

## GEODISPONIBILIDAD DE Co, Cr, Fe, Mo, Ni y Zn EN LA CUENCA A° EL DIVISORIO

MARÍA DEL CARMEN BLANCO\*<sup>1</sup>; SILVANA LETISIA DÍAZ<sup>2</sup> & NILDA MABEL AMIOTTI<sup>1-3</sup>

Recibido: 12-05-16

Recibido con revisiones: 19-08-16

Aceptado: 08-09-16

### RESUMEN

En la región Pampeana sur, la mineralogía de los suelos evolucionados en sedimentos loésicos y loess derivados ofrece una alta reserva de minerales meteorizables la que se asocia a una adecuada provisión de macro y micronutrientes. El objetivo del trabajo es cuantificar los contenidos totales de Co, Cr, Fe, Mo, Ni y Zn en la cuenca del Arroyo El Divisorio (Buenos Aires) y analizar la incidencia de la posición geomorfológica y de los procesos pedogenéticos sobre su variabilidad inter e intrapedónica. Se seleccionaron dos toposecuencias en la cuenca alta y en la media-baja. En siete perfiles de suelos se colectaron 36 muestras en las que se cuantificaron estos microelementos (ACTLABS; INAA). Zn (190-50 ppm) y Cr (70-31 ppm) tuvieron la mayor variabilidad intracuenca, en tanto, Co (7-19 ppm), Mo (1-3 ppm) y Ni (18-20 ppm) no presentaron amplia variabilidad inter ni intrapedónica. En ambas subcuencas, el Co resultó relativamente más elevado en los suelos de las terrazas del valle. En la cuenca superior, el Fe arrojó valores de 2,07%-3,91% y la débil segregación de óxidos lo incrementó ligeramente desde el horizonte A hacia Bw-BC. En la cuenca inferior el rango fue 3,33%-4,99% con mayor acumulación en Bt-BC debido a la iluviación de arcillas+óxidos. La variabilidad vertical de Zn y Cr en los suelos de las terrazas y llanura de inundación responde al aluvionamiento incidente en la distribución de minerales hospedantes y a la alteración mineral resultante de modificaciones en el potencial redox. En las laderas, la variabilidad vertical de microelementos está condicionada por una limitada pedogénesis, por lo que la distribución intraperfil de los minerales huésped respondería a la fuga y el aporte de materiales eólicos.

**Palabras clave.** Micronutrientes, geodisponibilidad, morfogénesis y pedogénesis.

### GEOAVAILABILITY OF Co, Cr, Fe, Mo, Ni and Zn IN A° EL DIVISORIO BASIN

#### ABSTRACT

In the southern Pampa region, soil mineralogy developed on loess and loess-derived sediments presents a high reserve of weatherable minerals, which is associated to an adequate provision of macro and micronutrients. The objective of this work was to quantify total Co, Cr, Fe, Mo, Ni and Zn contents of El Divisorio stream basin (Buenos Aires), to analyze the influence of the geomorphological position and the pedogenetic processes on its inter and intrapedonic variability. Two toposequences were selected in the upper and lower basin. In seven soil profiles, 36 soil samples were collected to quantify these microelements (ACTLABS; INAA). Zn (190-50 ppm) and Cr (70-31 ppm) had the highest intrabasin variability whilst Co (7-19 ppm), Mo (1-3 ppm) and Ni (18-20 ppm) did not have a wide inter nor intrapedonic variability. In the upper basin, Fe yielded 2,07%-3,91% and it was slightly higher from the A horizon towards the Bw-BC owed to the weak segregation of iron oxides. In the lower basin, the range found was between 3,33% and 4,99% with the highest accumulation in Bt-BC caused by clay + oxides illuviation. The vertical variability of Zn and Cr in terrace and alluvial plain soils was owed to the frequent flooding that controls the source minerals spatial distribution and to the consequent weathering resulting from redox potential changes. Microelement vertical variability in the valley slopes depends on a limited pedogenesis, thus intraprofile distribution is caused by removal and supply of aeolian materials.

**Key words.** Micronutrients, geoavailability, morphogenesis and pedogenesis.

1. Dpto. de Agronomía, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina. mcblanco@criba.edu.ar

2. Dpto. de Geología, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina. silvanadiaz@criba.edu.ar

3. CERZOS-CONICET. namiotti@criba.edu.ar

\* Autor de contacto: mcblanco@criba.edu.ar

## INTRODUCCIÓN

Los suelos presentan una amplia variabilidad en cuanto a los contenidos totales de micronutrientes y difieren en su habilidad para aportarlos en niveles suficientes para el desarrollo óptimo de los cultivos. Algunos microelementos como Co, Cr, Fe, Mo, Ni y Zn son nutrientes esenciales requeridos en cantidades pequeñas por las plantas; contenidos insuficientes en el suelo determinan déficit y niveles excesivos promueven toxicidad. En adición, un elevado contenido ocasionado por actividades productivas de tipo industrial y minera y, en menor medida, por el desarrollo de producciones agropecuarias introducen problemas medioambientales (Kabata Pendias, 2001).

Al presente, y a escala global, son detectadas con mayor frecuencia deficiencias en la capacidad de contribución de micronutrientes para los cultivos (White & Zasoski, 1999). En la Argentina, en términos generales, se ha considerado que los suelos destinados a la producción de granos de las regiones pampeana, del noroeste (NOA) y noreste (NEA) tienen una buena provisión de micronutrientes (Ratto de Miguez & Fatta, 1990). En la década del 70, la FAO reportó niveles bajos, solo en algunos suelos, en particular para el Zn y el Cu, aunque posteriormente se demostró deficiencia de Zn hasta en un 20% de los suelos evaluados. Más recientemente, se hallaron suelos deficientes a muy deficientes en Zn en algunas zonas agrícolas de Entre Ríos (Quintero *et al.*, 2000; García, 2014; Sainz Rosas, 2012). Otros estudios antecedentes realizados en nuestro país en relación con los contenidos totales y disponibles de microelementos son los de Conti *et al.*, 1982; Sillampaä, 1982; Ratto *et al.*, 1993, 1997; Lavado *et al.*, 1998, 1999, 2001 & Buffa & Ratto, 2005).

En la región Pampeana sur, la constitución mineralógica de los suelos evolucionados a partir de sedimentos loésicos ofrece una alta reserva de minerales meteorizables la que se asocia a una adecuada provisión de macro y micronutrientes (Blanco & Sánchez, 1994; Blanco & Stoops, 2007). No obstante, en los últimos 20 años, la expansión de las áreas cultivadas y la intensificación de la agricultura asociada al desarrollo de un mayor número de cultivos por año, el avance de las producciones hacia suelos marginales y la maximización de rendimientos mediante la aplicación de paquetes tecnológicos altamente dependientes de un elevado input de fertilizantes, han determinado incrementos en los rendimientos conducentes a una mayor extracción de microelementos disponibles y, en virtud de su remoción sin reposición debido a una fertilización desbalanceada, a deficien-

cias en algunos suelos (García, 2014; Ratto de Miguez & Fatta, 1990; Andrade & Sadras, 2000; Madonni *et al.*, 1999; Quintero *et al.*, 2006; Urricarriet & Lavado, 1999). Por otra parte, algunos factores edáficos tales como una reacción moderadamente alcalina en los suelos calcáreos y las texturas gruesas con una baja capacidad de intercambio catiónico y un escaso contenido de materia orgánica limitan la disponibilidad de microelementos (Ron & Loewy, 2006). El pH elevado ocasiona retención de estos elementos, fijándolos en formas no disponibles para las plantas (Fancelli, 2006) y, por el contrario, la disponibilidad se ve favorecida en aquellos suelos que tienen pH más ácidos y contenidos de arcilla o de materia orgánica más elevados (Prochnow *et al.*, 2009; Roca *et al.*, 2007).

Los niveles de micronutrientes potencialmente geodisponibles y su distribución intra e interpedónica son una compleja función dependiente de los procesos geológicos de erosión-sedimentación y pedogénicos, los que afectan a los materiales parentales con una intensidad gobernada por los factores pedogenéticos (Blanco *et al.*, 2006). El contenido total de cada microelemento estaría definiendo el fondo geoquímico en un medio particular y refiere a su reserva en el suelo, por ello constituye un indicador de fertilidad potencial. Sin embargo, esta información aislada no explica completamente su disponibilidad para los cultivos ya que la cantidad consumida por las plantas depende tanto de las características físico-químicas del medio edáfico como de las estrategias y de la eficiencia de absorción propia de cada planta (Ortiz & Alcañiz, 2006; Marschner, 1995; Mengel & Kirkby, 1987 en Buffa & Ratto, 2009).

El conocimiento de la distribución espacial de los micronutrientes totales para los suelos de áreas amplias contribuye tanto a la comprensión de los procesos pedogenéticos intervinientes en su solubilización como a la identificación de las áreas bien provistas y/o deficitarias (White & Zasoski, 1999). De acuerdo a Ratto (2006), en nuestro país la mayor cantidad de información respecto a este tópico refiere a las zonas de cultivos extensivos más relevantes en la producción nacional como son la Pampa ondulada, la Pampa arenosa y la Pampa sudoriental. En la región Pampeana sur, esta temática ha sido escasamente investigada (Moralejo & Acebal, 2002; Blanco *et al.*, 2006), razón por la que se desconoce su partición en cada fracción granulométrica y su reserva potencial para las distintas taxas.

Las hipótesis de trabajo plantean que un balance morfogénesis-pedogénesis favorable a la primera controla la variabilidad espacial de los niveles de los microelementos

albergados en los constituyentes minerales de los materiales parentales en la cuenca del A° El Divisorio. Por otra parte, la pedogénesis gobierna su distribución vertical en los suelos vinculados a las distintas geoformas. El objetivo general de este trabajo es cuantificar los contenidos totales de Co, Cr, Fe, Mo, Ni y Zn en la cuenca del Arroyo El Divisorio (prov. de Buenos Aires). Los objetivos específicos son: i) analizar la incidencia de la posición geomorfológica de los suelos sobre la variabilidad interpedónica de estos contenidos, ii) interpretar su variabilidad intrapedónica en función de los procesos pedogenéticos ocurrientes controlados por los factores formadores.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El área estudiada (Fig. 1) se inserta en el dominio morfoestructural del Sistema de Ventania y comprende la cuenca del A° El Divisorio, la que disecta el sector proximal de la Llanura Subventánica Occidental y abarca unos 400 km<sup>2</sup> en el sur de la provincia de Buenos Aires (González Uriarte, 1984). El curso principal es permanente, tiene una longitud de aproximadamente 40 km y drena la vertiente oeste de la Sierra de Pillahuincó descargando en el Dique Paso de las Piedras (38° 25'S y 61° 45'O),

el que constituye la única fuente de agua potable de red para las ciudades de Bahía Blanca y Punta Alta. Regionalmente, el clima es templado transicional entre húmedo y subhúmedo seco. El régimen de temperatura del suelo es térmico (TMA: 14 °C, TMV: 20 °C y TMI: 8 °C) y el régimen de humedad grada desde údico (PMA: 750 mm) hasta ústico (PMA: 600 mm) hacia el sudoeste. Se seleccionaron dos toposecuencias situadas en la cuenca alta y en la cuenca media-baja, respectivamente. En cada una se describieron los suelos asociados a diferentes geoformas (Soil Survey Staff, 1993): *Cuenca alta*: interfluvio (S1: A-Bw-BC-2Ckm), ladera de valle (S2: A-AC-C1-C2-Ck) y terraza (S3: A-Bnw1-Bnw2-BCn-Cn1-2C2); *Cuenca media-baja*: interfluvio (P1: A-Bt-BC-Ck-2Ckm), ladera de valle (P2: A-Bt-BCn-Cn-Ckn), terraza (P3: A-Bw-BCn-Cn1-Cn2) y llanura de inundación (P4: A1-A2-A/Cn-Abn-ACn?-Cgn-2C). Se efectuó la caracterización físico-química de los suelos estudiados (Díaz *et al.*, 2016) y se los clasificó según la Taxonomía de Suelos (2014). En cada horizonte integrante de las secuencias descritas, se colectaron muestras disturbadas (n: 36) con la finalidad de determinar los contenidos totales de Co (ppm), Cr (ppm), Fe (%), Mo (ppm), Ni (ppm) y Zn (ppm), los que se cuantificaron mediante Análisis por Activación Neutrónica (ACTLABS-Canadá; INAA-Code 1D-Enhanced) en las siguientes condiciones operativas: flujo de neutrones  $7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  límite de detección: 0,05 ppm).

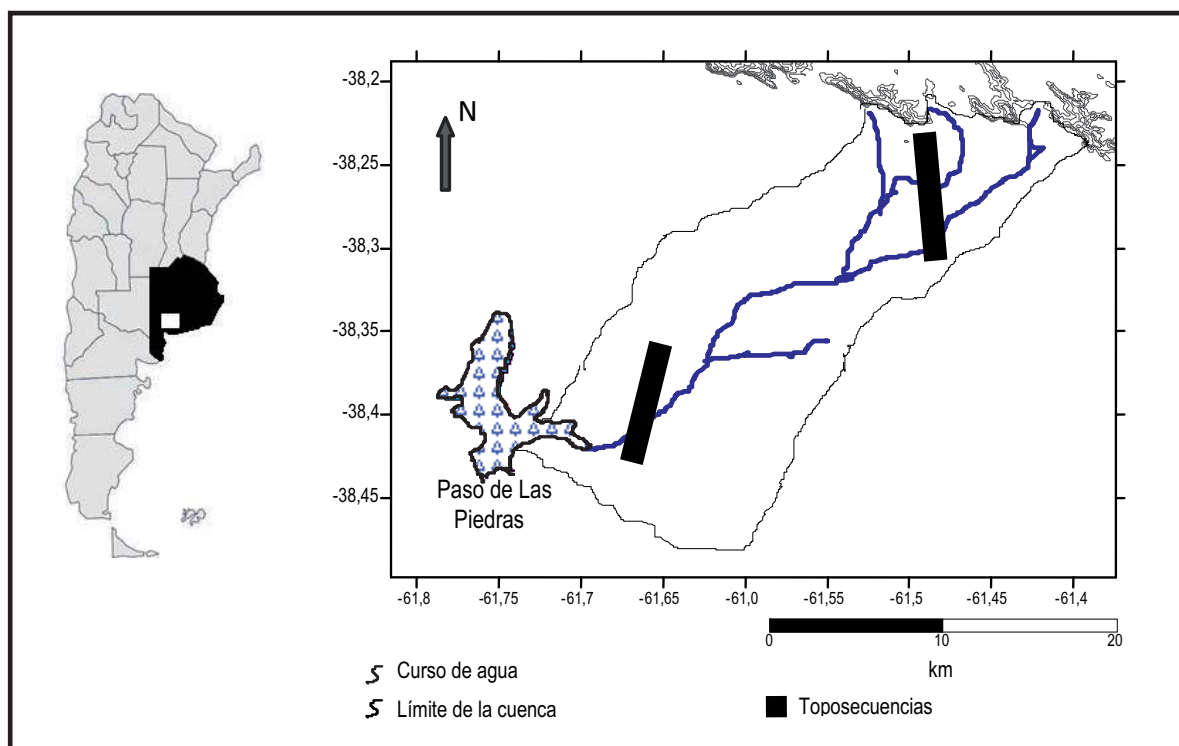


Figura 1. Área de estudio. Figure 1. Study area.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Clasificación de los suelos estudiados según la Taxonomía de Suelos (2014)

Los suelos estudiados se clasificaron (Soil Survey Staff, 2014) como Calciudol petrocálcico, franco fino, mixto, térmico (S1), Calciudol típico, franco fino, mixto, térmico (S2), Hapludol típico arcilloso, mixto, térmico (S3), Argiudol cálcico, arcilloso fino, mixto, térmico (P1), Argiudol cálcico, franco fino, mixto, térmico (P2), Hapludol típico, arcilloso fino, mixto, térmico fase por subsuelo sódico (P3), Udifluvente ácuico, franco fino, mixto, térmico (P4).

### Características del medio geoquímico

El comportamiento de los elementos químicos estudiados respecto de su factibilidad para permanecer en la fase sólida, transformarse en disponibles e integrarse a la fase soluble de los suelos, está relacionada principalmente con: i) la constitución mineral de los materiales parentales loésicos y loess-derivados, ii) la estabilidad o inestabilidad de los minerales primarios ante las características del medio geoquímico y iii) la posterior evolución de los productos de meteorización respecto de la fase soluble a la que se integran y de los minerales de la fracción más fina, entre ellos óxidos y minerales arcillosos.

El  $\text{Ca}^{+2}$  ( $4,9\text{-}10,5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ) predomina en el complejo de cambio, seguido por el  $\text{Mg}^{+2}$  ( $3,9\text{-}10,3 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ), el  $\text{Na}^+$  ( $0,4\text{-}14,9 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ) y el  $\text{K}^+$  ( $0,5\text{-}4,7 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ). El pH varió entre 6 y 9,9 y el PSI entre 2,7% y 70,1%, en ambos casos los extremos más elevados correspondieron a los suelos asociados a las terrazas y a la llanura de inundación de la cuenca media-baja. La CIC tuvo valores entre  $10,8 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  y  $29,8 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , alcanzándose los más altos en el suelo P1 debido a la presencia de un horizonte Bt diferenciado por iluviación de arcillas y evolucionado en un régimen údico en transición al ústico y en los suelos S3 y P3 asociados a las terrazas de ambos tramos de la cuenca. El ambiente geoquímico resulta menos agresivo en la cuenca alta contribuyendo a una mayor estabilidad mineral. Hacia las áreas de la cuenca media-baja, el incremento en las concentraciones de  $\text{Na}^+$  y/o  $\text{CO}_3^{=}$  han establecido condiciones de mayor alcalinidad y un ambiente de meteorización más agresivo (Díaz *et al.*, 2016).

### Contenidos de Co, Cr, Fe, Mo, Ni y Zn en los suelos de la cuenca A° El Divisorio

La Tabla 1 presenta los contenidos totales de Co, Cr, Fe, Mo, Ni y Zn y la Tabla 2 muestra los contenidos medios

para cada elemento en cada uno de los suelos estudiados de cada perfil.

El valor medio de Zn fue

$$P3 > S3 = S2 > P4 = S1 > P2 = P1,$$

en tanto, para el Cr y el Co resultaron

$$P4 > S2 > S1 \approx P1 \approx P2 > S3 > P3 \text{ y}$$

$$P1 > P3 > P4 > S3 \approx P2 > S1 \approx S2,$$

respectivamente. El Zn y el Cr tuvieron la mayor variabilidad intracuenca en relación con sus contenidos totales y, en términos generales, el Co (7-19 ppm), el Mo (1-3 ppm) y el Ni (18-20 ppm) no presentaron amplia variabilidad en su distribución intra e interpedónica. En ambas subcuencas, los valores relativamente más elevados de Co se determinaron en los suelos localizados en la terraza del valle. El horizonte Bwn2 de S3 arrojó el contenido más elevado (16 ppm) de los tramos de la cuenca superior. En tanto, el máximo para toda la cuenca correspondió al horizonte A2 (19 ppm) del suelo P3 asociado a la cuenca inferior.

El Fe arrojó contenidos elevados en toda la cuenca y osciló entre 2,07% y 3,91% en el tramo superior. En S1 arrojó un ligero incremento desde el horizonte superficial (A: 3,05%) hacia el Bw y el BC los que, en virtud de una débil segregación de óxidos de Fe alcanzaron 3,85% y 3,78%, respectivamente. En otras localidades de la región Pampeana y para suelos de morfologías comparables, Ratto (2006) ha informado un comportamiento similar. El nivel intraperfil e intracuenca más bajo (2,07%) correspondió al horizonte 2Ckm (petrocálcico; capa de tosca) en el que la segregación de óxidos de Fe es mínima y queda subordinada a la intensa acumulación de carbonato de calcio acontecida en condiciones paleoclimáticas de pronunciada aridez. El origen del Fe en el horizonte petrocálcico, el que denota una discontinuidad temporal, se atribuye a la herencia de los minerales hospedantes principalmente óxidos, anfíboles y piroxenos constituyentes de la fracción gruesa del material parental de tipo loésico.

En S2, asociado a la ladera del valle, el Fe tuvo una distribución vertical casi homogénea la que no se vió alterada por los procesos pedogenéticos de limitada intensidad o por la fuga y el aporte de materiales que comunmente afectan a estas geoformas inestables. Los contenidos fueron 3,04%, 3,30%, 3,99%, 3,91% y 3,54% para los horizontes A, AC, C1, C2 y Ck, respectivamente. En S3, la distribución vertical del Fe es comparable con la de S2, no obstante, tuvo un incremento en el horizonte A (3,71%) aportado por las reacciones biogeoquímicas de transformación de la materia orgánica.

Tabla 1. Contenidos totales de Co, Cr, Fe, Mo, Ni y Zn en suelos de la cuenca del A<sup>o</sup>. El Divisorio, provincia de Buenos Aires.  
Table 1. Total contents of Co, Cr, Fe, Mo, Ni and Zn in soils of A<sup>o</sup>. El Divisorio basin, Buenos Aires province.

	Horizontes	Profundidad cm	Co ppm	Cr ppm	Fe %	Mo ppm	Ni ppm	Zn ppm
CUENCA SUPERIOR								
Interfluvio S1	A	0-30	13	38	3,05	1	20	110
	Bw	30-50	14	38	3,85	1	19	50
	BC	50-61	14	49	3,78	1	20	110
	2Ckm	+61	7	35	2,07	1	18	50
Ladera del Valle S2	A	0-20	11	44	3,04	1	20	170
	AC	20-55	10	40	3,30	3	19	50
	C1	55-110	11	43	3,99	1	20	100
	C2	110-142	12	42	3,91	1	18	50
	Ck	142-200	11	39	3,54	1	20	130
Terraza S3	A	0-38	14	36	3,71	1	20	120
	Bnw1	38-82	14	36	3,67	1	19	50
	Bnw2	82-143	16	35	3,64	1	20	50
	BCn	143-163	13	38	3,49	1	18	190
	Cn1	136-183	13	39	3,64	1	20	160
	2C2	+183	10	35	3,24	1	19	50
CUENCA INFERIOR								
Interfluvio P1	A	0-18	18	34	3,85	1	20	100
	Bt	18-73	18	39	4,56	1	19	50
	BC	73-88	16	41	4,99	1	20	50
	Ck	88-108	16	45	4,75	1	18	50
Ladera del Valle P2	A	0-23	11	38	3,55	1	20	50
	Bt	23-40	13	36	4,13	1	19	160
	BCn	40-54	13	38	3,91	1	20	50
	Cn	54-73	13	50	3,99	1	18	50
	Ckn	73-112	14	35	3,67	1	20	50
Terraza P3	A1	0-12	15	36	3,17	1	20	140
	A2	12-44	19	31	3,68	1	19	110
	Bw	44-76	18	33	4,18	1	20	50
	BCn	76-117	16	29	4,21	1	18	150
	Cn1	117-220	14	40	3,88	1	20	170
	Cn2	220-287	14	35	4,04	1	19	50
Llanura de inundación P4	A	0-18	14	39	3,47	1	20	50
	A/Cn	18-51	14	43	3,33	1	19	120
	Abn	51-80	14	43	3,51	1	20	150
	ACn?	80-110	15	70	3,52	1	18	50
	Cgn	110-180	14	46	3,68	1	20	120
	2C	180 +			capa de grava fina			

Tabla 2. Contenidos medios de Co, Cr, Fe, Mo, Ni y Zn en los suelos estudiados.

Table 2. Mean contents of Co, Cr, Fe, Mo, Ni and Zn in the studied soils.

	Co ppm	Cr ppm	Fe%	Mo ppm	Ni ppm	Zn ppm
S1- Calciudol petrocálcico, franco fino, mixto, térmico	12,0	40,0	3,2	1,0	19,2	80,0
S2- Calciudol típico, franco fino, mixto, térmico	11,0	41,6	3,5	1,0	19,4	100,0
S3- Hapludol típico arcilloso, mixto, térmico	13,3	36,5	3,5	1,0	19,3	103,3
P1- Argiudol cálcico, arcilloso fino, mixto, térmico	17,0	39,7	4,5	1,0	19,2	62,5
P2- Argiudol cálcico, franco fino, mixto, térmico	12,8	39,4	3,9	1,0	19,4	72,0
P3- Hapludol típico, arcilloso fino, mixto térmico fase por subsuelo sódico	16,0	34,0	3,9	1,0	19,3	112,0
P4- Udifluente ácuico, franco fino, mixto, térmico	14,2	48,2	3,5	1,0	19,4	98,0

En el tramo de la cuenca inferior, el nivel total de Fe se halló en un rango entre 3,33% y 4,99%. Su distribución vertical en P1 (interfluvio) y P2 (ladera del valle) obedece al proceso de iluviación de arcillas + óxidos conducente a una mayor acumulación para los horizontes Bt y BC de P1 (Bt: 4,56%; BC: 4,99%) y de P2 (Bt: 4,13%) con respecto a los subyacentes. Esta tendencia es aún más acentuada en aquellos sectores de la región Pampeana más húmedos que el área estudiada, en los que la oferta pluvial más elevada promueve hidrólisis y liberación del Fe de la estructura cristalina de los minerales primarios, movilización y una mayor expresión de la iluviación de la arcilla asociada al Fe (Ratto, 2006).

Si bien P4 evoluciona en una posición inestable vinculada a la llanura de inundación, los contenidos de Fe no ofrecen aquí una acentuada variabilidad intrapedónica. El valor más elevado correspondió al horizonte Cgn (3,68%). El flujo hídrico ha depositado aquí sedimentos de tipo aluvial de granulometría relativamente homogénea –arcillo limosa a franco arcillo limosa– a los que se superponen sedimentos loésicos retransportados. Una parte del Fe resulta del aporte de la fracción arena en la que se hospedan los minerales primarios portadores y es también contribuido por los procesos de gleyzación en sus formas reducidas y por el proceso de segregación de óxidos de Fe a raíz del ingreso de oxígeno al perfil durante los períodos de capa freática deprimida.

La geoquímica del Fe es compleja, es aportado por minerales primarios como óxidos (magnetita, hematita, ilmenita), óxidos hidratados (goethita, lepidocrocita) y, en virtud de su tendencia calcófila y litófila, también por sulfuros (pirita) y silicatos (olivino, hornblenda, hipersteno, augita) los que comunmente se identifican en los materiales parentales loésicos. Por otra parte, su presencia en los suelos en forma minerales secundarios como óxidos de Fe amorfos, de baja cristalinidad y microcristalinos incidentes sobre la adsorción de otros elementos (*p.e.* Ni, Zn), está controlada por las reacciones de meteorización en función de la aireación, el estado de oxidación, el pH y el Eh del sistema (Kabata-Pendias & Szteke, 2015).

El Fe tiene afinidad geoquímica con el Cr. De acuerdo a Kabata-Pendias & Szteke (2015), este último alcanza en los suelos valores promedios entre 30 y 80 ppm. En el área estudiada, el Cr se detectó en un rango entre 31 ppm y 70 ppm. Estos extremos estuvieron respectivamente asociados al horizonte ACn de P4 (llanura de inundación) y al horizonte A2 de P3 (terrazza) en la cuenca media-baja,

sectores donde se manifestó la mayor variabilidad espacial a causa del aluvionamiento frecuente. Para la cuenca alta, el contenido de Cr máximo (49 ppm) se determinó en el horizonte BC (S1) y el mínimo (35 ppm) en los horizontes 2Ckm (S1), Bnw2 (S3) y 2C2 (S3). El incremento registrado en los suelos asociados a la llanura aluvial obedece a la acción de los procesos de transporte de minerales portadores desde la cuenca superior y a su posterior concentración a partir de su depositación en el tramo inferior de la cuenca. No se han identificado minerales puros constituidos por Cr, no obstante, entre los minerales aportantes se hallan los opacos, óxidos y silicatos como el olivino, los piroxenos y la turmalina en los que se ha incorporado a través de sustitución isomórfica o como inclusiones en algunos silicatos.

El Zn varió entre 190 ppm y 50 ppm y en todos los suelos estudiados tuvo una distribución intrapedónica irregular. El valor máximo se detectó para el horizonte BCn de S3 de textura franca. Para todos los suelos estudiados, el mínimo se determinó en horizontes de texturas medias y moderadamente finas desde franco limosas a franco arcillosas. En los horizontes superficiales, el mecanismo de acumulación de Zn responde al aporte por el ciclado de compuestos orgánicos el que se adiciona al hospedado en la fase mineral (Fancelli, 2006; Ratto, 2006). Por otra parte, en la mayoría de los perfiles se observó un decrecimiento del Zn inmediatamente debajo del horizonte A debido a la extracción radical. Sin embargo en P2, a causa de su adsorción sobre las partículas finas, la iluviación de arcillas ha determinado un incremento del Zn en el horizonte Bt (160 ppm) respecto del horizonte A eluvial (50 ppm). La irregularidad en la distribución vertical del Zn en los suelos situados en las terrazas y en la llanura de inundación responde al aluvionamiento, el que incide (P3) o ha incidido (P4) en la variabilidad de la distribución espacial y vertical de minerales portadores que constituyen la fase sólida. En estas posiciones, las características del medio geoquímico determinan una moderada intensidad pedogenética. Aquí, los cambios de humedad y de potencial redox a los que se ven sometidos los minerales alteran su estabilidad modificando con ello la extracción y la labilidad del Zn liberado. En tanto, en las laderas del valle donde la pedogénesis post sedimentaria es limitada, la variabilidad intrapedónica del Zn refleja el control ejercido por las frecuentes fugas y aportes de materiales eólicos de textura franca a franco arcillo limosa en la distribución de los constituyentes minerales hospedantes.

De acuerdo a Kabata-Pendias (2001), el estatus de Zn en los suelos depende en gran medida de los materiales parentales, de los procesos pedogenéticos, de los contenidos de materia orgánica soluble y de los minerales arcillosos. Si bien en suelos calcáreos tiende a incrementarse (Minkina *et al.*, 2010), en los suelos estudiados tuvo un comportamiento más errático con un fuerte decrecimiento en el horizonte petrocálcico (S1, 2Ckm; 50 ppm). De acuerdo a estudios precedentes, la mineralogía de los sedimentos loésicos y loess-derivados no incluye minerales puros de Zn como sulfuros, carbonatos o silicatos. Estos últimos tienen una importante capacidad de adsorción del Zn-particularmente los silicatos arcillosos de tipo 2:1-, por ende, junto con la materia orgánica contribuyen a concentrarlo en los horizontes superiores. En suelos neutros, alcalinos y calcáreos, la materia orgánica soluble retiene importantes contenidos de Zn (Kabata-Pendias & Szteke 2015). Su disponibilidad para las plantas así como su movilidad en formas más solubles y su posterior ingreso a los recursos hídricos subsuperficiales están también controladas por el pH del medio geoquímico. Si bien el Zn es un microelemento que tiene una menor capacidad de movilización que los metales alcalino-térreos, a pH >7,5 se promueve su transporte intraperfil hacia el acuífero más superficial donde su concentración queda ligada a la fracción granulométrica más fina de los sedimentos hospedantes (Albouy & Carrica, 2001; Bonorino *et al.*, 2008). Los constituyentes del loess y de los sedimentos loess-derivados que albergan Zn son los silicatos férricos y ferromagnesianos (biotita, hipersteno, augita y hornblenda) y los vidrios volcánicos (Bonorino *et al.*, 2001; Bonorino & Albouy, 2001).

El Mo es el micronutriente de menor concentración en la litósfera en el rango 0,2-5 ppm (Mortvedt, 2000). Las formas de Mo aprovechables por los cultivos corresponden a aniones y su disponibilidad obedece a los procesos de desorción de óxidos y arcillas, los que se ven incrementados a pH neutro y alcalino y en suelos pobremente aireados. Lavado & Porcelli (2000) han determinado una baja disponibilidad de Mo, del orden 0,01-0,10 ppm, para los suelos de la región Pampeana. El estatus total de Mo en la cuenca de A° El Divisorio es muy escaso ( $\leq 1$  ppm) para todos los suelos estudiados. Se encuentra presente en minerales ricos en hierro-óxidos y piroxenos-, los que a partir de procesos de meteorización son alterados por disolución, hidrólisis y oxidación de modo que el Mo es luego contribuido a la fase soluble y cuando es afectado

por lixiviación se moviliza como molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ). De acuerdo a Bonorino *et al.* (2008), esta es la especie de Mo más frecuente en los productos de lixiviación.

#### **Análisis comparativo de los contenidos de Co, Cr, Fe, Mo, Ni y Zn entre la cuenca del A° El Divisorio y las áreas del centro y noreste de la provincia de Buenos Aires**

Los contenidos medios de Cr, Zn y Ni para cada perfil en la cuenca del A° El Divisorio (PMA: 750 mm) resultaron más elevados que los hallados por Lavado *et al.* (2004) para las áreas más húmedas (PMA: >900 mm) del centro y norte de la provincia de Buenos Aires donde los suelos fueron ligeramente más ácidos en algunos casos o bien más alcalinos en otras ocasiones. El valor medio de Cr osciló entre 5,95 ppm para los Hapludoles típicos de las localidades Alberti, Bragado, 25 de Mayo y Casares y 24,61 ppm para los Argiudoles vérticos identificados en Vieytes, Baradero y San Pedro. Hacia el SW bonaerense, el mayor valor medio de Cr (48,2 ppm) se detectó para el suelo asociado a la llanura de inundación de El Divisorio, más joven y menos evolucionado (P4; Udifluvente ácuico, franco fino, mixto, térmico). Los valores hallados responden al tipo de material parental aluvial y a la limitada pedogénesis y en ningún caso se atribuyen a contaminación antrópica.

En la dirección SO-NE, vinculada a un gradiente creciente en la precipitación, se determinaron menores contenidos medios de Ni y su variabilidad fue más acentuada registrándose 3,78 ppm para los Natracualfes típicos y mólicos localizados en Uribelarrea y Udaondo y 10,60 ppm para los Argiudoles vérticos muestreados en Vieytes, Baradero y San Pedro. El promedio de Ni se mantuvo uniforme y fue más alto (19 ppm) para la cuenca del A° El Divisorio (Tabla 2).

Los Hapludoles típicos, de evolución moderada, registraron mayores valores de Zn (S3: 103,3; P3: 112 ppm) en el SO bonaerense comparados con aquellos situados al NE de la provincia donde tuvieron un promedio de 42,13 ppm para Alberti, Bragado, 25 de Mayo y Casares. En los demás suelos estudiados, el Zn respectivamente varió entre 72 ppm (P2, Argiudol cálcico) y 100 ppm (S2, Calciudol típico) en la cuenca El Divisorio. En el centro-norte bonaerense osciló entre 35,03 ppm determinados para los Natracualfes típicos y mólicos de las localidades Uribelarrea, Libres del Sur y Pila y 59,03 ppm en Argiudoles vérticos de las localidades Vieytes, Baradero y San Pedro. En otras áreas agrícolas del norte de la región pampeana húmeda de la Argentina, los suelos estuvieron por debajo del rango de

suficiencia de Zn en un 30% y hasta en un 70% de los casos (Ratto de Miguez & Fatta, 1990; Quintero *et al.*, 2000).

De acuerdo con Lavado *et al.* (2004), las condiciones ácuicas y el hidromorfismo asociado han afectado sensiblemente el contenido de Co, de modo tal que la provisión de Co es nula para los Natracualfes típicos y mólicos, los Natracuoles típicos, los Argiudoles ácuicos y se extiende también a los Natrudoles típicos. No obstante, este microelemento está presente en el suelo más pobremente drenado de la llanura de inundación de El Divisorio (P4: 14,2 ppm). Por otra parte, su acumulación se vió favorecida en P1 (17 ppm) a raíz de las texturas finas derivadas de la iluviación de arcillas, valor que correspondió a la media más alta intracuenca. En términos generales, el contenido medio de Co se vió incrementado en los suelos bien drenados (Co; Argiudoles típicos: 29,76 ppm; Argiudoles vérticos: 37,33 ppm; Hapludoles típicos: 27,20 ppm) del norte y centro de la provincia de Buenos Aires respecto de los estudiados en el sur bonaerense (S1: 12 ppm; S2: 11 ppm; S3: 13,3 ppm; P1: 17 ppm; P2: 12,8 ppm; P3: 16 ppm; P4: 14,2 ppm).

La reserva de Mo de los materiales loésicos y loess-derivados resultó muy escasa para todos los suelos del sudoeste, centro y noreste de la provincia de Buenos Aires. Los niveles detectados en la fase sólida fueron muy bajos para todos los perfiles y el contenido medio fue inferior a 2 ppm, por ello el Mo disponible para los cultivos es también muy bajo. Algunos suelos, entre ellos los Hapludoles típicos y los Argiudoles vérticos y ácuicos, carecen de Mo. Boschetti *et al.* (2000) también ha reportado deficiencia de Mo en otras zonas de la llanura pampeana.

Aunque los contenidos totales de Fe en los suelos son elevados en toda la región, pueden manifestarse deficiencias en los suelos de naturaleza calcárea o de texturas gruesas de las zonas semiáridas.

En el centro-norte de la provincia, Lavado *et al.* (2004) hallaron que la distribución de varios microelementos en profundidad, entre ellos el Zn, estaba gobernada por la textura y verificaron una correlación positiva entre el incremento de la arcilla y una mayor acumulación en los horizontes Bt iluviales. En P1 y P2 de la cuenca El Divisorio, la distribución vertical del Fe fue comparable. Estas tendencias no se corroboraron en los Hapludoles típicos menos evolucionados del centro-norte de la provincia. Por otra parte, en El Divisorio, la distribución vertical del Zn, el Cr, el Ni y el Mo fue aquí más variable (Tabla 1).

## CONCLUSIONES

Los procesos de erosión-sedimentación controlan la distribución espacial de los materiales parentales (loess, arenas recientes y sedimentos aluviales-loess derivados). Para cada uno de ellos, la variabilidad intracuenca de los constituyentes minerales portadores queda reflejada en la distribución de los microelementos estudiados. El Mo fue el micronutriente de menor geodisponibilidad entre todos los estudiados, al igual que en otros suelos de la llanura pampeana. Los horizontes A tuvieron una mayor reserva que los subyacentes, y por ende una mejor provisión de Zn geodisponible, en los suelos localizados en la cuenca alta y en aquellos asociados al interfluvio y la terraza de la cuenca inferior. En este último tramo, la tendencia es diferente ya que su distribución vertical evidenció una mayor provisión en el Bt y una distribución irregular en profundidad para los suelos de la ladera del valle y de la llanura de inundación respectivamente. Todos los suelos ofrecen una adecuada provisión de Fe, sin embargo y a pesar de los contenidos más elevados comparados con el resto de los microelementos, podría manifestarse alguna deficiencia en algunos suelos calcáreos o de textura gruesa.

La variabilidad vertical intrapedónica de los microelementos estudiados está gobernada por la sobreimposición de los procesos pedogenéticos a raíz de las reacciones biogeoquímicas y de ciclado de la materia orgánica (horizontes A), además de la débil segregación de óxidos (horizontes Bw) y la iluviación de arcillas + óxidos (horizontes Bt).

La discontinuidad temporal descrita en el campo a la profundidad del horizonte petrocálcico (2Ckm), fuertemente cementado con  $\text{CaCO}_3$  y heredado de un ciclo paleoclimático más árido, queda reflejada en el sensible decrecimiento de los niveles de Co, Cr, Fe, Ni y Zn en este horizonte respecto de los suprayacentes.

En las laderas, la distribución intrapedónica de los minerales huésped se explicaría a raíz de la fuga y el aporte de materiales eólicos, en los que la variabilidad vertical de microelementos está supeditada a una limitada pedogénesis.

La irregularidad en la distribución vertical de algunos micronutrientes en los suelos situados en las terrazas y llanura de inundación responde a la superposición de materiales aportados por el aluvionamiento, el que ha incidido en la distribución intraperfil de los minerales hospedantes. En estas posiciones, la extracción y movilización



de microelementos desde la fase sólida obedece a la alteración mineral como consecuencia de la saturación con agua y de las modificaciones en el potencial redox.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la ANPCYT y a la SeCyT-UNS los subsidios otorgados a los proyectos de investigación en los que se enmarca esta contribución, a la Ing. Mag. Erica Schmidt por la colaboración brindada y a los revisores del manuscrito por su tarea.

### BIBLIOGRAFÍA

- Andrade, FH & VO Saadras. 2000. Bases para el manejo del maíz, el girasol y la soja. Ed. Médica Panamericana. 20-332.
- Blanco, MdelC & G Stoops. 2007. Genesis of pedons with discontinuous argillic horizons in the Holocene loess mantle of the southern Pampean landscape, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences* 23: 30-45.
- Blanco, MdelC; NM Amiotti & JD Paoloni. 2006. Control de los materiales parentales en la distribución de micronutrientes en suelos de la Pampa subhúmeda-semiárida. Congreso Argentino de Ciencia del Suelo, Salta, Actas, 495 pp.
- Blanco, MdelC & LF Sanchez. 1994. Mineralogía de arenas en suelos loésicos del sudoeste pampeano, Argentina. *Turrialba* 44(3):147-159.
- Bonorino, AG & ER Albouy. 2001. La influencia del sistema carbonatado sobre el quimismo del agua subterránea (cuenca superior del arroyo Chasicó). *Geoacta* 26: 1-11.
- Bonorino, AG; ER Albouy & J Carrica. 2001. Hidroquímica de un acuífero loésico. *Geoacta* 26: 33-45.
- Bonorino, AG; F Limbozzi; R Albouy & C Lexow. 2008. Movilidad de metales y otros elementos en el acuífero loésico regional del suroeste bonaerense. *Geoacta* 33: 31-42.
- Boschetti, N; C Quinteros & C Lucca. 2000. Alta producción en suelos. Cuenca lechera entrerriana. *Revista Fertilizar INTA* 21: 28-29.
- Buffa, EV & SE 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.
- Buffa, EV & SE Ratto. 2009. Contenido pseudototal de cobre, cinc, hierro y manganeso como estimador del fondo geoquímico en suelos de la llanura Chaco-Pampeana de Córdoba, Argentina. *Ciencia del Suelo* 27(2): 185-198.
- Conti, ME; LG de Lopez 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 de la Facultad de Agronomía UBA* 3: 181-188.
- Díaz, SL; ME Espósito; MdelC Blanco; NM Amiotti; ES Schmidt; ME Sequeira; JD Paoloni & HB Nicoll. 2016. Control factors of the spatial distribution of arsenic and other associated elements in loess soils and waters of the southern Pampa (Argentina). *Catena* 140: 205-216.
- Fancelli, AL. 2006. Micronutrientes en la fisiología de las plantas. En: M Vázquez (ed). Micronutrientes en la agricultura. Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo. Buenos Aires, Argentina.
- García F. 2014. Deficiencia y balance de micronutrientes en suelos de Argentina. Simposio Latinoamericano sobre estrategias para incrementar el aporte de micronutrientes esenciales para el hombre en cereales mediante prácticas agronómicas y/o biotecnológicas. Conferencia. Noviembre 2014. Buenos Aires, Argentina.
- Gonzalez Uriarte, M. 1984. Geomorfología de la porción continental que rodea a la Bahía Blanca, Actas X Congr. Geológico Argentino, S.C. de Bariloche, Argentina, Vol. III, 556-576.
- Kabata Pendias A. 2001. Trace Elements in Soils and Plants. Boca Raton. FL. CRC. Press. 413 pp.
- Kabata-Pendias, A & B Szteke. 2015. Trace Elements in Abiotic and Biotic Environments. CRC Press, Taylor and Francis Group. New York. 440 pp.
- Lavado, RS; MB Rodríguez; JD Scheiner; MA Taboada; G Rubio; RA Álvarez; M Alconada & MS Zubillaga. 1998. Heavy metals in soils of Argentina: Comparison between urban and agricultural soils. *Comm. Soil Sc. Plant Anal.* 29: 1913-1917.
- Lavado, RS; MB Rodríguez; MA Taboada; R Álvarez; M Alconada; MS Zubillaga & CA Portecelli. 1999. Concentrations of trace metals in corn grown in Argentina. Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf on Biogeochemistry of Trace Metals, Viena (Austria): 564-565.
- Lavado, RS & CA Porcelli. 2000. Contents and main fractions of trace elements in Typic Argiudolls of the Argentinean Pampas. *Chemical Speciation and Bioavailability* 12(2): 67-70.
- Lavado, RS; CA Porcelli & R Álvarez. 2001. Nutrient and heavy metal in soils of Argentina: comparison between urban and agricultural soils. *Soil Tillage Research* 62 (1-2): 55-60.
- Marschner, H. 1995. Mineral nutrition of higher plants. 2nd. Ed. Academic Press. England. 889 pp.
- Minkina, TM; GV Motuzova; SS Mandzhieva; OG Nazarenko. 2012. Ecological resistance of the soils-plant system to contamination by heavy metals. *J. of Geochem Exploration* 123: 33-40.
- Moralejo, MP & S Acebal. 2002. Análisis de la especiación elemental para determinar la distribución de Cu, Zn, Mn y Fe en suelos. Actas XVII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, Puerto Madryn, Argentina. Presentación en CD-Rom.
- Mortvedt, JJ. 2000. Bioavailability of micronutrients. In: Summer ME (ed). *Handbook of Soil Science*. CRC Press. Boca Raton, Florida.
- Ortiz, O & JM Alcañiz. 2006. Bioaccumulation of heavy metals in *Dactylis glomerata* L. *Bioresource Technology* 97: 545-552.
- Prochnow, LI; M Moraes & S Stipp. 2009. Micronutrientes. Simposio «Fertilidad 2009» Mejores prácticas de manejo para una mayor eficiencia en la nutrición de cultivos. <http://www.lacs.ipni.net>. Fecha de consulta: 8/8/2016.
- Quintero, CE; L Riso; A González & M Izaguirre. 2000. Estado de fertilidad de los suelos de Entre Ríos. Principales limitaciones. *Revista Facultad de Agronomía-UBA* 20: 15-19.
- Quintero, CE; ES Arévalo; NG Boschietti & NM Spinelli. 2006. Clorosis en suelos con calcáreo. En: M Vázquez (ed) Micronutrientes en la agricultura. AACs. Argentina 113-125.
- Ratto de Miguez, S & N Fatta. 1990. Disponibilidad de micronutrientes en suelos del area maicera núcleo. *Ciencia del Suelo* 8: 9-15.
- Ratto, 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. XIV Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Mendoza, Argentina. 171-172.

- Ratto, S; L Giufre & C Sainatto. 1997. Variación espacial de micronutrientes en suelos y planta en un Molisol. *Ciencia del Suelo* 15: 39-41.
- Ratto, S. 2006. Los micronutrientes en el sistema productivo del área pampeana: *En: Micronutrientes en la agricultura: Diagnóstico y fertilización en Argentina. La experiencia brasilera.* 1ra. Edición. Edit. Vazquez M, AACs, 79-112.
- Roca, N; MS Pazos & J Bech. 2007. Disponibilidad de cobre, hierro, manganeso, zinc en suelos del NO argentino. *Ciencia del Suelo* 25(1): 31-42.
- Ron M & T Loewy. 2006. Micronutrientes del sudoeste bonaerense y cereales de invierno. Primera parte: trigo y cebada cervecera. *En: Micronutrientes en la agricultura: Diagnóstico y fertilización en Argentina. La experiencia brasilera.* 1ra. Edición. Edit. Vazquez M, AACs, 147-156.
- Sainz Rosas, H. 2012. Disponibilidad de micronutrientes en suelos de la región Pampeana Argentina. Convenio de Asistencia Técnica INTA-Fertilizar. <http://www.fertilizar.org.ar>. Fecha de consulta: 5/8/2016.
- Sillampää, M. 1982. Micronutrient and the nutrient status of soils. *FAO Soils Bulletin* N° 48.
- Soil Survey Staff. 1993. Soil survey manual. Soil Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook 18.
- Soil Survey Staff. 2014. Keys to Soil Taxonomy. 12 th. Edition, United States Department of Agriculture, National Resources Conservation Service (USDA-NRCS). 372 pp.
- Torri, S; S Urricarriet & R Lavado. 2010. Micronutrientes en agroecosistemas y experiencias de fertilización. *En: Fertilidad de Suelos. Caracterización y manejo en la región pampeana*, 395-423.
- Urricarriet, S & R Lavado. 1999. Indicadores de deterioro de suelos de la Pampa Deprimida. *Ciencia del Suelo* 17(1): 37-44.
- White, J & R Zasoski. 1999. Mapping soil micronutrients. *Field Crops Research* 60: 11-26.