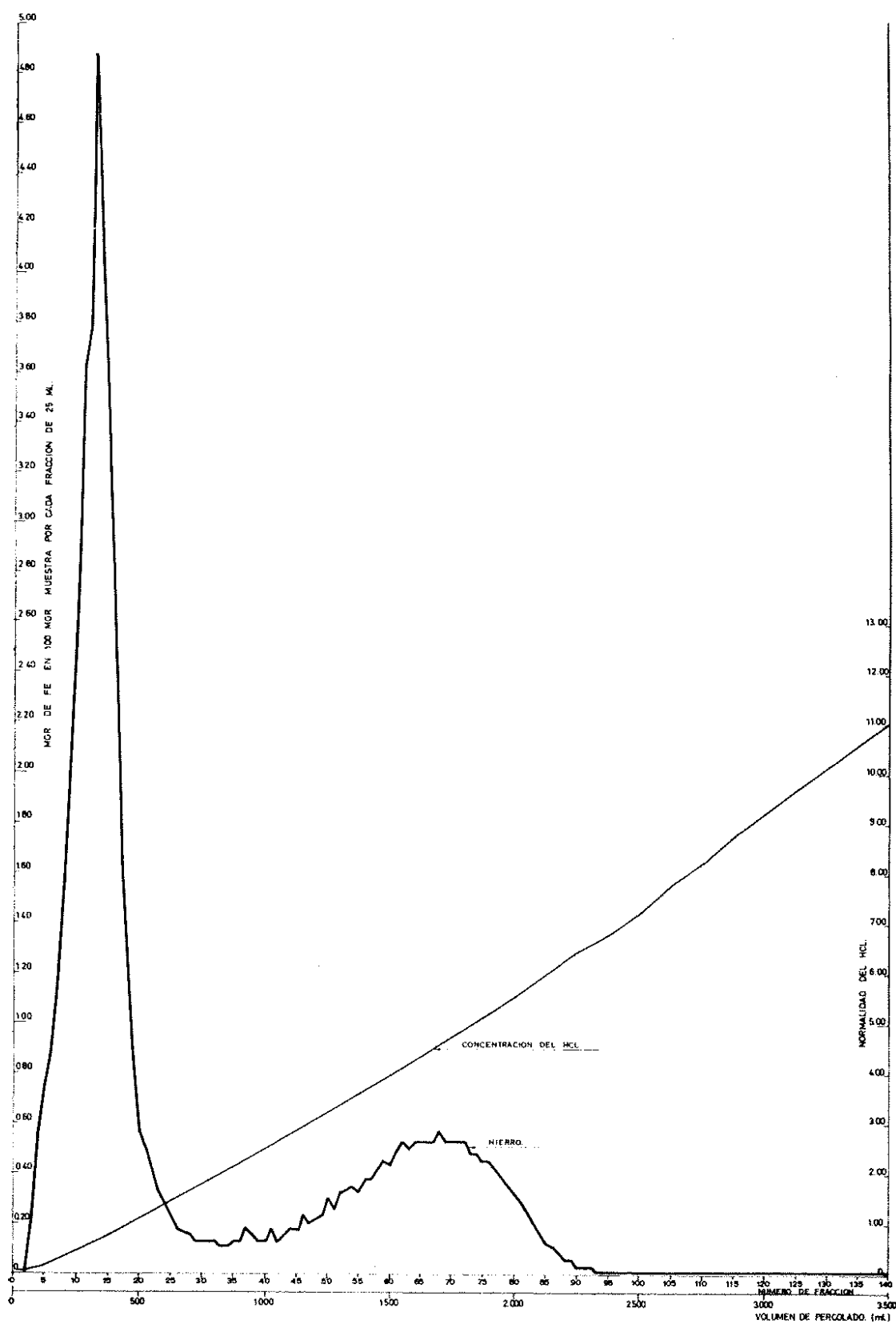


FIG. 2. Distribución de las cantidades de Fe disueltas del material H-12 por HCl en gradiente de concentración.

sencillo determina los productos amorfos de Fe y Al. RONDELET (1960), a partir de estas mismas curvas obtenidas por extracción con ácido oxálico 0.2 N a 60°, separa diversas fracciones aplicando un desarrollo matemático de la ecuación de Nerst.

El presente trabajo tiene como finalidad el comparar los resultados obtenidos para un grupo de productos sintéticos y suelos siguiendo el método de extracción y el extractante utilizado por SEGALÉN (1968) y aplicando a las curvas acumulativas el desarrollo matemático utilizado por RONDELET (1960) con los obtenidos por extracción del Fe y Mn por medio de una solución de HCl de concentración continua creciente.

### MATERIALES

Los materiales Z-365, H-12, X-24 y XF se han obtenido por envejecimiento en distintas condiciones de un gel pardo preparado del siguiente modo: sobre dos litros de una solución tampón ( $\text{CINH}_4 - \text{NH}_4\text{OH}$ ) llevada a  $\text{pH} = 8$  se añadieron simultánea y lentamente bajo fuerte agitación cinco litros de una solución 0,5 N de  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  e igual volumen de solución de amoníaco de concentración suficiente para mantener constante el pH a lo largo de la precipitación. El precipitado se filtra y lava inmediatamente hasta total desaparición de cloruros.

Fracciones de gel fresco saturado en agua que contienen unos 7 gr. de material seco se envejecieron en las siguientes condiciones:

- Z-365. en 500 ml. de solución de NaOH 0,5 N. a temperatura de 20° durante un año en frasco de plástico.
- H12. en 500 ml. de agua destilada a la temperatura de 100° durante 12 horas en frasco de plástico.
- X-3. en 500 ml. de solución 0,5 N. de NaOH a temperatura de 60° durante 3 días en frasco de plástico.
- X-24. tras 24 días en condiciones idénticas al anterior.
- X-F. en 250 ml. de solución 2 N. de NaOH a ebullición en sistema de reflujo de vidrio Pyrex durante 100 horas.

Coprecipitados de Fe y Mn. — Sobre 100 ml. de una solución de acetato amónico 1 M. llevada a  $\text{pH} = 8$  con amoníaco concentrado

se añaden 30 ml. de solución de agua oxigenada del 10 % y manteniendo constante el pH de la solución con amoníaco se añaden bajo fuerte agitación 100 ml. de solución que contienen 5,6 gr. de  $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  y 0,4 gr. de  $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Finalmente se añade de nuevo 20 ml. de solución de agua oxigenada al 10 %.

De esta suspensión se separó la mitad, que, tras filtrar y lavar el precipitado, se dejó secar al aire; es el coprecipitado fresco.

La otra mitad se dejó envejecer en estufa a  $60^\circ$  en un frasco de plástico durante 21 días. El precipitado lavado y seco al aire es el coprecipitado de Fe y Mn envejecido.

Los horizontes de los suelos estudiados han sido ya descritos en otras publicaciones anteriores: ALBERTO (1968) y ALBERTO y MURILLO (1969 a).

Los materiales sintéticos se han estudiado por rayos X e infrarrojos; sus diagramas muestran que el Z-365, X-3 y X-24 contienen goethita. El H-12 hematites, el coprecipitado de Fe y Mn envejecido da una mezcla de goethita y hematites, el fresco es totalmente

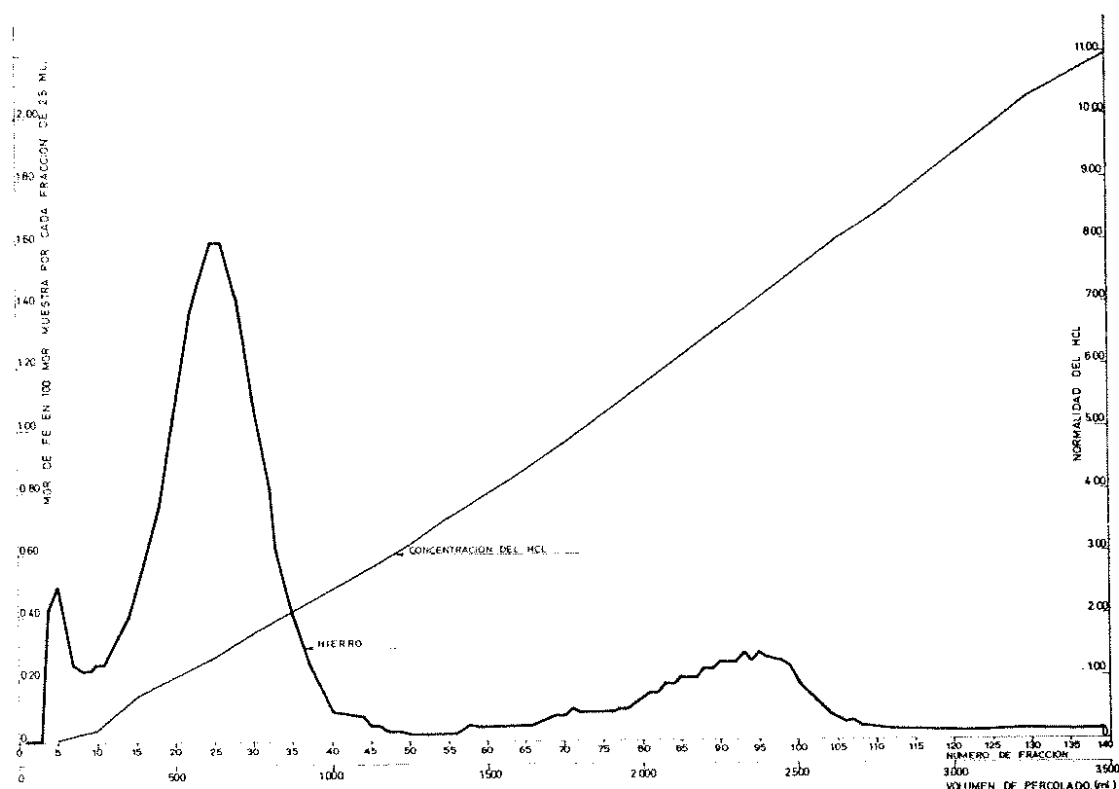


FIG. 3. Distribución de las cantidades de Fe disueltas del material XF por HCl en gradiente de concentración.

amorfo y el X-F presenta en rayos X algunos picos de hematites, y otros a 7,3, 4,1 y 3,2 Å.

El horizonte Bv1 de la Braunerde tiene la siguiente composición mineralógica de la fracción arcilla: Clorita (+), Ilita (+++), Caolinita (+). La mineralogía de las arcillas de los otros horizontes se da en el trabajo citado anteriormente: ALBERTO y MURILLO (1969 a).

## MÉTODOS

A partir de las curvas acumulativas de extracción de Fe y Al con un mismo extractante en función del tiempo, RONDELET (1960) separa las cantidades iniciales de los diversos componentes de los óxidos libres y los caracteriza por sus constantes de solubilización. La misma elaboración de resultados la realizan AMER *et al* (1955) y MOSER *et al* (1959) en sus trabajos sobre fijación de fósforo.

Como extractante se ha preferido utilizar HCl como SEGALÉN (1968) por ser el mismo reactivo el empleado por nosotros en gradiente. La determinación del hierro y manganeso en medio Clorhídrico no presenta dificultades por los métodos utilizados en el presente trabajo.

La concentración de ácido hubo de seleccionarse cuidadosamente para que fuese posible utilizar la misma en suelos y productos sintéticos a pesar de que la velocidad de disolución de los componentes más difícilmente solubles de unos y otros es muy diferente; una concentración de ácido común permite que los valores de k sean comparables. Por otra parte, los tiempos de agitación hubieron de ser ajustados de acuerdo con la concentración de ácido empleado, de modo que en las extracciones de ambos materiales se obtuviera un número suficiente de puntos para permitir una elaboración matemática convincente en la separación de fracciones.

Las extracciones se realizaron como sigue: 50 mg. de producto sintético o la cantidad correspondiente de suelo que contenga 30 mg. de Fe, determinado por ditionito-citrato-bicarbonato, se agitaron en tubos de centrífuga con 50 ml. de HCl 4N en un agitador de cuna durante los tiempos reseñados en el cuadro I. Tanto en suelos como en materiales sintéticos las extracciones se llevaron por dupli-

CUADRO I.—*Cantidades acumulativas de Fe y Mn disueltas por HCl 4N en extracciones sucesivas*

<i>Tiempos en minutos</i>	<i>mgr. Fe/100 mgr. muestra</i>					<i>mgr. Mn/100 mgr. muestra</i>	
	<i>X — 3</i>	<i>H — 12</i>	<i>X — 24 H — 12</i>	<i>X — F</i>	<i>Z — 365</i>	<i>Coprecipitado fresco</i>	<i>Coprecipitado fresco</i>
10	16,45	50,59	23,39	28,04	1,30	49,12	5,217
20	17,65	52,27	25,60	30,03	1,94	49,47	5,587
40	18,62	56,12	28,62	30,54	2,88		
60	19,51	63,07	30,73	30,92	4,18		
90	21,11	64,55	31,82	31,40	5,48		
120	22,29	65,72	32,64	31,73	6,90		
180	24,14	66,08	33,36	32,34	8,20		
240	25,84	66,21	34,22	32,72	10,06		
300	27,33	66,26	34,88	33,09	11,68		
360	28,96	66,31	35,58	33,44	13,52		
480	31,53		36,66	34,05	16,81		
660	35,10		38,31	34,79	21,39		
1.260	44,22		41,57	35,43	26,74		
1.500	47,56		43,46	35,59	33,16		
1.860	50,85		45,28	35,70	38,11		
2.580	54,78		47,66	35,83	46,02		
3.300	57,79		49,65		50,88		
4.260	60,30		51,58		54,07		
5.700	62,49		53,36		55,71		
7.140	63,58		54,33		56,70		
17.220	64,62		55,58		56,97		
21.780	65,22		56,37		57,35		

r HCl 4N en extracciones sucesivas.

— 365	mgr. Mn/100 mgr. muestra		Tiempos en minutos	mgr. Fe/100 mgr. muestra		Tiempos en minutos	gr. de Fe/l de sue.	
	Coprecipitado fresco	Coprecipitado fresco		Coprecipitado envejecido			Braunerde	
1,30	49,12	5,217	30	35,62	3,273	10	0,873	
1,94	49,47	5,587	60	38,96	3,591	20	1,099	
2,88			120	39,23	3,782	40	1,318	
4,18			180	42,63	3,951	60	1,543	
5,48			240	44,00	4,094	90	1,666	
6,90			300	45,66	4,265	120	1,771	
8,20			420	47,85	4,506	180	1,875	
0,06			600	50,25	4,777	240	2,010	
1,68			1.200	53,13	5,098	300	2,112	
3,52			1.440	53,71	5,155	360	2,209	
6,81			1.800	54,10	5,184	480	2,343	
11,39			2.520	54,31	5,196	660	2,544	
16,74						900	2,734	
3,16						1.260	3,004	
8,11						1.260	3,198	
6,02						3.060	3,649	
0,88						4.500	3,843	
4,07						5.940	3,939	
5,71						9.420	4,032	
6,70						12.300	4,082	
6,97						16.620	4,125	
7,35						20.940	4,147	
						23.820	4,160	
						26.700		



r.	gr. de Mn/100 gr. de suelo		Tiempos en minutos	gr. de Fe/100 gr. de suelo		gr. de Mn/100 gr. de suelo	
	Braunerde	Podsol		T. fusca	T. rossa	T. fusca	T. rossa
Podsol							
,100	0,021	0,0035	10	0,080	0,172	0,0026	0,0153
,135	0,032	0,0058	20	0,098	0,326	0,0034	0,0312
,151	0,041	0,0076	60	0,166	0,711	0,0065	0,0653
,164	0,050	0,0084	80	0,185	0,868	0,0068	0,0726
,172	0,053	0,0088	110	0,203	1,027	0,0090	0,0768
,179	0,055	0,0089	140	0,218	1,150		0,0778
,186	0,056	0,0090	200	0,238	1,334		0,0790
,192	0,057		260	0,255	1,440		
,198			320	0,271	1,568		
,203			380	0,286	1,653		
,210			500	0,307	1,802		
,216			680	0,337	1,987		
,226			920	0,369	2,181		
,236			1.280	0,413	2,441		
,248			1.640	0,466	2,671		
,281			3.080	0,628	3,226		
,306			4.520	0,746	3,525		
,320			5.960	0,846	3,714		
,369			9.440	1,016	3,989		
,408			12.320	1,159	4,221		
,456			16.640	1,323	4,515		
,502			20.960	1,433	4,744		
,528			23.840	1,485	4,914		
,570			26.720	1,540	5,140		



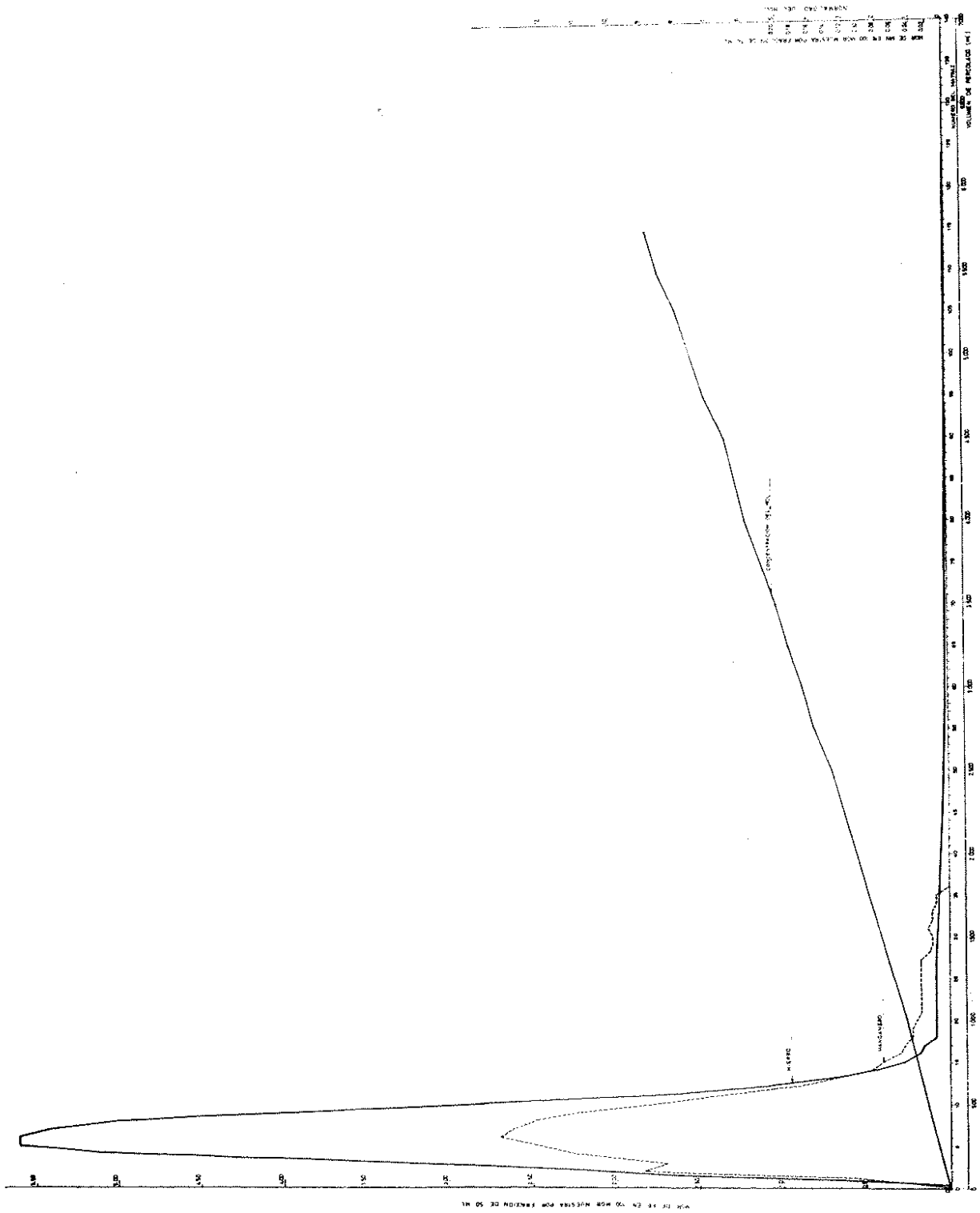


FIG. 4. Distribución de las cantidades de Fe y Mn disueltas del «coprecipitado de Fe y Mn fresco» por CHI en gradiente de concentración.

cado. Los valores del cuadro I son la media de ambas determinaciones.

El Cuadro II recoge los cálculos realizados para separar los componentes del horizonte Bv1 de la Braumerde ligeramente pseudo-gleyficada. La fig. 1 da las curvas de disolución de cada uno de los componentes que se han separado según los cálculos del Cuadro II. En él, los valores de  $t$  representan los tiempos totales de agitación en minutos.  $t$  es el tiempo de agitación correspondiente a cada extracción, y  $t_m$  es la  $\sum \Delta t$  anteriores más  $\frac{1}{2}\Delta t$  correspondiente a esa extracción.  $Q_s$  representa la cantidad total de Fe o Mn extraído en un tiempo  $t$ .

En las columnas  $Q_s, Q_{s2}, Q_{s3} \dots Q_{sn}$  vienen dadas las cantidades de Fe o Mn disueltas de los materiales 1, 2... n en los correspondientes tiempos. El cálculo de estos valores se fundamenta en que la representación de  $\log \frac{\Delta Q_s}{\Delta t}$  frente a  $t_m$  para un material con un solo componente es una línea recta. Para el caso de una mezcla de componentes, en cada momento de la extracción la velocidad total de solubilización del Fe o Mn es igual a la suma de las velocidades de cada uno de los componentes; por tanto, al representar el  $\log \sum_{x=1}^n \frac{\Delta Q_{sx}}{\Delta t}$  frente al valor  $t_m$  correspondiente, la línea que se obtiene no es una recta excepto para su último tramo, es decir para tiempos de extracción suficientemente grandes en los que únicamente no haya sido disuelto totalmente el componente más insoluble y el  $\log \sum_{x=1}^n \frac{\Delta Q_{sx}}{\Delta t}$  corresponda solamente al  $\log \frac{\Delta Q_{s1}}{\Delta t}$ .

La extrapolación gráfica de la recta nos permite calcular los valores de  $\log \frac{\Delta Q_{s1}}{\Delta t}$  para cualquier valor de  $t_m$  y en consecuencia los valores correspondientes de  $\Delta Q_{s1}$  y los de  $Q_{s1}$  dados en la columna correspondiente del Cuadro II.

Una nueva representación gráfica de

$$\log \sum_{x=1}^n \frac{\Delta Q_{sx}}{\Delta t} - \frac{\Delta Q_{s1}}{\Delta t} = \log \sum_{x=2}^n \frac{\Delta Q_{sx}}{\Delta t}$$

frente a los valores de  $t_m$  correspondientes nos permite separar los  $Q_{s2}$  de un segundo componente siguiendo el mismo camino anterior.

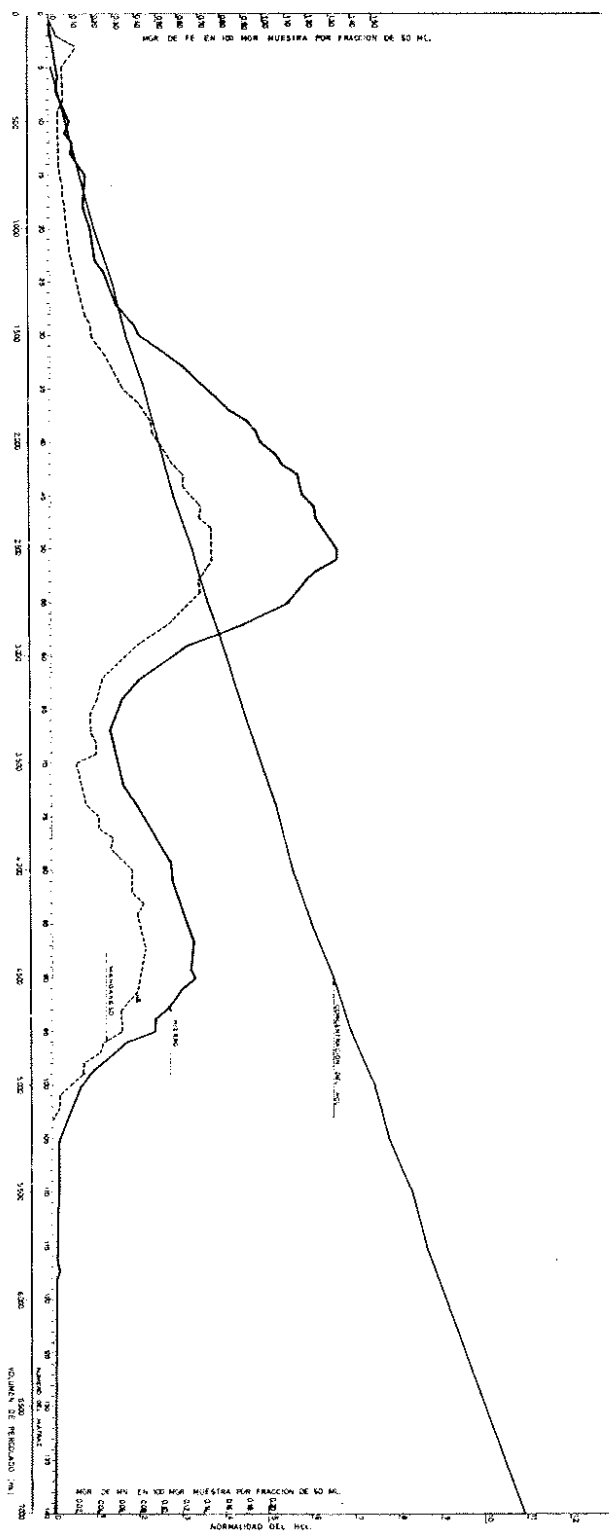


FIG. 5. Distribución de las cantidades de Fe y Mn disueltas del «Coprecipitado de Fe y Mn envejecido» por HCl en gradiente de concentración.

Los valores de  $Q_1, Q_2 \dots Q_n$  dados en el Cuadro II se han calculado teniendo en cuenta que la línea que se ajusta al tramo recto en la representación de  $\log \frac{\Delta Q_s}{\Delta t}$  frente a  $t_m$  tiene de ecuación general.

$$\log \frac{\Delta Q_{sn}}{\Delta t} = \log (Q_n k_n) - t_m k_n \log e \quad (1)$$

De la recta ajustada gráficamente a estos puntos se deduce su pendiente y ordenada en el origen y de aquí los valores de  $k_n$  (la constante de velocidad de solubilización del componente en las condiciones en que se realizó la extracción) y de  $Q_n$  que representa la cantidad de este componente inicialmente presente. Este cálculo se repite para separar cada nuevo componente.

En algunos casos, tras separar varios componentes, que dan uno o dos puntos que no son asignables al último componente separado y que corresponden a la fracción de velocidad de disolución mayor; a ellos no es posible aplicar el tratamiento seguido anteriormente. Lo que se hace es descontar de la velocidad de disolución del componente en estos puntos la velocidad de disolución de todos los otros componentes separados y calcular los valores de  $Q_{sn}$ . La suma de los  $Q_{sn}$  nos da el valor  $Q_n$ , cantidad inicialmente presente de este último componente. En estos casos no se han calculado los valores de  $k_n$ .

Paralelamente se estudian los mismos materiales por el método de extracción de Fe y Mn mediante un gradiente de concentración de HCl, descrito ya por ALBERTO (1968). Las siguientes condiciones son las mantenidas en cada una de las extracciones:

Para los materiales Z-365, H-12, X-3, X-24 y X-F se tomaron 50 mg. de muestra. El percolador es un tubo de Allihn con placa filtrante n.º 3, y 2 cm. Ø. Se coloca un papel de filtro Whatman n.º 42, seguidamente 9 gr. de arena lavada a los ácidos, de 0,1 a 0,25 mm Ø, otro papel de filtro y sobre él, los 50 mg. de la muestra bien homogeneizados (empleando acetona), con 30 gr. de arena de 0,25 a 0,50 mm. Ø; finalmente 10 gr. de arena de 0,5 a 1,0 mm Ø. Para evitar dispersiones de los oxihidróxidos se sustituye el agua destilada del frasco de mezcla por una solución IN de  $Cl_2Mg$ . Se

utilizan 4 Kg. de solución extractante; la velocidad de percolado es de 10 ml/minuto. El extracto es recogido en 140 fracciones de 25 ml. en cada una de las cuales se determina el Fe.

Para los coprecipitados fresco y envejecido las condiciones de extracción por gradiente fueron 4 Kg. de HCl ( $d = 1,19$ ) en el frasco de reserva y 4 l. de agua destilada hervida, en el frasco de mezcla. Velocidad de flujo 12,5 ml/minuto. Las condiciones de extracción de los suelos se dan en otras publicaciones anteriores (ALBERTO 1968) y (ALBERTO y MURILLO 1969 a).

Las figuras 2, 3, 4 y 5 contienen las curvas de disolución de Fe y Mn para los materiales H-12, X-F, Coprecipitado de Fe y Mn fresco y Coprecipitado de Fe-Mn envejecido, respectivamente. El Fe y Mn extraído en cada una de las fracciones, expresado en mgr/100 mgr. de muestra por fracción de percolado recogido se representa frente al número de orden de las fracciones, que es aproximadamente función lineal de la concentración de HCl.

## RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSION

En el Cuadro III se expresan para cada uno de los materiales estudiados los porcentajes de Fe y Mn correspondientes a la suma de las fracciones separadas por gradiente y extracciones sucesivas. Los valores de la extracción por gradiente se han calculado por suma de los valores obtenidos en las fracciones si el pico correspondiente al componente menos soluble queda cerrado (por ejemplo material H-12, fig. 2); o extrapolando el último tramo de la curva cuando la vertiente del pico queda ya definida si la extracción no es completa para dicho componente (p. ejem. horizonte Bv1 de la Braunerde). Los valores de extracciones sucesivas se deducen de la suma de los  $Q_n$  correspondientes a los componentes que se separan.

Al comparar las cantidades totales extraídas por uno y otro método hay que tener en cuenta que para la extracción por gradiente estos valores representan la suma de 140 determinaciones y los correspondientes a extracciones sucesivas acumulan los errores

correspondientes al ajuste gráfico de las rectas de la ecuación (1), afectando por tanto a los valores de las  $k_n$  y estos a los  $Q_n$  respectivos. Para el Mn, debido al menor número de determinaciones tanto por gradiente como por extracciones sucesivas, estos valores son más semejantes.

La distribución porcentual de Fe y Mn para los distintos componentes en cada material se da en los Cuadros IV y V. Se ha tratado de agrupar en columnas las fracciones que han sido separadas por ambos métodos de un mismo material y que parecen corresponderse. Como criterio de esta agrupación se han considerado las cantidades de Fe o Mn de los componentes y el orden de magnitud de los valores de  $k$  y de la normalidad de HCl correspondientes al máximo en las extracciones por gradiente. Para los materiales sintéticos (Z-365, H-12, coprecipitado fresco y envejecido) los porcentajes

CUADRO III.—*Cantidades totales de Fe y Mn obtenidas por gradiente y extracciones sucesivas.*

Materiales	Extracción por Gradiente		Extracciones sucesivas	
	Fe %	Mn %	Fe %	Mn %
X — 3	52,76		65,22	
H — 12	57,22		66,31	
H — 12 X — 24	58,23		56,37	
X — F	34,94		35,83	
Z — 365	53,84		57,35	
Coprecipitado de Fe y Mn envejecido	52,64	6,00	54,31	5,196
Coprecipitado de Fe y Mn fresco	44,28	5,54	49,47	5,587
Bvl de una Braunerde ligeramente pseudogleyficada	2,64	0,055	4,16	0,057
Bsh de un Podsol férrico húmico	0,40(*)	—	0,57	0,009
Bt de una Terra fusca decolorada arenosa	1,62	—	1,54	0,007
Bt de una Terra rossa decolorada	4,24	—	5,14	0,079

(\*) Este valor es la suma de los contenidos en Fe de las 144 fracciones tomadas del gradiente; no es fácil una extrapolación convincente del último tramo de la curva.



de Fe o Mn de los componentes separados por ambos métodos se corresponden bastante estrechamente, posiblemente debido a las grandes diferencias de solubilidad entre los diversos componentes y al reducido número de ellos en cada producto.

En los materiales X-F y 50 % X-24-50 % H 12 se separan tres fracciones por el método de gradiente, frente a tres o cuatro determinadas por extracciones sucesivas. Para X-F los dos primeros componentes claramente separados por el método de gradiente (figura 2) quedan englobadas en la primera fracción determinada por

CUADRO IV.—*Compuestos de Fe separados por gradiente y por extracciones sucesivas de los materiales sintéticos y suelos.*

<i>Materiales</i>	%	<i>N en HCL o K</i>	%	<i>N en HCL o K</i>	%	<i>N en HCL o K</i>	<i>Método</i>
Coprecipitado Fe y Mn fresco	100 100						Gradiente Extrac. Suces.
Z — 365					100 100	7,47 $5,948 \times 10^{-4}$	Gradiente Extrac. Suces.
H — 12	70 68	0,55	30 32	4,62 $1,943 \times 10^{-2}$			Gradiente Extrac. Suces.
X — 3	23 24	0,35	7	$1,145 \times 10^{-2}$	77 69	7,23 $5,702 \times 10^{-4}$	Gradiente Extrac. Suces.
Coprecipitado Fe y Mn envejecido	70 65	3,35			30 35	6,42 $2,253 \times 10^{-3}$	Gradiente Extrac. Suces.
X — F	5 72 80	0,10 1,32	23 4 16	7,05 $1,823 \times 10^{-3}$ $2,093 \times 10^{-3}$			Gradiente Extrac. Suces.
50 % X — 24	35	0,55	15	4,62	50	8,30	Gradiente
50 % H — 12	32		17	$2,836 \times 10^{-2}$	35 16	$3,527 \times 10^{-4}$ $6,396 \times 10^{-4}$	Extrac. Suces.
Bv1 de la Braunerde ligeramente pseudogleyificada	23 12	1,60	38 21	$3,484 \times 10^{-2}$	39 11 56	8,30 $1,285 \times 10^{-4}$ $8,011 \times 10^{-4}$	Gradiente Extrac. Suces.
Bsh del Podsol	21 20	1,20 $6,214 \times 10^{-2}$	7	$2,692 \times 10^{-3}$	79 73	$3,500 \times 10^{-5}$	Gradiente Extrac. Suces.
Bt de la Terra fusca decolorada arenosa	27 3	(fondo) hasta alcanzar el pico	5 6	$3,081 \times 10^{-2}$ $5,113 \times 10^{-3}$	73 86	10,10 $8,538 \times 10^{-5}$	Gradiente Extrac. Suces.
Bt de la Terra rossa decolorada	24 3 15	$2,395 \times 10^{-2}$ $9,831 \times 10^{-3}$	30	$6,710 \times 10^{-4}$	76 52	9,6 $3,156 \times 10^{-5}$	Gradiente Extrac. Suces.

extracciones sucesivas, esto es comprensible puesto que en gradiente los máximos aparecen a una concentración en HCl inferior a la empleada en el otro método. El único componente determinado por gradiente para el material X 24 de la mezcla X 24 - H 12, se divide por extracciones sucesivas en dos fracciones, pero el orden de magnitud de las k es muy semejante.

Las fracciones separadas por ambos métodos en los suelos no tienen una correspondencia tan estrecha como en el caso de los materiales sintéticos, aunque se puede notar un cierto paralelismo en los resultados. Para el horizonte Bt de la Terra fusca decolorada arenosa que en gradiente sólo presenta un máximo a concentraciones altas de HCl y un fondo que asciende lentamente a partir del principio de la extracción (ALBERTO 1969), el método de extracciones sucesivas separa cuatro fracciones; una de las cuales, la más difícilmente soluble, se corresponde en orden de magnitud con el máximo obtenido por gradiente (86 y 73 % del total del Fe, respectivamente) y las otras tres fracciones, con una participación indivi-

CUADRO V.— *Compuestos de Mn separados por gradiente y por extracciones sucesivas de los materiales sintéticos y suelos.*

<i>Materiales</i>	%	<i>N en HCL o K</i>	%	<i>N en HCL o K</i>	%	<i>N en HCL o K</i>	<i>Método</i>
Coprecipitado Fe y Mn fresco	100 100						Gradiente Extrac. Suces.
Coprecipitado Fe y Mn envejecido	74 65	3,40 $3,165 \times 10^{-2}$	26 35	6,35 $2,720 \times 10^{-3}$			Gradiente Extrac. Suces.
Bvl de la Braunerde	43	$1,91 \times 10^{-2}$	57	$7,320 \times 10^{-3}$			Gradiente Extrac. Suces.
Bsh del Podsol	100	$4,117 \times 10^{-2}$					Gradiente Extrac. Suces.
Bt de la Terra fusca decolorada arenosa	100	$1,797 \times 10^{-2}$					Gradiente Extrac. Suces.
Bt de la Terra rossa decolorada	100	$3,196 \times 10^{-2}$					Gradiente Extrac. Suces.

dual menor del 10 % corresponden a este fondo del principio de la extracción.

En el Bsh del Podsol solamente se diferencian dos máximos por gradiente y los resultados son como en el caso anterior, bastante

semejantes; por extracciones sucesivas se separa una tercera fracción con un contenido menor del 10 % que corresponde a la fracción de hierro extraído entre los dos máximos. Una mayor dificultad existe para comparar las fracciones separadas por ambos métodos del horizonte Bv1 de la Braunerde y Bt de la Terra rosa decolorada; en ambos materiales los máximos de las curvas de disolución por gradiente se superponen y es difícil diferenciar la cantidad de Fe asignable a cada uno.

En consecuencia con todo lo anterior, no se puede decir qué método es mejor en la identificación de fracciones. Ambos métodos son útiles y dan resultados semejantes cuando los componentes de los materiales que se estudian, tienen una velocidad de disolución muy distinta entre sí. Para probar la bondad de uno u otro método en condiciones más extremas habría que hacer ensayos con mezcla de productos que independientemente por gradiente o extracciones sucesivas diesen un único componente y cuyos valores de  $k$  ó  $N$  fuesen muy semejantes.

Del presente trabajo se han deducido las siguientes ventajas de uno y otro método, agrupándolos en los diferentes pasos de realización de ambos.

La extracción por el método de gradiente es más rápida se puede realizar en una jornada de trabajo; por el contrario se necesitan en extracciones sucesivas tiempos de extracción muy largos cuando se quieren separar y caracterizar componentes con alta y baja solubilidad (comparar tiempos de extracción en el cuadro II).

El gradiente requiere un equipo especial, frascos de reserva y mezcla, bomba peristáltica, etc., mientras que las extracciones sucesivas se pueden realizar con un material de uso general en los laboratorios.

Las pérdidas de material y de solución, en las decantaciones tras centrifugación, son una fuente de errores en el método de extracciones sucesivas. En gradiente se evitan estas pérdidas al realizarse la extracción en proceso continuo.

La constancia de la concentración de HCl en los extractos del método de extracciones sucesivos simplifican las manipulaciones en la determinación de Fe o Mn. Esta es una ventaja notable considerando el elevado número de determinaciones que hay que llevar a cabo para ambos métodos.

Los componentes de los materiales cuyos máximos en gradiente

corresponden a concentraciones de HCl inferiores a la utilizada en extracciones sucesivas, no se diferencian por este último método. La determinación de estas fracciones podría hacerse utilizando un HCl de menor concentración; esto haría el método mucho más laborioso.

Algunos minerales de Fe de difícil solubilización no incluíbles en los óxidos libres de nuestros suelos no son extractables por el gradiente en nuestras condiciones y podrían serlo por extracciones sucesivas con HCl de elevada concentración.

En el método de extracciones sucesivas los componentes separados en un material quedan caracterizados por los valores de  $k$ , estos coeficientes, para la misma sustancia y extractante dependen de la concentración de éste. En el caso del gradiente los componentes quedan caracterizados por la  $N$  del ácido a que aparecen los máximos; estos valores de  $N$  dependen del extractante empleado y de las condiciones de extracción.

Frente al método de extracciones sucesivas que lleva consigo un laborioso cálculo matemático la representación gráfica de los resultados de gradiente es inmediato y permite la comparación fácil de distintos materiales. Por otra parte, el hecho de que los diferentes componentes se identifiquen por máximos facilita la retención memorística del diagrama y su agrupación en diversos tipos.

La forma de estos máximos más o menos apuntados parece estar relacionada con la distribución de tamaño de partículas y quizá también con la geometría de los cristales.

Es interesante señalar que parece posible construir la curva acumulativa de disolución de cada componente en extracciones sucesivas (semejantes a los de la fig. 1), a partir de los datos suministrados por gradiente. Los valores de  $k$  para un mismo extractante parecen estar correlacionados con las concentraciones de ácido a que aparecen los máximos en gradiente cuando las extracciones se han realizado en condiciones constantes. En nuestro caso, con las limitaciones correspondientes debidas a las pocas muestras consideradas, la relación entre  $N$  y  $\log k$  parece ser lineal. Establecida esta correlación con mayor número de muestras se puede calcular el valor de  $k$ .  $Q_n$  representa el área del pico y estos valores sustituidos en la ecuación (1) proporcionan los datos necesarios para la representación gráfica antes señalada.

La construcción de la curva de gradiente a partir de  $Q_n$  y  $k$  parece ser por ahora un problema más complejo.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la valiosa colaboración prestada en la realización de este trabajo a la Srta. Inmaculada Murillo.

### RESUMEN

Se ha estudiado el fraccionamiento de las diversas formas de hierro y manganeso por dos métodos químicos; extracción por HCl en gradiente de concentración y extracciones sucesivas con un mismo extractante (HCl 4N), sobre un grupo de materiales sintéticos procedentes de envejecimiento en diversas condiciones de hidróxido de hierro o hidróxidos de hierro y manganeso, perfectamente caracterizados y sobre algunos horizontes de suelos típicos.

Los resultados indican una buena concordancia entre los dos métodos para los productos sintéticos y suelos cuando ambos métodos separan dos o a lo sumo tres componentes distintos por material y una correspondencia menos estrecha cuando los materiales son más complejos. Se discuten las razones de la falta de paralelismo entre ambos métodos y las ventajas de cada uno.

### REFERENCIAS

ALBERTO, F.

- 1968 Extracción de Fe y Mn del suelo por medio de un gradiente de concentración. I. Empleo de HCl. *An. Aula Dei*, **9**: 51-73.

ALBERTO, F.; MURILLO, I.

- 1969 Fraccionamiento del Fe y Mn en algunos tipos de suelo de Urbasa por medio de HCl en gradiente de concentración. *An. Aula Dei*, **10**: 34 (905-921).
- 1969 Estudio compartivo del pirofosfato, oxalato y HCl en gradiente de concentración como extractante de Fe en suelos. *An. Aula Dei*, **10**: n.º 3-4, 922-936.

AMER, F.; BOULDIN, D. R.; BLACK, C. A.; DUKE, F. R.

1955 Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and P32 equilibration. *Plant. and Soil*, **6**: 391-408.

MOSER, U. S.; SOUTHERLAND, H. V.; BLACK, C. A.

1959 Evaluation of laboratory indexes of absorption of soil P by plants. *Plant and Soil*, **10**: 356-374.

RONDELET, J. A.

1960 Caracterisation des differentes formes d'Aluminium et de Fer dans les sols tropicane. *Conf. Interafr. Sols*, **3**: Dalaba, vol. I: 177-182.

SEGALEN, P.

1968 Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols a hydroxydes tropicane. *Cah. ORSTOM Serv. Pedól.*, vol. VI, n.º 1: 105-126.