

# CONTENIDO PSEUDOTOTAL DE COBRE, CINC, HIERRO Y MANGANESO COMO ESTIMADOR DEL FONDO GEOQUÍMICO EN SUELOS DE LA LLANURA CHACO-PAMPEANA DE CÓRDOBA, ARGENTINA

EDUARDO V. BUFFA<sup>1</sup> & SILVIA E. RATTO<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Fac. Cs. Agropecuarias, Univ. Nac. Córdoba (evbuffa@hotmail.com)

<sup>2</sup> Fac. Agronomía, U.B.A

Recibido: 10-12-08

Aceptado: 08-10-09

## RESUMEN

El contenido total de un nutriente en el suelo es importante para conocer la fertilidad potencial para la nutrición vegetal y constituye una información básica en estudios ambientales y edafogénicos. El objetivo de este trabajo fue determinar el contenido «pseudototal» de Cu, Zn, Fe y Mn en suelos de la llanura chaco-pampeana de Córdoba, Argentina, mediante una extracción multielemental con HNO<sub>3</sub> 4 M, pudiendo ser utilizado como aproximación del fondo geoquímico y de línea geoquímica de referencia según se analicen los datos de muestras superficiales y subsuperficiales o superficiales respectivamente. Estos datos se relacionaron con atributos edáficos de importancia agronómica: carbono orgánico, acidez, salinidad y carbonatos. Los contenidos promedios obtenidos fueron: 11,3 a 19,2 mg Cu kg<sup>-1</sup>; 29,4 a 61,5 mg Zn kg<sup>-1</sup>; 285 a 626 mg Mn kg<sup>-1</sup> y 9 a 19,9 g Fe kg<sup>-1</sup> en la profundidad 0-60 cm de los suelos de la llanura chaco-pampeana de Córdoba (Argentina) y están dentro del rango de valores de referencia a escala mundial, con los valores menores en los suelos de textura más gruesa. Para el suelo superficial (0-20 cm), los valores promedio fueron de 15,7 a 17,7 mg Cu kg<sup>-1</sup>, 53,5 a 56,5 mg Zn kg<sup>-1</sup>, 548 a 564 mg Mn kg<sup>-1</sup> y 15,8 a 16,1 g Fe kg<sup>-1</sup> en suelos loésicos y limo-loésicos y de 11,9 mg Cu kg<sup>-1</sup> (DSt: 2,8); 34,6 mg Zn kg<sup>-1</sup> (DSt: 8); 309 mg Mn kg<sup>-1</sup> (DSt: 98) y 11,9 g Fe kg<sup>-1</sup> (DSt: 3,2) en suelos franco-arenosos. Las diferencias texturales entre las regiones de suelos loésicos y arenosos se tradujeron en valores de fondo geoquímico diferentes para los cuatro elementos estudiados, con menores contenidos en los suelos de textura más gruesa.

El análisis de regresión múltiple incluyó a Fe y Mn como las principales variables explicativas de los cuatro elementos en todas las profundidades, relacionado con la alta afinidad existente entre los metales de transición, con tendencia a coprecipitar como óxidos de baja cristalinidad. El carbono orgánico en superficie como segunda variable en la mayoría de los modelos para los cuatro elementos confirma la importancia de la materia orgánica como fuente de estos microelementos.

**Palabras clave.** Cu, Zn, Fe, Mn, ácido nítrico, fondo geoquímico.

## PSEUDOTOTAL COPPER, ZINC, IRON AND MANGANESE CONTENT IN SOILS FOR ASSESSING THE GEOCHEMICAL BACKGROUND OF THE CHACO-PAMPEAN PLAIN OF CORDOBA, ARGENTINA

### ABSTRACT

Data on the total nutrient content of soils is essential for assessing potential fertility and is fundamental to environmental and edaphogenetic studies. The aim of this paper was to measure Cu, Zn, Fe y Mn in soils of the Chaco Pampean Plain in Argentina using the simultaneous acid nitric (HNO<sub>3</sub> 4 M) extraction procedure (called pseudototal) to infer geochemical background and geochemical baseline data by analysing surface and subsurface samples. The results can be related with other edaphic features such as organic carbon, acidity, salinity and carbonates. Average values of 11.3 to 19.2 mg Cu kg<sup>-1</sup>, 29.4 to 61.5 mg Zn kg<sup>-1</sup>, 285 to 626 mg Mn kg<sup>-1</sup> and 9 to 19.9 g Fe kg<sup>-1</sup> were found at a soil depth of 0-60 cm, falling within the range reported in worldwide literature. The lowest values were found in sandy soils. The values at a soil depth of 0-20 cm were 17 mg Cu kg<sup>-1</sup>, 55 mg Zn kg<sup>-1</sup>, 562 mg Mn kg<sup>-1</sup> and 16 g Fe kg<sup>-1</sup> in loessic and loam loessic soils and 12 Cu kg<sup>-1</sup>, 36 mg Zn kg<sup>-1</sup>, 347 mg Mn kg<sup>-1</sup> and 11 g Fe kg<sup>-1</sup> in loam sandy soils. The textural difference between loessic and sandy soils reflects different background values for the four elements studied, the lowest values corresponding to sandy soils. Multiple regression analysis included Fe and Mn as the main variables to explain the amounts found for each of the four elements at each depth which is related to the high affinity between transition metals and their tendency to co-precipitate as low crystallinity oxides. The second variable in most of the models for the studied elements was organic carbon, confirming the importance of organic matter as a primary source of these micronutrients.

**Key words.** Background value, baseline, Cu, Zn, Fe, Mn, nitric acid, Córdoba, Argentine.

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años los objetivos y acciones de las políticas agropecuarias a nivel global han estado enmarcados en la temática ambiental (Tangermann, 2003). Esta preocupación se ha percibido con menor impacto en

nuestro medio, debido a que la industrialización ha sido escasa y los procesos de producción agropecuaria intensiva, generadores de diferentes tipos de contaminación, se están implementando lentamente y con mucha experiencia internacional previa, lo que ayuda a prevenir los

impactos negativos en el ambiente. En el marco de la preocupación ambiental interesa aunar los conocimientos emanados de la geoquímica y del campo de la producción agropecuaria. Un ejemplo es el proyecto GEMAS (*Geochemical mapping of agricultural soils and grazing land of Europe*) que apunta a proveer datos del contenido de elementos químicos en la capa arable de suelos bajo cultivo y bajo pasturas permanentes en el continente europeo. El Servicio Geológico de 34 países trabajará con una muestra superficial de suelos cultivados y de pastizales cada 2.500 km<sup>2</sup> para generar información, cubriendo un área total de 5,6 millones de km<sup>2</sup>. Este proyecto fue desarrollado durante 2008, siguiendo un protocolo común (NGU Report 2008.038) y representa una preocupación ambiental generalizada que se relaciona con la calidad del ambiente y particularmente del suelo.

Los metales pesados Cu, Zn, Fe y Mn son nutrientes esenciales para las plantas y en algunos casos motivo importante de preocupación ambiental. Son contaminantes comunes y persistentes en suelos como consecuencia de algunas actividades productivas especialmente relacionadas con la actividad industrial y minera, y en menor medida con las actividades agropecuarias derivadas de uso de fertilizantes de dudosa calidad, de biosólidos o de algunas enmiendas orgánicas no apropiadas (Kabata Pendías, 2001). En la Argentina, el estudio de la química de los metales en suelo cuenta con información parcial y fragmentada, dependiendo de la actividad de centros de investigación regionales.

El término fondo geoquímico, originalmente utilizado para las prospecciones mineras (Hawkes & Webb, 1962), definido como la abundancia de un elemento en la superficie terrestre, ha cobrado nuevo y más amplio sentido ante el desarrollo de la temática ambiental y el aumento de situaciones de contaminación de aire, agua, suelo y sedimentos (Matschullat *et al.*, 2000). En la literatura existen muchas acepciones del término (Reimann & Garrett, 2005). La definición más aceptada es la de la medición de la abundancia natural de un elemento en un material específico como suelo, sedimentos o rocas, dentro de un área o un conjunto amplio de datos (Hawkes & Webb, 1962; Salminen & Gregorauskiene, 2000) y ser expresado por un rango antes que por un valor único. Resulta de relevancia para definir entre situaciones de contaminación por acción del hombre y situaciones naturales de concentraciones excesivas de algún elemento en un ambiente no afectado por el hombre. Para el uso de estos valores con implicancias ambientales, resulta de gran interés la definición de línea geoquímica de base (*geochemical baseline*), por haber sido incluida en un programa global de referencia para manejo de datos regionales a ser tenidos en cuenta en la legislación internacional (IGCP-

IUGS-International Geoscience Programm, UNESCO, 2008). La línea de base geoquímica se refiere a la variación de los valores de concentración de los elementos que predominan en superficie y que son más sensibles al accionar del hombre. Son de suma importancia en la legislación ambiental que indica cuándo los metales pesados son considerados no un componente sino un contaminante del medio (Salminen & Gregorauskiene, 2000). De acuerdo con Reimann y Garrett (2005) los términos fondo geoquímico y línea geoquímica de base pueden ser utilizadas en forma equivalente cuando lo que se quiere medir es una variable que puede ser cuantificada en el presente y monitoreada en el futuro. En el presente trabajo se tuvo en cuenta el efecto de concentración y distribución de los metales en los primeros centímetros del suelo como consecuencia de la acción edafogenética y un uso agrícola-ganadero del suelo.

Para los elementos Cu, Zn, Fe y Mn, la información disponible en relación a su concentración total en suelo es fragmentada por las áreas que abarca y parcial por los temas que se han desarrollado. Para fines agrícolas, la información de mayor utilidad inmediata y la que se usa para recomendaciones de fertilización es la que se refiere al elemento que se encuentra con un elevado grado de disponibilidad para las plantas, aún cuando no existen suficientes antecedentes de relación causa-efecto.

El contenido total de un nutriente en el suelo, que estaría definiendo la línea geoquímica de referencia asociada al fondo geoquímico en condiciones prefijadas, es importante para conocer la fertilidad potencial del suelo, aunque la fracción que utiliza el vegetal depende de varias condiciones edáficas (Mengel & Kirkby, 1987) y de la estrategia de absorción de la propia planta (Marschner, 1995). Las técnicas clásicas de análisis total en suelos, sedimentos y rocas, incluyen la destrucción del material sólido por fusión alcalina con NaCO<sub>3</sub> y NaOH, o mediante disolución ácida con mezclas de HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y HClO<sub>4</sub> (Hossner, 1996). Ambos procedimientos garantizan la total destrucción de las estructuras orgánicas y minerales, pero la fusión alcalina exige recipientes de platino, la disolución ácida con HF debe realizarse en material de teflón, de alto costo y el uso de HClO<sub>4</sub> siempre implica riesgos para el operador. En algunos procedimientos, además, se recomienda evitar el uso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ante la posibilidad de precipitación de metales como óxidos insolubles (Shuman, 1991). Una alternativa que evita los inconvenientes apuntados consiste en utilizar al ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) como extractante único a 90°C (Cottenie *et al.*, 1979; Williams *et al.*, 1980; Sposito *et al.*, 1982; Temminghoff *et al.*, 1994), procediendo a una digestión del material de suelos en tubos de vidrio pyrex o plástico termo resistente. Este procedimien-

to, al no disolver los silicatos cristalinos, extrae el elemento principalmente a partir de minerales secundarios o sustancias originadas por la edafogénesis y los procesos antropogénicos más recientes (Amacher, 1996) y se denomina «pseudototal» debido a que el valor que brinda es menor al total pero de mayor sensibilidad para estudios ambientales, y de relevancia para contar con una aproximación a la concentración de fondo existente. El método aplicado brinda resultados comparables con el procedimiento a base de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{HCl}$ , de la Agencia de Protección del Ambiente de Estados Unidos (USEPA) para el contenido total de metales adsorbidos y ligados (Risser & Baker 1990). Salminen & Gregorauskiene (2000) utilizan el agua regia como extractante para definir una línea geoquímica de referencia en Finlandia. Reimann *et al.* (2003), para confeccionar un atlas geoquímico de la zona del Báltico (Noruega), trabajaron con diferentes métodos de extracción para los elementos estudiados: extracción con acetato de amonio (fracción intercambiable), agua regia, mezcla de  $\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  (total absoluto) y espectrofotometría de fluorescencia de rayos X.

El objetivo de este trabajo consistió en determinar el contenido de Cu, Zn, Fe y Mn extractables con  $\text{HNO}_3$  4M denominándolo «pseudototal» como una aproximación al fondo geoquímico y línea geoquímica de referencia de estos elementos en suelos de la llanura chaco-pampeana de Córdoba, incluyendo en esta valoración las características geomorfológicas del área y relacionándolo con atributos edáficos de interés agronómico.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Región de trabajo y obtención de las muestras de suelo

El trabajo se realizó sobre 52 perfiles de suelos pertenecientes a 9 regiones geomorfológicas: Depresión Periserrana o Periférica (DP), Pampa Loésica Alta chaqueña (PLACh), Pampa Loésica Alta pampeana (PLAp), Alto de Morteros (AM), Depresión del

Arroyo Tortugas (DAT), Pampa Loésica Plana (PLP), Pampa Ondulada (PO), Pampa Arenosa (PA) y Pampa Medanosa (PM), abarcando una superficie aproximada de 60.000 km<sup>2</sup> (Fig. 1). En cada región geomorfológica se extrajeron las muestras de suelo procurando abarcar un rango amplio de condiciones físicas y químicas. Los 52 perfiles de las 9 regiones geomorfológicas fueron agrupados en tres áreas de acuerdo a la textura del material originario y a las condiciones morfoclimáticas que predominaron en la edafogénesis. A continuación se identifican los suelos estudiados en cada área geomorfológica reagrupadas en tres grandes zonas: centro norte, centro este y sur con un número y nombre del Gran Grupo correspondiente al Soil Survey Staff 1994 (Fig. 1).

1-Área centro-norte (incluye regiones DP, PLACh y PLAP), con predominio de suelos franco-limosos, desarrollados sobre loess típico en clima seco y con carbonatos en profundidad, con secuencia de horizontes dominante A-AC-Ck. En esta área, los suelos fueron Haplustoles, con la única excepción de un Argiustol

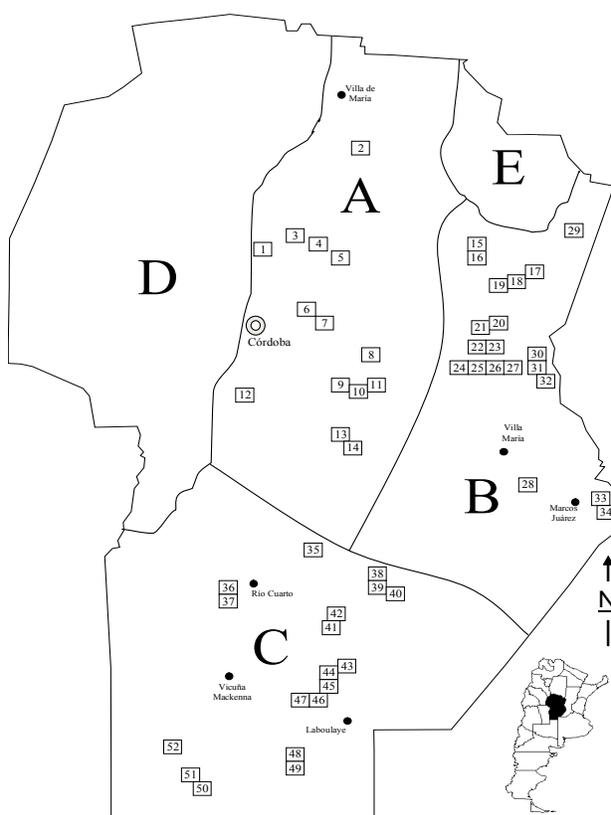


Figura 1. Mapa de localización geográfica de las muestras de suelo en la Región Pampeana de Córdoba:

- A. Suelos franco-limosos desarrollados sobre loess típico en clima semiárido (Perfiles 1 a 14)
- B. Suelos franco-limosos desarrollados sobre materiales loésicos en clima sub-húmedo a húmedo (Perfiles 15 a 34)
- C. Suelos franco-arenosos y arenosos desarrollados en ambiente semiárido-árido (Perfiles 35 a 52)
- D. Sistema serrano, no incluido. E. Laguna Mar Chiquita, no incluido. Se indican las ciudades más importantes.

Figure 1. Map of geographic location of the soil samples in the pampean plain region of Córdoba:

- A. Silty-loam soils formed from typical loess in semiarid climate (Profiles 1 to 14)
- B. Silty-loam soils formed from loessic parent materials in sub-humid to humid climate (Profiles 15 to 34)
- C. Sandy-loam and sandy soils formed in semiarid to arid climate (Profiles 35 to 52)
- D. Mountain system, not included. E. Mar Chiquita lake, not included. Major cities are indicated.

ubicado en DP. En DP: suelo 1, Argiustol; en PLAch: suelos 2 a 7, Haplustoles; en PLAp: suelos 8 a 14, Haplustoles.

**2-Área centro-este** (incluye regiones PLP, AM, DAT y PO), con predominio de suelos con perfil A-Bt-C, franco-limosos desarrollados en clima subhúmedo sobre un sedimento loésico. Los suelos de esta área fueron más variables que en la anterior, con predominio de Molisoles con horizonte argílico y algunos Alfisoles con alto contenido de sodio intercambiable. Como suelos asociados se encontraron algunos Haplustoles y un Ustortent, característico de los albardones próximos a los cursos fluviales. En PLP: suelos 15-16, Argiustol; 17 a 19, Haplustol; 20 Ustortent; 21, Haplustol; 22-23, Natracualf; 24 a 28, Argiustol. En AM: suelo 29, Argiudol. En DAT: suelos 30 a 32, Argiacuol. En PO: suelos 33-34, Argiudol.

**3-Área sur.** Incluye regiones PA y PM (Fig. 1), con predominio de suelos franco-arenosos de perfil típico A-AC-C, desarrollados sobre un sedimento eólico moderno suprayacente a sedimentos loésicos, con sectores inundables halo-hidromórficos. En PA, suelos 35 a 49. Suelo 35, Haplustol; 36, Ustipsament; 37, Haplustol; 38,39,40, Natracualf; 41, Ustipsament; 42, Albuacualf; 43, Haplustol; 44, Natracualf; 45 a 49, Haplustol. En PM, suelos 50 y 51. Haplustoles y 52, Ustipsament. Las muestras de suelo, compuestas de 15 submuestras, fueron obtenidas con barrenado de torsión de acero inoxidable entre 0 y 60 cm. Las profundidades seleccionadas fueron 0-20, 20-40 y 40-60 cm. En los casos de laboreo en siembra directa se extrajeron muestras en los espesores 0-5, 5-20, 20-40 y 40-60 cm. En algunos casos de anegamiento a poca profundidad o de escaso desarrollo del perfil se consideró el espesor superficial de 0-20 cm.

### Extracción y determinación de micronutrientes

La extracción simultánea de Cu, Zn, Fe y Mn en cada muestra se realizó por triplicado, tratando 1,00 g de suelo seco al aire, molido y tamizado a 2 mm en tubos pyrex de 3 cm de diámetro x 20 cm de alto, marcados a 25 cm<sup>3</sup>, con 5 cm<sup>3</sup> de ácido nítrico 4 M durante 16 horas a temperatura ambiente y 4 horas más a 80 °C sobre plancha térmica, agitando manualmente cada 30 minutos. Este procedimiento se basa en Sposito *et al.* (1982). La determinación de los elementos en los extractos se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica en un equipo Varian 400, marca Metrolab 4200.

### Ensayos de suelo

El material de suelos fue secado al aire hasta peso constante y tamizado por malla plástica de 2 mm de abertura cuadrada. Las muestras fueron analizadas en las propiedades químicas mediante las técnicas siguientes: Carbono Orgánico (CO) fue determinado mediante oxidación de la materia orgánica con dicromato de potasio (Nelson & Sommers, 1995). Mediante el factor 1,72 se transformó el contenido de carbono orgánico a materia orgánica. pH actual: Se determinó mediante potenciometría de la suspensión suelo:agua 1:2. Carbonatos alcalino-térreos: El contenido total de carbono inorgánico se determinó mediante descomposición de los carbonatos con HCl 1 M a temperatura ambiente y posterior retrovaloración colorimétrica de la acidez consumida mediante NaOH 0,25 M y bromotimol azul en solución alcalina como indicador

(Velasco Molina, 1983). El resultado se expresó como carbonato de calcio equivalente (CaCO<sub>3</sub> eq) en porcentaje gravimétrico. Suma de Bases Intercambiables: Las bases Ca, Mg, Na y K fueron extraídas con una solución de NH<sub>4</sub>Cl 0,2 M (Grove *et al.*, 1982) que se aproxima a los valores obtenidos con acetato de amonio normal neutro pero evita la disolución de carbonatos. Luego de centrifugar a 2.000 rpm durante 15 minutos y filtrado en Whatman 40, los cationes Ca y Mg fueron determinados mediante quelatometría y los cationes K y Na se determinaron por fotometría de llama. Sales solubles totales: Se midió el contenido salino total mediante la Conductividad Eléctrica en suspensión suelo:agua 1:2 (Delavalle, 1992).

Los análisis estadísticos de correlación, regresión y comparación de medias, se realizaron con el programa InfoStat (Grupo InfoStat 2003).

## RESULTADOS

### Distribución de Cu, Zn, Fe y Mn en el conjunto de perfiles agrupados por regiones geomorfológicas en una profundidad de 0 a 60 cm

En las Figuras 2, 3 y 4 se presentan los resultados obtenidos para los perfiles identificados y analizados en cada área descripta.

### Resultados del Área centro-norte

Los contenidos promedio medidos para los microelementos en toda esta área fueron: 19 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 57 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 16.400 mg kg<sup>-1</sup> de Fe y 556 mg kg<sup>-1</sup> de Mn. En la Figura 2 se muestra la distribución vertical de los cuatro elementos que no presentó un patrón común, mostrando en algunos suelos aumento o disminución continua en profundidad, mientras que en otros se observó desde gran uniformidad hasta una marcada alternancia entre horizontes. En la Tabla 1 se presenta el detalle de los promedios y desvíos agrupándolos por región geomorfológica. Los perfiles 20 (Jesús María), 21 (Colonia Caroya) y 26 (Rafael García) superaron el promedio en los cuatro elementos, en contraste con el grupo de perfiles 23 a 28 (Córdoba y Manfredi), que resultaron los menos provistos.

### Resultados del Área centro-este

La distribución de los suelos en esta área fue más variable que en la anterior y esto se debe a la mayor diversidad de ambientes ya que se están considerando cuatro regiones geomorfológicas (Fig. 1). En la Figura 3 se muestran los valores obtenidos para los microelementos en cada sitio evaluado con la línea de contenido promedio y en la Tabla 1 los valores por región con su desvío que permite generar un rango. Hay predominio de Molisoles

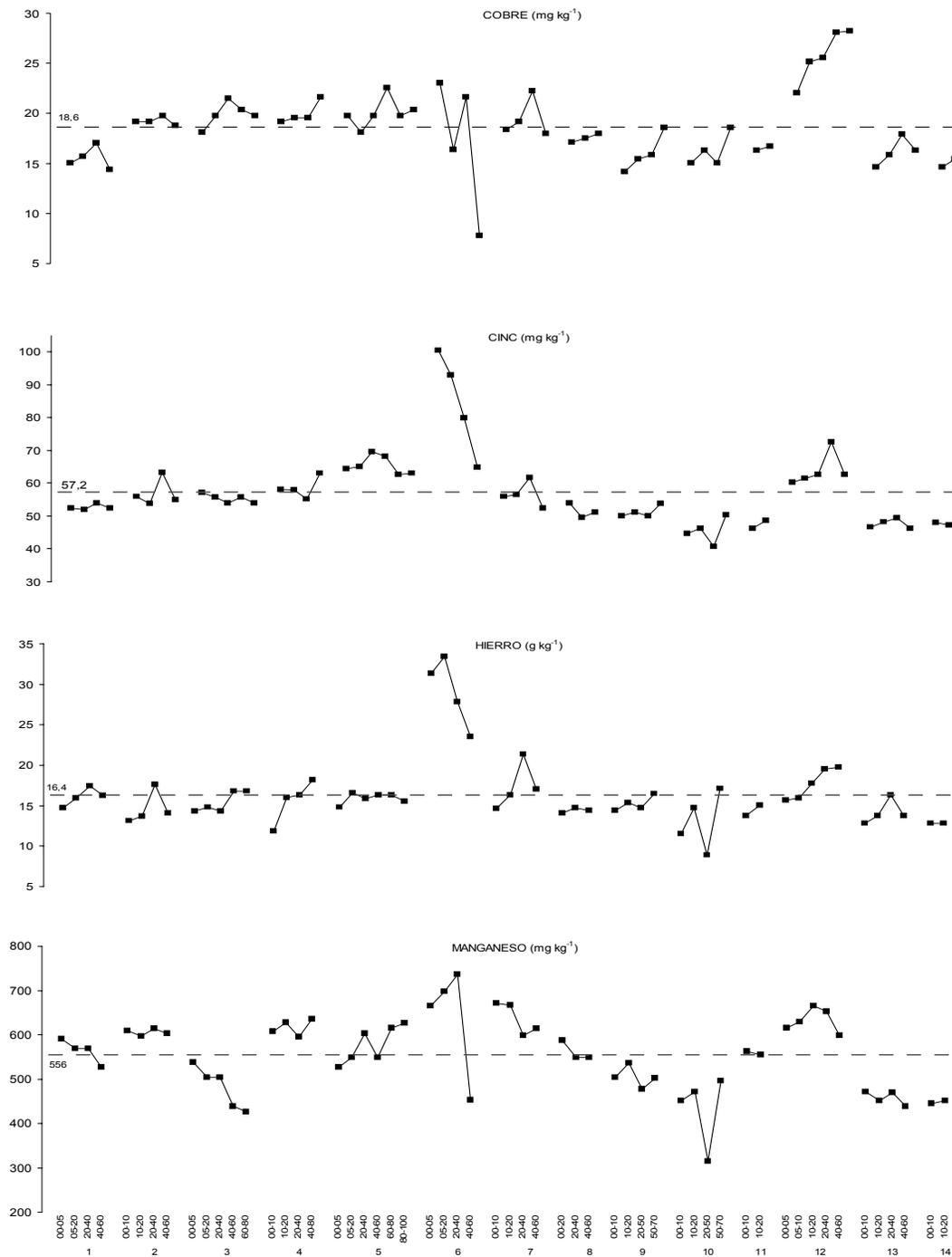


Figura 2. Contenido de Cu, Zn, Fe y Mn extractables con HNO<sub>3</sub> 4 M en suelos franco-limosos de Córdoba (Arg), desarrollados sobre loess típico en las regiones geomorfológicas Depresión Periférica (DP) y Pampa Loésica Alta, chaqueña y pampeana (PLAch y PLAp). Promedio en línea punteada.

Figure 2. Cu, Zn, Fe and Mn content extractable with 4M HNO<sub>3</sub> in silty-loam soils of Córdoba (Arg), derived from typical-loess in the Peripheral Basin (DP), chaqueña and pampeana High Loessic Plain (PLAch and PLAp) geomorphic regions. Dotted line corresponds to the mean.

Referencias de regiones y perfiles (número y Gran Grupo según Soil Survey Staff 1994): Perfil 1: Depresión Periférica (1: Argiustol); Perfiles 2 a 7: Pampa Loésica Alta chaqueña (2-7: Haplustoles); Perfiles 8 a 14: Pampa Loésica Alta pampeana (8-14: Haplustoles).

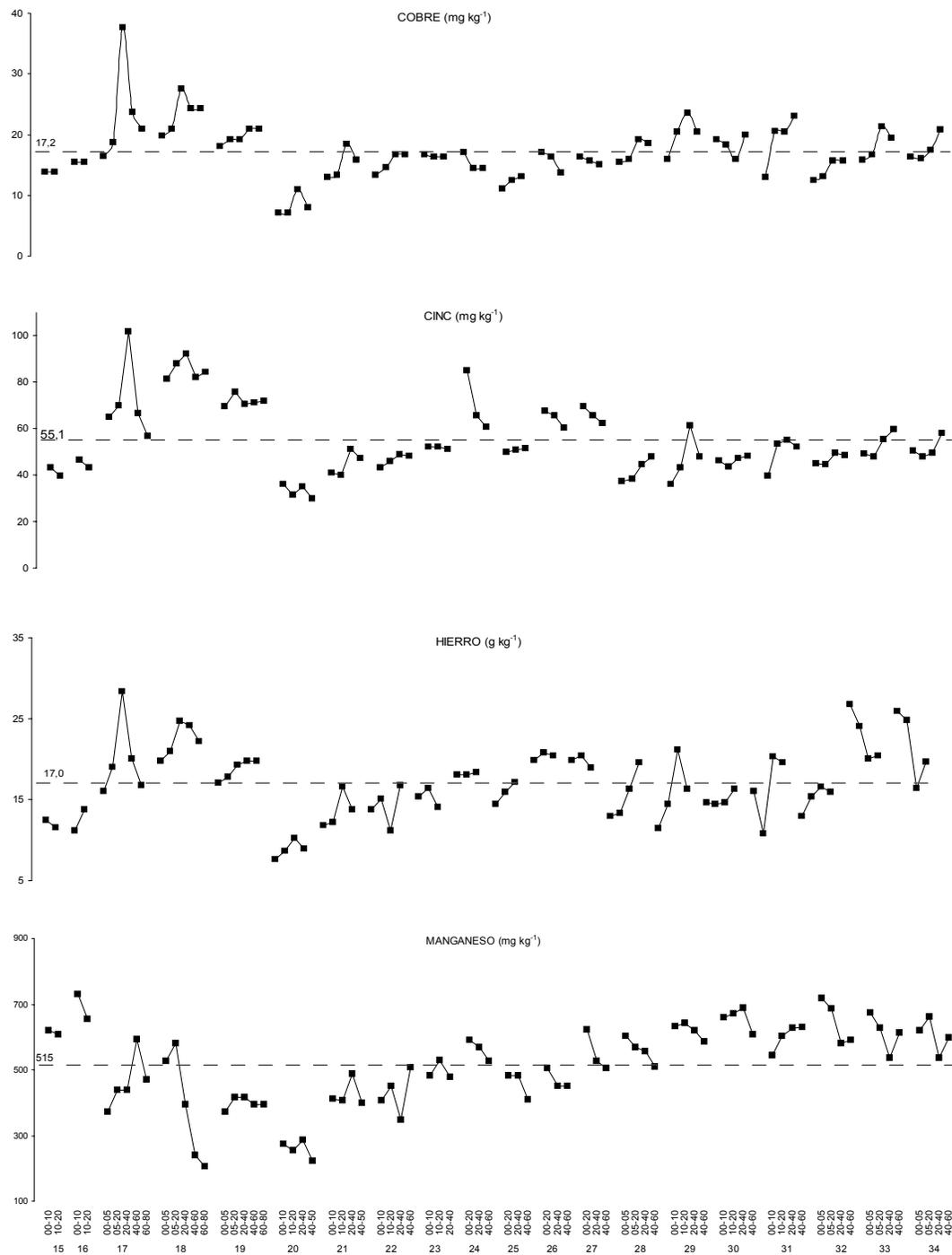


Figura 3. Contenido de Cu, Zn, Fe y Mn extractables con  $\text{HNO}_3$  4M en suelos franco-limosos de Córdoba (Arg), desarrollados sobre materiales loésicos en las regiones Pampa Loésica Plana (PLP), Depresión del Arroyo Tortugas (DAT), Alto de Morteros (AM) y Pampa Ondulada (PO). Promedio en línea punteada.

Figure 3. Cu, Zn, Fe and Mn content extractable with 4M  $\text{HNO}_3$  in silty-loam soils of Córdoba (Arg), derived from loessic materials in the Low Loessic Plain (PLP), Tortugas Low Stream (DAT), Morteros High Plain (AM) and Rolling Plain (PO) regions. Dotted line corresponds to the mean.

Perfiles 15 a 28: Pampa Loésica Plana (15-16: Argiustol, 17 a 19: Haplustol, 20: Ustortent, 21: Haplustol, 22-23: Natracualf, 24 a 28: Argiustol); Perfiles 29 a 31: Depresión del Arroyo tortugas: (Argiacuol); Perfil 32: Alto de Morteros (Argiudol); Perfiles 33 y 34: Pampa Ondulada (Argiudol).

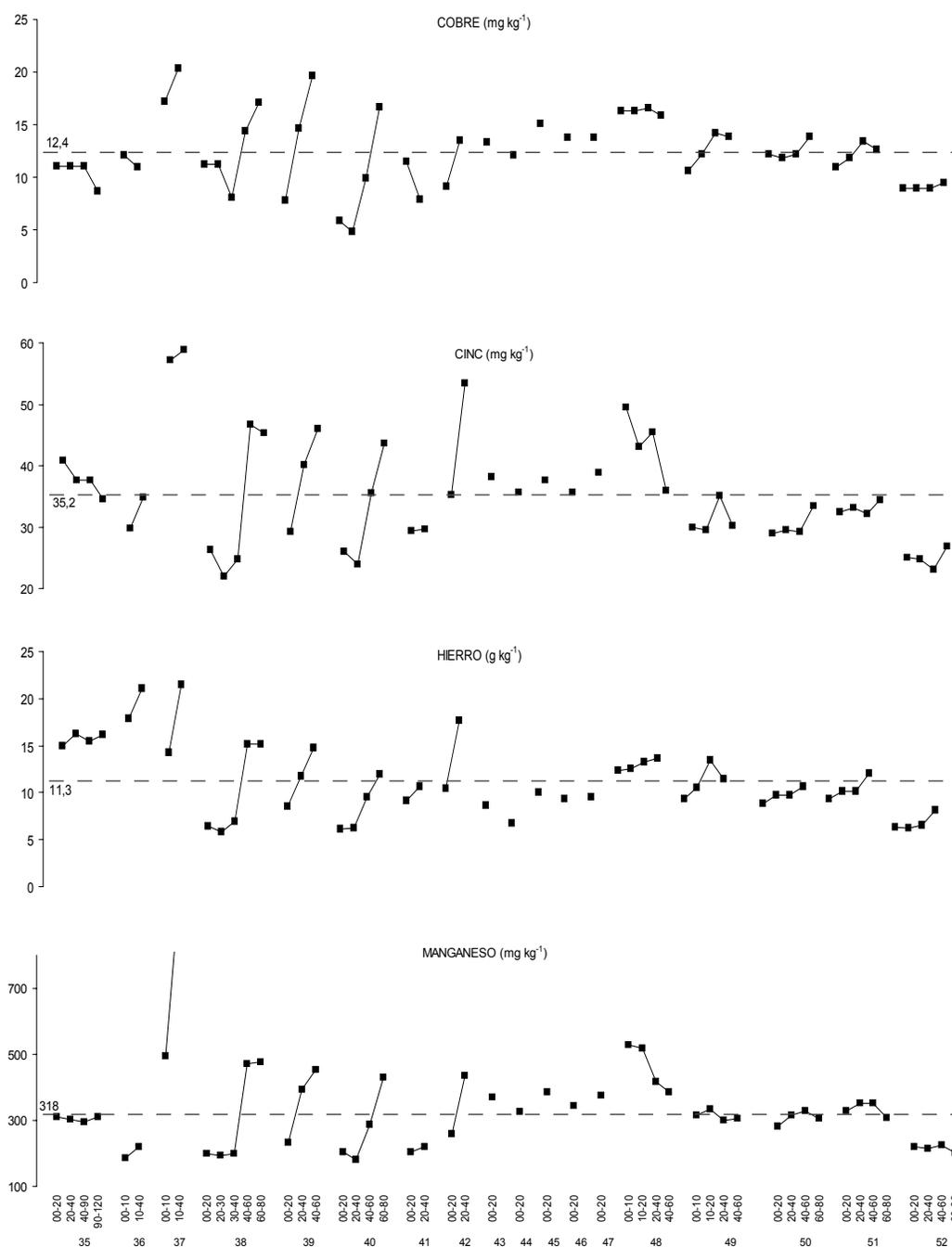


Figura 4. Contenido de Cu, Zn, Fe y Mn extractables con HNO<sub>3</sub> 4M en suelos franco arenosos de Córdoba (Arg), desarrollados sobre arenas eólicas en las regiones geomorfológicas Pampa Arenosa (PA) y Pampa Medanosas (PM). Promedio en línea punteada.

Figure 4. Cu, Zn, Fe and Mn content extractable with 4M HNO<sub>3</sub> in sandy-loam soils of Córdoba (Arg) derived from eolic sands in the Peripheric Basin (DP), Haigh Loessic Plain, chaqueña and pampeana (PLACh and PLAP) geomorphic regions. Dotted line corresponds to the mean.

Referencias de regiones y perfiles (número y Gran Grupo según Soil Survey Staff 1994): Perfiles 35 a 49: Pampa Arenosa (35: Haplustol, 36: Ustipsament, 37: Haplustol, 38 a 40: Natraculf; 41: Ustipsament, 42: Albaculf, 43: Haplustol, 44: natraculf, 45 a 49: Haplustol) Perfiles 50 a 52: Pampa Medanosas (50-51: Haplustol, 52: Ustipsament).

Tabla 1. Promedio ponderado como estimación del fondo geoquímico de Cu, Zn, Fe y Mn pseudototal en el espesor 0-60 cm de suelos de la llanura chaco-pampeana de Córdoba, Argentina

Table 1. Weighted mean of Cu, Zn, Fe and Mn pseudototal as background geochemical estimation for 0-60 cm soils depth of the Chaco Pampean Plain region of Córdoba, Argentina.

Región	Cu (mg kg <sup>-1</sup> )			Región	Zn (mg kg <sup>-1</sup> )		
	Promedio	DSt	LSD <sub>5</sub>		Promedio	DSt	LSD <sub>5</sub>
DAT	19,2	3,0	a	PLAch + DP	61,5	11,3	a
PLAch + DP	18,9	2,9	a	PLP	58,0	17,1	a
PLAp	18,3	4,3	a	PLAp	51,7	7,3	a
PLP	16,8	5,1	a	PO + AM	50,5	4,8	a
PO + AM	16,7	2,7	a	PG	48,0	10,5	a b
PG	16,3	2,9	a	DAT	47,9	6,9	a b
PA	12,7	3,6	b	PA	37,1	9,0	b c
PM	11,3	1,8	b	PM	29,4	3,8	c

Región	Fe (g kg <sup>-1</sup> )			Región	Mn (mg kg <sup>-1</sup> )		
	Promedio	DSt	LSD <sub>5</sub>		Promedio	DSt	LSD <sub>5</sub>
PO + AM	19,9	4,6	a	DAT	626	39	a
PLAch + DP	17,5	5,0	a	PO + AM	620	57	a
PLP	16,6	4,3	a	PLAch + DP	585	72	a
DAT	15,8	3,2	a	PLAp	518	82	a
PG	15,1	3,3	a	PG	492	124	a b
PLAp	14,9	2,4	a b	PLP	463	116	b c
PA	12,0	4,1	b c	PA	347	151	c
PM	9,0	1,8	c	PM	285	56	c

#### Referencias

DSt: Desvío Standard, LSD<sub>5</sub>: Diferencia mínima significativa al 5% de probabilidad (p<0,05), PG: Promedio general, DP: Depresión Periserrana, PLaCh: Pampa Loésica Alta, chaqueña, PLAp: Pampa Loésica Alta pampeana, PLP: Pampa Loésica Plana, DAT: Depresión del Arroyo Tortugas, PO: Pampa Ondulada, AM: Alto de Morteros, PA: Pampa Arenosa, PM: Pampa Medanosas.

con horizonte argílico y algunos Alfisoles con alto contenido en sodio intercambiable. Como suelos asociados se encontraron Haplustoles y un Ustortent, característico de los albardones próximos a los cursos fluviales. Los valores promedio fueron 17 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 55 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 17.000 mg kg<sup>-1</sup> de Fe y 515 mg kg<sup>-1</sup> de Mn. Los valores extremos superiores de Cu y Zn se encontraron en los perfiles 17, 18 y 19, Haplustoles de Tránsito, mostrando estos mismos perfiles los menores valores de Mn. El perfil 20, Ustortent, franco arenoso de Calchín, resultó ser el más pobre para el conjunto de los elementos.

#### Resultados del Área sur

Los contenidos promedio fueron 12 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 35 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 11.300 mg kg<sup>-1</sup> de Fe y 318 mg kg<sup>-1</sup> de

Mn. Los valores menores correspondieron a los Ustipsammentes (perfiles 36, y 41 (Fig. 4). Los suelos dominantes fueron Haplustoles en sectores altos bien drenados, acompañados de Alfisoles en sectores inundables de características halomórficas y Ustipsammentes en las lomas medanosas. Del conjunto de suelos se destacó el perfil 37, Haplustol de Río Cuarto localizado en un bajo, por el alto contenido en los cuatro elementos, especialmente Mn, que superó 1.000 mg kg<sup>-1</sup>. Este suelo no fue incluido en el cálculo de los promedios por considerarse distorsivo para una caracterización regional. Los perfiles 48 y 49, Haplustoles de Buchardo, contrastaron en el contenido de los cuatro elementos, siendo la única diferencia entre ambos el manejo, bajo siembra directa el primero y labranza convencional el segundo.

**Contenido pseudototal de Cu, Zn, Fe y Mn en los primeros 60 cm de los suelos de cada región geomorfológica de la llanura chaco-pampeana de Córdoba, Argentina como estimador del fondo geoquímico de la región**

En este caso, se consideró a cada observación o calicata como una unidad, siendo el criterio de comparación entre regiones geomorfológicas la sección superficial correspondiente a los primeros 60 cm. El valor de profundidad asignado fue el promedio aritmético ponderado del contenido de cada elemento en el espesor 0-60 cm, correspondiente a la profundidad modal de carbonatos en suelos de llanura de Córdoba (Gorgas y Tassile, 2002). Con los valores obtenidos se calculó un promedio regional y la diferencia estadística entre regiones, pudiendo considerarse al valor promedio de cada elemento (Tabla 1) junto con el desvío estándar, un estimador de fondo geoquímico para la zona estudiada. El promedio general para Cu fue de 16 mg kg<sup>-1</sup>, con las regiones PA y PM significativamente por debajo de este contenido. En Zn el promedio general fue de 48 mg kg<sup>-1</sup>, encontrándose tres regiones por debajo (DAT, PA y PM) de este valor, pero sólo la última, PM, mostró diferencia significativa (P<0,05). Algo similar ocurrió con Fe, cuyo promedio general de 15 g kg<sup>-1</sup> superó los valores medidos en PLAp, PA y PM, siendo sólo en esta última situación (PM) significativamente inferior. En Mn, el promedio general fue de 492 mg kg<sup>-1</sup> y superó significativamente al de las regiones PA y PM. Estos resultados demuestran claramente la importancia del material parental en esta región, ya que en las regiones geomorfológicas dominadas por mantos de arenas los valores de los cuatro elementos disminuyeron en forma significativa.

**Contenido de Cu, Zn, Fe y Mn en superficie (0-20 cm) de suelos agrupados de acuerdo con su material parental y representando la línea geoquímica de referencia**

Una vez completado el estudio de los 52 perfiles para los 60 cm y diferentes ambientes, se analizaron los resulta-

dos del contenido de los cuatro microelementos para la profundidad 0-20 cm en suelos del Área centro norte (n=9) desarrollados sobre loess típico; Área centro-este (n=17) derivados de limo loésico depositado en ambiente subhúmedo-húmedo y suelos del Área sur n=13 derivados de sedimentos eólicos con predominancia de materiales franco arenosos (Fig. 1). La descripción de las características del material original fue tomada de los trabajos de Frenguelli (1925), Gordillo y Lencinas (1970) y Tricart (1968). Desde el punto de vista práctico, es de especial interés conocer el contenido pseudototal en superficie (0-20 cm), pues es en este espesor donde primero se expresan los efectos del aporte antrópico de metales pesados y donde las plantas comienzan su crecimiento. Esta información puede ser utilizada como referencia tanto para evaluar la potencialidad del suelo como proveedor de nutrientes como para evaluaciones de impacto ambiental. En la Tabla 2 se compara el contenido promedio y el desvío estándar de Cu, Zn, Fe y Mn, siendo el contenido de los metales determinado en suelos franco-arenosos significativamente menor.

**Influencia de las variables edáficas sobre el contenido pseudototal de Cu, Zn, Fe y Mn**

A fin de conocer la influencia de las variables edáficas sobre el contenido pseudototal de cada elemento se estratificó el perfil en tres espesores (0-20, 20-40 y 40-60 cm), calculándose el promedio ponderado de cada variable. Las variables edáficas incluidas en los modelos fueron carbono orgánico (CO), pH y carbonatos. Para el conjunto total de suelos estudiados los modelos de regresión múltiple significativos (p < 0,001) que mejor explicaron el contenido de Cu, Zn, Fe y Mn extractable con HNO<sub>3</sub> de acuerdo al R<sup>2</sup> ajustado (R<sup>2</sup>aj), fueron los siguientes:

$$Cu_{00-20} = 5,39 + 0,013*Mn + 0,146*CO + 0,136*Fe \quad R^2_{aj} = 0,52$$

$$Cu_{20-40} = 2,76 + 0,90*Fe \quad R^2_{aj} = 0,65$$

$$Cu_{40-60} = 3,53 + 0,017*Mn + 0,351*Fe \quad R^2_{aj} = 0,36$$

Tabla 2. Promedio ponderado y desvio standard como estimación de la línea geoquímica de referencia para Cu, Zn, Fe y Mn pseudototal en la profundidad 0-20 cm de suelos de la llanura chaco-pampeana de Córdoba, Argentina. Valores seguidos por la misma letra en cada columna no difieren significativamente (LSD, p< 0,05).

Table 2. Weighted mean and standard deviation as geochemical baseline estimate of Cu, Zn, Fe and Mn pseudototal content for the 0-20 cm soil depth of the Chaco-Pampean Plain region of Córdoba, Argentina. Values followed by same letters for each column indicate no statistically significant difference (LSD, p< 0.05).

Grupo de suelos	Cu mg kg <sup>-1</sup>	Zn mg kg <sup>-1</sup>	Fe mg kg <sup>-1</sup>	Mn mg kg <sup>-1</sup>
Suelos loésicos	17,7 (2,6) a	56,5 (12) a	15,8 (5,0) a	564 (77) a
Suelos limo-loésicos	15,7 (3,1) a	53,5 (15) a	16,1 (4,4) a	548 (116) a
Suelos franco arenosos	11,9 (2,8) b	34,6 (8) b	9,9 (3,2) b	309 (98) b

$Zn_{00-20} = 9,24 + 1,85*Fe + 1,08*CO$	$R^2_{aj} = 0,62$
$Zn_{20-40} = 0,74 + 2,55*Fe + 2,52*CaCO_3 + 0,85*CO$	$R^2_{aj} = 0,86$
$Zn_{40-60} = 2,52 + 2,52*Fe + 1,57*CO$	$R^2_{aj} = 0,84$
$Fe_{00-20} = 6,01 + 0,017*Mn$	$R^2_{aj} = 0,27$
$Fe_{20-40} = 2,34 + 0,025*Mn + 0,76*CaCO_3$	$R^2_{aj} = 0,52$
$Fe_{40-60} = 0,76 + 0,11*Mn + 0,63*CO + 0,92*pH$	$R^2_{aj} = 0,29$
$Mn_{00-20} = 158 + 13,2*Fe + 7,7*CO + 33,5*CaCO_3$	$R^2_{aj} = 0,31$
$Mn_{20-40} = 133 + 14,1*Fe + 16,9*CO$	$R^2_{aj} = 0,59$
$Mn_{40-60} = 236 + 14,6*Fe$	$R^2_{aj} = 0,20$

Se observó que para los cuatro elementos, en todos los modelos se incluye el contenido de Fe y/o Mn. En Cu, tanto Fe como Mn explican una proporción de la cantidad extraída con  $HNO_3$ , mientras que en Zn, sólo el Fe fue importante.

El CO se relacionó con el Cu en 0-20 cm, con el Zn en todas las profundidades. Con el Mn hubo asociación en 0-20 y 20-40 cm. El Fe y el Mn manifiestan una interacción entre ellos, relacionada probablemente con la formación de óxidos. Cuando se analiza la relación de Cu y Zn con Fe y Mn dentro de cada grupo de suelos separados por material originario, la dependencia más fuerte se encontró para Cu y Zn sobre Mn en suelos franco-arenosos de

las Pampas Arenosa y Medanosa (Fig. 4), con coeficientes de determinación de 0,69 y 0,76, respectivamente. En la Pampa Loésica Plana, la cantidad extraída de Zn se explicó casi completamente con el Fe ( $r^2$  0,80 y ordenada al origen cero), mientras que no hubo relación con Cu (Fig. 5). Una explicación probable sería que en ese ambiente la edafogénesis ocurrió bajo alta humedad, con prolongados períodos de anegamiento y esas condiciones favorecieron la formación de óxidos de Fe que incorporan a sus estructuras al Zn. En caso de presencia de carbonatos, éstos ejercen una importante influencia sobre la cantidad extraída en Zn, Fe y Mn.

## DISCUSIÓN

Las variaciones de precipitación, temperatura, topografía, geología, contaminación, existencia de metaloregiones y dominios biogeoquímicos pueden afectar la distribución de cualquier elemento químico presente en la superficie terrestre (Reimann *et al.*, 2003). El uso masivo de fertilizantes o diferentes usos de la tierra, junto con factores como el clima y la materia orgánica, son capaces de afectar la distribución de algunos elementos en mayor proporción que otros (Reimann *et al.*, 2003). Como ejemplo del uso de la tierra, se citan los suelos 48 y 49, que siendo muy similares en su material parental y

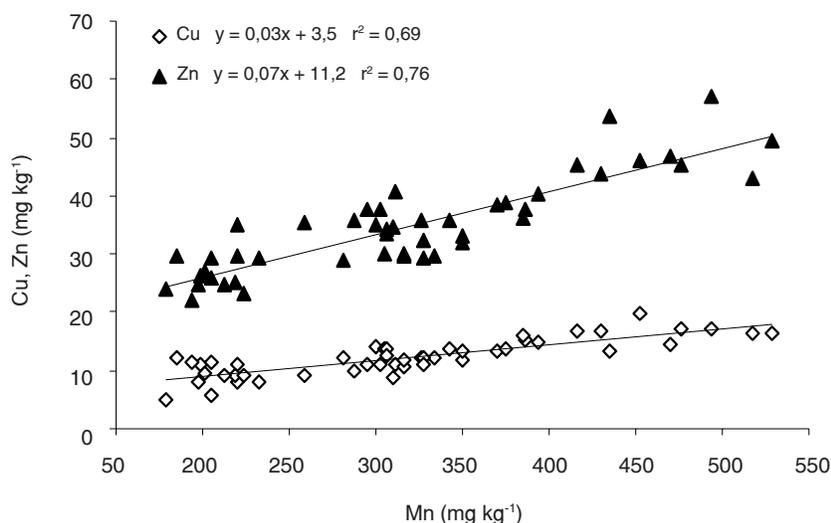


Figura 5. Correlación entre Cu o Zn y Mn pseudototales en el espesor 0-60 cm de suelos de las Pampas Arenosa y Medanosa de Córdoba (Argentina).

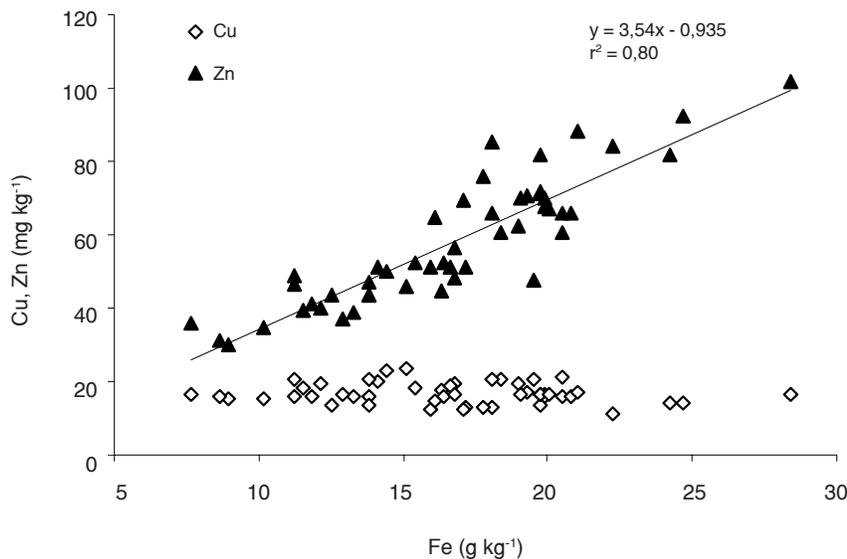
Figure 5. Correlation between pseudototal content of Cu or Zn and Mn in 0-60 cm depth of soils of the Sandy and Sandy Bank Plain of Cordoba (Argentina).

desarrollo pero difiriendo en el manejo de los mismos muestran diferencias en el contenido y distribución de los metales. De acuerdo con los datos de la Tabla 1, las condiciones ambientales en el área DAT favorecieron la concentración de Cu y Mn, mientras que el Zn se vió favorecido en la zona Área centro norte, PO y AM. Esta última área fue también favorable para la presencia de Fe.

Los datos obtenidos resultaron inferiores a los valores promedio de contenido total para la litosfera continental dados por Chesworth (1991): 25 mg Cu kg<sup>-1</sup>, 71 mg Zn kg<sup>-1</sup>, 600 mg Mn kg<sup>-1</sup> y 35 g Fe kg<sup>-1</sup>. Si bien el método químico aplicado no disuelve los silicatos cristalinos en los cuales puede existir, en forma estructural, una cantidad variable de estos elementos, otros estudios de fondo geoquímico se han realizado con métodos químicos que estiman el total elemental con métodos alternativos (Salminen & Gregorauskiene, 2000). Los valores determinados en los suelos de Córdoba estuvieron dentro del rango de variación para los suelos a escala mundial generados por distintos investigadores: 6 a 80 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 10 a 300 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, 20 a 3000 mg kg<sup>-1</sup> de Mn y 10 a 100 g kg<sup>-1</sup> de Fe (Krauskopf, 1972; Reed y Martens, 1996). Llosa *et al.* (1990), con un método similar al empleado en suelos de Córdoba, extrajeron 5 a 27 mg Cu kg<sup>-1</sup> y 11 a 140 mg Zn kg<sup>-1</sup> en suelos del Gran Buenos Aires. Por otra parte, utilizando digestión total con disolución completa de la matriz edáfica, Aruani y Sánchez (2003)

determinaron el contenido total de estos elementos en Entisoles y Aridisoles del Alto Valle de Río Negro con valores similares a los obtenidos en Córdoba. En un Hapludol de Tucumán, Ratto *et al.* (2000) determinaron totales de 24 y 85 mg kg<sup>-1</sup> de Cu y Zn, respectivamente. En el presente trabajo, los mayores contenidos se registraron en sectores próximos a la sierra (perfiles 6 y 12), que han estado con uso ganadero bajo pastura perenne hasta hace diez años en que esa actividad fue desplazada por cultivos de cosecha bajo siembra directa. En algunos suelos de esta área, con textura franco-limosa predominante, la presencia de discontinuidades litológicas podría explicar el cambio abrupto del contenido en algunos elementos con la profundidad. Esto se evidenciaría en los perfiles 2 para Zn y Fe; 5 para el Cu; 6 y 7 para Cu, Fe y Mn; 12 para el Zn, Fe y Mn (Fig. 2).

Las actividades agrícolas junto con los procesos formadores de suelos son los factores de mayor incidencia en la abundancia de muchos elementos en la capa superior del suelo (Salminen & Gregorauskiene, 2000). El consumo de fertilizantes puede incidir en el contenido de N y P pero su efecto es menor sobre los microelementos que las plantas consumen en pequeña cantidad. Los procesos formadores de suelos tienen una gran influencia sobre el contenido de los elementos en esta capa superior ya que influyen sobre el tamaño de las partículas que predominan y ello incide directamente en el contenido de



**Figura 6.** Correlación entre Cu ó Zn y Fe pseudototales en el espesor 0-60 cm de suelos de la Pampa Loéssica Plana de Córdoba (Argentina).

**Figure 6.** Correlation between pseudototal of Cu or Zn and Mn content (0-60 cm) in soils of the Loessic Pampean Plain of Córdoba (Argentina).

metales. Los resultados obtenidos en la profundidad 0-60 cm demostraron que en los sitios con textura más gruesa el contenido de los metales medidos es menor y ello coincide con los resultados obtenidos por Salminen & Gregorauskiene, 2000. La clase textural del suelo en estos primeros centímetros, de acuerdo con estos investigadores, es un importante factor a tener en cuenta al considerar la línea geoquímica de referencia. Los promedios obtenidos en el área de suelos desarrollados sobre materiales limo-loésicos (Tabla 2) no difirieron estadísticamente de los valores obtenidos en suelos evolucionados a partir de loess típico. Esto puede deberse a que no existen diferencias importantes en la textura o en la mineralogía de los materiales parentales de los suelos de ambas áreas, tal como se informa en varios trabajos de cartografía de suelos (Gorgas, Tassile, 2002) y de mineralogía (Doratto, 1986). El factor edafogenético diferencial entre ambas áreas ha sido la humedad, más seco en suelos de loess típico y más húmedo en suelos loésicos. Los períodos alternados de humedad y sequía, con episodios de anegamiento prolongado en el área centro-este brindaron condiciones que promueven una mayor alteración química de los minerales primarios y la consecuente formación de especies secundarias, como arcillas, silicatos y óxidos de baja cristalinidad (Doratto, 1986). Esto puede explicar los altos contenidos de Cu, Fe y Zn medido en los perfiles 37 y 38 (Haplustoles típicos de Tránsito). En esta área, los cuatro elementos aumentan sostenidamente desde el perfil 20 (Ustorthent de Calchín) hasta el perfil 34 (Argiudol típico de Marcos Juárez), en correspondencia con el incremento en arcilla y, probablemente, óxidos ferromangánicos. Es factible, aunque se necesita un estudio mineralógico específico para demostrarlo, que la escasa diferencia entre suelos tan diversos radique en la neoformación de especies secundarias, como silicatos y sesquióxidos a partir de minerales primarios ferromagnesianos.

En los suelos de textura franco-arenosa y arenosa (Área sur, Fig. 3), los contenidos de los cuatro elementos fueron significativamente menores a los determinados en los suelos de loess típico (área centro-norte) y loésicos (área centro-este). La disminución relativa fue de 31% en Cu, 37% en Zn, 32% en Fe y 41% en Mn. Esto está claramente asociado a la textura del material parental y responde a lo observado a escala global por numerosos autores (Welch *et al.*, 1991). Sin embargo, en algunos de los suelos del área: 38, 39 y 40, Natracualfes de Ueacha, Figura 4, se observa un notable aumento en los contenidos de los cuatro elementos con la profundidad, coincidente con la presencia de un horizonte de textura más fina. En otros suelos de esta área, el incremento subsuperficial se debe a condiciones de mayor humedad, como en los perfiles 37 (Haplustol de Río IV) y 42 (Albacualf de Alejandro Roca).

La heterogeneidad del área impide generar nuevas hipótesis, aunque, como fuera comentado para los suelos del área centro-este, también aquí se dieron condiciones edafogénicas que favorecieron la acumulación de estos metales en algunos horizontes o perfiles a través de la neoformación de minerales secundarios, principalmente óxidos.

Los contenidos de Cu, Zn, Fe y Mn en el epipedón (0-20 cm) estimadores de la línea geoquímica de referencia para los suelos agrupados de acuerdo al material parental, fueron significativamente menores en el grupo de suelos franco-arenosos, ubicados en el sur de la provincia (Tabla 2). La disminución relativa del 29% en Cu, 37% en Zn, 38% en Fe y 44% en Mn en la superficie (0-20 cm) de los suelos franco arenosos en relación a las otras 2 áreas fueron similares a las calculadas para el espesor 0-60 cm. La disminución en el contenido de Cu, Zn, Fe y Mn extractable con  $\text{HNO}_3$  verificada en los suelos de textura gruesa no se relaciona directamente con la biodisponibilidad de estos micronutrientes, puesto que ésta se ve afectada por otros factores edáficos que suelen causar deficiencias o excesos.

La presencia de CO como segunda variable en la mayoría de los modelos de regresión múltiple confirma la importancia de la materia orgánica como fuente primaria de estos micronutrientes, incluso en profundidad (Heinrichs, Mayer, 1980). En suelos de la Argentina, la movilidad de humatos de Fe y Zn fue comprobada por Miravé y Orioli (1986) en un Argiudol típico de Balcarce. La inclusión de carbonatos en los modelos de Mn, Fe y Zn indicaría que estos metales existen en estas formas químicas y que también pueden precipitar como siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ) y rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ), mientras que Cu lo hace casi exclusivamente como sulfuros (Chesworth, 1991).

De acuerdo a los modelos de regresión lineal, los óxidos ferromangánicos y otras especies secundarias de baja cristalinidad aparecen como la fuente más importante de provisión de los cuatro elementos para el conjunto de suelos estudiados, pero con diferencias importantes para Zn y Cu en algunas regiones geomorfológicas. Los suelos en los que se encontró una clara dependencia de estos metales con los óxidos de Fe y Mn fueron los franco-arenosos de las pampas Arenosa y Medanosa (Fig. 4) y los franco-limosos de la Pampa Loésica Plana (Fig. 5). Estas diferencias responden a factores mineralógicos y ambientales. En suelos representativos de las Pampas Loésica Alta y Plana, Doratto (1986) identificó más de veinte minerales primarios conteniendo Fe, Al, Ca y Mg, pero no Mn. Además, la pedogénesis en la Pampa Loésica Plana ocurrió en condiciones de alta humedad y prolongados períodos de

anegamiento, condiciones favorables para la meteorización de esos minerales con liberación de Fe como oxihidróxidos, acompañados de otros metales como Zn y Cu. La alta correlación de Zn con Fe en estos suelos podría deberse a una adsorción o fijación selectiva con este elemento, mientras que el Cu se ligaría a otros minerales de mayor cristalinidad.

A diferencia de los suelos franco-limosos desarrollados en ambiente húmedo, en las Pampas Arenosa y Medana, al material parental más grueso se le suma una edafogénesis en clima más seco, con alternancia de humedad pero sin anegamiento prolongado ni condiciones fuertemente reductivas. Esto habría favorecido la formación de óxidos de Mn conteniendo Zn y Cu.

Los resultados obtenidos, si bien pueden ser mejor interpretados con mayores estudios mineralógicos, aportan una información que se considera valiosa para la comprensión del comportamiento de los elementos Cu, Zn, Fe y Mn en sus distintas formas y como material de trabajo para estudios ambientales.

## BIBLIOGRAFÍA

- Amacher, MC. 1996. Nickel, Cadmium and Lead. Pp. 739-768. *In: Sparks, D.L. (ed). Methods of Soil Analysis. Part 3: Chemical Methods. SSSA Book Series Nr.5. Madison, Wis. EUA. 1390 pag.*
- Aruani, MC & EE Sánchez. 2003. Fracciones de micronutrientes en suelos del Alto Valle de Río Negro, Argentina. *Ciencia del Suelo Argentina* 21(2): 78-81.
- Cottenie, A; M Verloo; L Kiekens; G Velghe & A Dhaese. 1979. Essential and Non Essential Element in the System Soil-Water-Plant. IWONL., Brussels. Pp. 73-76.
- Chesworth, W. 1991. Geochemistry of Micronutrients. Ps. 1-29. *In: Mortvedt JJ, Giordano PM, Lindsay WE. (eds): Micronutrients in Agriculture. 2nd.Ed. SSSA Book Series 4. Madison, Wis. EUA. 760 pag.*
- Delavalle, NB. (ed.). 1992. Determination of specific conductance in supernatant 1:2 soil:water solution. Pp. 44-50. *In: Handbook on Reference Methods for Soil Analysis. Soil and Plant Analysis Council, Inc. Athens, GA.*
- Doratto, AK de. 1986. Estudios edafogénicos y mineralógicos comparados de suelos desarrollados sobre diferentes rocas madres. Tesis Doctoral, Fac. Cs. Exactas Fis. y Nat. U.N. Córdoba. 360 pp.
- Gordillo, CE & AN Lencinas. 1970. Geología de Córdoba. Bol. Asoc. Geol. de Córdoba, Tomo 1, N° 1.
- Gorgas, JA & JL Tassile. (edit.). 2002. Regiones Naturales de la Provincia de Córdoba. Serie C, Publicaciones Técnicas. Agencia Córdoba Ambiente. Gobierno de la Provincia de Córdoba. Ferreyra Editor. 97 pp.
- Grove, JH; CS Fowler & ME Sumner. 1982. Determination of the charge character of selected acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 1196-1198.
- Grupo InfoStat. 2003. Programa InfoStat, v. 1.6, profesional. Grupo InfoStat-FCA-UNC, Facultad de Ciencias Agropecuarias – Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.
- Frenguelli, J. 1925. Loess Pampeano. Anales de la Sociedad Argentina de estudios Geográficos (GAEA), Vol 1.
- Hossner, LR. 1996. Disolution of Total Elemental Analysis. Ps. 49-64 *In: Sparks DL. (ed). Methods of Soil Analysis. Part 3: Chemical Methods. SSSA Book Series Nr.5. Madison, Wis. EUA. 1390 pag.*
- Hawkes, HE & JS Webb, 1962. Geochemistry in Mineral Exploration. Harper and Row. New York. 415 pag.
- Heinrichs, H & R Mayer. 1980. The role of forest vegetation in the biogeochemical cycle of heavy metals. *J. Environ. Qual.* 9: 111-118.
- IGCP-IUGS-International Geoscience Program. 2008. UNESCO. www.unesco.org.
- Kabata Pendías A. 2001. Trace Elements in Soils and Plants. Boca Ratón. FL.CRC.Press. 413 pag.
- Krauskopf, KB. 1972. Geochemistry of Micronutrients. Pp.8-10. *In: Mortvedt JJ, Giordano PM, Lindsay WE. (eds) Micronutrients in Agriculture. SSSA, Madison, Wis. EUA. 760 pag.*
- Llosa, R; G Noriega; E Negro de Aguirre & E Kesten. 1990. Niveles de plomo, cadmio, cinc y cobre en suelos del área metropolitana y suburbana de Buenos Aires, Argentina. *Ciencia del Suelo Argentina* 8(1): 3-8.
- Marschner, H. 1995. Mineral Nutrition of Higher Plants. 2<sup>nd</sup> Ed. Acad. Press, San Diego, CA. EUA. Pp. 40-70, 320-366. 888 pp.
- Matschullat, J; R Ottenstein & C Reinmann. 2000. Geochemical background-can we calculate it? *Environmental Geology* 39(9): 990-1000
- Mengel, K & EA Kirkby. 1987. Principles of Plant Nutrition. 4th. Ed. International Potash Institute. Bern, Switzerland. 537 pp.
- Miravé, JP & GA Orioli. 1986. Movilidad edáfica de humatos de hierro y cinc. *Ciencia del Suelo Argentina* 2: 133-137.
- Nelson, DW & LE Sommers. 1995. total Carbon, Organic Carbon and Organic Matter. Pp. 996-997. *In: Sparks DL et al. (eds). Methods of soil Analysis: Part 3, Chemical Methods. SSSA Book Series 5, ASA, madison, Wis. EUA. 1390 pp.*
- NGU Report. 2008. EuroGeoSurveys Geochemical mapping of agricultural and grazing land soil of Europe (GEMAS) - Field manual. 038.
- Ratto, S; L Marbán & C Magnavacca. 2000. Metales pesados por aplicación de biosólidos en un Hapludol de Tucumán, Argentina. *Ciencia del Suelo Argentina* 18(1): 59-63.
- Reed, ST & DC Martens. 1996. Copper and Zinc. Pp. 703-705. *In: Sparks DL. (ed). Methods of Soil Analysis. Part 3: Chemical Methods. SSSA Book Series Nr.5. Madison, Wis. EUA.*
- Reinmann, C; U Siewers; T Tarvainen; L Bityukova; J Eriksson; A Gilucis; V Gregorauskiene; VK Lukashev; NN Matinian & A Pasioczna. 2003. Agricultural Soils in Northern Europe: A Geochemical Atlas. Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Reihe D, Heft SD 5, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart: 279p.

- Reimann, C & R Garrett. 2005. Geochemical background-concept and reality. *Science of the total environment* (350) 12-27.
- Risser, JA & DE Baker. 1990. Testing for Toxic Metals. Pp. 289-291. *In: Westerman DL (ed.)*. Soil testing and plant analysis. 3th. Ed. SSSA, Madison, WI. EUA. 784 pp.
- Salminen, R & V Greforauskiene. 2000. Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements en the surficial materials en areas differing in basic geology. *Applied Geochemistry* 15: 647-653.
- Shuman, LM. 1991. Chemical Forms of Micronutrients in Soils. Ps. 114-128. *In: Mortvedt JJ, Giordano PM, Lindsay WE. (eds): Micronutrients in Agriculture. 2nd. Ed. SSSA Book Series 4. Madison, Wis. EUA. 760 pag.*
- Sposito, G; LJ Lund & AC Chang. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludges: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 260-264.
- Temminghoff, E; S Van der Zee & MG Keizer. 1994. The influence of pH on the desorption and speciation of copper in a sandy soil. *Soil Sci.* 158(6): 398-408.
- Tangermann, S. 2003. (OECD) Agricultural Policies in OECD Countries 10 Years After the Uruguay Round: How Much Progress? International Conference. Agricultural policy reform and the WTO: where are we heading? Capri (Italy), June 23-26. 28 pag.
- Tricart, J. 1968. Geomorfología y Edafología. Plan Mapa de Suelos de la Región pampeana. Ed. Interna. INTA. 202 pp.
- Velasco Molina, H. 1983. Uso y Manejo del Suelo. Limusa, Méx. Pp. 61-71.
- Welch, RM; WH Allaway; WA House & J Kubota. 1991. Geographic distribution of trace elements problems. Ps. 31-53. *In: Mortvedt JJ; Giordano PM & Lindsay WE. (eds): Micronutrients in Agriculture. 2nd. Ed. SSSA Book Series 4. Madison, Wis. EUA. 760 pag.*
- Williams, DE; J Vlamis; AH Pukite & JE Corey. 1980. Trace element accumulation, movement and distribution in the soil profile from massive applications of sewage sludge. *Soil Sci.* 129(2): 119-132.