

FRACCIONAMIENTO DE ZINC, COBRE Y COBALTO EN SUELOS DE BANCO Y ESTERO DEL MODULO EXPERIMENTAL DE MANTECAL, EDO. APURE¹

D. LOPEZ-HERNANDEZ*, J.R. HEUDES**, N. CARRION**

Summary

Zn, Cu and Co fractionation in river bank soils (Entisols and Alfisols) and estuary soils (Vertisols) located in the Experimental Station at Mantecal (Apure State) are presented.

Fractions corresponding to exchangeable forms (M-CA), specifically adsorbed forms (M-AAC), forms associated with organic matter (M-PIR), forms occluded by free oxides (M-OX) and residual forms (M-RES) are characterized.

Most of the zinc is associated with oxides and organic matter, and a lesser proportion of this element exists in readily available form.

Most copper exists in a residual form, although an important part is associated with organic matter. The most available forms of copper (Cu-Ca and Cu-AAC) are below 1 ppm.

For cobalt only two fractions were detectable in available (Co-AC) and residual form; the latter includes most of this element (60-70%).

The low pH values of the analyzed soils and the relative abundance of organic matter in estuary soils partially explain a mobilization of Zn and Cu to more readily available forms.

Introducción

Una de las tareas más complejas en la química de suelos es la caracterización analítica de las diferentes fracciones de los elementos. Habitualmente los elementos (mayoritarios y trazas) no existen en la porción sólida del suelo en una sola forma, sino más bien, acoplejados con componentes tanto

orgánicos como inorgánicos. Una separación bien definida de las diferentes fracciones presenta sus dificultades, complicándose más, cuando el elemento en cuestión existe en minúsculas cantidades.

Para algunos elementos se han ensayado algunos esquemas de fraccionamiento, destacando, en particular, por lo altamente elaborado del esquema de fraccionamiento, el introducido para el fósforo, por Chang y Jackson (2). Esta metodología ha sido ampliamente utilizada para caracterizar formas disponibles y no disponibles del fósforo, en suelos de diferentes regiones del mundo. López-Hernández (8). En el caso de micronutrientes Mc Laren y Crawford (15) propusieron un esquema de fraccionamiento para el cobre, el cual ha sido utilizado para otros elementos (yengar *et al.* (5)).

El método en cuestión permite hacer una adecuada discriminación entre las fracciones de micronutrientes catiónicos ligados a los componentes inor-

¹ Recibido para publicación el 19 de enero de 1985.

Este trabajo forma parte de un programa de investigación sobre balances nutricionales en sabanas tropicales adelantado por el Laboratorio de Estudios Ambientales IZT, Facultad de Ciencias, UCV. Se agradece la colaboración financiera del CDCH y del CONICIT.

* Laboratorio de Estudios Ambientales, IZT, Facultad de Ciencias, Universidad Central, Caracas, Venezuela.

** Laboratorio de Analítica, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central, Caracas, Venezuela.

gánicos (intercambiable, asociado a la fracción de óxidos metálicos, ocluido y residual) y los componentes orgánicos (disponible y extraíble con pirofosfato). La información que suministran los esquemas de fraccionamiento es de la mayor importancia para entender el comportamiento geoquímico de los elementos, así las tasas de redistribución dentro de los diferentes compartimientos del ecosistema están de una buena manera asociado con la facilidad con que el elemento sea transferido de una forma muy poco disponible (p. ej. ocluido) a una fracción más fácilmente accesible (v. g. intercambiable).

Dentro del estudio de la estructura y funcionamiento del ecosistema conformado por las sabanas inundable (Módulo Experimental de Mantecal) se ha considerado de la mayor importancia el estudio de los ciclos biogeoquímicos de los elementos (macro y micronutrientes López-Hernández *et al.* (11, 12) En ese contexto, y en particular para el caso específico de los micronutrientes un adecuado conocimiento de las formas potencialmente disponibles, así como de su posible interrelación con las formas menos móviles podrían arrojar información acerca de como puede ocurrir la movilización y redistribución de esos elementos en los diferentes compartimientos del ecosistema.

En este trabajo se presenta el fraccionamiento para las diferentes formas del cobre, cinc y cobalto en suelos de banco y esteros ubicados en el Módulo Experimental de Mantecal.

Materiales y métodos

Suelos utilizados

En un área (3.5 ha) representativa del Módulo Experimental de Mantecal descrita con detalles en trabajos anteriores López-Hernández *et al.* (9, 10), se escogieron 30 muestras al azar de los suelos correspondientes al banco (nivel fisiográfico más alto en la sabana-Entisoles o Alfisoles) e igualmente se tomaron 30 muestras de suelos del estero (nivel fisiográfico más bajo-Vertisoles, Cuadro 1). En cada caso las muestras fueron combinadas en porciones iguales para

formar una muestra compuesta representativa de los dos tipos de suelos. Estas muestras compuestas fueron trituradas y luego cernidas por el tamiz de 2 mm. El Cuadro 1 presenta las características generales de los suelos de esa zona.

Procedimiento de fraccionamiento

Se utilizó el esquema propuesto por Mc Laren y Crawford (15), siguiéndose los pasos que se proponen en el diagrama de flujo esquematizado en la Fig. 1. Los experimentos fueron conducidos por triplicados a la temperatura constante del laboratorio (25°C).

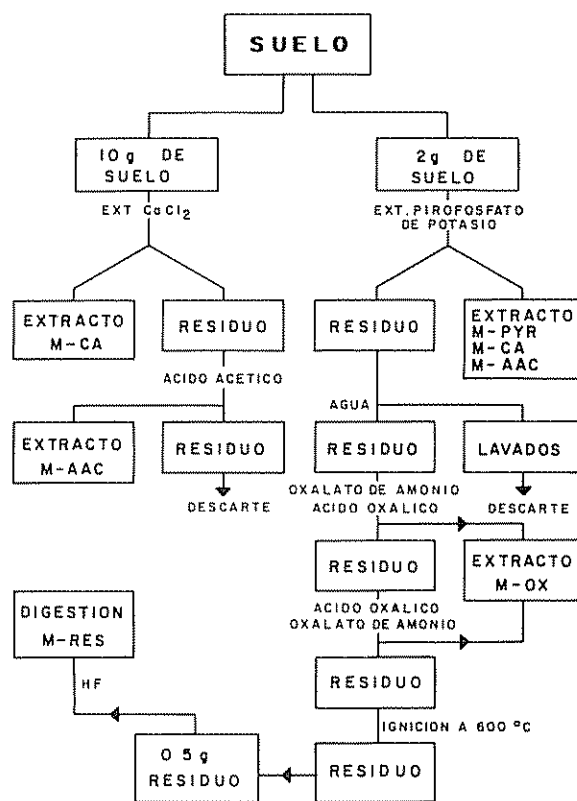


Fig. 1 Esquema de fraccionamiento

Cuadro 1. Características generales de los suelos de la zona.

	Ubicación taxonómica	pH	Materia orgánica %	Arena %	Arcilla %	CIC meq/100 g
Banco	Entisoles y Alfisoles	4.40	1.4	54.2	7.8	4.1
Estero	Vertisoles	4.25	5.1	12.8	62.4	38.2

Solución del suelo y micronutrientos intercambiable CA

Diez gramos de suelo se colocan en un tubo de centrífuga y se le añaden 100 ml de solución 0.05 M de CaCl_2 y se agitan durante 24 horas. centrifugado a 1 200 rev/min durante 10 min posteriormente la fase líquida es separada por filtración del residuo

Micronutriente unido a sitios inorgánicos M-AAC

Al residuo de la extracción anterior se le agregaron 100 ml de ácido acético al 2.5% : luego se agitan durante 24 horas. por medio del centrifugado a 1 200 rev /min durante 10 min. La fase líquida es luego separada de la sólida mediante filtración

Los extractos de estas dos extracciones son guardados para su posterior análisis por espectrofotometría de absorción atómica

Micronutrientos unido a la materia orgánica M-PIR

Dos gramos de suelo son extraídos con 200 ml de solución de pirofosfato de potasio 1.0 M. este extracto es después centrifugado a 1 200 rev/min durante 15 min. y se separa por filtración la fase líquida del sólido.

Micronutriente unido a los óxidos M-OX

El residuo de la extracción anterior se agita con 50 ml de agua destilada, la cual es descartada, y la muestra se lava con otra pequeña cantidad de agua destilada en una cápsula de porcelana. Después de evaporar a sequedad sobre un baño de vapor, se agregan 100 ml del reactivo (0.1 M de ácido oxálico + 0.175 M de oxalato de amonio, $\text{pH} = 3.25$) y el contenido de la vasija es mantenido en baño de vapor, siendo expuesto a la luz UV durante 2 1/2 horas (el nivel del líquido fue mantenido durante la extracción con agua destilada). A continuación el contenido del recipiente se centrifuga a 1 200 rev/min durante 5 min y el residuo es extraído con otros 50 ml del reactivo (reactivo de Tamm). Se separa el residuo del líquido una vez centrifugado mediante filtración. Las dos fases líquidas son unidas luego para ser analizadas por espectrofotometría de absorción atómica

Micronutrientos residual M-RES

El residuo de la extracción anterior se evapora a sequedad y luego se coloca en una mufla a 600°C . A continuación se pesan 0.5 g de este residuo, los cuales son disueltos con HF empleando para ello una bomba de digestión ácida

Determinación del contenido total de micronutrientos

De las muestras de suelo pulverizadas, se pesan 0.1 g (por quintuplicado) y se efectúa una digestión con agua regia y HF empleando un recipiente de teflón el cual forma parte de las bombas de digestión ácida Bernas (1), Welz (18). luego se colocan las bombas a 130°C en una mufla durante 2 horas, una vez terminada la digestión se agrega una solución saturada de ácido bórico para acomplejar los fluoruros Bernas (1). En el caso de la determinación de cobalto se utilizó 1.0 g y bombas de digestión ácida más grande

Análisis químico de los elementos

Se realizó por absorción atómica (Varian Techtron AA6). En cada caso se hicieron las correcciones del efecto matriz de la solución de ataque correspondiente Heudes (4)

Resultados y discusión

Los Cuadros 2 y 3 resumen la información sobre el contenido total de los microelementos, así como los valores encontrados para las fracciones correspondientes. Los resultados exhiben una tendencia general a que exista una mayor abundancia de Zn, Cu y Co en los suelos de estero en comparación con los datos obtenidos para el banco. Tal situación se presentó no sólo en el caso del contenido total del elemento (Cuadro 3), sino que se mantiene para prácticamente todas las fracciones individuales (Cuadro 2)

Fraccionamiento del zinc

La mayor proporción del Zn se encuentra asociada a los óxidos metálicos (extraíble con oxalato) y a la materia orgánica (extraíble con pirofosfato), en el caso del estero también una apreciable cantidad de zinc aparece como residual. En ambos suelos, la menor proporción de zinc se encuentra, como es de esperar, en la fracción más disponible (intercambiable Zn-Ca y extraíble con acetato Zn-AAC)

Fraccionamiento del cobre

La proporción más importante de cobre existe en la fracción residual, aunque también una parte sustancial de ese elemento se mantiene asociada a la materia orgánica (Cu-PIR). El cobre, en estos suelos, al parecer es menos relacionado con los óxidos metálicos (Cu-OX) que lo encontrado en el caso del zinc. Los niveles de cobre más disponible (Cu-Ca y Cu-AAC) están por debajo de 1 ppm

Fraccionamiento del cobalto

Solamente dos fracciones fueron detectables para el cobalto, la fracción disponible con valores alrededor de 1.0-1.5 ppm, y la fracción residual, en donde encontramos localizado la mayor parte del elemento (60-70% del total). En las otras tres fracciones no fue posible detectar niveles significativo del elemento

Conclusiones

La información obtenida (Cuadro 3) para el zinc total (154 ppm banco; 306 ppm estero) y el cobre total (100 ppm banco; 138 ppm estero) concuerda de manera general con datos preliminares obtenidos por fluorescencia de rayos X reportados por López-Hernández *et al.* (10) y Manzo (14) para suelos de la misma zona, quienes señalan para el zinc valores comprendidos entre 37 ppm (banco) a 281 ppm (estero); para el cobre sus cifras son significativamente menor en el caso de los suelos de banco (6 ppm) y similares en el caso del estero (149 ppm). Sin lugar a dudas, que el contenido de zinc y cobre, en los suelos arenosos del banco (Alfisolos o Entisolos) son significativamente más bajos que los correspondientes a las arcillas (Vertisolos) del estero, aunque el material parental para estos suelos de la llanura de desborde es similar (material aluvional), se entiende que la frac-

ción fina es más rica en minerales accesorios del Zn y del Cu. Es de anotar también, que el mayor contenido de las formas coloidales orgánicas e inorgánicas (Cuadro 1) de las arcillas contribuyen a retener los elementos trazas que pudiesen llegar a estos ecosistemas vía precipitación atmosférica López-Hernández *et al.* (11, 13), Niño (16)

Al parecer es poca la importancia que pudiese tener el pH de estos suelos en definir los valores contrastantes de microelementos, tanto en sus formas disponibles como no disponible, los suelos de estero si bien ligeramente más ácidos (pH 4.25) no difieren, en cuanto a reacción, de manera muy pronunciada de los suelos asociados con el banco (pH 4.40 véase Cuadro 1). La fracción de Zn disponible (Zn-Ca) para ambos suelos es bastante superior a los valores anotados por Iyengar *et al.* (5) y Shuman (17) para suelos del este de los Estados Unidos, los primeros autores utilizaron un esquema de fraccionamiento similar al aquí empleado. Conviene también anotar que el suelo de estero presenta un valor un tanto alto de zinc intercambiable, si se compara con los valores correspondientes a suelos de Cerrado extraído con solución Carolina del Norte (0.05 N HCl + 0.025 N H₂SO₄ López y Cox (7), Embrapa (3)

Los valores encontrados para el cobre disponible (aprox. 0.6 ppm) si se encuentran dentro del rango

Cuadro 2. Contenido promedio y desviaciones estándar de Zn, Cu y Co en las diferentes fracciones (ppm).

	Zinc		Cobre		Cobalto	
	Banco	Estero	Banco	Estero	Banco	Estero
M - Ca	2.4 ± 0.3	10.8 ± 0.7	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.0	0.9 ± 0.08	1.6 ± 0.08
M - AAC	5.6 ± 0.5	20.0 ± 2.0	1.0 ± 0.0	0.6 ± 0.0	n.d.*	n.d.
M - PIR	59.0 ± 3.0	71.0 ± 4.0	34.0 ± 1.0	40.0 ± 1.0	n.d.	n.d.
M - OX	83.0 ± 9.0	120.0 ± 2.0	8.7 ± 0.05	18.8 ± 0.06	n.d.	n.d.
M - RES	17.0 ± 2.0	93.0 ± 11.0	37.7 ± 0.05	60.0 ± 1.0	10.3 ± 0.01	21.0 ± 0.05
Total	167.00	314.8	82.10	120.0	11.2	22.6

* n.d. no detectable.

Cuadro 3. Contenido de Zn, Cu y Co total por digestión y fraccionamiento (ppm).

	Zinc		Cobre		Cobalto	
	Banco	Estero	Banco	Estero	Banco	Estero
Total por fraccionamiento	167.0	314.8	82.1	120.0	11.2	22.6
Total por digestión	154.0	306.0	100.0	138.0	16.6	29.3
% Recuperado en el fraccionamiento	108.4	102.9	82.1	86.95	67.5	77.1

proporcionado por Embrapa (3) y López y Cox (7) para suelos característicos del Cerrado Brasileiro. Para ambos elementos se podría considerar que la disponibilidad está por encima de los niveles críticos sugeridos para la solución Carolina del Norte (1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ para Cu y 0.8 g/ml para Zn respectivamente López y Cox (7)).

En lo que respecta al cobalto no se dispone de datos comparativos para el fraccionamiento. Los niveles de Co intercambiable (0.9-1.6 ppm) son, a nuestro parecer, suficientemente altos como para suplir las demandas nutricionales, sin embargo, es poco lo que se puede agregar en este respecto ya que ensayos de calibración con este elemento son muy poco abundantes. Kubota y Allaway (6). Conviene señalar que los contenidos de cobalto total aquí mencionados (29.3 ppm para el estero y 16.6 ppm para el banco) están por encima del nivel (5 ppm Co) que Kubota y Allaway (6) anotan para suelos con marcadas deficiencias en este elemento.

El esquema de fraccionamiento empleado fue muy efectivo en el caso del zinc (109% en banco y 102% en suelo de estero. Cuadro 3), estos valores son bastante similares a los que Iyengar *et al.* (5) señalan para un conjunto de 19 suelos con pHs más básico (pH promedio 6.0). El esquema de fraccionamiento es menos efectivo en el caso del cobre (82% banco y 87% para el suelo de estero (Cuadro 3), lo que indica que han debido ocurrir pérdidas en los diferentes pasos del fraccionamiento, estos valores de recuperación, sin embargo coinciden con algunos de los datos presentados en el trabajo original de McLaren y Crawford (15). Finalmente para el caso del cobalto la recuperación fue del orden de 67% para el suelo del banco y de un 77% para la arcilla del estero. La inexistencia de información en la literatura consultada, no permite hacer una mayor comparación, resulta también un tanto extraño que no se hayan podido detectar niveles significativos de este elemento en la fracción representada por los óxidos de Fe y Al y la materia orgánica.

La relación existente entre las formas disponibles y no disponibles de los micronutrientes estudiados, indican que eventualmente podría ocurrir una cierta movilización (redistribución) de las formas menos solubles (ocluido, residual, etc.) hacia las fracciones más solubles del elemento (intercambiable, adsorbido específicamente), los bajos pH del suelo y los contenidos de materia orgánica relativamente alta en los suelos de esteros propiciarían una cierta retención, en formas potencialmente disponibles de zinc y cobre en el ecosistema, de hecho una cierta acumulación de estos micronutrientes López-Hernández *et al.* (11), Niño (16) está ocurriendo en los suelos de la zona.

Resumen

Se presenta el fraccionamiento del Zn, Cu y Co en suelos de banco (Entisoles y Alfisoles) y estero (Vertisoles) en el Módulo Experimental de Mantecal (Edo. Apure).

Se caracterizaron las fracciones correspondientes a intercambiable (M-CA), Adsorbido específicamente (M-AAC), Ligado a materia orgánica (M-PIR), Ocluido en óxidos libres (M-Ox) y Residual (M-RES). La mayor parte del zinc se encuentra asociada a los óxidos de Fe y Al y a la materia orgánica, siendo menor la proporción de este elemento que se encuentra en la fracción más disponible.

La proporción más importante de cobre existe en la fracción residual, aunque también una parte sustancial de ese elemento se mantiene asociada a la materia orgánica. Los niveles de cobre más disponible (Cu-CA y Cu-AC) están por debajo de 1 ppm.

Solamente dos fracciones fueron detectables para el cobalto, la disponible (Co-AC) y la residual en donde está localizado la mayor parte del elemento (60-70% del total).

Los bajos pH de los suelos estudiados y el contenido de materia orgánica relativamente elevada, en los suelos de esteros, propiciarían una cierta movilización del Zn y Cu a las formas potencialmente disponibles.

Literatura citada

- 1 BERNAS, B. 1968. A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry* 40:1 682-1 686.
- 2 CHANG, S.C.; JACKSON, M.L. 1957. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Science* 84:133-144.
- 3 EMBRAPA. 1976. Relatorio Técnico Anual. Centro de Pesquisa Agropecuaria dos Cerrados.
- 4 HEUDES, J.R. 1983. Fraccionamiento de Zinc, Cobre, Cobalto y Molibdeno en suelos de banco y estero del Módulo Experimental de Mantecal. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, UCV, Caracas, Venezuela.
- 5 IYENGAR, S.S.; MARTENS, D.C.; MILLER, W.P. 1981. Distribution and plant availability of zinc fractions. *Soil Science Society of America Journal* 45:735-739.

6. KUBOTA, J.; ALLAWAY, W.H. 1972. Geographic distribution of trace element problems. In "Micronutrients in Agriculture". Soil Science Society of America Inc. 525-554
7. LOPES, A S ; COX, F R 1977 A survey of the fertility status of surface soils under "Cerrado" vegetation in Brazil. *Soil Science of America Journal* 41:742-747
8. LOPEZ-HERNANDEZ, D 1977 La Química del Fósforo en Suelos Ácidos. Edic. Biblioteca UCV, Caracas, Venezuela
9. LOPEZ-HERNANDEZ, D ; TUGUES, J L ; BULLA, L ; BRICEÑO, M. 1977 Balance nutricional en un ecosistema de sabana inundable en Mantecal, Venezuela. Acta IV Symposium International Ecology Tropical 2:647-660.
10. LOPEZ-HERNADEZ, D.; MANZO, X ; LARES, C 1981 Estudios físicos y químicos sobre los suelos en una área escogida del Módulo Experimental de Mantecal (Edo Apure). *Boletín Sociedad Venezolana de Ciencias Naturales* 35:259-279
11. LOPEZ-HERNANDEZ, D ; NIÑO, M ; GARCIA, L ; CARRION, M. 1982 Zinc and copper budgets in a flooded savannah (Módulo Experimental Mantecal, Venezuela). *Anales VI Simposio o Cerrado Brasilia-Brasil*.
12. LOPEZ-HERNANDEZ, D ; SOSA, M ; YANES, L ; GARCIA, L 1983 Annual budgets of some elements in a flooded savannah (Módulo Experimental, Mantecal, Venezuela). *Environmental Biogeochemistry Ecology Bulletin* 35:541-545
13. LOPEZ-HERNANDEZ, D.; SOSA, M.; YANES, L ; GARCIA, L ; NIÑO, M ; TOVAR, F. 1984. Balance de elementos en una sabana inundable (Módulo Experimental de Mantecal, Edo Apure, Venezuela) III. Balance de entradas y salidas. Sometido a consideración de la *Revue d'Ecologie et de Biologie du Sol*
14. MANZO, X. 1978 Caracterización física y química de los suelos del Módulo Experimental de Mantecal (Edo. Apure). Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, UCV, Caracas, Venezuela
15. Mc LAREN, R G ; CRAWFORD, D V 1973 Studies on soil copper I. The fractionation of copper in soils. *Journal Soil Science* 24:172-181
16. NIÑO, M 1982 Balance de algunos micronutrientos (Cu, Co, Zn y Mo) en el Módulo Experimental de Mantecal, Edo Apure. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, UCV, Caracas, Venezuela
17. SHUMAN, L M 1979 Zinc, manganese and copper in soil fractions. *Soil Science* 127:10-17
18. WELZ, B 1976 Atomic absorption spectroscopy. Verlag Chemic Weinheim, 267 p.