

AGROCHIMICA

**Rivista Internazionale
di Chimica vegetale, Pedologia e Fertilizzazione del suolo**



**Influencia de la composición de la materia orgánica
en la dinámica de microelementos a lo largo del Perfil
(suelos de la Provincia de Salamanca)**

A. GARCIA SANCHEZ, J. F. GALLARDO, J. SAAVEDRA
Centro de Edafología del C.S.I.C. y Departamento de Mineralogía
de la Universidad de Salamanca y Centro de Edafología y Biología Aplicada. Salamanca.

Influencia de la composición de la materia orgánica en la dinámica de microelementos a lo largo del Perfil (suelos de la Provincia de Salamanca)

A. GARCIA SANCHEZ, J. F. GALLARDO, J. SAAVEDRA

Centro de Edafología del C.S.I.C. y Departamento de Mineralogía de la Universidad de Salamanca y Centro de Edafología y Biología Aplicada. Salamanca.

INTRODUCCION. — Los procesos biogeoquímicos, esto es, los estrechamente ligados a la acción de las sustancias orgánicas sobre la roca madre son, para KONONOVA (1966) y DUCHAUFOR (1970), los más importantes y a la vez más desconocidos de todos los que suceden en el perfil. En estos procesos intervienen por un lado las sustancias orgánicas originadas en la descomposición de los restos vegetales (en general, de carácter ácido y bajo peso molecular), y por otro las diversas fracciones del humus; a esto hay que añadir la acción directa que ejercen los microorganismos sobre los bioelementos, en cuanto a transporte y acumulación de éstos se refiere.

El origen de las sustancias húmicas lo constituyen los restos orgánicos de origen vegetal y animal y, de modo muy especial, la masa microbiana. La naturaleza del humus se encuentra, pues, fuertemente influenciada por la composición química de las especies vegetales, las condiciones físicas y químicas del suelo, el clima y la actividad y naturaleza de la población microbiana telúrica. La mayor parte de las ceras, grasas, resinas, carbohidratos, etc., son rápidamente metabolizadas; lo son también, pero de una manera más lenta, los polifenoles, la lignina y la celulosa. Ello conduce a la formación de sustancias estables que reciben el nombre de humus. Su formación tiene, pues, un origen microbiano, si bien algunos autores apoyan la idea de la existencia de condensaciones entre polifenoles y otros catabolitos con aminoácidos y proteínas, favorecidas por la presencia de enzimas microbianos. Clásicamente estas sustancias se vienen agrupando en ácidos fúlvicos y ácidos humínicos, que con estructuras químicas semejantes, poseen marcadas diferencias en sus propiedades físicas y fisicoquímicas. Así, se consideran a los ácidos fúlvicos formas simples del humus, de peso molecular inferior a 5.000, fuerte acidez, alta solubilidad; con una gran

capacidad para formar complejos con los cationes polivalentes, especialmente de tipo « quelato » (debido a su riqueza en cadenas laterales hidrofílicas; KAWAGUCHI, KYUMA, 1959), etc. Dentro de este grupo también se suelen agrupar sustancias orgánicas de naturaleza no específica y carácter ácido. Los ácidos humínicos, con mayor peso molecular, poseen un menor carácter hidrofílico, siendo insolubles en medio ácido, sensibles a la presencia de electrolitos y con una alta capacidad de cambio (HIMES, BARBER, 1957). La fracción humina se diferencia de esta última en la fuerza de unión a la parte mineral del suelo, por lo que resulta extremadamente difícil su extracción por reactivos suaves; grandemente relacionada con las « argilitas » (esto es, las formaciones constituidas por arcilla y humus) las uniones se establecen, según ALEKSANDROVA y NAD (1958), a través de los cationes de cambio y/o por los sesquióxidos del suelo.

Aunque las últimas fracciones tienen gran importancia en la física y fertilidad del suelo, son los ácidos fúlvicos los que, por su movilidad, capacidad de meteorización sobre las arcillas y el material original, etc., tienen mayor significancia en la génesis de los suelos.

Las sustancias orgánicas sufren rápida transformación y precipitación en los perfiles ricos en Calcio: la humificación suele ser muy profunda (mull). Por el contrario en suelos con el complejo de cambio desaturado, pobre en bases, dicha humificación es lenta, por lo que generalmente existe una liberación de ácidos orgánicos solubles (mor); estos compuestos forman complejos con los cationes, siendo responsables de su emigración descendente. Aún en medio aerobio, algunos cationes sufren paralelamente una reducción, acentuándose su movilidad. En ciertas condiciones existe también un lavado de arcillas, las cuales arrastran consigo gran cantidad de hidróxidos metálicos (SOUCHIER, DUCHAUFOR, 1969). En condiciones extremas hay en superficie una destrucción de minerales arcillosos, con lo que aparece el fenómeno de la podsolización (ANTIPOV-KARATEV, TSIRUPA, 1961).

La formación de un horizonte de acumulación puede ser debida a la conjunción de los siguientes factores: 1) por precipitación de los complejos allí donde el contenido de bases aumenta (BLOOMFIELD, 1955); 2) por alcanzarse el punto isoeléct-

trico (DUCHAUFOR, 1968); 3) degradación microbiana; 4) fin de condiciones reductoras; 5) por variaciones edafoclimáticas estacionales.

Los suelos pardos con humus del tipo mull forestal o moder mulliforme, a veces moder, mantienen su complejo organomineral floculado mediante el catión Fe III (y Al III). Si se acentúan las condiciones desfavorables se producen primero los fenómenos de lixiviación ya aludidos (SWAINE, MITCHELL, 1960); en casos extremos se llega a la podsolización.

Las fracciones húmicas pueden encontrarse en el suelo formando sales libres, complejos (de coordinación y quelatos) y argilitas. Todas estas formas se dan a la vez en los perfiles, en proporciones más o menos variables y acompañadas por cantidades, a veces importante, de taninos, lignina, polifenoles, etc.; la estabilidad de los complejos formados con los cationes así como su movilidad dependen de la naturaleza de éstos, las características del perfil y de la naturaleza del humus. Se ha comprobado la existencia de complejos de las sustancias húmicas con numerosos cationes (Fe, Al, Ba, Co, Cu, Mn, Ni, U, V, Zn, etc.). Un gran número de autores (BROADBENT, OTT, 1957; SCHNITZER, SKINNER, 1963; SCHNITZER, HANSEN, 1970; VERLOO, COTTENIE, 1972; ONG et als., 1970; etc.), han establecido en condiciones experimentales diversas secuencias de estabilidad y movilidades relativas de estos complejos organometálicos. En general se advierte un transporte selectivo de cationes, existiendo un determinado intervalo de pH para el cual la movilidad de éstos es máxima.

MÉTODOS EXPERIMENTALES. — Los métodos utilizados para este estudio fueron: método de la pipeta para el análisis mecánico; determinación de Carbono por vía húmeda; método Kjeldahl para el Nitrógeno. Para el fraccionamiento de la materia orgánica se ha procedido según el esquema propuesto por DUCHAUFOR y JACQUIN (1963, 1966), utilizando Na_2SO_4 en vez de NaCl (CARBALLAS, GUITIAN, 1967). Este método que ha sido discutido en anteriores trabajos (GALLARDO, GARCIA RODRIGUEZ, 1973), consiste en sucesivas extracciones a pH 7, 9.8 y 12. De las dos primeras extracciones se separan, por precipitación a pH 1, los ácidos fúlvicos de los ácidos húmicos. La determinación cuantitativa de las fracciones se realiza mediante el análisis del C, siguiendo las recomendaciones de ATTAR y DELECOUR (1964).

Las determinaciones analíticas de los elementos mayores y trazas se han realizado según el método propuesto por SAAVEDRA y GARCIA SANCHEZ (1972).

RESULTADOS Y DISCUSSION. -- Para este estudio se han seleccionado cuatro perfiles de alteración desarrollados sobre rocas cristalinas del basamento antemesozoico de la Provincia de Salamanca (España). Los datos característicos figuran en la Tabla 1. La pluviosidad en la zona donde se tomaron los perfiles es superior a los mil milímetros anuales (GARMENDIA, 1964). En la roca madre así como en los diversos horizontes de los perfiles, se han realizado la determinación de los elementos trazas siguientes: Cu, Mo, Ni, Sn, V y Zn. Los resultados aparecen en las Figuras 1 y 2.

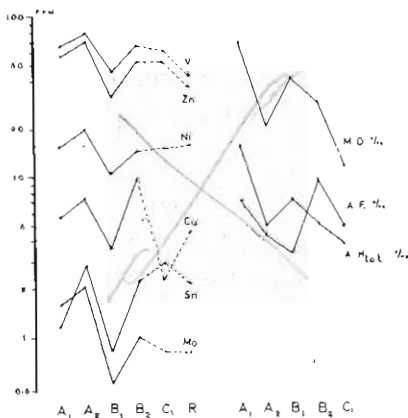


FIG. 1 — Distribución de los elementos trazas, materia orgánica y fracciones fúlvicas y humínicas en el perfil I.

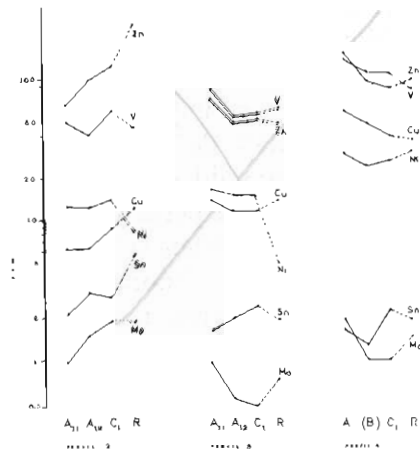


FIG. 2. — Distribución de los elementos trazas, materia orgánica y fracciones fúlvicas y humínicas en los perfiles II, III y IV.

El resultado del fraccionamiento de la materia orgánica aparece en la Tabla 2. (Fracciones expresadas en % sobre materia orgánica).

El perfil 1 se ha clasificado como Podsol, como se deduce de su morfología (horizonte spódico). Con una relación C/N elevada, pH bajo, su humus se puede catalogar como moder. La fracción fúlvica es abundante y presenta un fuerte lavado descendente, lo que debe condicionar la dinámica y distribución de los elementos trazas considerados. En efecto, existe un paralelismo estrecho entre todos ellos (Fig. 1); se aparta el horizonte C₁, donde los procesos edafocímicos deben presentar una influencia mínima. En este paralelismo es interesante resaltar el máximo relativo que presenta la concentración de todos los elemen-

tos en el horizonte B₂, y que se corresponde con el de la fracción fúlvica: se deduce, pues, que son los ácidos fúlvicos los responsables del transporte de estos elementos. Los fulvatos metálicos son biodegradados o precipitados por influencia de las bases alcalinotérreas, que presentan también un máximo en este horizonte (Tabla 1), aunque no debe olvidarse los demás factores ya citados. La mayor concentración de microelementos en el horizonte A₂ frente a los A₁ y B₁ es de difícil interpretación. Sin embargo hay que considerar que en estos dos últimos horizontes existe una absorción de elementos por parte de las raíces de las plantas, mientras que en el horizonte eluvial éstos deben encontrarse en forma no asimilable.

El perfil 2 presenta características de Ranker; profundidad, acidez y relación C/N, considerablemente alta, nos inclina a considerarlo criptopodsólico. Posee alta proporción de ácidos fúlvicos y humínicos libres, así como un nivel de extracción elevado, que en el horizonte A_{1,2} alcanza un valor del 50%. En este perfil hay una tendencia general de todos los microelementos de empobrecimiento en los horizontes superficiales (Fig. 2). El mecanismo de transporte de estos elementos debe ser análogo al del perfil anterior. Es posible también que, debido a la fuerte pendiente en que está situado el perfil exista un lavado lateral, lo que contribuiría a un mayor empobrecimiento de elementos del suelo respecto a la roca madre.

El perfil 3, semejante morfológicamente al anterior, posee una humificación más favorable, observándose también un drenaje impedido, con lo que este suelo está sometido a un hidromorfismo estacional en profundidad. Se observa un enriquecimiento superficial de microelementos (exceptuando el caso del Sn). La emigración de ácidos fúlvicos debe estar impedida en parte por la dificultad de drenaje; por otra parte, la alta extracción alcanzada en el horizonte C₁ es consecuencia, sin duda, de ambiente reductor de éste.

Por último, el perfil 4 posee una mayor evolución que el anterior, como se desprende de su morfología (presencia de un horizonte cámbico) y formación más importante de arcilla. Se asemeja al anterior en la escasa movilización de la fracción fúlvica, pero posee un mayor contenido de ácidos humínicos en el horizonte A, y una elevada proporción de humina extraíble en el (B). En consecuencia, la distribución de microelementos es

TABLA 1. — Datos analíticos de los perfiles.

	Características	Horizontes	Prof. cms.	pH	C, %	C/N	A, %	OCa, %	OMg, %
Perfil I	Situación: Monforte Topografía: Ladera, 10% Roca madre: Granito Vegetación: Ericáceas y papilionáceas Clase de suelo: Podsol Tipo de humus: Moder	A ₁	0-30	5.1	4.00	20.9	12.6	0.29	0.36
		A ₂	30-40	5.0	1.18	14.4	10.4	0.37	0.42
		B ₁	40-55	5.1	2.35	12.2	14.2	0.30	0.34
		B ₂	55-95	5.2	1.91	13.5	7.4	0.67	0.77
		C ₁	+ 95	5.6	0.80	10.5	7.1	0.35	0.46
Perfil II	Situación: Peñaparda Topografía: Ladera, 10% Roca madre: Granito Vegetación: Ericáceas y papilionáceas Clase de suelo: Ranker criptopodsólico Tipo de humus: Mor	A ₁₁	0-50	5.1	6.73	25.4	13.0	0.10	0.44
		A ₁₂	50-65	5.2	4.64	21.3	10.0	0.34	0.41
		C ₁	+ 65	5.1	0.15	10.7	6.0	0.09	0.33
Perfil III	Situación: Nava de Francia Topografía: Llano Roca madre: Granito Vegetación: Q. pyrenaica, labiadas Clase de suelo: Ranker gley Tipo de humus: Mull forestal	A ₁₁	0-30	5.4	2.45	14.7	12.2	0.47	0.79
		A ₁₂	30-40	5.4	2.20	15.7	9.8	0.76	0.83
		C ₁	+ 40	5.7	0.65	7.5	5.9	0.66	0.74
Perfil IV	Situación: S. Miguel Valero Topografía: Ladera, 15% Roca madre: Cornubianita Vegetación: Castanea sativa, cistáceas Clase de suelo: Suelo pardo Tipo de humus: Mull forestal	A	0-15	5.7	3.74	12.5	17.5	0.29	1.16
		(B)	15-55	5.6	0.72	9.7	18.2	0.33	1.44
		C ₁	+ 55	5.5	0.39	8.7	18.0	0.32	1.71

TABLA 2. — Fraccionamiento de la materia orgánica del suelo.

Perfil	Hori- zonte	M.O. %	Et: B	AF	AHlb	AHlg	AHt	AF ⁺ AH	AHlg ⁺ AHlb	Hna. e.	N. e.
I	A ₁	6.89	4.9	10.5	7.3	10.3	17.6	0.6	1.4	4.9	37.9
	A ₂	2.03	4.6	20.9	7.4	11.5	18.9	1.1	1.5	5.9	50.3
	B ₁	4.05	4.3	8.2	9.4	4.9	14.3	0.6	0.5	4.1	30.9
	B ₂	3.29	2.5	29.8	4.0	8.0	12.0	2.1	2.0	3.9	48.2
	C ₁	1.37	5.1	36.4	7.7	4.7	13.4	2.7	0.6	11.4	66.3
II	A ₁₁	11.60	4.0	11.8	15.0	3.6	18.6	0.6	0.2	5.4	39.8
	A ₁₂	8.00	1.8	21.1	19.2	4.0	23.2	0.9	0.2	4.0	50.1
III	A ₁₁	4.22	6.0	10.7	7.0	4.7	11.7	0.9	0.7	6.9	35.3
	A ₁₂	3.79	4.6	9.0	7.0	4.2	11.2	0.8	0.6	7.0	31.8
	C ₁	1.12	8.1	24.6	8.6	5.1	13.7	1.8	0.6	7.1	53.5
IV	A	6.44	2.7	13.0	8.5	7.1	15.6	0.9	0.8	2.7	34.0
	(B)	1.24	2.3	8.4	1.7	2.6	4.3	2.0	1.5	21.3	36.3

semejante al suelo anterior; solamente el estaño, de igual modo que lo hacía en el perfil 3, no parece seguir el comportamiento de los demás elementos, esto es, el suelo no se enriquece de aquel elemento con respecto al material original.

Abreviaturas: M. O.: materia orgánica; Et: B: extracción etanol-bencénica; AF: ácidos fúlvicos; AHlb: ácidos humínicos libres; AHlg: ácidos humínicos ligados; AHt: ácidos humínicos totales; Hna. e.: humina extraíble; N. e.: nivel de extracción; A: arcilla.

~~Sn. e Mo in 4 terreni formati su rocce acide. È stata accertata una influen-~~

BIBLIOGRAFIA

- ALEKSANDROVA L. N., NAD M.: The nature of organo-mineral colloids and methods of their study. *Soviet Soil Sci.*, 1100 (1958).
- ANTYPOV-KARATEV I. N., TSYRUPA I. G.: Forms and conditions of migration of organic matter in soil profiles. *Soviet Soil Sci.*, 815.
- ATTAR A., DELEGOUR F.: Contribution a l'étude du dosage du Carbone par voie humide. *Pédologie*, 14, 140 (1964).
- BLOOMFIELD C.: A study of podsolización: VI. The immobilization of Iron and Aluminium. *J. Soil Sci.*, 6, 284 (1955).
- BROADBENT F. E., OTT J. B.: Soil organic matter-metal complexes; factors affecting retention of various cations. *Soil Sci.*, 83, 419 (1957).
- CARBALLAS T., GUITIÁN F.: Fraccionamiento de la materia orgánica del suelo con pirofosfato sulfato sódico. *An. Edaf. Agrobiol.*, 26, 1143 (1967).
- DUCHAUFOR PH.: L'évolution des sols: Essai sur la dynamique des profils. Masson et Cie. Paris (1968).
- DUCHAUFOR PH.: Précis de Pédologie. 3ème. edn. Masson et Cie. Paris (1970).
- DUCHAUFOR P., JACQUIN F.: Recherche d'une méthode d'extraction et de fractionnement des composés humiques contrôlée par l'électrophorèse. *Ann. Agron.*, 14, 885 (1963).
- DUCHAUFOR P., JACQUIN F.: Nouvelles recherches sur l'extraction et le fractionnement des composés humiques. *Bull. E.N.S.A.N.*, Nancy, 8, 3 (1966).
- GALLARDO J. F., GARCIA RODRIGUEZ A.: El perfil de materia orgánica en suelos de la Región Oeste de España. I. *An. Edaf. Agrobiol.*, 32, 347 (1973).

- GARMENDIA J.: Estudio climatológico de la Provincia de Salamanca. *Publicaciones del I.O.A.T.O. Salamanca* (1964).
- HIMES F. L., BARBER S. A.: Chelating ability of soil organic matter. *Soil Sci. Amer. Proc.*, 21, 368 (1957).
- KAWACUCHI K., KYUMA K.: On the complex formation between soil humus and polyvalent cations. *Soil Plant Food*, 5, 54 (1959).
- KONONOVA M. M.: Soil organic matter. 2nd. edn. Pergamon Press., Oxford (1966).
- ONG H. L., SWASON V. E., BISQUE R. E.: Natural organic acids as agents of chemical weathering. *U.S. Geol. Survey.*, Prof. Paper 700 - C, 130 (1970).
- SAAVEDRA J., GARCIA SANCHEZ A.: Método rápido de determinación de elementos mayores, menores e trazas en rocas y suelos. *An. Edaf. Agrobiol.*, 31, 649 (1972).
- SCHNITZER M., HANSEN H.: Organic metallic interactions in soils. VIII. An evaluation of methods for the determination of stability contents of metal-fulvic complexes. *Soil. Sci.*, 109, 333 (1970).
- SCHNITZER M., SKINNER S. I. M.: Organo-metallic interactions in soils. I and II. *Soil Sci.*, 96, 86 (1963).
- SOUCHIER S., DUCHAUFOUR P.: Sur la stabilité des suspensions argileuses en milieu acide. *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 268, 1849 (1969).
- VERLOO M., COTTENIE A.: Stability and behaviour of complexes of Cu, Zn, Fe, Mn and Pb with humic substances of soils. *Pédologie*, 22, 174 (1972).

RESUMEN. — Se hace un estudio de la distribución de Zn, V, Cu, Ni, Sn y Mo en cuatro perfiles desarrollados sobre granitos³⁾, y cornubianitas¹⁾. Se observa una influencia del tipo de materia orgánica sobre dicha distribución en el sentido de una mayor movilización de dichos elementos paralela al aumento de la fracción fúlvica.

RÉSUMÉ. — On étudie la distribution de Zn, V, Cu, Ni, Sn et Mo dans quatre profils de sol sur granites³⁾ et des cornubianites¹⁾. On observe une influence du type de matière organique sur cette distribution dans le sens d'une mobilization plus intense de ces éléments parallèle à l'augmentation de la fraction fulvique.

SUMMARY. — A study on the distribution of some trace-elements (Zn, V, Cu, Ni, Sn and Mo), along four profiles developed on acid-rocks was. The organic matter type influences that distribution, since element mobilization runs parallel to fulvic fractions increase.

ZUSAMMENFASSUNG. — Wir untersuchen die Austeilung von Zn, V, Cu, Ni, Sn und Mo in vier Profilen, entwickeln auf sauerliche Felsen, und wir bemerken einem einfluss der Type von organische Stoffe über eine gewisser Verteilung in der Sinne von eine grössere Mobilmachung diesen elements, was, parallel der Vergrösserung des fulvosäurefraktion sind.

RIASSUNTO. — Viene esaminata la distribuzione di Zn, V, Cu, Ni, Sn, e Mo in 4 terreni formati su rocce acide. È stata accertata una influenza della forma della sostanza organica su questa distribuzione, e cioè una relazione positiva di questi metalli con il tenore in acidi fulvici.