

FRACCIONAMIENTO DE COBALTO EN SUELOS

M. J. Graña*, M. T. Barral**, F. E. Guitián** y F. Guitián**

* *Dpto. Química Analítica, Nutrición y Bromatología, E.U.I.T.A., Lugo.*

** *Dpto. Edafología y Química Agrícola, Facultad de Farmacia.
Universidad de Santiago de Compostela.*

RESUMEN

Se estudian los contenidos y formas de cobalto en horizontes superficiales de suelos dedicados al cultivo de plantas forrajeras. El esquema de fraccionamiento aplicado se basa en la utilización de extractantes selectivos. Se han considerado las siguientes formas de cobalto: de cambio, ligado a la materia orgánica, asociado a óxidos amorfos y cristalinos de hierro y manganeso, y fracción residual.

Las formas de cobalto asociadas a los óxidos de Fe y Mn contribuyen mayoritariamente al cobalto total, seguidas en importancia por las formas retenidas en las estructuras de los silicatos.

Se analizan posibles relaciones entre las formas de cobalto y características del suelo y del medio físico.

Palabras clave: Cobalto, elementos traza, fraccionamiento, extracciones selectivas.

SUMMARY

COBALT FRACTIONATION IN SOILS FROM THE PROVINCE OF LUGO (NW SPAIN)

Cobalt contents and forms in surface samples of soils dedicated to forage crops are investigated. The fractionation scheme is based on the utilization of selective extractants. The following cobalt forms are considered: exchangeable, organic matter bound, associated to amorphous and crystalline iron and manganese oxides, and residual fraction. Cobalt bound to Fe and Mn oxides mostly contribute to total cobalt, followed by cobalt into silicate structures. Possible relations between cobalt and soil and site characteristics are studied.

Key words: Cobalt, fractionation, selective extractions, trace elements.

INTRODUCCION

El creciente número de investigaciones que en los últimos años se han realizado sobre los elementos traza en los suelos y sedimentos suelen

justificarse en los problemas ecológicos que se derivan, bien de su deficiencia para los organismos vivos, bien del enriquecimiento hasta nive-

les tóxicos, en suelos, aguas y finalmente en la cadena alimentaria.

La movilidad y biodisponibilidad de los elementos traza en los suelos no dependen solamente de su contenido total, sino que están determinadas principalmente por las formas químicas de estos metales (Kabata-Pendias y Pendias, 1984).

Con pequeñas variaciones según los distintos autores se considera que los elementos traza pueden existir en los suelos en las siguientes formas: a) solubles, b) cambiables, c) retenidas por la materia orgánica, d) ocluidas en los óxidos de hierro y manganeso, e) como compuestos definidos de tipo carbonato, fosfato, sulfuro, etc., f) unidas a las estructuras de los silicatos.

Para evaluar las especies químicas de los elementos traza en los suelos

se utilizan frecuentemente procedimientos de extracción selectiva a pesar de sus limitaciones, pues un gran interés por cuanto suministran información sobre el modo de existencia, disponibilidad biológica y físico-química, migración y transporte de los metales traza (Tessier *et al.*, 1979).

El objetivo de este trabajo es determinar los contenidos y formas de cobalto en suelos dedicados al cultivo de plantas forrajeras; su importancia radica en la importancia de este elemento desde el punto de vista de la nutrición animal. El conocimiento de las especies químicas de cobalto nos permite evaluar su biodisponibilidad; el procedimiento seguido para realizar este fraccionamiento se describe en el empleo de extractantes selectivos.

MATERIAL Y METODOS

Se han analizado 46 muestras superficiales (hasta 20 cm de profundidad) de suelos de la provincia de Lugo, seleccionadas de modo que se encuentren representados los principales materiales geológicos existentes en esta provincia. Los suelos estaban dedicados a cultivo de plantas forrajeras. Una descripción de los puntos de muestreo se encuentra en la Tabla 1.

Análisis generales de los suelos

En las muestras se llevaron a cabo las siguientes determinaciones: granulometría, pH (en agua, cloruro potásico y p-nitrofenol), carbono y nitrógeno totales, según los métodos descritos por Guitián y Carballas (1976).

Fraccionamiento de cobalto

Para la determinación de las formas de cobalto en la fase sólida del suelo se utilizó en cada muestra de suelo original, haciendo duplicados en todos los casos, se analizó la fracción de cobalto en forma de compuestos definidos, que resultaron ser muy poco significativas en estos suelos.

El esquema de fraccionamiento adoptado se recoge en la Tabla 1. Para el desplazamiento de la fracción de cambio se suele utilizar una solución neutra, siendo el acetato amónico (pH 7.0) el reactivo más frecuentemente usado. El cobalto asociado a la materia orgánica se solubiliza con pirofosfato sódico, gracias al efecto combinado de su pH básico.

TABLA 1

Localización y características de sitio de las muestras estudiadas.

N.º	Localidad	Altitud	Topografía	Material de partida	Clase drenaje (FAO)	Precpt. (mm)	T. ^a (°C)
1	Romeán	480	Plana, Fondo de valle	Sedientos cuaternarios	2	1022	11.7
2	Castroverde	650	Fte. ondulada, Ladera	Pizarras y esquistos	4	1305	11.7
3	Fonsagrada	950	Fte. ondulada, Ladera convexa	Areniscas y pizarras	3	1754	8.8
4	Becerreá	620	Colinada, Ladera	Lentejones calcáreos	3	1457	10.8
5	Padriñán	480	Fte. ondulada, Ladera cóncava	Granito de dos micas	4	1022	11.7
6	Sarria	400	Fondo de valle, Planicie	Aluvial, Cuaternario	2	1457	10.8
7	Sarria	400	Fondo de valle, Planicie	Terrazas, Cuaternario	2	1457	10.8
8	Bóveda	360	Plana, Terraza	Terrazas, Cuaternario	2	933	13.2
9	Puebla de Brollón	400	Casi plana	Aluvial, Cuaternario	2	993	12.9
10	Monforte	360	Casi plana	Aluvial, Cuaternario	2	823	13.9
11	Rubián	400	Ondulada, Ladera cóncava	Arenas y arcillas	3	933	13.2
12	Manán	440	Casi plana	Aluvial, Cuaternario	2	1022	11.7
13	Puebla S. Julián	360	Ondulada, Fondo de valle	Aluvial, Cuaternario	2	1022	11.7
14	Sarria	460	Fte. ondulada, Ladera	Pizarras y areniscas	4	1457	10.8
15	Sarria	430	Colinada, Pendiente cóncava	Pizarras y areniscas	3	1457	10.8
16	Samos	530	Montañosa, Fondo de valle	Pizarras y areniscas	2	1457	10.8
17	Lugo	480	Fte. ondulada, Ladera	Arcillas lacustres	3	1022	11.7
18	Carral	400	Ondulada, Planicie	Esquistos	2	1004	12.0
19	Pacios	410	Ondulada, Planicie	Sedimentos cuaternarios	3	1004	12.0
20	Baamonde	400	Fte. ondulado, Ladera	Esquistos	3	1004	12.0
21	Guitiriz	450	Colinada, Ladera convexa	Granodiorita	4	1227	10.7
22	Parga	430	Colinada, Ladera	Granodiorita	3	1227	10.7
23	Campo de Arbol	780	Montañosa, Ladera convexa	Esquistos piritosos	4	1457	10.8

TABLA 1 (Continuación)

Localización y características de sitio de las muestras estudiadas.

N.º	Localidad	Altitud	Topografía	Material de partida	Clase drenaje (FAO)	Precpt. (mm)	T. ^a (°C)
24	Baralla	500	Fte. ondulada. Fondo valle	Aluvial, Cuaternario	2	1227	10.8
25	Nadela	400	Fte. ondulada. Lra. cóncava	Esquistos pelíticos	3	1022	11.7
26	Mondoñedo	150	Montañosa, Ladera	Pizarras arcillosas	3	1345	12.5
27	Lorenzana	100	Colinada. Fondo de valle	Pizarras azules	2	1345	12.5
28	Villamar	100	Fte. ondulada. Lra. cóncava	Pizarras y calizas	3	930	13.1
29	S. Cosme Barreiros	120	Fte. ondulada. Ladera	Pizarras verdosas	4	930	13.1
30	Reinante	60	Planicie costera	Cono deyección. Cuatern.	2	930	13.1
31	Devesa	40	Planicie costera	Coluvial, Cuaternario	2	930	13.1
32	Abeledo (Abadfn)	440	Fte. ondulada. Ladera	Esquistos y gneises	3	1004	12.0
33	Adelán	80	Ondulada. Fondo de valle	Aluvial, Cuaternario	2	1461	13.8
34	S. Martiño	80	Ondulada. Fondo de valle	Coluvial, Cuaternario	2	1461	13.8
35	Xove	50	Fte. colinada. Ladera	Granito de dos micas	4	1412	14.4
36	Vivero	200	Montañosa. Ladera	Granito de dos micas	4	1412	14.4
37	Guntfn	410	Colinada. Fondo de valle	Esquistos micacíticos	3	1305	11.9
38	Ventas de Narón	690	Colinada. Replano	Esquistos	3	1305	11.9
39	Monterroso	580	Ondulada. Ladera	Granodiorita	4	1305	11.9
40	Antas de Ulla	550	Ondulada. Pendiente ligera	Granodiorita	3	1305	11.9
41	Antas de Ulla	530	Fte. ondulada. Ladera	Granodiorita	4	1305	11.9
42	Castro de Amarante	520	Fte. ondulada. Ladera	Granodiorita	4	1305	11.9
43	Saa	460	Ondulada. Fondo de valle	Granodiorita	2	1227	10.7
44	Palas de Rey	570	Ondulada. Ladera	Granodiorita	3	1305	11.9
45	Friol	510	Ondulada. Planicie	Granito de dos micas	3	1387	10.7
46	Corgo	440	Ondulada. Ladera convexa	Granodiorita	3	1022	11.7

TABLA 2

Esquema de fraccionamiento para el cobalto.

Extractante	Suelo/Extract.	Tiempo	Referencia	Formas metálicas	Estimación
Acetato amónico (Acet.) (1.0 M; pH 7.0)	10/50	1 h	Gupta y Chen (1975)	Cambio	Acet.
Pirofosfato sódico (Piro.) (0.1 M; pH 10.1)	1/100	16 h	McKeague (1967)	Asociadas a M. O.	Piro.-Acet.
Acido oxálico-Oxalato (Oxal.), (0.2 M; pH 3.0)	1/50	4 h	Schwertmann (1964)	Asociadas a formas amorfas inorgánicas	Oxal.-Piro.
Ac. ascórbico-Oxalato (Asc.), (0.1 M)	1/50	30 min	Shuman (1982)	Asociadas a óxidos cristalinos	Asc.-Oxal.
Ac. fluorhídrico y ac. nítrico (Total)	Reactores 120 °C	2 h		Residual	Total-Asc.
Hidroxilamina (Hidrox.) (0.1 M; pH 2.0)	1/50	30 min	Chao (1972)	Específicamente asociadas a: Oxidos de Mn Oxidos de Fe	Hidrox.-Acet. Asc.-Hidrox.

y su poder complejante. La extracción de hierro y manganeso libres (y de los elementos traza a ellos asociados) se efectúa con el reactivo mixto ácido oxálico-oxalato amónico y ácido ascórbico, con el que se consigue la reducción de estos metales y su mantenimiento en disolución en forma complejada. Por otra parte, el ácido oxálico-oxalato amónico (pH 3.0), empleado en la oscuridad, se considera un extractante selectivo de compuestos no cristalinos de hierro y manganeso, y por lo tanto de los elementos traza asociados a esta fracción. Chao (1972) ha propuesto el cloruro de hidroxilamina (pH 2.0) como extractante

específico de los óxidos de manganeso; este reactivo deja prácticamente inalterados los óxidos de hierro y por sus características no debería afectar significativamente a las fracciones orgánicas. La solubilización del cobalto residual hace necesaria la disolución de los minerales silicatados, por lo que se realiza una digestión con ácido fluorhídrico y ácido nítrico en reactores a presión.

En todos los extractos se determinaron hierro, manganeso y cobalto, por espectrofotometría de absorción atómica. El cobalto asociado a cada fracción se estima por sustracción de los valores obtenidos en las diferentes extracciones.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de los análisis generales de los suelos se presentan en la Tabla 3. La granulometría más frecuente es la franco arenosa, con algunos casos de textura franca y franco-limosa. Los valores de pH en agua oscilan entre 4.4 y 7.4. El contenido de materia orgánica varía entre 2.5 y 9.9 % y su relación C/N entre 9 y 15.

Los contenidos de hierro libre se encuentran entre 0.60 y 6.50 % (Tabla 4); la forma predominante es la de óxido cristalino. El manganeso soluble en ácido ascórbico varía entre 105 y 1830 ppm, siendo en este caso más abundantes las formas amorfas (Fig. 1).

Los valores de cobalto total varían entre 3 y 87 ppm y los de cobalto de cambio se sitúan entre 0.10 y 0.82 ppm. Esta fracción representa

únicamente entre un 0.9 y 3.4 % del cobalto total (Tabla 5).

Estas formas cambiables por sales neutras se consideran aproximadamente equivalentes a la fracción no específicamente adsorbida, que es retenida por débiles interacciones electrostáticas sobre superficies de carga opuesta. Suele ser poco significativa pues tanto por las bajas concentraciones de los elementos traza en el suelo como por las características intrínsecas de los elementos de transición, éstos tienden a ser adsorbidos de forma específica formando enlaces covalentes coordinados con grupos reactivos de silicatos de la arcilla, óxidos metálicos y materia orgánica. El grupo OH es el denominador común a la mayoría de las superficies de estos constituyentes de los suelos; la

TABLA 3

Datos analíticos generales de los suelos estudiados.

N.º	(%)					(%)			C/N	pH		
	A.G.	A.F.	L.G.	L.F.	Arc.	C	M.O.	N		H ₂ O	KCl	p-nitr
1	51.4	14.3	6.5	15.9	11.7	2.24	3.87	0.214	10	5.2	4.1	6.0
2	33.3	9.9	15.6	24.3	16.9	4.62	7.96	0.367	13	4.8	4.0	5.6
3	14.9	24.5	26.1	24.8	9.7	3.87	6.68	0.367	10	5.2	4.1	5.8
4	10.7	9.3	13.3	46.9	19.9	2.91	5.02	0.288	10	7.1	6.4	7.0
5	35.7	29.7	10.2	13.7	10.7	2.44	4.21	0.223	11	5.4	4.2	5.8
6	27.9	29.6	14.6	18.0	9.8	3.22	5.55	0.322	10	5.7	4.9	6.1
7	10.8	24.0	18.8	32.6	12.8	1.43	2.47	0.165	9	4.9	3.8	5.9
8	31.5	22.1	12.5	18.1	15.5	1.90	3.28	0.182	10	5.4	4.1	6.1
9	42.9	25.2	10.1	11.9	9.9	3.83	6.61	0.277	14	5.4	4.4	5.9
10	33.2	18.2	17.6	19.2	11.8	2.05	3.54	0.199	10	6.0	4.9	6.4
11	21.2	15.3	13.7	33.8	16.0	3.10	5.35	0.266	12	6.2	5.3	6.4
12	35.3	24.6	12.8	15.2	12.1	2.08	3.58	0.188	11	5.1	3.8	5.9
13	16.4	25.6	14.7	29.2	14.1	1.54	2.66	0.171	9	5.2	4.0	6.1
14	25.1	40.0	12.8	7.2	14.9	2.47	4.26	0.244	10	5.7	4.3	6.0
15	23.5	31.4	17.5	14.5	13.0	1.47	2.53	0.168	9	5.6	4.2	5.9
16	21.5	27.1	17.6	17.4	16.3	2.82	4.86	0.258	11	5.5	4.3	5.9
17	30.1	35.5	8.9	12.4	13.1	1.99	3.43	0.144	14	6.5	5.3	6.5
18	25.0	38.4	8.1	13.7	14.8	3.24	5.58	0.283	11	5.2	4.2	5.8
19	37.1	39.9	5.1	7.5	10.4	4.70	8.11	0.350	13	5.2	4.4	5.9
20	8.4	57.5	9.8	13.6	10.7	3.82	6.58	0.274	14	5.1	4.1	5.8
21	46.9	23.0	6.8	13.5	9.8	4.29	7.39	0.367	12	4.8	4.2	5.7
22	37.5	30.0	7.3	12.8	12.4	2.63	4.52	0.258	10	4.6	3.9	5.7
23	27.7	23.1	11.2	19.8	18.2	4.66	8.04	0.305	15	4.4	3.8	5.5
24	14.7	21.4	12.3	42.4	9.1	2.39	4.12	0.266	9	5.3	4.2	6.0
25	18.4	30.0	17.3	20.4	13.9	3.08	5.31	0.314	10	5.3	4.4	6.0
26	13.3	30.5	29.1	11.9	15.2	1.92	3.31	0.185	10	4.7	3.8	5.8
27	14.5	25.2	21.9	29.3	9.1	3.08	5.31	0.266	12	5.7	5.3	6.4
28	9.2	19.6	18.3	38.2	14.7	3.00	5.17	0.330	9	7.4	6.7	7.0
29	18.2	30.4	13.3	24.4	13.6	3.31	5.71	0.268	12	4.9	4.1	5.9
30	16.7	24.2	25.7	22.3	11.1	4.27	7.37	0.392	11	5.3	4.5	6.0
31	24.3	21.8	16.6	25.4	11.9	3.60	6.20	0.350	10	6.5	6.0	6.6
32	14.1	39.2	16.0	18.5	12.3	5.39	9.30	0.510	11	4.9	4.2	5.6
33	50.0	15.4	5.9	13.8	14.8	4.04	6.97	0.266	15	6.1	5.3	6.2
34	23.2	32.4	9.6	16.8	17.9	5.72	9.86	0.426	13	5.2	4.6	5.8
35	52.8	16.0	8.0	12.3	10.9	3.60	6.20	0.294	12	5.2	4.3	5.9
36	32.9	19.4	12.8	19.8	15.0	3.68	6.34	0.305	12	4.5	3.7	5.6
37	15.7	15.5	22.3	32.1	14.3	5.24	9.03	0.402	13	4.7	4.2	5.7
38	12.9	16.1	24.3	32.9	13.8	5.61	9.68	0.473	12	4.8	4.2	5.5
39	51.2	21.5	5.8	10.3	11.1	3.39	5.85	0.294	11	5.0	4.2	5.9
40	46.4	18.8	6.0	15.6	13.2	4.04	6.97	0.384	11	4.6	4.0	5.6
41	45.4	20.7	6.9	15.6	11.4	3.79	6.54	0.288	13	4.8	3.9	5.6
42	51.8	20.7	6.0	12.7	8.8	2.60	4.48	0.227	11	4.9	3.9	5.9
43	42.0	23.3	7.3	16.7	10.7	3.00	5.17	0.274	11	4.8	3.8	5.9
44	42.6	32.1	5.7	8.1	11.3	2.68	4.62	0.258	10	5.8	4.8	6.1
45	45.9	24.2	10.5	9.2	10.2	4.26	7.35	0.377	11	5.2	4.0	5.8
46	51.1	20.6	9.3	8.1	10.9	2.71	4.68	0.243	11	5.3	4.2	5.8

TABLA 4

Fraccionamiento de hierro y manganeso en los suelos analizados.

N.º	Fe (mg kg ⁻¹)								Mn (mg kg ⁻¹)							
	Camb.	M.O.	Am.In.	Crist.	Resid.	Total	Ox. Mn	Ox. Fe	Camb.	M.O.	Am.In.	Crist.	Resid.	Total	Ox. Mn	Ox. Fe
1	0,85	1214	4986	9100	5632	20932	1125	14175	76	104	540	90	289	1099	534	200
2	2,94	1089	7311	18500	2535	29435	850	26050	34	68	548	70	363	1083	416	270
3	1,26	897	5603	18550	2999	28049	590	24460	12	149	319	195	181	856	317	346
4	0,48	2164	9036	28150	14750	54100	260	39090	65	208	1027	280	215	1795	855	660
5	0,95	784	3616	7750	8502	20652	850	11300	23	71	156	50	171	471	154	123
6	1,37	880	4970	8800	6815	21465	620	14030	30	112	264	89	337	832	270	195
7	1,28	1206	5994	15050	5810	28060	1320	20930	12	99	163	71	264	609	86	247
8	0,68	851	4249	12200	7722	25022	325	16975	32	64	286	68	152	602	248	170
9	1,90	529	1331	3990	3276	9126	375	5475	12	33	36	24	142	247	42	51
10	0,58	987	4513	13650	5210	24360	495	18655	29	132	350	109	257	877	322	269
11	0,63	3630	15570	45800	24040	89040	900	64100	86	184	1230	330	222	2052	1179	565
12	0,97	869	1031	7000	10415	19315	245	8655	64	84	125	42	279	594	116	135
13	0,39	1408	4192	17850	6515	29965	1340	22110	76	133	545	146	157	1057	469	355
14	0,96	1037	3463	12300	3545	20345	350	16450	19	133	168	70	395	785	171	200
15	0,77	1007	2193	14050	6184	23434	545	16705	22	106	221	71	326	746	227	171
16	1,07	1175	3875	17100	8793	30943	695	21455	13	114	299	84	117	627	305	192
17	0,47	912	1738	10400	6782	19832	485	12565	9	67	218	51	248	593	217	119
18	1,17	1087	4013	18050	7065	30215	920	22230	22	119	442	92	208	883	365	288
19	2,82	800	2100	6950	2405	12255	605	9245	8	64	19	14	152	257	43	54
20	2,73	1184	3016	12150	4070	20420	680	15670	4	55	60	31	246	396	76	70
21	2,70	1200	2400	12650	3142	19392	725	15525	7	39	64	40	200	350	51	92
22	2,68	995	3805	16900	6750	28450	290	21410	14	90	191	65	232	592	176	170
23	3,10	1308	3017	21625	7598	33548	950	25000	59	117	574	90	121	961	466	315

TABLA 4 (Continuación)

Fraccionamiento de hierro y manganeso en los suelos analizados.

N.º	Fe (mg kg ⁻¹)								Mn (mg kg ⁻¹)							
	Camb.	M.O.	Am.In.	Crist.	Resid.	Total	Ox. Mn	Ox. Fe	Camb.	M.O.	Am.In.	Crist.	Resid.	Total	Ox. Mn	Ox. Fe
24	1.17	1693	2457	21200	14976	40326	680	24670	43	158	692	132	181	1206	607	375
25	1.15	1147	2403	15000	10882	29432	475	18075	32	117	316	85	452	1002	293	225
26	1.08	1314	3336	19000	8395	32045	830	22820	36	185	722	142	212	1297	714	335
27	1.25	921	2879	11650	4586	20036	740	14710	43	93	196	28	228	588	242	75
28	1.25	1209	5191	14750	3157	24307	630	20520	39	159	427	65	333	1023	391	260
29	1.37	1672	3178	20150	13904	38904	810	24190	33	147	298	77	341	896	265	257
30	1.45	1243	2382	13725	4856	22206	520	16830	13	85	43	39	182	362	87	80
31	1.54	1170	4330	19400	5340	30240	675	24225	6	69	111	39	196	421	127	92
32	1.94	677	8273	10000	5242	24192	340	18610	9	77	159	85	275	605	141	180
33	1.33	1642	2200	8700	5777	18327	495	12055	24	98	376	57	249	804	397	134
34	2.42	838	3262	15600	2750	22450	410	19290	24	116	224	86	226	676	228	198
35	1.08	909	3941	6250	7082	18182	630	10470	16	73	208	33	252	582	214	100
36	1.67	1581	2369	17400	10916	32266	575	20775	98	142	1158	132	283	1813	884	530
37	1.85	2700	6300	29500	18952	57452	467	38033	5	58	86	46	220	415	53	137
38	1.92	1309	8341	23350	9931	42931	650	32350	7	37	112	9	164	329	133	25
39	1.65	622	13.28	5750	4753	12453	285	7415	34	52	111	28	281	506	139	52
40	1.94	1117	1365	10768	5370	18620	370	12880	11	82	193	59	253	598	189	145
41	2.66	345	1525	5830	2170	9870	510	7190	45	87	129	39	176	476	129	126
42	1.50	741	2459	5950	3204	12354	460	8690	51	76	323	45	137	632	164	280
43	0.99	1263	1537	8700	6556	18056	735	10765	46	64	363	57	366	896	354	130
44	0.49	1062	2088	12100	6001	21251	425	14825	9	83	313	95	231	731	232	259
45	0.63	1131	1769	11250	12792	26942	350	13800	16	91	123	70	236	536	134	150
46	1.40	881	2159	10210	3100	16350	325	12925	22	59	119	55	174	429	98	135

TABLA 5

Fraccionamiento del cobalto.

N.º	Camb. M.O. Am.In. Crist. Resid. Total						Camb. M.O. Am.In. Crist. Resid. Ox. Mn Ox. Fe								
	(mg kg ⁻¹)						(%del Co total)								
1	0.32	0.12	3.56	2.0	5.0	11	2.3	3.4	2.9	1.1	32.4	18.2	45.4	20.9	30.9
2	0.28	0.17	9.85	7.7	7.0	25	7.7	10.0	1.1	0.7	39.4	30.8	28.0	30.8	40.0
3	0.21	0.24	6.55	5.0	6.0	18	2.8	9.0	1.2	1.3	36.4	27.8	33.3	15.5	50.0
4	0.70	0.20	12.30	10.5	38.5	62	11.3	12.2	1.1	0.3	19.8	16.9	62.1	18.2	19.7
5	0.29	0.15	3.26	2.8	2.5	9	2.3	4.0	3.2	1.7	36.2	31.1	27.8	25.5	44.4
6	0.40	0.12	4.38	3.1	7.0	15	2.3	5.3	2.7	0.8	29.2	20.7	46.7	15.3	35.3
7	0.23	0.20	5.57	3.5	5.5	15	1.4	7.9	1.5	1.3	37.1	23.3	36.7	9.3	52.7
8	0.29	0.21	3.50	4.5	5.5	14	3.5	4.8	2.1	1.5	25.0	32.1	39.3	25.0	34.3
9	0.10	0.29	1.11	0.5	1.0	3	0.9	1.0	3.3	9.7	37.0	16.7	33.3	30.0	33.3
10	0.32	0.11	5.77	4.8	5.0	16	2.7	8.0	2.0	0.7	36.1	30.0	31.2	16.9	50.0
11	0.82	0.18	35.30	11.2	39.5	87	26.7	20.0	0.9	0.2	40.6	12.9	45.4	30.7	23.0
12	0.11	0.26	1.53	0.6	1.5	4	0.9	1.5	2.7	6.5	38.2	15.0	37.5	22.5	37.5
13	0.29	0.15	7.56	5.0	5.0	18	4.5	8.2	1.6	0.8	42.0	27.8	27.8	25.0	45.5
14	0.32	0.18	7.20	4.8	2.5	15	4.2	8.0	2.1	1.2	48.0	32.0	16.7	28.0	53.3
15	0.36	0.14	8.50	4.0	4.0	17	4.1	8.5	2.1	0.8	50.0	23.5	23.5	24.1	50.0
16	0.28	0.18	7.94	6.5	7.0	22	6.7	8.0	1.3	0.8	36.1	29.5	31.8	30.4	36.4
17	0.30	0.17	7.53	4.0	4.0	16	7.1	4.6	1.9	1.1	47.1	25.0	25.0	44.4	28.7
18	0.29	0.22	8.19	4.8	4.5	18	5.7	7.5	1.6	1.2	45.5	26.7	25.0	31.7	41.7
19	0.34	0.18	3.78	1.7	4.0	10	0.7	5.0	3.4	1.8	37.8	17.0	40.0	7.0	50.0
20	0.26	0.22	4.72	2.3	4.5	12	2.7	4.5	2.2	1.8	39.3	19.2	37.5	22.5	37.5
21	0.18	0.19	6.33	2.8	4.5	14	1.8	7.5	1.3	1.3	45.2	20.0	32.1	12.8	53.6
22	0.17	0.19	5.64	3.5	3.5	13	2.9	6.4	1.3	1.5	43.4	26.9	26.9	22.3	49.2
23	0.32	0.18	5.00	7.5	6.0	19	3.9	8.8	1.7	0.9	26.3	39.5	31.6	20.5	46.3

TABLA 5 (Continuación)

Fraccionamiento del cobalto.

N.º	mg kg ⁻¹					Total	Ox. Mn Ox. Fe			(% del Co total)					
	Camb.	M.O.	Am.In.	Crist.	Resid.		Ox. Mn	Ox. Fe	Camb.	M.O.	Am.In.	Crist.	Resid.	Ox. Mn	Ox. Fe
24	0.36	0.12	11.52	8.0	11.0	31	9.1	10.5	1.2	0.4	37.2	25.8	35.5	29.3	33.9
25	0.29	0.16	7.35	4.2	4.2	16	4.7	7.0	1.8	1.8	45.9	26.2	25.0	29.4	43.7
26	0.35	0.17	8.48	7.5	5.5	22	6.9	9.4	1.6	0.8	38.5	34.1	25.0	30.9	42.7
27	0.30	0.20	6.66	4.3	8.5	20	3.7	7.5	1.5	1.0	33.3	21.5	42.5	18.5	37.5
28	0.42	0.15	9.73	6.2	6.5	23	6.1	10.0	1.8	0.6	42.3	26.9	28.3	28.3	43.5
29	0.29	0.16	9.05	6.0	6.5	22	5.7	9.5	1.3	0.7	41.1	27.3	29.5	25.9	43.2
30	0.19	0.20	3.61	2.0	3.0	9	1.3	4.5	2.1	2.2	40.1	22.2	33.3	14.4	50.0
31	0.26	0.17	4.87	2.7	5.0	13	1.7	6.0	2.0	1.3	37.5	20.8	38.5	13.1	46.1
32	0.29	0.23	6.68	5.8	7.0	20	3.9	8.8	1.4	1.1	33.4	29.0	35.0	19.5	44.0
33	0.28	0.21	3.41	2.1	4.0	10	2.0	3.7	2.8	2.1	34.1	21.0	40.0	20.0	37.0
34	0.23	0.22	4.75	2.8	7.0	15	2.8	5.0	1.5	1.5	31.7	18.7	46.7	18.7	33.3
35	0.26	0.20	3.90	3.7	3.0	11	1.7	6.0	2.4	1.8	35.4	33.6	27.3	15.4	54.5
36	0.30	0.18	7.22	5.8	1.5	15	4.2	9.0	2.0	1.2	48.1	38.7	10.0	28.0	60.0
37	0.39	0.16	9.95	8.5	8.0	27	2.5	16.1	1.4	0.6	36.8	31.5	29.6	9.2	59.6
38	0.21	0.20	4.10	3.0	4.5	12	1.8	5.5	1.8	1.7	34.2	25.0	37.5	15.0	45.8
39	0.19	0.15	2.86	1.8	3.0	8	0.8	4.0	2.4	1.9	35.7	22.5	37.5	10.0	50.0
40	0.27	0.14	5.59	4.0	4.0	14	2.2	7.5	1.9	1.0	39.9	28.6	28.6	15.7	53.6
41	0.14	0.19	3.97	2.2	2.5	9	1.4	5.0	1.6	2.1	44.1	24.4	27.8	15.6	55.5
42	0.20	0.18	3.32	3.8	1.5	9	2.0	5.3	2.2	2.0	36.9	42.2	16.7	22.2	38.9
43	0.18	0.17	4.85	2.8	3.0	11	3.3	4.5	1.6	1.5	44.1	25.4	27.3	30.0	40.9
44	0.23	0.16	5.81	3.8	2.0	12	3.4	6.4	1.9	1.3	48.4	31.7	16.7	28.3	53.3
45	0.18	0.19	5.13	3.5	3.0	12	2.8	6.0	1.5	1.6	42.7	29.2	25.0	23.3	50.0
46	0.20	0.17	4.83	2.3	2.5	10	1.4	5.9	2.0	1.7	48.3	23.0	25.0	14.0	59.0

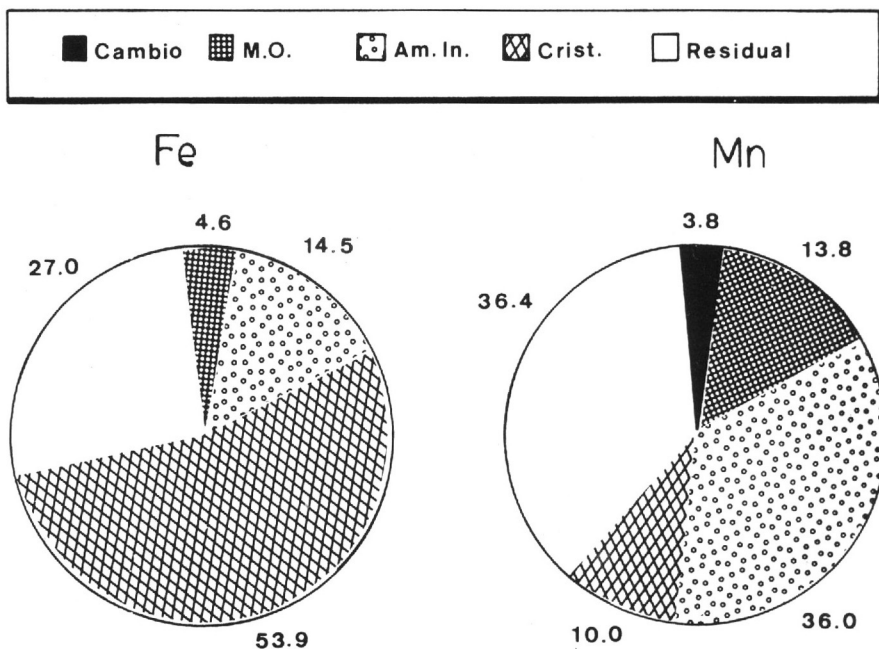


FIG. 1.—Formas de hierro y manganeso (%del total).

fuerte tendencia de los metales traza para combinarse con el grupo hidroxilo explica similares reacciones con distintas superficies (Tiller, 1983).

La materia orgánica actúa como un importante regulador de la movilidad de los elementos traza en los suelos, ya que ésta puede formar con los metales complejos estables tanto solubles como insolubles. Sin embargo en estos suelos el papel de la materia orgánica como adsorbente del cobalto es secundario, pues la fracción de cobalto a ella asociada representa entre un 0.2 y un 9.7% del cobalto total.

La fracción de cobalto más significativa en estos suelos es la asociada a los óxidos de hierro y manganeso,

y abarca entre un 1.65 y 46.50 % del cobalto total. Es ampliamente reconocido el importante papel que estos óxidos metálicos desempeñan como "secuestradores" de elementos traza en suelos y sedimentos, y como reguladores de la concentración de micronutrientes en las aguas naturales y en la disolución del suelo (Jenne, 1968). En general, el papel de los óxidos de hierro y manganeso es más importante que el de los de silicio y aluminio, porque los primeros tienen mayor capacidad de adsorción, y además pueden disolverse al disminuir el potencial redox y reprecipitar cuando el sistema se oxigena (Jenne, 1977).

Los resultados de nuestro trabajo muestran que la fracción de cobalto

extraída por el tampón ácido oxálico-oxalato, que representaría las formas del metal asociadas con compuestos de hierro y manganeso de baja cristalinidad, es superior a la extraída por ácido ascórbico-oxalato, que expresa la fracción de cobalto asociada con óxidos y oxihidróxidos cristalinos. Esta observación puede ser explicada por la mayor reactividad de las formas no cristalinas en los fenómenos de adsorción, debido a su gran superficie específica y mayor número de sitios con carga (Jenne, 1977; Borggaard, 1987; McBride, 1989).

La utilización del reactivo cloruro de hidroxilamina (pH 2.0) nos permite separar la fracción de cobalto específicamente ligada a los óxidos de hierro, de la asociada con los óxidos de manganeso. Diversos autores han asignado un papel preponderante a unos y otros en la acumulación de cobalto. González y García (1964) han encontrado correlaciones positivas entre contenidos de cobalto y hierro en suelos. Tewari *et al.* (1972), Schenck *et al.* (1983) y Tamura *et al.* (1983) han destacado

la importancia de los óxidos de hierro en los procesos de adsorción de cobalto en suelos. Por otra parte, se conoce hace tiempo la existencia de grandes cantidades de cobalto en nódulos marinos de manganeso. Tiller (1983) observa que el cobalto y manganeso en los suelos son covariantes. Murray *et al.* (1968), Taylor (1968), McKenzie (1970), Norris (1975), Forbes *et al.* (1976), Tiller (1983) y Traina y Doner (1985) consideran que los óxidos de manganeso son los principales hospedadores del cobalto en muchos suelos. Así mismo, Zasoski y Bureau (1988) recogen citas de diversos autores que destacan la gran afinidad de los metales traza por suspensiones coloidales de diversos óxidos de manganeso.

En los suelos aquí analizados se encuentra que el porcentaje de cobalto total asociado a los óxidos de hierro duplica, en promedio, a los ligados a los óxidos de manganeso (Fig. 2). Esto puede ser debido a la mayor abundancia del hierro frente al manganeso en estas muestras, pues si evaluamos la afinidad específica

TABLA 6

Índice de afinidad relativa del cobalto por la materia orgánica, hierro y manganeso (peso de metal por unidad de peso de M. O., Fe y Mn, el cociente multiplicado por 10⁴).

	Co /M. O. Piro.	Co /Fe Asc.-Hidroxi. Asc.	Co /Mn Hidroxi. Hidroxi.
\bar{x}	0.09	3.9	156
σ	0.04	1.3	89
Mín.	0.04	1.7	43
Máx.	0.20	9.7	483

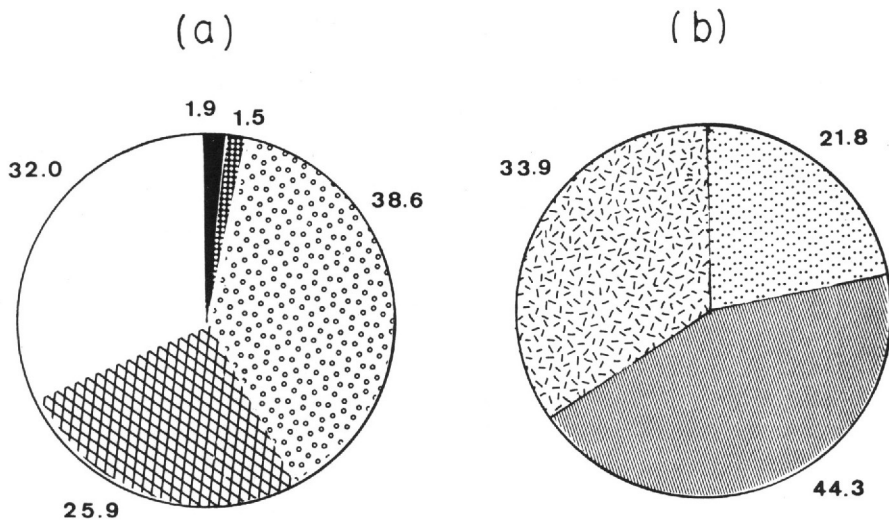
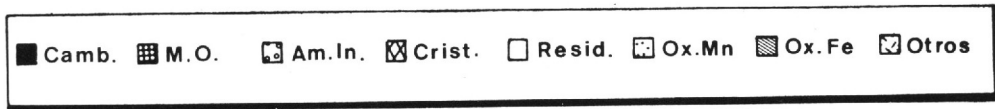


FIG. 2.—(a) Distribución media de las formas de cobalto (%del total).
(b) Asociación específica del cobalto con los óxidos de hierro y los óxidos de manganeso.

por el cobalto de cada uno de estos componentes se encuentra que ésta es muy superior para el manganeso (Tabla 6). Otro aspecto a considerar es que la hidroxilamina, aun mostrándose selectiva para el manganeso, es menos eficaz que el ácido ascórbico, por lo que al aplicar nuestro esquema de fraccionamiento pueden resultar sobrevaloradas las formas de cobalto asociadas a los óxidos de hierro.

Consideramos finalmente la fracción cobalto residual, en la que participan las formas de cobalto que son resistentes al ataque de los distintos extractantes selectivos y que se han solubilizado con la mezcla HF-HNO₃. En las muestras analizadas el cobalto residual varía entre el

1.0 y el 39.5 % del cobalto total, situándose en segundo lugar, por su importancia, tras la fracción asociada a óxidos de hierro y manganeso. Otros autores han resaltado también la importancia de esta fracción; así Tessier *et al.* (1979) encuentran porcentajes de cobalto residual superiores al 50 %; resultados similares han sido obtenidos por Shuman (1985) y Cruz Cañadas *et al.* (1987). Es ésta una razón importante para la realización del fraccionamiento químico del cobalto y otros metales traza, frente al simple análisis de sus concentraciones totales, cuando se desea evaluar sus efectos ecológicos, pues se considera que esta fracción residual corresponde al metal que se encuentra

dentro de las estructuras cristalinas de los silicatos, y en las condiciones habituales de los medios superficiales no es de esperar su conversión en formas más móviles en un corto plazo de tiempo.

Relaciones entre formas de cobalto y características del suelo y del medio físico

Cuando las muestras son agrupadas según el sustrato geológico (Fig. 3) se encuentra una propor-

ción mayor de cobalto residual sobre rocas sedimentarias en comparación con los suelos sobre materiales ígneos y metamórficos. Esto sucede principalmente en detrimento de la fracción asociada a los óxidos cristalinos. No se ha encontrado ninguna correlación significativa entre las formas de cobalto y otras características del medio físico tales como altitud, precipitación y temperatura (Tabla 7), con la excepción de la correlación positiva entre la clase de drenaje y el porcentaje del cobalto total asociado

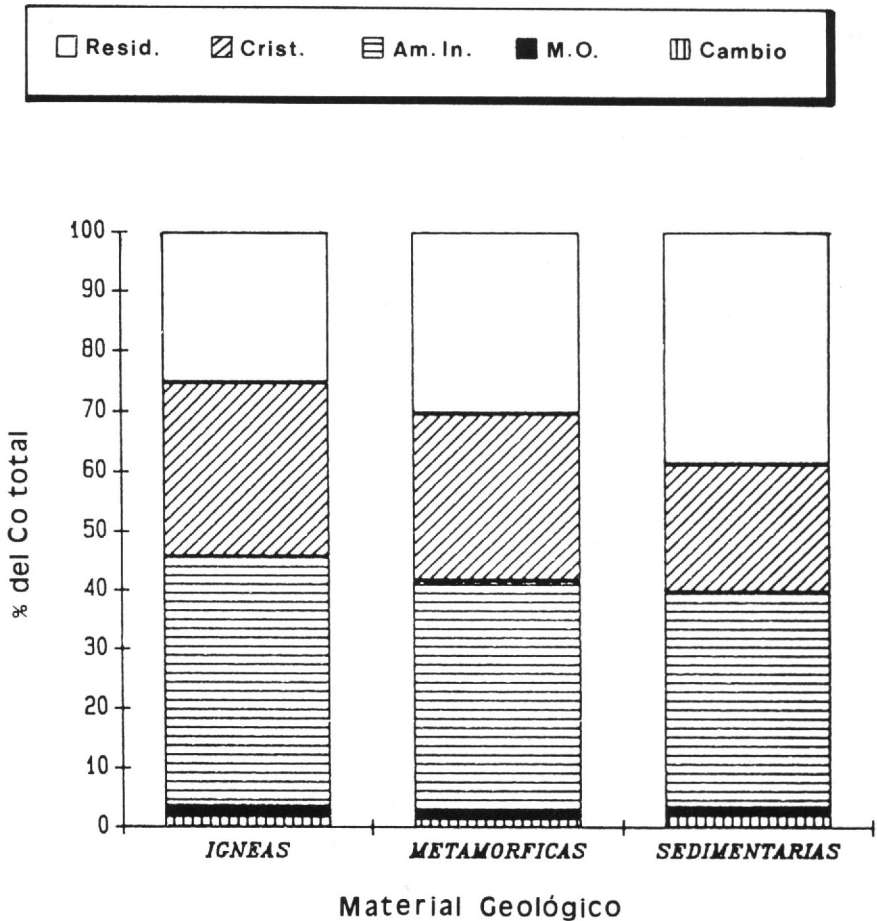


FIG. 3.—Distribución media de las formas de cobalto según el material geológico.

TABLA 7

Coefficientes de correlación entre las formas de cobalto y algunas características del suelo.

Co (ppm)	pH	M. O.	LF+Arc.	Fe In.	Mn In.	Alt.	Prept.	Dren.	T
Cambio	0.51***	—	0.61***	0.75***	0.72***	—	—	—	—
M. O.	—	0.32*	—	—	—	—	—	—	—
Am. In.	0.29*	—	0.52***	0.84***	0.70***	—	—	—	—
Crist.	—	—	0.69***	0.80***	0.75***	—	—	—	—
Resid.	0.44**	—	0.67***	0.78***	0.69***	—	—	—	—
Total.	0.38**	—	0.67***	0.87***	0.76***	—	—	—	—
Ox. Mn	0.35*	—	0.52***	0.78***	0.77***	—	—	—	—
Ox. Fe.	—	—	0.63***	0.86***	0.63***	—	—	—	—
Co (% del total)									
Cambio	—	—	-0.54***	-0.62***	-0.40**	—	—	—	—
M. O.	—	—	-0.35*	-0.45**	-0.37*	—	—	—	—
Am. In.	—	—	-0.40**	—	—	—	—	—	—
Crist.	-0.35*	—	—	—	—	—	—	0.44**	—
Resid.	0.33*	—	0.44**	0.29*	—	—	—	-0.43**	—
Ox. Mn	—	-0.37**	—	—	0.39*	—	—	—	—
Ox. Fe.	-0.47***	—	-0.39**	-0.31*	-0.39**	—	—	0.46**	—

* P < 0.05; ** P < 0.01; *** P < 0.001; — : no significativo.

a los óxidos cristalinos, y más específicamente con los óxidos de hierro. Este hecho puede reflejar una evolución favorable hacia óxidos de hierro de mayor cristalinidad, en los ambientes bien drenados, mientras que la correlación negativa que se encuentra entre el porcentaje del cobalto total en forma residual y el drenaje podría ser una consecuencia de la alteración más lenta en los ambientes hidromorfos.

En cuanto a la relación entre las formas de cobalto y algunas características del suelo, a excepción del cobalto ligado a la materia orgánica que sólo presenta una correlación

positiva, poco significativa, con este constituyente, se encuentran siempre correlaciones positivas con la fracción fina del suelo ($< 20 \mu$) y con los contenidos de hierro y manganeso. El papel de estos últimos como "secuestradores" de cobalto se ha discutido ya en un apartado anterior; por su parte, los minerales de la arcilla pueden retener los elementos traza como componentes estructurales, en forma de cationes de cambio y por adsorción específica (Jenne, 1977).

En estos suelos se observa una correlación positiva entre cobalto de cambio y valores de pH.

CONCLUSIONES

Como consecuencia de la aplicación de este esquema de fraccionamiento se destaca el papel fundamental de los óxidos de hierro y manganeso en la retención de cobalto en estos suelos, seguido en importancia por la fracción residual.

En cuanto a las características del medio físico, sólo el material geológico y el drenaje presentan cierta influencia sobre la distribución de las formas de cobalto. Coincidiendo con los resultados del fraccionamiento, los componentes del suelo que

muestran una correlación positiva más significativa con los contenidos y formas de cobalto son los niveles de hierro y manganeso, junto con el porcentaje de fracción fina del suelo.

Finalmente, los suelos estudiados presentan valores de cobalto total y de formas fitoasimilables que se consideran normales para prevenir cualquier deficiencia vegetal o animal, encontrándose muy por debajo de los niveles de toxicidad.

BIBLIOGRAFIA

- BORGGAARD, O. K., 1987. Influence of iron oxides on cobalt adsorption by soils. *J. Soil Sci.*, 38: 229-238.
- CRUZ CAÑADAS, R., RODRIGUEZ SANCHIDRIAN, J, y CALA RIVERO, V., 1987. Distribución de Pb, Cd, Cu y Cr entre distintas fases sólidas en algunos tipos de suelos. *An. Edafol. Agrobiol.*, 45: 613-630.
- CHAO, T. T., 1972. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *J. Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36: 764-768.
- FORBES, E. A., POSNER, A. M. and QUIRK, J. P., 1976. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. *J. Soil Sci.*, 27: 154-166.
- GONZALEZ GARCIA, F. y GARCIA GOMEZ, A. M., 1964. Geoquímica del cobalto en los suelos de Andalucía occidental. *An. Edafol. Agrobiol.*, 23: 563-572.
- GUITIAN, F. y CARBALLAS, T., 1976. Técnicas de Análisis de Suelos. Pico Sacro. (ed.). Santiago de Compostela.
- GUPTA, S. K. and CHEN, K. Y., 1975. Partitioning of trace elements in selective fractions of nearshore sediments. *Environ. Lett.*, 10: 129-158.
- JENNE, E. A., 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni and Zn concentration in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. *Adv. Chem. Series*, 73: 337-387.
- JENNE, E. A., 1977. Trace element sorption by sediments and soil-sites and processes. In: *Symposium on molybdenum in the environment*. W. Chappel y K. Petersen (Eds), 2: 425-553. M. Dekker Inc., New York.
- KABATA PENDIAS, A. and PENDIAS, H., 1984. Trace elements in soils and plants. CRC Press. Inc., Boca Raton (Florida).
- McBRIDE, M. B., 1989. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Adv. Soil Sci.*, 10: 1-56.
- McKEAGUE, J. A., 1967. An evaluation of 0.1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of accumulation products in podzols and some other soils. *Can. J. Soil Sci.*, 47: 95-99.
- McKENZIE, R. M., 1970. The reaction of cobalt with manganese dioxide minerals. *Aust. J. Soil Res.*, 8: 97-106.
- MURRAY, D. J., HEALEY, J. W. and FUERSTENAU, D. W., 1968. The adsorption of aqueous metal on colloidal hydrous manganese oxide. In: *Adsorption from aqueous solution*. R. F. Gould (Ed). *Adv. Chem. Series*, 79: 74-81.
- NORRISH, K., 1975. The geochemistry and mineralogy of trace elements. In: *Trace elements in Soil-Plant-Animal systems*. D. J. D. Nicholas and B. R. Egan (Eds). 58-81. Academic Press, New York.
- SCHENCK, C. U., DILLARD, J. G. and MURRAY, J. W., 1983. Surface analysis and the adsorption of Co (II) on goethite. *J. Colloid Int. Sci.*, 95: 398-409.
- SCHWERTMANN, U., 1964. The differentiation of iron oxides in soils by a photochemical extraction with ammonium oxalate. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 105: 194-201.
- SHUMAN, L. M., 1982. Separating soil iron- and manganese-oxide fractions for microelement analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46: 1099-1102.
- SHUMAN, L. M., 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.*, 140: 11-21.
- TAMURA, H., MATIJEVIC, E. and METES, L., 1983. Adsorption of Co^{2+} ions on spherical magnetite particles. *J. Colloid Int. Sci.*, 92: 303-314.

- TAYLOR, R. M. and MCKENZIE, R. M., 1964. The association of trace elements with manganese minerals in Australian soils. *Aust. J. Soil Res.*, 4: 29-39.
- TAYLOR, R. M., 1968. The association of manganese and cobalt in soils-further observations. *J. Soil Sci.*, 19: 77-80.
- TEWARI, P. H., CAMPBELL, B. C. and LEE, W., 1972. Adsorption of Co^{2+} by oxides from aqueous solution. *Can J. Chem.*, 50: 1642-1648.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C. and BISSON, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51: 844-851.
- TILLER, K. G., 1983. Micronutrients. In: *Soils: an Australian viewpoint*. CSIRO, 365-387. Academic Press, London.
- TRAINA, S. J. and DONER, H. E., 1985. Co, Cu, Ni and Ca sorption by a mixed suspensions of smectite and hydrous manganese dioxide. *Clays Clay Min.*, 33: 118-122.
- ZASOSKI, R. J. and BURAU, R. G., 1988. Sorption and sorptive interaction of cadmium and zinc on hydrous manganese oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52: 81-87.

Recibido: 12-9-90.

Aceptado: 8-4-91.