

FORMAS DE COBRE, NIQUEL Y CINC EN HORIZONTES SUPERFICIALES DE 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 determinan los contenidos totales de cobre, níquel y cinc en horizontes superficiales de suelos de cultivo de la provincia de Lugo y se realiza su fraccionamiento por medio de extractantes selectivos.

Las concentraciones de cobre total varían entre 16 y 93 mg kg⁻¹, las de níquel entre 5 y 124 mg kg⁻¹ y las de cinc entre 35 y 422 mg kg⁻¹. La fracción residual es la más abundante para níquel y cinc, mientras que en el cobre predominan las formas asociadas a los óxidos de hierro y manganeso.

Se relacionan los contenidos y formas de estos elementos con características del suelo y sitio.

Palabras clave: Cobre. Níquel. Cinc. Elementos traza. Fraccionamiento. Extracciones selectivas.

SUMMARY

FORMS OF Cu, Ni AND Zn IN SURFACE HORIZONS OF SOILS

Total contents of copper, nickel and zinc in surface horizons of culture soils from the province of Lugo are determined. Chemical fractionation is made by means of selective extractants.

Total copper concentrations range between 16 and 93 mg kg⁻¹, those of nickel between 5 and 124 mg kg⁻¹ and zinc between 35 and 422 mg kg⁻¹. Residual fraction is most abundant for nickel and zinc, while metal bound to iron and manganese oxides is predominant for copper.

Contents and forms of the metals are related to soil and site characteristics.

Key words: Copper. Nickel. Zinc. Trace elements. Fractionation. Selective extractants.

INTRODUCCION

El interés por el estudio de los elementos traza deriva de su importancia en los procesos vitales, tanto por la esencialidad de algunos de ellos desde el punto de vista del crecimiento, desarrollo y salud de los

organismos, como de su posible toxicidad. La mayoría de las investigaciones sobre elementos traza en suelos se han centrado en aquéllos que resultan esenciales para la nutrición de las plantas superiores: B, Cu, Co, Fe, Mn, Mo y Zn, mientras que los análisis realizados en plantas y productos alimenticios se refieren principalmente a los elementos que se requieren para la nutrición animal: Cu, Co, Cr, F, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Sn, V y Zn (Adriano, 1986). Más recientemente, los problemas crecientes debidos a la contaminación urbana e industrial, han atraído la atención sobre ciertos elementos de elevada toxicidad tales como Cd, Hg y Pb.

Generalmente se considera que la concentración total de un metal en el suelo suministra poca información sobre sus flujos biogeoquímicos, siendo más significativo, para evaluar su movilidad, el conocimiento de su distribución en las diversas

formas químicas, esto es, su especiación (Bourg, 1988). Un método de fraccionamiento habitual se basa en la utilización de extractantes selectivos que, idealmente, deberían solubilizar una de estas formas dejando inalteradas todas las demás.

Se ha abordado aquí el estudio de algunos de estos elementos traza, Cu, Co, Ni y Zn, en suelos de la provincia de Lugo. En un trabajo previo (Graña *et al.*, 1991), se ha llevado a cabo la revisión de los extractantes más comunmente usados, seleccionando los más adecuados para las características de nuestras muestras, y se han presentado y discutido los resultados del fraccionamiento del cobalto. Analizamos ahora los contenidos totales de cobre, níquel y cinc, su especiación en la fase sólida del suelo y las relaciones de estos elementos con diversos factores del sitio y los principales componentes del suelo.

MATERIAL Y METODOS

Se estudian 46 muestras de horizontes superficiales (0-20 cm) de suelos de la provincia de Lugo, desarrollados sobre distintos materiales geológicos y dedicados a cultivo de plantas forrajeras. Cada muestra es el resultado de la homogeneización de varias submuestras tomadas en cada parcela en función de sus dimensiones y características. En todas las etapas del análisis se ha puesto un especial cuidado en evitar posibles fuentes de contaminación. La descripción del sitio de muestreo, así como los resultados de los análisis generales de estos suelos, se

han presentado en un trabajo anterior (Graña *et al.*, 1991). Se trata en general de suelos de textura franco-arenosa, relativamente ricos en materia orgánica y de pH ácido.

Fraccionamiento de los elementos traza

La especiación de las formas químicas de cobre, níquel y cinc en la fase sólida del suelo se realizó mediante extracciones selectivas según el esquema que se presenta en la Tabla 1. Se han utilizado reactivos

TABLA 1

Esquema de fraccionamiento para cobre, níquel y cinc.

Extractante	Suelo/Extractante	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 (Hidro.) (0.1 M; pH 2.0)	1/50	30 min	Chao (1972)	Específicamente asociadas a: Oxidos de Mn Oxidos de Fe	Hidro. - Acet. Asc. - Hidrox.

de calidad "para análisis", haciendo duplicados para todas las extracciones. Las concentraciones de Cu, Ni

y Zn fueron determinadas, en todos los extractos, por espectrofotometría de absorción atómica.

RESULTADOS Y DISCUSION

Contenidos totales

Las concentraciones de cobre total obtenidas oscilan entre 16 y 93 mg kg⁻¹ con un valor promedio de 30 mg kg⁻¹ (Tabla 2). El níquel total varía entre 5 y 124 mg kg⁻¹ y su valor medio es de 28 mg kg⁻¹ (Tabla 3). Para el cinc se encuentra un intervalo de 35 a 422 mg kg⁻¹, siendo el valor medio de 107 mg kg⁻¹ (Tabla 4). Estos niveles son similares a los citados por otros autores; según la recopilación efectuada por Adriano (1986), los intervalos de variación de estos elementos en suelos del mundo están entre 2 y 250 mg kg⁻¹ para el cobre total (\bar{x} = 30 mg kg⁻¹), entre 5 y 500 mg kg⁻¹ para el níquel (\bar{x} = 40 mg kg⁻¹) y entre 1 y 900 mg kg⁻¹ para el cinc (\bar{x} = 90 mg kg⁻¹).

Formas de Cu, Ni y Zn

Los resultados del fraccionamiento del cobre se muestran en la Tabla 2. Las cantidades de cobre extraídas con acetato amónico, que representan las formas solubles y de cambio, y por lo tanto las de mayor movilidad, varían entre 0.18 y 0.89 mg kg⁻¹, y suponen entre un 0.8 y un 2.0% (\bar{x} = 1.3%) del cobre total. También es minoritaria la fracción asociada a la materia orgánica, que constituye entre un 2.3 y un 8.4% (\bar{x} = 5.2%) del cobre total. Mucho más significativa es la contribución de las formas asociadas a

óxidos amorfos inorgánicos (15.0 - 48.9%; (\bar{x} = 32.8%), a óxidos cristalinos (10.4 - 40.9%; \bar{x} = 20.7%) y, principalmente, a las formas residuales (20.7 - 65.6%; \bar{x} = 41.4%).

En cuanto al fraccionamiento del níquel (Tabla 3), el acetato amónico extrae entre 0.18 y 1.12 mg kg⁻¹, lo que representa entre un 0.8 y un 3.8% (\bar{x} = 1.6%) de la concentración total. El níquel ligado a la materia orgánica constituye entre un 0.5 y un 4.8% (\bar{x} = 1.7%), el asociado a los óxidos amorfos inorgánicos entre un 19.2 y un 36.5% (\bar{x} = 27.2%), el retenido por los óxidos cristalinos supone entre un 7.6 y 25.6% (\bar{x} = 17.2%) y la fracción residual, que es claramente mayoritaria, constituye entre un 31.2 y un 67.8% (\bar{x} = 51.8%) del níquel total.

Según se recoge en la Tabla 4, el cinc soluble en acetato amónico varía entre 0.40 y 3.60 mg kg⁻¹, lo que supone entre un 0.3 y un 7.0% (\bar{x} = 2.1%) del cinc total. Valores similares se encuentran para la fracción ligada a la materia orgánica (0.9 - 7.1%; \bar{x} = 2.6%). En mayor medida contribuyen las formas asociadas a óxidos amorfos inorgánicos (5.1 - 28.9%; \bar{x} = 12.7%), a óxidos cristalinos (7.2 - 38.7%; \bar{x} = 16.6%) y, fundamentalmente, en la fracción residual (41.9 - 77.4%; \bar{x} = 66.1%).

A la vista de estos resultados (Fig. 1) y considerando como fracción móvil la extraída con acetato amó-

TABLA 2

Fraccionamiento del cobre.

N.º	Camb.	M.O.	Am. In.	Crist. Resid. Total			Ox. Mn Ox. Fe		Camb.	M.O.	Am. In.	Crist. Resid. Ox. Mn Ox. Fe			
				(mg kg ⁻¹)								(% del Cu total)			
1	0.54	1.31	4.65	3.0	17.5	27	2.5	6.5	2.0	4.8	17.2	11.1	64.8	9.2	24.1
2	0.41	2.32	13.27	10.5	13.5	40	3.1	23.0	1.0	5.8	33.2	26.2	33.7	7.7	57.5
3	0.31	2.17	14.72	9.8	14.0	41	1.2	30.5	0.8	5.3	35.9	23.9	34.1	2.9	74.4
4	0.71	2.83	16.76	12.2	25.5	58	8.8	23.0	1.2	4.9	28.9	21.0	44.0	15.2	39.6
5	0.32	1.12	4.56	3.5	8.5	18	2.2	7.0	1.8	6.2	25.3	19.4	47.2	12.2	38.9
6	0.48	1.92	13.10	4.5	10.0	30	4.5	15.0	1.6	6.4	43.7	15.0	33.3	15.0	50.0
7	0.44	0.80	8.26	6.5	6.0	22	2.1	13.5	2.0	3.6	37.5	29.5	27.3	9.5	61.4
8	0.32	0.80	6.18	3.7	9.0	20	2.7	8.0	1.6	4.0	30.9	18.5	45.0	13.5	40.0
9	0.22	1.10	4.88	3.3	9.5	19	2.3	7.0	1.1	5.8	25.7	17.4	50.0	12.1	36.8
10	0.47	1.09	7.94	6.0	10.5	26	3.5	11.5	1.8	4.2	30.5	23.1	40.4	13.5	44.2
11	0.89	4.84	19.77	12.5	55.0	93	10.6	26.5	1.0	5.2	21.2	13.4	59.1	11.4	28.5
12	0.36	1.00	4.94	2.2	12.5	21	2.1	6.0	1.7	4.8	23.5	10.5	59.5	10.0	28.6
13	0.76	1.64	10.10	5.5	22.0	40	2.7	14.5	1.9	4.1	25.2	13.7	55.0	5.2	36.2
14	0.45	1.95	12.90	8.7	11.0	35	2.6	21.0	1.3	5.6	36.9	24.8	31.4	7.4	60.0
15	0.58	1.16	12.76	8.5	6.0	29	0.9	21.5	2.0	4.0	44.0	29.3	20.7	3.1	74.1
16	0.61	1.87	17.02	7.0	11.5	38	3.9	22.0	1.6	4.9	44.8	18.4	30.3	10.3	57.9
17	0.49	1.26	6.75	13.5	11.0	33	0.5	21.0	1.5	3.8	20.4	40.9	33.3	1.5	63.6
18	0.32	1.86	9.02	7.8	9.0	28	1.7	17.0	1.1	6.6	32.2	27.9	32.1	6.1	60.7
19	0.21	1.60	5.19	3.5	8.5	19	1.3	10.0	1.1	8.4	27.3	18.4	44.7	6.8	52.6
20	0.19	0.95	5.06	3.3	7.5	17	1.3	8.0	1.1	5.6	29.8	19.4	44.1	7.6	47.0
21	0.29	1.35	7.66	4.7	9.0	23	1.7	12.0	1.3	5.9	33.3	20.4	39.1	7.4	52.2
22	0.22	0.80	4.48	3.0	10.5	19	0.8	7.5	1.2	4.2	23.6	15.8	55.3	4.2	39.5
23	0.38	2.60	12.02	7.0	10.0	32	2.6	19.0	1.2	8.1	37.6	21.9	31.2	8.1	59.4

TABLA 2 (Continuación)

Fraccionamiento del cobre.

N.º	Fraccionamiento (mg kg ⁻¹)					Total	Ox. Mn	Ox. Fe	Fraccionamiento (% del Cu total)						
	Camb.	M.O.	Am. In.	Crist.	Resid.				Camb.	M.O.	Am. In.	Crist.	Resid.	Ox. Mn	Ox. Fe
24	0.50	1.51	14.10	9.8	12.0	38	2.9	22.5	1.5	4.0	37.1	25.8	31.6	7.6	59.2
25	0.36	1.13	12.01	6.5	19.0	29	1.6	18.0	1.2	3.9	41.4	22.4	65.5	5.5	62.1
26	0.59	0.80	16.60	6.5	10.5	35	3.9	20.0	1.7	2.3	47.4	18.6	30.0	11.1	57.1
27	0.46	1.50	13.04	10.0	9.0	34	1.5	23.0	1.3	4.4	38.3	29.4	26.5	4.4	67.6
28	0.52	1.90	18.08	8.0	8.5	37	6.0	22.0	1.4	5.1	48.9	21.6	23.0	16.2	59.4
29	0.60	2.71	10.69	7.5	21.5	43	1.4	19.5	1.4	6.3	24.9	17.4	50.0	3.2	45.3
30	0.46	2.58	14.96	11.0	9.0	38	4.5	24.0	1.2	6.8	39.4	28.9	23.7	11.8	63.1
31	0.45	1.89	14.66	6.5	8.5	32	1.1	22.0	1.4	5.9	45.8	20.3	63.4	3.4	68.7
32	0.48	3.82	7.20	5.0	31.5	48	6.0	10.0	1.0	7.9	15.0	10.4	65.6	12.5	20.8
33	0.39	1.57	8.24	5.8	12.0	28	1.6	14.0	1.4	5.6	29.4	20.7	42.9	5.7	50.0
34	0.31	2.48	13.51	7.7	7.0	31	4.2	19.5	1.0	8.0	43.6	24.8	22.6	13.5	62.9
35	0.21	0.91	4.88	3.5	6.5	16	1.8	7.5	1.3	5.7	30.5	21.9	40.6	11.2	46.9
36	0.35	1.65	12.00	6.0	8.0	28	3.2	16.5	1.2	5.9	42.8	21.4	28.6	11.4	58.9
37	0.33	2.51	13.06	9.0	10.0	35	2.2	22.5	0.9	7.2	37.3	25.7	28.6	6.3	64.3
38	0.18	1.72	8.30	5.3	7.5	23	1.8	13.5	0.8	7.5	36.1	23.0	32.6	7.8	58.7
39	0.22	0.86	6.36	4.0	10.5	22	2.2	9.0	1.0	3.9	28.9	18.2	47.7	10.0	40.9
40	0.24	0.88	7.38	2.5	9.0	20	1.3	9.5	1.2	4.4	36.9	12.5	45.0	6.5	47.5
41	0.25	1.01	6.74	4.0	9.0	21	1.2	10.5	1.2	4.8	32.1	19.0	42.9	5.7	50.0
42	0.25	0.55	5.20	4.0	9.0	19	2.2	7.5	1.3	2.9	27.4	21.0	47.4	11.6	39.5
43	0.27	0.92	6.01	3.8	10.0	21	0.7	10.0	1.3	4.4	28.6	18.1	47.6	3.3	47.6
44	0.29	0.77	6.94	3.5	10.5	22	2.2	9.0	1.3	3.5	31.5	15.9	47.7	10.0	40.9
45	0.26	1.02	4.92	2.3	9.5	18	1.2	7.0	1.4	5.7	27.3	12.8	52.8	6.7	38.9
46	0.24	0.56	4.70	4.0	7.5	17	0.8	8.5	1.4	3.3	27.6	23.5	44.1	4.7	50.0

TABLA 3

Fraccionamiento del níquel.

N.º	Camb.	M.O.	Am In.	Crist.	Resid.	Total	Ox. Mn	Ox. Fe	(% del Ni total)						
									Camb.	M.O.	Am In.	Crist.	Resid.	Ox. Mn	Ox. Fe
1	0.40	0.35	4.45	1.3	10.5	17	2.6	3.5	2.3	2.0	26.2	7.6	61.8	15.3	20.6
2	0.36	0.44	8.20	7.0	15.0	31	4.1	11.5	1.2	1.4	26.4	22.6	48.4	13.2	37.1
3	0.30	0.32	7.58	6.3	12.5	27	4.3	9.9	1.1	1.2	28.1	23.3	46.3	15.9	36.7
4	0.76	0.85	20.89	11.5	58.0	92	11.7	21.5	0.8	0.9	22.7	12.5	63.0	12.7	23.4
5	0.41	0.49	3.60	2.0	8.5	15	1.2	4.9	2.7	3.3	24.0	13.3	56.7	8.0	32.7
6	0.59	0.24	6.17	5.0	13.0	25	2.4	9.0	2.4	1.0	24.7	20.0	52.0	9.6	36.0
7	0.29	0.23	8.68	5.3	13.5	28	1.7	12.5	1.0	0.8	31.0	18.9	48.2	6.1	44.6
8	0.41	0.26	5.53	3.3	8.5	18	2.6	6.5	2.3	1.4	30.7	18.3	47.2	14.4	36.1
9	0.18	0.24	1.28	0.8	2.5	5	0.8	1.5	3.6	4.8	25.6	16.0	31.2	16.0	30.0
10	0.45	0.50	7.55	4.5	13.0	26	3.5	9.0	1.7	1.9	29.0	17.3	50.0	13.5	34.6
11	1.12	1.84	45.24	22.3	53.5	124	31.4	38.0	0.9	1.5	36.5	18.0	43.1	25.3	30.6
12	0.21	0.14	2.65	1.5	4.5	9	1.3	3.0	2.3	1.5	29.4	16.7	50.0	14.4	33.3
13	0.40	0.32	6.48	5.3	15.5	28	3.1	9.0	1.4	1.1	23.1	18.9	55.3	11.1	32.1
14	0.45	0.23	8.02	4.3	16.0	29	3.0	9.5	1.5	0.8	27.6	14.8	55.2	10.3	32.8
15	0.41	0.38	9.41	8.3	16.5	35	5.1	13.0	1.2	1.1	26.9	23.7	47.1	14.6	37.1
16	0.39	0.36	13.75	10.0	14.5	39	8.1	16.0	1.0	0.9	35.2	25.6	37.2	20.8	41.0
17	0.38	0.30	6.82	4.5	15.0	27	4.1	7.5	1.4	1.1	25.2	16.7	55.5	15.2	27.8
18	0.42	0.38	11.70	7.5	18.0	38	7.1	12.5	1.1	1.0	30.8	19.7	47.4	18.7	32.9
19	0.50	0.54	2.96	1.0	8.0	13	1.5	3.0	3.8	4.1	22.7	7.7	61.5	11.5	23.1
20	0.30	0.46	5.74	3.0	11.5	21	2.2	7.0	1.4	2.2	27.3	14.3	54.8	10.5	33.3
21	0.25	0.41	7.04	4.3	10.0	22	3.2	8.5	1.1	1.9	32.0	19.5	45.4	14.5	38.6
22	0.29	0.33	6.08	3.8	9.5	20	3.7	6.5	1.4	1.6	30.4	19.0	47.5	18.5	32.5
23	0.38	0.53	8.59	4.5	15.0	29	5.1	8.5	1.3	1.8	29.6	15.5	51.7	17.6	29.3

TABLA 3 (Continuación)

Fraccionamiento del níquel.

N.º	Camb.	M.O.	Am In.	Crist. Resid. Total			Ox. Mn	Ox. Fe	Camb.	M.O.	Am In.	Crist. Resid. Ox. Mn Ox. Fe			
				(mg kg ⁻¹)								(% del Ni total)			
24	0.43	0.28	13.99	9.8	26.5	51	9.1	15.0	0.8	0.5	27.4	19.2	52.0	17.8	29.4
25	0.36	0.43	7.91	5.5	15.8	30	4.6	9.2	1.2	1.4	26.4	18.3	52.7	15.3	30.7
26	0.40	0.36	9.44	7.3	18.5	36	7.1	10.0	1.1	1.0	26.2	20.3	51.4	19.7	27.8
27	0.37	0.35	9.48	3.8	15.0	29	3.1	10.5	1.3	1.2	32.7	13.1	51.7	10.7	36.2
28	0.58	0.35	7.07	5.5	14.5	28	4.4	8.5	2.1	1.2	25.2	19.6	51.8	15.7	30.3
29	0.41	0.39	6.20	6.0	13.0	26	4.1	8.5	1.6	1.5	23.8	23.1	50.0	17.3	32.7
30	0.35	0.47	3.88	2.3	11.0	18	2.2	4.5	1.9	2.6	21.5	12.8	61.1	12.2	25.0
31	0.40	0.34	4.26	3.0	12.0	20	2.1	5.5	2.0	1.7	21.3	15.0	60.0	10.5	27.5
32	0.39	0.73	10.58	6.3	18.0	36	4.6	13.0	1.1	2.0	29.4	17.5	50.0	12.8	36.1
33	0.38	0.30	3.82	2.0	11.5	18	1.1	5.0	2.1	1.7	21.2	11.1	63.9	6.1	27.8
34	0.33	0.56	6.81	5.3	9.0	22	2.7	10.0	1.5	2.5	30.9	24.1	40.9	12.3	45.4
35	0.37	0.14	2.69	1.3	9.5	14	0.6	3.5	2.6	1.0	19.2	9.3	67.8	4.3	25.0
36	0.42	0.35	5.43	3.3	9.5	19	1.6	7.5	2.2	1.8	28.6	17.4	50.0	8.4	39.5
37	0.50	0.70	12.30	8.5	18.0	40	5.0	16.5	1.2	1.7	30.7	21.2	45.0	12.5	41.2
38	0.32	0.38	8.80	6.0	12.5	28	3.2	12.0	1.1	1.3	31.4	21.4	44.6	11.4	42.9
39	0.30	0.24	5.16	3.8	5.5	15	1.7	7.5	2.0	1.6	34.4	25.3	36.7	11.3	50.0
40	0.35	0.31	6.34	3.5	10.5	21	2.2	8.0	1.7	1.5	30.2	16.7	50.0	10.5	38.1
41	0.25	0.21	3.74	2.3	10.5	17	1.2	5.0	1.5	1.2	22.0	13.5	61.8	7.1	29.4
42	0.31	0.28	4.41	2.0	9.0	16	1.7	5.0	1.9	1.7	27.6	12.5	56.2	10.6	31.2
43	0.36	0.49	4.65	3.0	11.5	20	2.6	5.5	1.8	2.4	23.2	15.0	57.5	13.0	27.5
44	0.31	0.29	5.40	4.5	11.5	22	2.7	7.5	1.4	1.3	24.5	20.4	52.3	12.3	34.1
45	0.34	0.58	4.78	2.3	12.0	20	1.7	6.0	1.7	2.9	23.9	11.5	60.0	8.5	30.0
46	0.30	0.41	5.49	2.8	12.0	21	3.3	5.4	1.4	1.9	26.1	13.3	57.1	15.7	25.7

TABLA 4

Fraccionamiento del cinc.

N.º	(mg kg ⁻¹)						(% del Zn total)								
	Camb.	M.O.	Am In.	Crist.	Resid.	Total	Ox. Mn	Ox. Fe	Camb.	M.O.	Am In.	Crist.	Resid.	Ox. Mn	Ox. Fe
1	3.10	1.10	12.3	16.5	87.0	120	5.4	24.5	2.6	0.9	10.2	13.7	72.5	4.5	20.4
2	2.80	2.30	21.9	15.5	83.5	126	3.2	36.5	2.2	1.8	17.4	12.3	66.3	2.5	29.0
3	1.20	2.95	15.8	12.0	75.0	107	6.0	24.8	1.1	2.7	14.8	11.2	70.1	5.6	23.2
4	0.50	2.90	21.1	59.5	108.0	192	8.5	75.0	0.3	1.5	11.0	31.0	56.2	4.4	39.1
5	1.50	1.40	5.1	10.0	49.0	67	2.0	14.5	2.2	2.1	7.6	14.9	73.1	3.0	21.6
6	3.60	1.05	25.3	22.0	48.0	100	1.4	47.0	3.6	1.0	25.3	22.0	48.0	1.4	47.0
7	1.60	2.70	13.2	21.0	71.5	110	1.7	35.2	1.4	2.4	12.0	19.1	65.0	1.5	32.0
8	3.35	2.80	6.3	21.0	73.5	107	3.2	27.0	3.1	2.6	5.9	19.6	68.7	3.0	25.2
9	2.60	1.00	4.9	6.5	22.0	37	1.6	10.8	7.0	2.7	13.2	17.6	59.4	4.3	29.2
10	1.70	1.65	15.6	12.0	89.0	120	3.8	25.5	1.4	1.4	13.0	10.0	74.2	3.2	21.2
11	1.30	4.55	75.6	163.5	177.0	422	8.7	235.0	0.3	1.1	17.9	38.7	41.9	2.1	55.7
12	2.25	2.15	2.6	5.0	23.0	35	2.1	7.7	6.4	6.1	7.4	14.3	65.7	6.0	22.0
13	1.80	2.35	6.3	28.0	75.5	114	2.4	34.3	1.6	2.1	5.5	24.6	66.2	2.1	30.1
14	2.50	2.30	7.2	18.5	98.5	129	3.8	24.2	1.9	1.8	5.6	14.3	76.3	2.9	18.7
15	0.85	2.45	10.2	15.5	91.0	120	4.2	24.0	0.7	2.0	8.5	12.9	75.8	3.5	20.0
16	1.35	2.55	15.6	14.5	94.0	128	2.2	30.5	1.0	2.0	12.2	11.3	73.4	1.7	23.8
17	0.40	2.20	5.9	12.5	65.0	86	2.8	17.8	0.5	2.6	6.9	14.5	75.6	3.2	20.7
18	1.05	3.00	21.9	20.0	58.0	104	3.3	41.7	1.0	2.9	21.0	19.2	55.8	3.2	40.1
19	1.95	2.30	4.7	10.0	44.0	63	2.1	15.0	3.1	3.6	7.5	15.9	69.8	3.3	23.8
20	0.80	2.00	5.7	4.5	39.0	52	3.2	9.0	1.5	3.8	11.0	8.6	75.0	6.1	17.3
21	1.55	4.95	11.0	20.0	32.0	70	2.2	34.3	2.2	7.1	15.7	29.3	45.7	3.1	49.0
22	1.55	1.80	23.1	18.5	35.0	80	4.0	39.5	1.9	2.2	28.9	23.1	43.7	5.0	49.4
23	2.15	3.50	9.8	6.5	68.0	90	3.9	16.0	2.4	3.9	10.9	7.2	75.5	4.3	17.8

TABLA 4 (Continuación)

Fraccionamiento del cinc.

N.º	Camb.	M.O.	Am In.	Crist. (mg kg ⁻¹)	Resid.	Total	Ox. Mn	Ox. Fe	Camb.	M.O.	Am In.	Crist. (% del Zn total)	Resid.	Ox. Mn	Ox. Fe
24	1.35	3.40	17.2	25.0	69.0	116	3.9	41.8	1.2	2.9	14.8	21.5	59.5	3.4	36.0
25	2.12	1.68	6.7	17.0	75.5	103	2.2	23.2	2.1	1.6	6.5	16.5	73.3	2.1	22.5
26	1.30	2.20	14.5	9.0	84.0	111	2.9	22.8	1.2	2.0	13.1	8.1	75.7	2.6	20.5
27	3.05	2.80	8.1	21.5	65.5	101	4.0	28.5	3.0	2.8	8.0	21.3	64.8	4.0	28.2
28	0.35	3.30	13.3	28.5	79.5	125	4.2	41.0	0.3	2.6	10.6	22.8	63.6	3.4	32.8
29	3.00	2.70	6.8	19.0	82.5	114	2.7	25.8	2.6	2.3	6.0	16.7	72.4	2.4	22.6
30	2.10	2.85	6.0	15.0	50.0	76	1.9	22.0	2.8	3.7	8.0	19.7	65.8	2.5	28.9
31	1.05	3.65	23.8	26.0	42.5	97	2.7	50.8	1.1	3.8	24.5	26.8	43.8	2.8	52.4
32	1.80	4.95	20.2	9.5	86.5	123	2.4	32.3	1.5	4.0	16.4	7.7	70.3	1.9	26.3
33	2.05	2.90	26.0	22.0	62.0	115	3.3	47.7	1.8	2.5	22.6	19.1	53.9	2.9	41.5
34	2.85	1.85	21.8	21.5	66.0	114	3.2	42.0	2.5	1.6	19.1	18.8	57.9	2.8	36.8
35	2.45	1.00	13.2	19.3	62.0	98	2.1	31.5	2.5	1.0	13.5	19.7	63.3	2.1	32.1
36	3.10	4.50	15.9	29.0	76.5	129	3.6	45.3	2.4	3.5	12.3	22.5	59.3	2.8	35.1
37	0.60	5.50	6.6	22.8	94.5	130	1.4	33.5	0.5	4.2	5.1	17.5	72.7	1.1	25.8
38	1.70	3.20	17.1	15.0	89.0	126	1.3	34.0	1.3	2.5	13.6	11.9	70.6	1.0	27.0
39	2.60	0.90	12.5	10.5	53.5	80	2.6	21.3	3.2	1.1	15.6	13.1	66.9	3.2	26.6
40	0.70	2.55	6.2	18.0	63.5	91	3.5	23.3	0.8	2.8	6.8	19.8	69.8	3.8	25.6
41	2.35	2.20	13.9	7.0	59.5	85	2.0	21.2	2.8	2.6	16.3	8.2	70.0	2.3	24.9
42	2.25	1.05	9.7	9.0	68.0	90	2.0	17.8	2.5	1.2	10.8	10.0	75.5	2.2	19.8
43	2.10	1.60	9.8	9.5	79.0	102	1.9	19.0	2.1	1.6	9.6	9.3	77.4	1.9	18.6
44	1.90	2.05	10.0	7.0	70.0	91	1.1	18.0	2.1	2.2	11.0	7.7	76.9	1.2	19.8
45	2.05	3.65	11.3	7.5	58.5	83	4.2	18.3	2.5	4.4	13.6	9.0	70.5	5.1	22.0
46	1.95	0.70	10.8	6.0	50.5	70	3.1	14.5	2.8	1.0	15.4	8.6	72.1	4.4	20.7

■ Camb. ■ M.O. ▨ Am.In. ▩ Crist. □ Resid. ▧ Ox.Mn ▦ Ox.Fe ▤ Otros

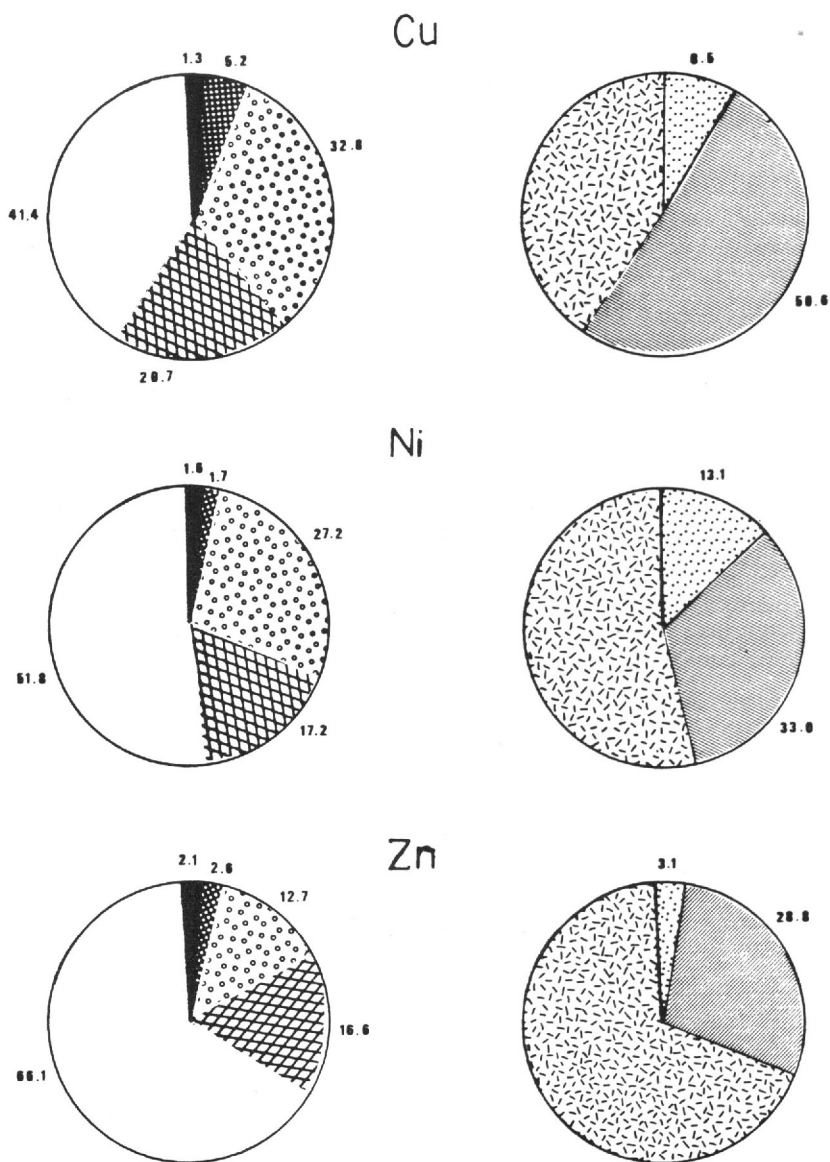


FIG. 1.—Distribución media de las formas de cobre, níquel y cinc, y asociación específica de estos metales con los óxidos de hierro y manganeso (% del total).

co, el orden de biodisponibilidad sería $Zn > Ni > Cu$. Sin embargo, si se tiene en cuenta la fracción asociada a la materia orgánica, que puede actuar como reservorio de elementos potencialmente disponibles a muy corto plazo, y dada la mayor afinidad del cobre por este componente, esta secuencia pasaría a ser $Cu > Zn > Ni$.

La afinidad del cobre por la materia orgánica es reconocida por numerosos autores (Schnitzer y Skinner, 1966; McLaren y Crawford, 1973; Hickey y Kittrick, 1984). Generalmente se acepta que los complejos orgánicos de cobre tienen un papel importante en la movilidad y por lo tanto en la asimilabilidad de este metal (Loué, 1986). Kline y Rust (1966) encuentran que una gran parte del cobre difusible y que está en equilibrio con el cobre en disolución, está asociado con la materia orgánica del suelo. Sin embargo, estos compuestos organometálicos pueden a veces ser tan estables que el cobre ya no sea disponible para las plantas.

También es el cobre el que presenta una mayor proporción de metal asociado a la fracción óxidos de hierro y manganeso, fundamentalmente a las formas de menor cristalinidad. La fracción residual resulta ser mayoritaria para el cinc, observación que coincide con la de autores como Sedberry y Reddy (1976), Iyengar *et al.* (1981) y Barber (1984).

Para los tres metales estudiados, predominan las formas específicamente asociadas a los óxidos de hierro; este hecho puede ser simplemente una consecuencia de la mayor abundancia de estos óxidos en los suelos analizados, que competirían con otros componentes del sistema en la retención de los metales, dependiendo el resultado, tanto de la concentración de cada componente como de su afinidad por los metales (Anderson y Christensen, 1983). Haciendo una estimación de la afinidad relativa del cobre, níquel y cinc por sólidos reactivos del suelo, tales como materia orgánica, óxidos de hierro y óxidos de manganeso, son estos últimos los que muestran una

TABLA 5

Índice de afinidad relativa de los metales cobre, níquel y cinc, por la materia orgánica, hierro y manganeso (peso de metal por unidad de peso de M.O., Fe y Mn, el cociente multiplicado por 10^4).

	$Me_{Piro.}/M.O.$			$Me_{Asc. - Hidrox.}/Fe_{Asc.}$			$Me_{Hidrox.}/Mn_{Hidrox.}$		
	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn
\bar{x}	0.39	0.16	0.92	8.2	4.9	17.5	138	188	241
σ	0.20	0.10	0.63	3.1	2.2	8.1	117	141	166
Mín.	0.20	0.06	0.47	3.3	2.2	4.8	25	20	56
Máx.	1.07	0.55	4.63	16.1	15.5	44.0	500	603	784

TABLA 6

Valores medios de los niveles totales (mg kg⁻¹) y de las distintas fracciones (% del metal total) de Cu, Ni y Zn según el material de partida.

	Ígneas			Metamórficas			Sedimentarias		
	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn
Cambio	1.3	1.8	2.3	1.2	1.2	1.5	1.5	2.0	2.5
M. O.	4.7	1.8	2.5	5.6	1.3	2.7	5.4	1.9	2.5
Am. In.	30.4	26.6	13.6	36.5	28.5	11.5	30.6	26.4	13.1
Crist.	18.4	15.9	15.0	22.7	19.6	14.2	20.4	15.7	20.6
Resid.	45.1	53.8	66.5	35.9	49.2	70.1	44.2	52.8	60.6
Total	20.3	18.6	87.4	34.2	32.5	112.1	27.6	20.1	92.4

mayor eficacia en la retención de los elementos traza mencionados (Tabla 5). Se observa también que este "índice de afinidad" es superior para el cinc en relación con los tres componentes considerados. Este hecho no se evidencia, sin embargo, cuando se expresan los resultados del fraccionamiento como porcentaje del metal total. Esta aparente contradicción debe provenir de los valores totales mucho más elevados que presenta el cinc y que corresponden fundamentalmente a la fracción residual.

Relaciones entre las formas metálicas y características del suelo y sitio

Analizamos en primer lugar las relaciones entre los elementos totales y los materiales de partida. Los suelos sobre rocas sedimentarias poseen los niveles de Cu, Ni y Zn superiores, seguidos por los desarrollados sobre rocas metamórficas y finalmente sobre rocas ígneas. En el cálculo

de los promedios se ha prescindido de dos muestras sobre sedimento que presentan una gran desviación

Considerando ahora la distribución de las distintas formas metálicas según el sustrato geológico, no se encuentran grandes diferencias en las fracciones de mayor movilidad, lo cual resulta lógico dada la mayor influencia de las condiciones edáficas sobre estas formas. Las únicas variaciones significativas se refieren a la fracción residual, que es inferior para Cu y Ni en las muestras sobre rocas metamórficas, compensándose con una mayor proporción de las formas asociadas a los óxidos de hierro y manganeso. Esta tendencia se invierte en el caso del Zn (Tabla 6).

Ni las concentraciones totales, y las distintas formas de estos metales (mg kg⁻¹), presentan relaciones significativas con características de sitio tales como altitud, precipitación, drenaje y temperatura; sin embargo todos ellos muestran relaciones positivas, altamente significativas

tivas, con los componentes del suelo tradicionalmente considerados como secuestradores de elementos traza, como son las fracciones finas del

suelo (limo fino + arcilla) y los óxidos de hierro (Fe In.) y manganeso (Mn In.) (Tabla 7).

La materia orgánica del suelo pa-

TABLA 7

Coefficientes de correlación entre las formas de Cu, Ni y Zn y algunas características del suelo.

	pH	M. O.	LF + Arc.	Fe In.	Mn In.
Cu (mg kg⁻¹)					
Cambio . . .	0.46**	-0.40**	0.57***	0.58***	0.64***
M. O.	—	0.42**	0.55***	0.73***	0.45**
Am. In. . . .	0.38**	—	0.67***	0.66***	0.54***
Crist.	0.43**	—	0.61***	0.60***	0.45**
Resid.	—	—	0.40**	0.66***	0.63***
Total.	0.37**	—	0.64***	0.81***	0.69***
Ox. Mn . . .	0.42**	—	0.59***	0.64***	0.66***
Ox. Fe . . .	0.33*	—	0.61***	0.62***	0.42**
Ni (mg kg⁻¹)					
Cambio . . .	0.51***	—	0.54***	0.74***	0.68***
M. O.	—	—	0.39**	0.76***	0.53***
Am. In. . . .	—	—	0.56***	0.86***	0.68***
Crist.	—	—	0.62***	0.87***	0.66***
Resid.	0.44**	—	0.67***	0.78***	0.73***
Total.	0.37*	—	0.65***	0.86***	0.73***
Ox. Mn . . .	0.29*	—	0.49***	0.83***	0.70***
Ox. Fe. . . .	—	—	0.64***	0.88***	0.63***
Zn (mg kg⁻¹)					
Cambio . . .	-0.34*	—	—	-0.33*	—
M. O.	—	0.39**	0.46**	0.57***	—
Am. In. . . .	—	—	0.36*	0.70***	0.60***
Crist.	0.37*	—	0.52***	0.78***	0.68***
Resid.	—	—	0.54***	0.75***	0.67***
Total.	0.32*	—	0.56***	0.84***	0.73***
Ox. Mn . . .	0.41**	—	0.45**	0.57***	0.69***
Ox. Fe. . . .	0.33*	—	0.48***	0.79***	0.66***

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

rece desempeñar, en este caso, un papel más limitado en la retención de estos metales traza, pues únicamente presentan relación positiva con las fracciones de Cu y Zn específicamente asociadas a este componente. Puede destacarse, por otra parte, la relación negativa observada entre el contenido en materia orgánica y la fracción cobre de cambio; este hecho parece indicar que, en los suelos estudiados, la materia orgánica es más proclive a establecer uniones de cierta estabilidad con el cobre, probablemente por fenómenos de adsorción de tipo específico, que a la formación de uniones lábiles, y por lo tanto cambiables, mediante adsorción no específica.

En cuanto a las relaciones con el pH, en general se obtienen correlaciones positivas con los contenidos totales y con las fracciones asociadas a los óxidos de manganeso. La primera observación podría ser explicada por la mayor abundancia de estos

elementos traza en las rocas silicatadas básicas y porque un pH elevado favorece la inmovilización de estos metales en el suelo; por otra parte también los óxidos de manganeso son comúnmente más abundantes y más estables en los suelos sobre este tipo de materiales.

Por último, se observa un comportamiento variable de la fracción de cambio en relación con el pH pues si bien para el Zn existe entre ambas una correlación negativa, lo que coincide con las observaciones de muchos autores (Dolar y Keeney, 1971; Sillanpää, 1978) se encuentran correlaciones positivas con el Ni y el Cu de cambio, pudiendo deberse este resultado, aparentemente anómalo, a la coincidencia en dos muestras (números 4 y 11) de contenidos excepcionalmente elevados de estos elementos con los valores más altos dentro de nuestro reducido intervalo de pH fundamentalmente ácido.

CONCLUSIONES

De los tres elementos analizados, el cinc presenta los mayores contenidos totales ($\bar{x} = 107 \text{ mg kg}^{-1}$), siendo éstos muy similares para el cobre ($\bar{x} = 30 \text{ mg kg}^{-1}$) y el níquel ($\bar{x} = 28 \text{ mg kg}^{-1}$).

Desde el punto de vista de la especiación de estos metales, se aprecia una mayor movilidad de las formas de cobre, siendo también este elemento el que se asocia en mayor medida con los óxidos de hierro y manganeso, fundamentalmente con

los de menor cristalinidad.

Para el níquel se observa una proporción bastante similar de la fracción asociada a los óxidos y las formas residuales, mientras que estas últimas son claramente mayoritaria en el caso del cinc.

Tanto los valores totales de Cu, Ni y Zn como sus distintas formas químicas presentan correlaciones positivas, muy significativas, con las fracciones finas del suelo y con los óxidos de hierro y manganeso.

BIBLIOGRAFIA

- ADRIANO, D. C., 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag. New York.
- ANDERSON, P. R. and CHRISTENSEN, T. H., 1983. Parameters controlling the distribution of Cd, Co, Ni and Zn in soils. Heavy Metals in the Environment. Int. Conf., Heidelberg, 2: 1187-1190.
- BARBER, S. A., 1984. Copper, Cap. 15. Zinc, Cap. 19. In: Soil nutrient bioavailability. A mechanistic approach. J. Wiley & Sons. New York.
- BOURG, A. C. M., 1988. Metals in aquatic and terrestrial systems: Sorption, speciation and mobilization. In: Chemistry and biology of solid waste. Dredge material and mine tailings. Part. I, 3-32. Springer Verlag. New York.
- 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.
- DOLAR, S. G. and KEENEY, D. R., 1971. Availability of Cu, Zn and Mn in soils. I. Influence of soil pH, organic matter and extractable phosphorus. J. Sci. Fd. Agric., 22: 273-282.
- GRAÑA, M. J., BARRAL, M. T., GUITIAN, F. E. y GUITIAN, F., 1991. Fraccionamiento de cobalto en suelos. Suelo y Planta, 1: 303-321.
- GUPTA, S. K. and CHEN, K. Y., 1975. Partitioning of trace elements in selective fractions of nearshore sediments. Environ. Lett., 10: 129-158.
- HICKEY, M. G. and KITTRICK, J. A., 1984. Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. J. Environ. Qual., 13: 372-376.
- IYENGAR, S. S., MARTENS, D. C. and MILLER, W. P., 1981. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. Soil Sci. Soc. Am. J., 45: 735-739.
- KLINE, J. R. and RUST, R. H., 1966. Fractionation of copper in neutron activated soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 30: 188-192.
- LOUÉ, A., 1986. Les oligo-éléments en agriculture. Agri-Nathan Int. Paris.
- 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.
- McLAREN, R. G. and CRAWFORD, D. V., 1973. Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. J. Soil Sci., 24: 172-181.
- SCHNITZER, M. and SKINNER, S. I. M., 1966. Organo-metallic interactions in soils: V. Stability constants of Cu^{2+} , Fe^{2+} and Zn^{2+} fulvic acid complexes. Soil Sci. 102: 361-365.
- SCHWERTMANN, U., 1964. The differentiation of iron oxides in soils by a photochemical extraction with ammonium oxalate. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 105: 194-201.
- SEDBERRY, J. E. and REDDY, C. N., 1976. The distribution of zinc in selected soils in Indiana. Comun. Soil. Sci. Plant Anal., 7: 787-795.
- SHUMAN, L. M., 1982. Separating soil iron- and manganese-oxide fractions for microelement analysis. Soil Sci. Soc. Am. J., 46: 1099-1102.
- SILLANPÄÄ, M., 1978. Availability of secondary and micronutrients to crops. FAO Soils Bull., 37: 51-55.

*Recibido: 13-9-90.
Aceptado: 27-5-91.*