

DISPONIBILIDAD DE COBRE, HIERRO, MANGANESO, ZINC EN SUELOS DEL NO ARGENTINO

*NÚRIA ROCA¹; MABEL SUSANA PAZOS¹ & JAUME BECH²

¹Facultad de Agronomía, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, CC 47, 7300 Azul (Argentina). E-mails: nuria@faa.unicen.edu.ar, spazos@faa.unicen.edu.ar *Autor de correspondencia.

²Facultad de Biología, Universidad de Barcelona. Avda. Diagonal 645, 08028 Barcelona (España). E-mail: jbech@ub.edu.

Recibido: 07/07/06

Aceptado: 06/04/07

RESUMEN

Cobre, hierro, manganeso y zinc son cuatro metales esenciales para el crecimiento vegetal. A pesar de las pequeñas cantidades requeridas por las plantas, los suelos agrícolas suelen ser deficitarios en uno o más micronutrientes de forma que su concentración en los tejidos de los vegetales cae por debajo de los niveles que permiten un crecimiento óptimo. La naturaleza del suelo juega un papel fundamental en la disponibilidad de micronutrientes y en su comportamiento a nivel suelo-planta. Los objetivos planteados en el presente estudio son: a) establecer la relación entre los parámetros edáficos y la dinámica de los metales dentro del perfil del suelo, y b) determinar la biodisponibilidad y zonas de deficiencia de micronutrientes en suelos agrícolas y suelos con riesgo de salinización. El porcentaje de materia orgánica es el factor determinante en el contenido y distribución de los micronutrientes en el suelo objeto de estudio, siendo el horizonte superficial el de mayor acumulación. Tanto Cu_{DTPA} , Fe_{DTPA} como Mn_{DTPA} tienen cierta movilidad en el perfil, mientras que Zn_{DTPA} permanece adsorbido sin un desplazamiento vertical. El Zn_{DTPA} es el único metal que además, muestra diferencias como consecuencia de la salinidad y granulometría de los suelos. No obstante, las condiciones geoquímicas del suelo implican una baja extractabilidad y una cierta dificultad de absorción de los micronutrientes por parte de las plantas.

Palabras clave. DTPA, elementos traza, micronutrientes, deficiencias, suelos salinos, suelos aluviales.

PLANT AVAILABILITY OF COPPER, IRON, MANGANESE AND ZINC IN THE NORTH WEST OF ARGENTINA

ABSTRACT

Copper, iron, manganese and zinc are among the essential elements for plant growth. Despite the small amounts required by plants, agricultural soils are usually deficient in one or more of these micronutrients. Therefore, their concentration in plant tissues falls below the optimum levels. Soil nature plays a fundamental role in the availability of micronutrients and their behavior at a soil-plant level. The aims of this paper were: a) to establish the relationship between soil properties and micronutrient dynamics within the soil profile and b) to determine the plant availability and areas of deficiency in agricultural soils with risk of salinization. The percentage of organic matter was the determining factor in the presence and distribution of the available metals in the soils of the studied area, being the top horizon the one of greatest accumulation. Cu_{DTPA} , Fe_{DTPA} and Mn_{DTPA} were mobile within the profile, whereas Zn_{DTPA} remained adsorbed without vertical displacement. Zn_{DTPA} was the only available metal which also showed differences due to the soil salinity and textural classes. However, soil geochemical conditions imply low extractability and a certain difficulty for micronutrient absorption by plants.

Key words. DTPA, trace elements, micronutrients, deficiencies, saline soils, alluvial soils.

INTRODUCCIÓN

Cobre, hierro, manganeso y zinc son 4 metales esenciales para el crecimiento vegetal. A pesar de las pequeñas cantidades requeridas por las plantas, los suelos agrícolas suelen ser deficitarios en uno o más micronutrientes de forma que su concentración en los tejidos de

los vegetales cae por debajo de los niveles que permiten un crecimiento óptimo. Un problema ampliamente extendido en suelos carbonatados de ambientes áridos y semiáridos es la clorosis férrica, causada por deficiencias de hierro (Martínez, 2000). Las deficiencias de Cu y Mn en cultivos han tomado mayor relevancia a partir de los

estudios sobre los parámetros que controlan su solubilidad en el suelo. Aún así, las deficiencias de Fe y Zn son el mayor problema a escala global (Alloway, 1995).

La naturaleza del suelo juega un papel fundamental en la disponibilidad de los micronutrientes. Las tres causas de deficiencia de los micronutrientes son: a) baja concentración de un elemento en el suelo, b) presencia de una forma química que no puede ser utilizada por la planta, y c) efecto antagonico entre distintos elementos. Estas causas están relacionadas con las propiedades del suelo, por ejemplo el pH elevado de los suelos ocasiona la retención de estos elementos, fijándolos en formas no disponibles para las plantas (Fancelli, 2006). El contenido de materia orgánica y arcilla y la actividad microbiana son propiedades del suelo que controlan la disponibilidad de los metales estudiados (Mengel & Kirkby, 1987). El contenido total de un nutriente en el suelo no siempre se relaciona con la fertilidad química pero es un indicador a utilizar para tener una aproximación de la riqueza potencial del elemento (Ratto, 2006).

En la Argentina existen diversos estudios sobre la disponibilidad de los microelementos y la producción agrícola, principalmente en las regiones con cultivos de secano. Conti *et al.* (1982) publica los contenidos de Zn, Cu, Fe, Mn y Mo en suelos del N y O de la región triguera argentina. Sillampää (1982) determinó todos los elementos esenciales en suelos de las provincias de Córdoba, Santa Fe y Buenos Aires. En 1985 Mizuno estudió los contenidos totales y asimilables de Cu, Fe, Mn y Zn de algunas zonas agrícolas con cultivo de maíz. Ratto & Fatta (1990) estudiaron la factibilidad del uso de EDTA y DTPA como extractantes para analizar suelos agrícolas de la zona maicera -norte de la provincia de Buenos Aires y sur de Santa Fe- con buenos resultados en ambos métodos, inclinándose, finalmente, por el DTPA con mayor divulgación entre la comunidad científica. Además, detectaron pequeñas áreas con déficit en Zn y una distribución vertical asociada a algunas fracciones orgánicas. Ratto *et al.* (1993, 1997) estudiaron la variación espacial de los micronutrientes extractables, comprobando que el Zn es el elemento con mayor coeficiente de variación en suelos. Lavado *et al.* (1998) compararon los metales pesados de suelos urbanos y agrícolas; Lavado *et al.* (1999) determinaron que los metales pesados en maíz estaban en coherencia con los valores obtenidos en suelo, descartando el aporte eólico como factor destacable y Lavado *et al.* (2001) determinaron la especiación, biodisponibilidad y contenido en planta de diversos metales en Argiudoles de la Región Pampeana. Buffa & Ratto (2005) determinaron la disponibilidad de Zn, Cu, Fe y Mn extraídos por DTPA en suelos de la provincia de Córdoba y evalúan el papel de las variables edáficas en dicha

disponibilidad. Ron & Loewy (2006) publicaron los contenidos de Fe, Mn, Cu y Zn en un espectro de suelos del SO bonaerense y cereales de invierno.

En las regiones áridas y semiáridas existen algunos ejemplos como Gaviola (1985) que examinó los niveles de disponibilidad de Cu, Fe, Mn y Zn extraídos con DTPA en dos áreas de pasturas de Mendoza, observando deficiencias en Fe en áreas de pH alcalino y fuerte relación entre la materia orgánica y el Zn; y González & Buschiazzo (1996) que establecieron los contenidos en el suelo de Fe, Cu, Mn y Zn extraídos con EDTA y su relación con los parámetros edáficos, indicando deficiencias de Zn y Cu en la mayoría de los suelos de la provincia de la Pampa. En el presente trabajo se estudiaron suelos de la región semiárida del NO argentino con cultivos de forrajeras bajo riego y suelos salinos no cultivados que permitieron observar el comportamiento de los metales en diferentes condiciones de alcalinidad. Los objetivos planteados en el presente estudio son: a) establecer la relación entre los parámetros edáficos y la dinámica de Cu, Fe, Mn y Zn dentro del perfil y b) determinar la disponibilidad y las zonas de deficiencia de micronutrientes en suelos agrícolas, suelos agrícolas con riesgo de salinización y suelos salinos.

MATERIAL Y MÉTODOS

La zona estudiada se localiza entre las coordenadas 28°2'-28°25'S y 65°42'-65°44'O, en Catamarca, Argentina (Figura 1). El clima es árido y se caracteriza por inviernos templados y veranos cálidos. La lluvia media anual es de 364 mm y se concentra en la estación estival. Son suelos aluviales jóvenes desarrollados sobre sedimentos cuaternarios y niveles de carbono orgánico que decrecen de forma irregular con la profundidad, manteniéndose aún elevados a 100 cm. En las zonas deprimidas del valle, El Hueco y la Tercena, hay presencia de concreciones de carbonato de calcio en los horizontes subsuperficiales; salinidad en los horizontes superficiales y fuerte sodicidad (Roca & Pazos, 2002). En la Tabla 1 se indica la clasificación de los suelos muestreados según la WRB (ISSS, ISRIC, FAO, 1999). El valle presenta una disminución de la granulometría de los suelos en dirección N-S (Roca, 2004), con la presencia de suelos con textura franca y franco-limosa en las zonas más deprimidas de El Hueco (Figura 1).

Se describieron y obtuvieron muestras de cada horizonte según Schoeneberger *et al.* (2002) y se realizaron los siguientes análisis: pH (agua 1:2,5), conductividad eléctrica e iones solubles en extracto de pasta saturada, carbonato de calcio equivalente por el calcímetro de Bernard, textura con pipeta, carbono orgánico según Walkley & Black y capacidad de intercambio catiónico con acetato de amonio pH 7,0 (Burt, 2004). Los metales pseudototales (Cu_{AR} , Fe_{AR} , Mn_{AR} y Zn_{AR}) se obtuvieron por la digestión con un ácido fuerte como el agua regia (ISO, 1991) y los metales pesados disponibles (Cu_{DTPA} , Fe_{DTPA} , Mn_{DTPA} y Zn_{DTPA}) se estimaron por extracción con DTPA (0,005 M ácido diethylenetriamine-

Tabla 1. Clasificación de los suelos de Fray Mamerto Esquiú (Catamarca, Argentina) según la WRB (ISSS, ISRIC, FAO, 1998).
Table 1. Classification of soils at Fray Mamerto Esquiú (Catamarca, Argentina) according to the WRB (ISSS, ISRIC, FAO, 1998).

Grupo	Unidad nivel inferior	Abreviatura	Perfil
Fluvisol	Calcari-Sálico (sódico)	FL _{ca-sz (so)}	C10, C11,
	Calcari-Molihúmico	FL _{ca-hum}	C2, C5, C8, C22
	(Sódico)	FL _{ca-hum (so)}	C24
	Calcari-Húmico	FL _{ca-hu}	C1, C3, C9, C12, C26, C28, C29
	(Sódico)	FL _{ca-hu (so)}	C4, C13
	Calcárico	FL _{ca}	C6, C17, C18, C23
	Calcari-Sódico	FL _{ca-so}	C27
Solonchak	Moli-Sódico (Hipocálcico-Sulfático)	SC _{mo-so(ccw-su)}	C14, C15
	(Cálcico)	SC _{mo-so(cc)}	C25
	Calci-Sódico (Sulfático)	SC _{cc-so (su)}	C30
Calcisol	Sódico	CL _{so}	C7
	Hipercalci-Sódico	CL _{hcc-so}	C19
Regosol	Sodi-Hiposálico (Calcárico)	RG _{so-szw (ca)}	C16
	Calcárico	RG _{ca}	C20, C21

pentaacético, 0,1 M triethanolamina y 0,01 M CaCl₂) desarrollado por Lindsay & Norvell (1978) apto para suelos neutros o carbonatados. Los metales fueron determinados mediante el plasma de inducción acoplada con un espectrómetro Polyscan 61E y con el espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente Perking Elmer Elaw 6000.

Para el tratamiento estadístico de los datos se utilizó el programa Statgraphics (Statistical Graphics System) versión 6,0 (1992, Manugistics INC y Statistical Graphics Corporation, USA) y el SPSS para Windows versión 9.0.1. (1999, SPSS Inc's, USA). Se realizó estadística descriptiva y la prueba de normalidad de Kolmogorov. Cuando fue necesario se transformaron los datos utilizando la función $y = \ln y$. En los casos de una distribución normal de los datos se realizaron las pruebas paramétricas que han incluido las correlaciones de Pearson, el análisis de la varianza (ANOVA) y el análisis de la covarianza (ANCOVA). La comparación de medias se realizó mediante la prueba de Bonferrani ($P < 0,05$), definiéndose los intervalos de confianza y la normalidad de los residuos con el test de Kolmogorov con un nivel de significación de 0,05. Se realizaron correlaciones de Pearson. En el caso de la distribución no normal se realizaron pruebas no paramétricas que han incluido las correlaciones de Spearman (Roca, 2004). Para la distribución de los metales en profundidad se realizó el análisis de la varianza

de un factor y 4 niveles (M1 = 0-28 cm, M2 = 28-61 cm, M3 = 61-101 cm, M4 = 101-132 cm). La profundidad es el valor medio de las profundidades reales de cada horizonte de los perfiles estudiados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Relación de los parámetros edáficos y el contenido de Cu, Fe, Mn y Zn

En la Tabla 2 se presenta la estadística descriptiva de las propiedades físico-químicas y la fracción pseudototal y extraíble de los micronutrientes estudiados. La materia orgánica y distribución granulométrica mostraron una estrecha relación con la fracción disponible de los metales (Tabla 3).

El pH mostró un coeficiente negativo no relevante aunque significativo entre los pares pH-Fe_{DTPA} y pH-

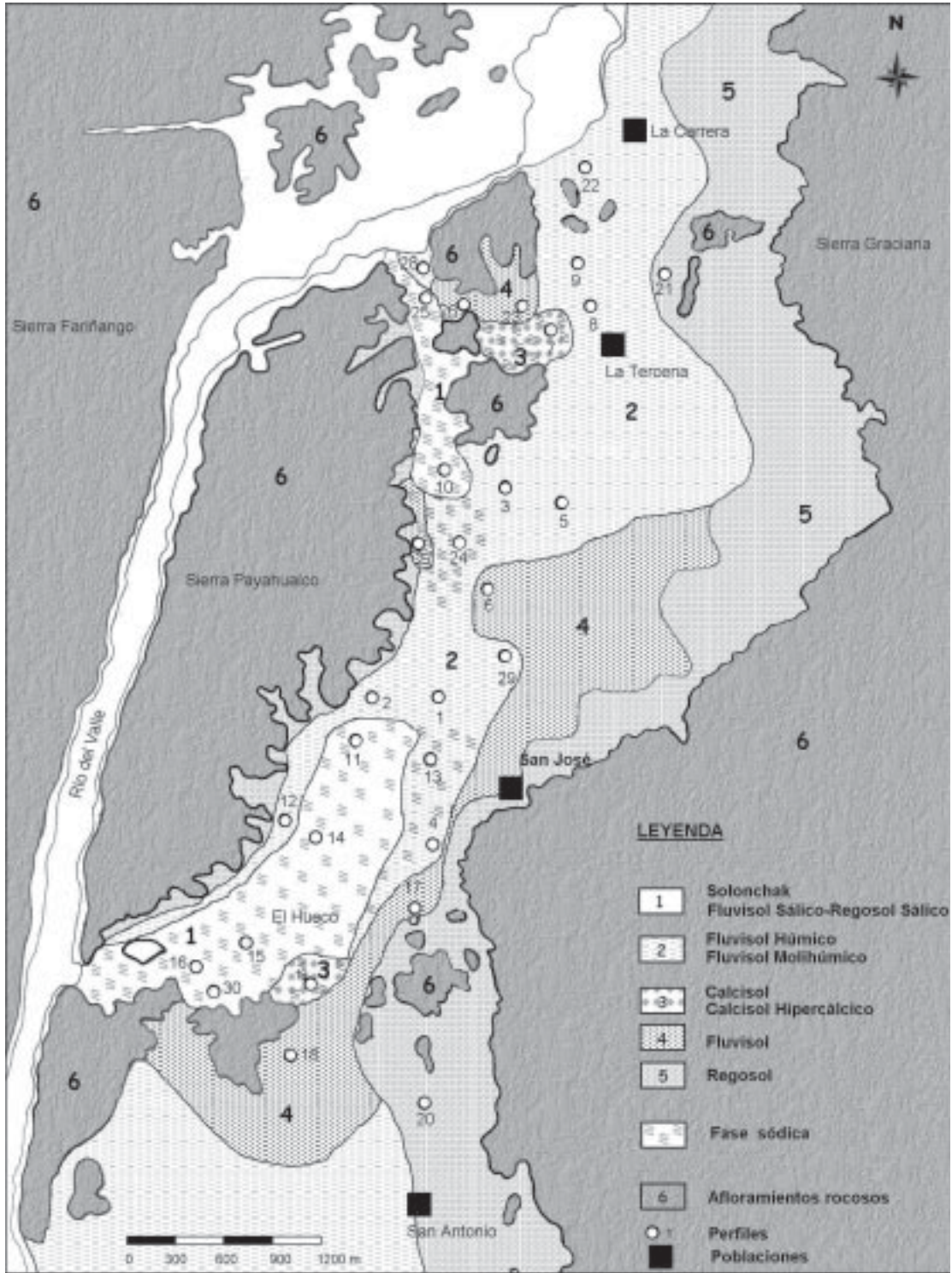


Figura 1. Mapa de Suelos de la zona de estudio, indicando los sitios de muestreo de suelos.
 Figure 1. Soil map of the study area, showing sites of soil sampling.

Tabla 2. Caracterización del área de estudio, contenido de metales pesados pseudototales (Cu_{AR} , Fe_{AR} , Mn_{AR} y Zn_{AR}) y disponibles (Cu_{DTPA} , Fe_{DTPA} , Mn_{DTPA} y Zn_{DTPA}).Table 2. Soil sites characterization, pseudototal heavy metals content (Cu_{AR} , Fe_{AR} , Mn_{AR} and Zn_{AR}) and plant availability heavy metals content (Cu_{DTPA} , Fe_{DTPA} , Mn_{DTPA} , and Zn_{DTPA}).

		Media	Mediana	Desv. Típ.	Mínimo	Máximo
Parámetros edáficos	pH	8,4	8,3	0,5	7,2	10,0
	% $CaCO_3$	5,9	3,6	7,4	1,2	57,9
	% $C_{orgánico}$	0,7	0,6	0,5	0,1	2,2
	% Arenas	41,3	40,5	16,4	8,5	92,0
	% Limos	42,6	43,4	12,4	5,7	80,4
	% Arcillas	16,1	15,9	7,5	2,3	56,4
	CE ($dS \cdot m^{-1}$)	4,2	1,8	5,4	0,2	32,2
	Ca^{2+}_s ($mg \cdot L^{-1}$)	234	133	221	22,3	884
	Na^+_s ($mg \cdot L^{-1}$)	682	182	1.022	20,4	6.750
	$SO_4^{2-}_s$ ($mg \cdot L^{-1}$)	1.703	55	2.431	22,2	12.320
	Cl^-_s ($mg \cdot L^{-1}$)	280	82,1	544	14,0	3.258
	CIC ($cmol_c \cdot kg^{-1}$)	13,2	12,5	4,2	4,0	26,4
Metales pseudototales	Cu_{AR} ($mg \cdot kg^{-1}$)	23,62	23,68	6,12	8,08	40,63
	Fe_{AR} ($mg \cdot kg^{-1}$)	27.280	28.563	5.997	8.027	39.488
	Mn_{AR} ($mg \cdot kg^{-1}$)	597	608	189	203	1855
	Zn_{AR} ($mg \cdot kg^{-1}$)	75,9	78,6	15,3	25,3	123,5
Metales disponibles	Cu_{DTPA} ($mg \cdot kg^{-1}$)	0,91	0,84	0,40	0,31	2,53
	Fe_{DTPA} ($mg \cdot kg^{-1}$)	2,61	2,23	1,88	0,13	15,44
	Mn_{DTPA} ($mg \cdot kg^{-1}$)	6,46	5,51	4,76	0,96	42,63
	Zn_{DTPA} ($mg \cdot kg^{-1}$)	0,61	0,53	0,39	0,06	3,31

Total de muestras (n) =116

Mn_{DTPA} . Gaviola (1985) y Gough *et al.* (1980) también describieron una correlación de signo negativo para el par pH- Fe_{DTPA} y Mellum *et al.* (1998) para el par pH- Mn_{DTPA} . Shuman y Anderson (1978) establecieron que el DTPA y el acetato de amonio son los únicos extractantes de Mn sensibles a los cambios de pH del suelo. El escaso rango de variación del pH en la zona estudiada puede ser uno de los motivos de que las asociaciones

entre este parámetro y los metales disponibles sean poco significativas, aunque la disminución en una unidad de pH podría variar la fuerte adsorción actual (Prodromou *et al.*, 1999).

La baja correlación entre los pares Zn_{DTPA} -CIC y Fe_{DTPA} -CIC es altamente significativa (Tabla 3) indicando poca disponibilidad que, además, también se manifestó en una baja correlación entre los citados metales

Tabla 3. Coeficientes de correlación de los parámetros edáficos, metales pesados pseudototales y los metales pesados disponibles.
Table 3. Correlation coefficients between some soil parameters, pseudototal heavy metal content and plant available heavy metals.

		LnCu _{DTPA}	LnFe _{DTPA}	LnMn _{DTPA}	LnZn _{DTPA}
Propiedades edáficas	pH	ns	-0,295**	-0,280**	-0,185 *
	Ln CaCO ₃	ns	ns	ns	-0,196 *
	Ln C _{orgánico}	0,500**	0,633**	0,748**	0,557**
	Ln Arena gruesa	-0,527**	-0,252**	-0,339**	-0,051
	Arena fina	-0,299**	-0,256**	-0,333**	-0,102
	Limo grueso	ns	ns	ns	ns
	Limo fino	0,529**	0,259**	0,315**	ns
	Arcilla	0,458**	0,386**	0,536**	0,206 *
	LnCE	ns	ns	ns	-0,203*
	Ln Ca ²⁺ _s	ns	ns	ns	ns
	Ln Na ⁺ _s	ns	ns	ns	-0,253**
	LnSO ₄ ²⁻ _s	ns	ns	ns	-0,274**
	Ln Cl ⁻ _s	ns	ns	ns	-0,186*
	CIC	0,563**	0,460**	0,563**	0,310**
Metales pseudototales	Cu _{AR}	0,573**	ns	ns	ns
	Mn _{AR}	ns	ns	0,572**	ns
	Zn _{AR}	ns	ns	ns	0,427**
	¹ Fe _{AR}	ns	0,294**	ns	ns

n=116; ns no significativo, *p<0,05; **p<0,01; ¹ Valores obtenidos con la correlación de Spearman (Fe_{AR}-Fe_{DTPA})

y el contenido pseudototal. La proporción de los metales disponibles respecto de los valores pseudototales es baja en general: 3,9% para el Cu, 1,1% para el Mn, 0,8% para el Zn y 0,01% para el Fe. Esto indicaría que la mayor parte de estos metales se encuentra principalmente en la fracción no disponible. Estos valores son bastante más bajos que los citados en la bibliografía. Mellum *et al.* (1998), quienes establecieron que las relaciones de las fracciones extraídas con DTPA son significativas y positivas con respecto a la concentración total de los mismos metales, determinaron un 8,6% para el Cu_{DTPA}, un 4% para el Mn_{DTPA} y un 6% para el Zn_{DTPA}. Andrade *et al.* (2002) publicaron relaciones del 19,75% para el Cu_{DTPA}

y 22,75% para el Zn_{DTPA}. Las divergencias de los resultados pueden atribuirse a la fuerte adsorción en los coloides que ocurre en los suelos carbonatados, resultando que la extracción de metales por parte de la planta no dependa únicamente del elevado contenido total sino también de parámetros del suelo como el pH, contenido en materia orgánica y la distribución granulométrica (McGrath, 1986).

Todos los metales mostraron una correlación significativa y positiva con el contenido de arcilla del suelo. El Zn_{DTPA} es el único metal que reflejó la distribución granulométrica de los suelos del valle manifestada por: a) un valor del coeficiente no significativo con los limos

finos tomando todas las muestras; b) una diferencia significativa entre los grupos texturales Norte y Sur; y c) un coeficiente relevante y significativo con los limos finos del Sur (Figura 2). La variable concomitante, Ln CO, disminuyó ligeramente el grado de significación. Los intervalos de confianza de las medias de Zn_{DTPA} son para el grupo textural Norte de $0,60 \pm 0,08 \text{ mg kg}^{-1}$ y para el grupo textural Sur $0,43 \pm 0,06 \text{ mg kg}^{-1}$.

Ningún metal, a excepción del Zn_{DTPA} , presenta un coeficiente de correlación significativo con el contenido de $CaCO_3$. Aún así, el coeficiente es muy bajo con el Zn_{DTPA} . En la bibliografía se citan numerosos artículos que establecen una correlación significativa y positiva entre los metales pesados disponibles del suelo, principalmente Cu y Zn, y el contenido en carbonatos. Esta alta correlación se explica por la capacidad de retención de los carbonatos con el aumento del pH (Elrashidi & O'Connor, 1982; Moreno *et al.*, 1993; Ramachandran & D'Souza, 1999). Ahora bien, la mayoría de estos trabajos

son ensayos en los cuales los metales son añadidos al suelo en diferentes concentraciones, simulando los procesos de una posible contaminación por lodos de depuradoras, vertidos mineros, etc. En condiciones naturales los carbonatos no tendrían más que trazas de metales en su estructura.

El Zn_{DTPA} es el único que muestra diferencias significativas entre horizontes con y sin salinidad y una correlación negativa y significativa tanto con la conductividad eléctrica como con algunos iones solubles (Tabla 4). Eliminando el efecto del carbono orgánico a través del estudio de la ANCOVA, la diferencia permanece significativa. Sin embargo, Buffa & Ratto (2005) observaron una relación directa de la salinidad con el contenido de Zn_{DTPA} en las capas más profundas de los suelos de Córdoba. Según estos autores la relación directa con la salinidad puede estar asociada a formas de Zn débilmente ligadas como complejos de esfera externa, que facilitarían la acción extractiva del quelante.

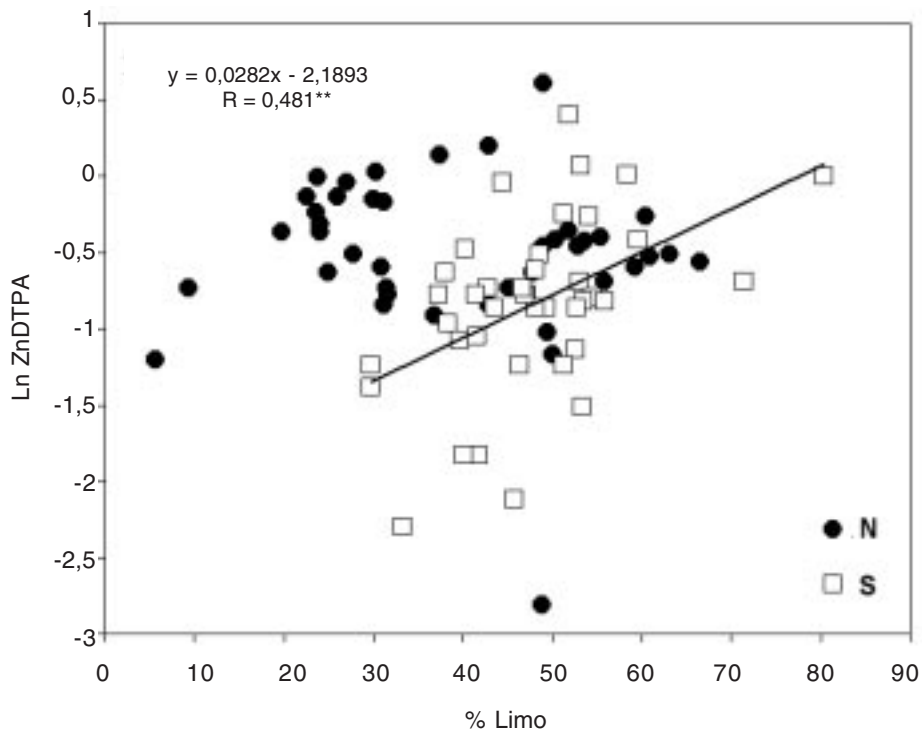


Figura 2. Regresión lineal de Zn_{DTPA} vs % limo (n=116).

Figure 2. Linear regression of Zn_{DTPA} vs silt percentage (n=116).

Tabla 4. Valores medios de Cu, Fe, Mn y Zn ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) según la salinidad de los horizontes. Valores en paréntesis indican la desviación estándar. Estadística realizada con los valores transformados. Letras diferentes, dentro de la fila, difieren a $P=0,05$.
 Table 4. Arithmetic means of Cu, Fe, Mn and Zn contents ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) by soil horizons salinity; values in brackets are standard deviations. The data were transformed to statistical analysis. Means followed by different letters within a row differ at $P=0,05$.

	Horizontes no salinos			Horizontes salinos					
				SAR<13, $\text{SO}_4^{2-}>>\text{Cl}^-$			SAR>13, $\text{SO}_4^{2-}>>\text{Cl}^-$		
Cu_{DTPA}	1,13	-	(1,57)	0,90	-	(0,41)	1,04	-	(0,50)
Fe_{DTPA}	2,74	-	(1,54)	2,42	-	(1,42)	2,58	-	(2,60)
Mn_{DTPA}	6,66	-	(2,89)	6,41	-	(7,70)	6,21	-	(3,72)
Zn_{DTPA}	0,75	a	(0,48)	0,53	b	(0,25)	0,49	b	(0,27)

Horizontes no salinos $n=52$; SAR<13, $\text{SO}_4^{2-}>>\text{Cl}^-$ $n=28$; SAR>13, $\text{SO}_4^{2-}>>\text{Cl}^-$ $n=36$

Distribución de Cu, Fe, Mn y Zn en profundidad

Es importante tener en cuenta la distribución del elemento en profundidad por su relación con las prácticas de uso y manejo, así como con la disposición de las raíces. En la Tabla 5 se muestran los valores medios de los metales disponibles según la profundidad de los horizontes. La mayor disponibilidad de los metales está en los primeros centímetros y se relaciona con los ciclos orgánicos (Estévez *et al.*, 1998). En el caso del Cu_{DTPA} esta alta disponibilidad alcanza los 100 centímetros de profundidad, a diferencia de lo observado por Ratto & Fatta (1990) en

los suelos del área maicera del N de la provincia de Buenos Aires y S de Santa Fe. La variable concomitante LnCO es significativa para los cuatro metales estudiados ($p<0,001$) y los grupos definidos según la profundidad dejan de ser significativos para Fe_{DTPA} , Mn_{DTPA} y Zn_{DTPA} . El Cu_{DTPA} también muestra el efecto de la arcilla como variable concomitante, eliminando la significación de los grupos. El LnCaCO_3 se puede descartar como variable concomitante ya que no afecta a la significación de los grupos. El Mn_{DTPA} está claramente asociado a la distribución de la materia orgánica en el perfil de suelo y a la

Tabla 5. Valores medios de Cu, Fe, Mn y Zn ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) según la profundidad media de los horizontes. Valores en paréntesis indican la desviación estándar. Estadística realizada con los valores transformados. Letras diferentes, dentro de la columna, difieren a $P=0,05$.

Table 5. Arithmetic means of heavy metal contents ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) by depth of soil horizons; values in brackets are standard deviations. The data were transformed to statistical analysis. Means followed by different letters within a column differ at $P=0,05$.

Prof. (cm)	Cu_{DTPA}			Fe_{DTPA}			Mn_{DTPA}			Zn_{DTPA}		
M1 0-28	1,03	a	(1,31)	3,84	a	(2,62)	10,41	a	(6,84)	0,92	a	(0,59)
M2 28-61	0,95	ab	(1,63)	2,40	ab	(1,08)	5,84	b	(2,50)	0,55	b	(0,24)
M3 61-101	0,91	ab	(0,40)	2,08	b	(1,17)	5,02	b	(2,56)	0,48	b	(0,16)
M4 101-132	0,74	b	(0,34)	2,05	b	(1,65)	4,29	b	(2,95)	0,49	b	(0,24)

M1: $n = 30$; M2: $n = 30$; M3: $n = 30$ y M4: $n = 26$

profundidad; encontrándose los valores más altos siempre en superficie. Este efecto se debería a la fuerte afinidad por los complejos órgano-minerales que evitan su pérdida por lixiviación.

Las correlaciones que se establecen entre los metales de cada horizonte pueden indicarnos la interacción que existe entre las diferentes profundidades y de esta manera establecer si hay movilidad de micronutrientes dentro del perfil del suelo. A excepción del Zn_{DTPA} , el resto de metales disponibles - Cu_{DTPA} , Fe_{DTPA} y Mn_{DTPA} - presentan un coeficiente de correlación significativo entre los pares M1-M2 y M2-M3. Por tanto, el Cu_{DTPA} es el metal biosimilable que se movilizaría y desplazaría a lo largo del perfil con mayor facilidad, mientras que el Zn_{DTPA} permanecería inmóvil. La movilidad en el caso del Cu_{DTPA} es mayor en los horizontes subsuperficiales, indicando que las condiciones más favorables para el desplazamiento se producen fuera del horizonte A, rico en material orgánico. Las concentraciones de Zn_{DTPA} observadas son producto de las condiciones geoquímicas que inciden en la disponibilidad del metal, pero no como consecuencia de procesos asociados a diferentes horizontes del suelo.

Las deficiencias en los suelos

Para efectuar recomendaciones de fertilización se debe contar con un valor crítico que indique cuándo el elemento comienza a ser limitante para el desarrollo vegetal (Ratto, 2006). En el caso del Zn_{DTPA} , el valor crítico varía entre los autores considerados. Lindsay & Norvell (1978) lo establecen en $0,8 \text{ mg kg}^{-1}$ mientras que Zheng *et al.* (1982) y Brown *et al.* (1971), mucho más estrictos, en $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Para el sorgo, cultivo mayoritario en el departamento de Fray Mamerto Esquiú, Lindsay & Norvell (1978) establecen que para valores de Fe_{DTPA} inferiores a $4,5 \text{ mg kg}^{-1}$, ya pueden esperarse deficiencias. En el caso de Cu_{DTPA} , Kruger *et al.* (1985) establecen el límite en $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ y para Mn_{DTPA} el valor crítico establecido por Lindsay & Norvell (1978) es de $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$.

En la zona estudiada no existirían deficiencias de Mn, tampoco de Cu, a excepción del horizonte superficial del perfil 15 que se encuentra en el límite, con un valor de $0,39 \text{ mg kg}^{-1}$. Este panorama coincide con los suelos estudiados por Gaviola (1985) en la región árida y semiárida de Mendoza. Asimismo, Buffa & Ratto (2005) tampoco encontraron deficiencias de Mn en suelos de Córdoba. Las cantidades extraídas de Fe_{DTPA} y Zn_{DTPA} son bajas en la mayoría de los horizontes superficiales de los suelos (Figura 3). Un 30% de los suelos son deficientes en Fe y un 43% de los suelos presentan valores considerados

pobres. En el caso del Zn, el 20% de los suelos son deficientes y un 53% son considerados pobres. Las zonas con mayores deficiencias de Zn_{DTPA} y Fe_{DTPA} en el horizonte superficial coinciden mayoritariamente con las zonas salinas y deprimidas de la cuenca. Estos valores están por debajo de la mayoría de resultados publicados en otros suelos agrícolas argentinos, más fértiles y sin problemas de salinidad.

La baja disponibilidad de los micronutrientes puede deberse a que la mayoría del metal se encuentre atrapado en las estructuras cristalinas, o bien, adsorbido en los coloides del suelo sin posibilidad de disponibilidad para las plantas. Para la mayoría de autores el principal factor de la baja concentración de los microelementos en la solución del suelo es la adsorción, tal y como describen Falatah & Sheta (1999) en el caso del Zn y Kabata-Pendias y Pendias (1986), y Sposito (1984) para Cu y Zn. En los suelos neutros y alcalinos descritos por Alloway (1995), Cu y Zn son principalmente retenidos por los complejos superficiales. Sin embargo, según Hodgson *et al.* (1966), el 75% del Zn soluble en suelos calcáreos está presente como complejos orgánicos. Según Cavallaro y McBride (1978) en presencia de considerables cantidades de carbonatos, el Ca^{2+} establece una fuerte competencia con el Cd y el Zn en los ácidos fúlvicos y húmicos. Esta fuerte sustitución del Zn, en presencia de considerables cantidades de Ca^{2+} , podría ser una de las causas del déficit de este micronutriente en estos suelos. Sin embargo, la presencia de considerables cantidades de Na^+ en algunos suelos estudiados también podría establecer competencia con el Zn en los ácidos que constituyen la materia orgánica, tal y como indicaría el coeficiente bajo aunque significativo entre el Zn_{DTPA} y el Na^+_s . Por tanto, las características básicas, en particular la alcalinidad sódica de estos suelos, dificultan la absorción de los micronutrientes por parte de las plantas.

CONCLUSIONES

El porcentaje de materia orgánica es el factor determinante en la presencia y distribución de los micronutrientes estudiados en el suelo, siendo el horizonte superficial el de mayor acumulación. Tanto Cu_{DTPA} , Fe_{DTPA} como Mn_{DTPA} presentan cierta movilidad en el perfil, mientras que Zn_{DTPA} permanece adsorbido en el lugar sin un desplazamiento vertical. La disponibilidad y distribución de Zn_{DTPA} también están influenciadas por la salinidad y granulometría de los suelos. La fuerte sustitución del Zn_{DTPA} en presencia de considerables cantidades de Ca^{2+} y Na^+ podría ser una de las causas del déficit

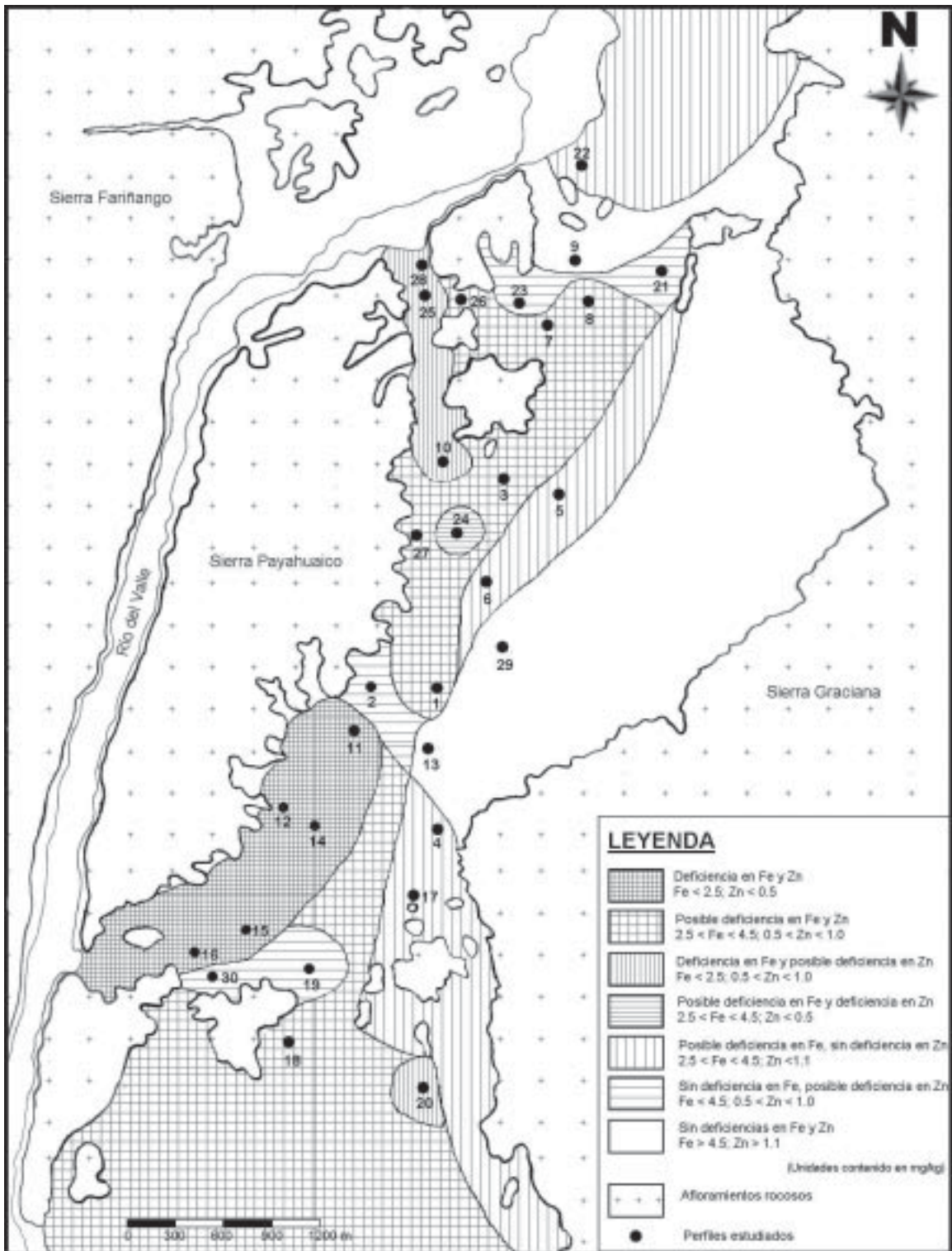


Figura 3. Mapa de deficiencias en Fe y Zn de los suelos de Fray Mamerto Esquíú.

Figure 3. Map of Fe and Zn deficiencies in soil of Fray Mamerto Esquíú.

de este micronutriente en el suelo. Por tanto, en suelos carbonatados y salinos la disponibilidad de los microelementos en el suelo no depende únicamente de los contenidos elevados de metales totales sino también de parámetros edáficos que controlan la fuerte adsorción en los coloides. Los suelos del Departamento de Fray Mamerto Esquiú presentan una deficiencia considerable de Fe y Zn con más del 70% de los suelos considerados deficientes o pobremente provistos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado gracias al apoyo del Laboratorio de Suelos de la Dirección de Agricultura de la Provincia de Catamarca, la Cátedra de Suelos de la Universidad Nacional de Catamarca, los Servicios Científico-Técnicos de la Universitat de Barcelona y a la beca N° 0023 del Programa Interuniversitario del Ministerio de Asuntos Exteriores de España. Los autores agradecen las sugerencias realizadas por dos revisores anónimos.

REFERENCIAS

- Alloway, BJ. 1995. Soil processes and the behavior of heavy metals. *In: Heavy metals in soils*. Ed Blackie Academic & Professional, London: 368pp.
- Andrade, ML; P Marcet & E Fernández Covelo. 2002. Heavy metals content in soils from semiarid Pampa (Buenos Aires Province, Argentina). *In: Sustainable use and management of soils in arid and semiarid regions*, A Faz; R Ortiz & AR Mermut (eds), Cartagena (España). Vol.2: 506.
- Brown, AL; J Quick & JL Edding. 1971. A comparison of analytical methods for soil zinc. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35: 105-107.
- Burt, R (ed). 2004. Soil Survey Laboratory Methods Manual. Soil Survey Investigations Report No. 42. Versión 4.0:700.
- Buffa, EV & E Ratto. 2005. Disponibilidad de cinc, cobre, hierro y manganeso extraíble con DTPA en suelos de Córdoba (Argentina) y variables edáficas que la condicionan. *Ciencia del Suelo* 23(2): 1-8.
- Cavallaro, N & MB McBride. 1978. Copper and Cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 550-556.
- Conti, ME; LG de López Camelo; D Barrandeguy de Tiraboschi; ZM Sesé & N. Arrigo. 1982. Caracterización de micronutrientes en la zona norte y oeste de la región triguera argentina. *Revista Facultad de Agronomía UBA* 3:181-188.
- EI rashidi, MA & GA O'Connor. 1982. Influence of solution composition on sorption of zinc by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 1153-1158.
- Estévez, JI; L Andrade; P Marcer & MJ Montero. 1998. Influencia de las propiedades del suelo en la fijación y movilidad de Zn y Cd. *Edafología* 5: 19-27.
- Falatah, AM & AS Sheta. 1999. Influence of dissolved organic carbon and initial moisture on zinc sorption by two arid soils. *Arid Soil Research and Rehabilitation* 13: 133-144.
- Fancelli, AL. 2006. Micronutrientes en la fisiología de las plantas. Pp 11-27. *En: M Vázquez (ed)*. Micronutrientes en la agricultura. Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo. Buenos Aires, Argentina. 207pp.
- Gaviola, S. 1985. Micronutrientes en algunos suelos de la región árida y semiárida mendocina. *Ciencia del Suelo* 3(1-2): 23-29.
- González, GP & DE Buschiazzo. 1996. Contenidos de hierro, cobre, manganeso y cinc en suelos de la provincia de La Pampa, Argentina. Resúmenes de trabajos y comunicaciones del XV Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, Santa Rosa (Argentina): 179.
- Gough, LP; JM McNeal & RC Severson. 1980. Predicting native plant copper, iron, manganese and zinc levels using DTPA and EDTA soil extractants in Northern Great Plains. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 1030-1036.
- Hodgson, JF; WL Lindsay & JF Trierweiler. 1966. Micro-nutrient cation complexing in soils solution: II complexing of zinc and copper in displaced solution from calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 30: 723-726.
- ISO -The International Organization for Standardization-. 1991. Soil quality - Extraction of trace metals soluble in *aqua regia*. International Standard ISO/CD 11466.
- ISSS, ISRIC, FAO. 1998. World Reference Base for Soil Resources. World Soil Resources Reports N° 84. FAO UN, Rome, Italy. 88 pp.
- Kabata-Pendias, A & H Pendias. 1986. Trace elements in soils and plants. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida: 432pp.
- Kruger, GA; RE Karamanos & JP Singh. 1985. The copper fertility of Saskatchewan soils. *Can. J. Soil Sci.* 65: 89-99.
- Lavado, RS; CA Porcelli & R Alvarez. 2001. Nutrient and heavy metal concentration and distribution in corn, soybean and wheat as affected by different tillage systems in the Argentine Pampas. *Soil Tillage Res.* 62(1-2): 55-60.
- Lavado, RS; MB Rodríguez; JD Scheiner; MA Taboada; G Rubio; R Álvarez; M Alconada & MS Zubillaga. 1998. Heavy metals in soils of Argentina: Comparison between urban and agricultural soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 29: 1913-1917.
- Lavado, RS; MB Rodríguez; MA Taboada; R Alvarez; M Alconada; MS Zubillaga & CA Portecelli. 1999. Concentrations of trace metals in corn grown in Argentina. Proc. 5th Intern. Conf. on The Biogeochemistry of Trace Elements, Viena (Austria): 564-565.
- Lindsay, WL & WA Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 421-428.
- Martínez, R. 2000. Avaluació del risc de clorosi fèrrica a l'ambient edàfic de la vinya d'algunes zones de Catalunya. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona (UB): 127pp.
- McGrath, SP. 1986. The range of Metal concentrations in topsoils of England and Wales in Relation to Soil Protection Guidelines. Trace Substances in Environmental Health, A Symposium, 2:242-251.

- Mellum, HK; AKM Arnesen & BR Singh. 1998. Extractability and plant uptake of heavy metals in alum shale soils. *Communi. Soil Sci. Plant Anal.* 29(9-10): 1183-1198.
- Mizuno, I. 1985. Reserva de los suelos agrícolas del país. *Anales de la Academia Nacional de Agronomía y Veterinaria* 34(7): 11 pp.
- Moreno, AM; L Pérez & J González. 1993. Metales pesados en suelos y su relación con las distintas fracciones minerales. *Problemática Geoambiental y Desarrollo*: 461-468.
- Prodromou, KP; A Pavlatou-VE; N Barbayiannis & A Spyropoulos. 1999. Zinc and Copper Adsorption by Red Mediterranean Soils. *Bulgarian J. Agric. Sci.* 5: 74-78.
- Ramachandran, V & TJ D'Souza. 1999. Adsorption of cadmium by indian soils. *Water, Air and Soil Pollution* 111: 225-234.
- Ratto, SE. 2006. Los microelementos en el sistema productivo del área pampeana. Pp 79-112. *En: M Vázquez (ed). Micronutrientes en la agricultura. Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo. Buenos Aires, Argentina.* 207pp.
- Ratto de Miguez, S; J de Biase; A González; P Lavignolle. 1993. Variabilidad espacial de micronutrientes extractables en suelo y contenido total de los mismos en hoja de maíz en un suelo Molisol. Trabajos y comunicaciones resumidos del XIV Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. AACCS, Mendoza (Argentina): 171-172.
- Ratto de Miguez, S & N Fatta. 1990. Disponibilidad de micronutrientes en suelos del área maicera núcleo. *Ciencia del Suelo* 8: 9-15.
- Ratto de Miguez, S; L Giuffrè & C Sainato. 1997. Variación espacial de micronutrientes en suelos y planta en un Molisol. *Ciencia del Suelo* 15: 39-41.
- Roca, N. 2004. Salinidad, alcalinidad y metales pesados en suelos semiáridos de Fray Mamerto Esquiú (Catamarca, Argentina): Aplicabilidad de la taxonomía de suelos. Tesis doctoral, Univesitat de Barcelona (España): 352.
- Roca, N & MS Pazos. 2002. The WRB applied to Argentinian soils: two case studies. *In: Soil classification 2001. E Micheli; FO Nachtergaele; RJA Jones & L. Montanarella (eds): European Soil Bureau Research N° 7. EUR 20398 EN, Office for Official publications of the European Communities, Luxembourg: 3-8.*
- Ron, M & T Loewy. 2006. Micronutrientes del SO bonaerense y cereales de invierno. Pp 147-156. *En: M Vázquez (ed). Micronutrientes en la agricultura. Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo. Buenos Aires, Argentina.* 207pp.
- Schoeneberger, PJ; DA Wysocki; EC Benham & WD Broderson (eds). 2002. Field book for describing and sampling soils, Version 2.0. Natural Resources Conservation Service, National Soil Survey Center, Lincoln, NE.
- Shuman, LM & OE Anderson. 1978. Relationship of extractable soil manganese to soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42:666-667.
- Sillampää, M. 1982. Micronutrient and the nutrient status of soils. *FAO Soils Bulletin* N° 48.
- Sposito, G. & Page, J. 1984. Cycling of metal ions in the soil environment. *In: H Siegel (ed): Metal ions in biological system, vol. 18. Marcel Dekker, New York: 287-332*
- Zheng, L; Z Qi-Quing & T Li-Hua. 1982. On the status of microelements in soils and their role in crop production of China. *Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing: 1-16.*