

Estudio de oligoelementos en suelos de pastos de la provincia de Salamanca. I. Cobre

FRANCISCO DUQUE MACÍAS y TERESITA GONZÁLEZ CARREÑO

Centro de Edafología y Biología Aplicada (C.S.I.C.). Salamanca

RESUMEN

Se estudian 67 muestras de suelos de pastos seminaturales de la provincia de Salamanca en cuanto a su contenido en cobre total y extraído por las disoluciones ácido clorhídrico 0,1 N, tampón ácido oxálico-oxalato amónico de pH 3,3 y acetato amónico normal. Las muestras de suelos se agrupan de acuerdo con la roca madre, comprendiendo suelos desarrollados sobre rocas cristalinas, pizarras y arcillas, y conglomerados y areniscas. Para los suelos desarrollados sobre rocas cristalinas y pizarras y arcillas, el mayor poder extractante corresponde a la disolución tampón ácido oxálico-oxalato amónico, y para los desarrollados sobre conglomerados y areniscas, a la disolución de ácido clorhídrico 0,1 N.

Asimismo se consideran las relaciones entre el contenido en cobre total, pH, M.O., arcillas y el cobre extraído por las disoluciones indicadas.

En una ponencia presentada por LUCENA CONDE y col. (4) en la IV Reunión Científica de la S.E.E.P., en 1963, se estudian los problemas de fertilidad en suelos de pastos de zonas semiáridas. Se indican las zonas de predominio del pasto en la provincia de Salamanca, con la extensión ocupada por éstos en 1960, 39 % de la extensión de la provincia (en el año 1966-67, según el Anuario Estadístico de España, la superficie cubierta de pastos era ya del 42,5 %). Se reseñan las características generales de la provincia, producción agropecuaria, distribución de las zonas de pastizales, tipología de los suelos, fertilidad química en cuanto a macronutrientes y respuestas al abonado. La fertilidad de los suelos varía notablemente debido a diferencias de constitución y características climáticas y topográficas diversas. En general, en esta provincia, según los

autores indicados, los suelos más fértiles son los desarrollados sobre sedimentos terciarios y cuaternarios ricos en bases; tierras pardas calizas, vegas pardas calizas y vegas rojas, preferentemente; son suelos profundos, arcillosos, y retienen bien la humedad. Las tierras pardas sobre pizarras y granitos suelen ser poco profundas, el contenido en nutrientes es bajo y tienen poco poder de retención del agua; son suelos ácidos pobres en elementos nutritivos, especialmente en calcio y fósforo. Las respuestas al abonado son altamente significativas para N y P.

Quedaba, pues, pendiente, entre otros aspectos, el estudio de micronutrientes, que abordamos ahora, comenzando por el cobre en esta primera parte, y con el cinc en la segunda.

Por tanto, en este trabajo se estudia el contenido total y fracciones extraíbles de cobre en suelos de pastos seminaturales de la provincia de Salamanca, utilizando diversas disoluciones. Para ello se han seleccionado 67 muestras de suelos (capa arable), representativas de las zonas de predominio de pastizales.

Debido a la gran variedad de suelos y a los numerosos factores que pueden influir tanto en la tipología como en la fertilidad química de los mismos, las muestras se agrupan conforme al material geológico origen en: a) suelos desarrollados sobre rocas cristalinas, comprendiendo granito, neíss granítico y pizarras metamórficas; b) suelos desarrollados sobre pizarras y arcillas, y c) suelos desarrollados sobre conglomerados y areniscas.

Los elementos minerales en el suelo, desde el punto de vista de la nutrición vegetal, pueden presentarse bajo tres formas fundamentales: fácilmente asimilable, poco asimilable y no asimilable. El cobre se localiza principalmente en la red cristalina de los constituyentes minerales, en combinaciones orgánicas (con grupos fenólicos y ácidos principalmente) y en formas difícilmente intercambiables.

SWAINE (6) recopila numerosa bibliografía sobre el contenido en elementos trazas de los suelos, tanto en concentraciones totales como extraíbles por las más diversas disoluciones extractoras. Posteriormente, BOWEN (1), recopilando datos de SWAINE, VINOGRADOV, BEAR, etc., da como valor medio del contenido total en cobre de los suelos 20 ppm, oscilando normalmente entre 2 y 100 ppm.

NEELKANTAN y MEHTA (5), GUPTA y MACKAY (3), etc., comparan el poder extractor de diversas disoluciones, comprendidas las aquí estudiadas, para varios tipos de suelos.

EXPERIMENTAL

Las disoluciones extractoras empleadas son: ácido clorhídrico 0,1 N, tampón ácido oxálico-oxalato amónico de pH 3,3 (disolución de Tamm) y acetato amónico normal de pH 7, por cuanto con ellas se abarca una amplia gama de poder y condiciones extractoras cuya variabilidad puede indicar de algún modo la capacidad de donación del suelo del elemento considerado, desde el punto de vista de nutrición vegetal.

El *procedimiento* seguido para la obtención de los datos que se exponen a continuación ha sido el siguiente: 20 g. de suelo y 200 ml. de la

disolución extractora correspondiente (relación 1/10) se introducen en una botella y se someten a agitación continua durante un periodo comprendido entre las 8 y 16 horas (en trabajos anteriores realizados en el laboratorio, en que se estudió el equilibrio suelo-disolución extractora a diversos tiempos de extracción, se comprobó que este periodo es suficiente para alcanzar el equilibrio). Al acabar este tiempo, se filtra la disolución y se evapora a sequedad en baño de aire. La filtración se realiza a través de papel de filtro Albert 242 en embudo Büchner. Una vez completamente seco el residuo, se introduce en un horno de mufla a 450-550° C durante cuatro horas, aproximadamente. El calcinado se ataca con una mezcla de ácido clorhídrico/ácido nítrico/agua destilada en la proporción 1/1/8 con el fin de eliminar la posible materia orgánica que pudiera quedar y solubilizar los componentes minerales. Se filtra y se enrasa a 25 ml. con esta mezcla. En esta disolución se mide directamente el cobre por espectrofotometría de absorción atómica.

Para la obtención del cobre total se realiza una digestión húmeda del suelo con una mezcla de ácido clorhídrico/ácido nítrico en la proporción 5/1 en volumen durante una hora, aproximadamente, atacando con 5 ml. de la mezcla por cada gramo de suelo. En suelos sobre rocas ígneas (en el grupo de rocas cristalinas) poco maduros, el poder extractante de esta mezcla puede considerarse que oscila entre el 70 y el 80 % del total. En nuestro caso este tipo de suelo es muy poco frecuente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en este estudio figuran en la tabla I. Se consideran, como se indica anteriormente, suelos sobre rocas cristalinas (12 muestras), suelos derivados de pizarras y arcillas (33 muestras) y suelos sobre conglomerados y areniscas (22 muestras). Para cada una de las disoluciones extractoras, tanto para el conjunto de suelos como para cada grupo, se expresan los valores medios y extremos. La distribución de las muestras conforme a los contenidos en cobre total y extraído se representa en la figura 1.

Existe una gran fluctuación en cuanto al contenido total de cobre en los suelos, variando entre 6 y 139 ppm, con un valor medio de 20 ppm. El histograma de frecuencias indica que en el intervalo de 10 a 20 ppm se encuentra la mayor proporción de muestras (58 % aproximadamente), correspondiendo al intervalo de 10 a 15 ppm el de mayor frecuencia (31,5 % de las muestras). Los valores reseñados en contenido total pueden considerarse como normales, de acuerdo con SWAINE (l. c.), BOWEN (l. c.), etc. La muestra de mayor contenido en cobre (139 ppm) corresponde a El Marín, pequeña zona de suelos sobre pizarras ampelíticas, ricas en M.O. (el contenido en M.O. de estos suelos oscila entre 3 y 8 %), acumuladoras de Ni, V, Cu, etc., lo que justifica el valor obtenido, muy superior al siguiente (75 ppm) en el orden de concentraciones. Este valor anormalmente alto de 139 ppm no ha sido considerado al hallar el contenido medio, por cuanto supone un caso aislado y no representativo.

Los contenidos totales de los suelos según su roca madre son simila-

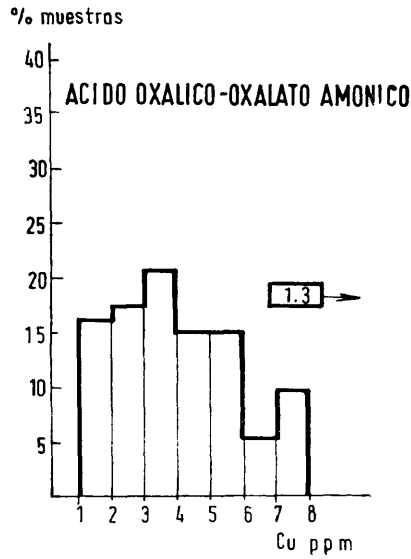
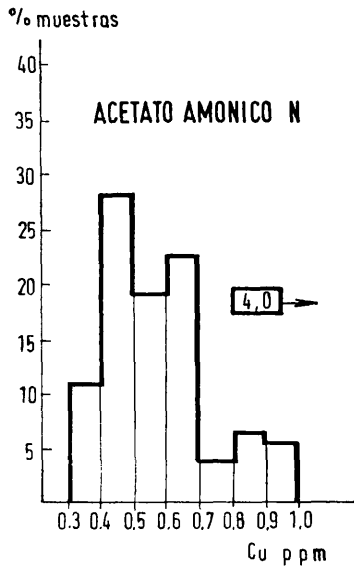
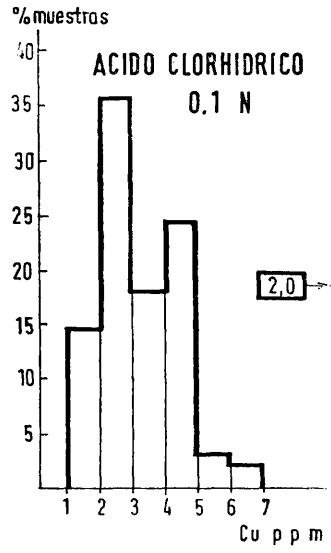
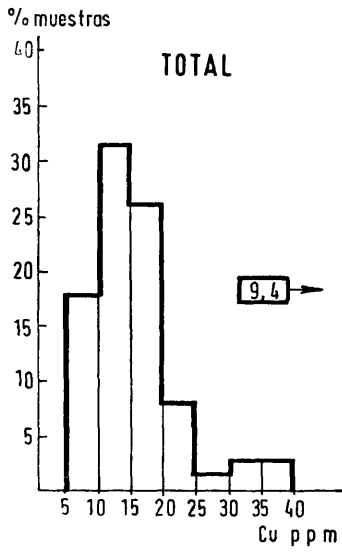


Fig. 1. HISTOGRAMAS DE FRECUENCIAS

Tabla I.—Contenido en cobre de suelos de p

Roca madre	Cobre total					
	Mezcla 1/5		Acetato amónico normal			
	ppm		ppm		%	
	Valor medio	Valores extremos	Valor medio	Valores extremos	Valor medio	Valores extremos
Conjunto de suelos	20	6-139	0,55	0,30-1,31	4,2	0,5-11,6
Rocas cristalinas	18	11-35	0,46	0,32-0,61	3,0	1,8- 4,1
Pizarras y arcillas	21	8-139	0,57	0,30-1,31	4,3	2,1- 8,5
Conglomerados y areniscas.	18	6-75	0,57	0,31-0,94	3,5	1,0- 6,2

res, ligeramente superiores en los suelos desarrollados sobre pizarras y arcillas (21 ppm).

De las tres disoluciones extractoras empleadas, la de mayor poder extractor es, en cuanto a sus valores medios globales, la del tampón ácido oxálico-oxalato amónico de pH 3,3 (valor medio 4,0 ppm y poder extractor 29,2 %), seguida del ácido clorhídrico 0,1 N (valor medio 3,2 ppm y poder extractor 23,6 %) y acetato amónico normal de pH 7 (valor medio 0,5 ppm y poder extractor 4,2 %). Los histogramas de frecuencias correspondientes a estas disoluciones extractoras evidencian una diferencia notable, pues mientras que para el de la disolución tampón ácido oxálico-oxalato amónico la distribución es homogénea en el intervalo de 1 a 6 ppm (lo que pone de manifiesto su mayor adaptabilidad a la extracción del cobre en diversas condiciones), las restantes presentan distribución semejante entre sí y netamente diferente de la anterior, como máximo destacado en el intervalo de 2 a 3 ppm para ClH 0,1 N y de 0,4 a 0,5 ppm para acetato amónico normal.

Las grandes oscilaciones que se observan en cuanto a la cantidad y porcentaje de cobre extraído por estas disoluciones ponen de manifiesto una vez más la influencia de numerosos factores del suelo en esta capacidad de extracción.

La mayor eficacia de los reactivos orgánicos, acetato amónico normal de pH 7 y tampón ácido oxálico-oxalato amónico de pH 3,3, en suelos derivados de pizarras y arcillas es debida, según ENNIS (2), a que en estos suelos el cobre está ligado principalmente por grupos fenólicos y ácidos carboxílicos de la M.O., lo que facilita el intercambio con este tipo de reactivos. En suelos minerales su poder extractante no siempre es adecuado, por cuanto en ellos el cobre está ligado a las partículas inorgánicas por muy diversos enlaces, manifestándose en estos casos el ácido clorhídrico 0,1 N como el de mayor eficacia (31,5 %).

Además de la influencia que ejerce la roca sobre la que se ha desarro-

C o b r e e x t r a í d o							
Tampón ácido oxálico-oxalato amónico				Acido clorhídrico 0,1 N			
ppm		%		ppm		%	
Valor medio	Valores extremos	Valor medio	Valores extremos	Valor medio	Valores extremos	Valor medio	Valores extremos
4,0	1,0-8,2	29,2	7,3-77,0	3,2	0,8-6,9	23,6	3,1-53,5
4,2	1,1-7,8	21,4	9,2-38,2	3,1	1,9-4,2	17,2	10,0-27,3
4,6	1,7-8,2	34,6	16,3-74,5	3,1	0,8-6,9	17,7	6,2-37,3
3,1	1,0-5,4	25,5	11,0-41,7	3,6	1,5-5,0	31,5	16,3-53,5

llado el suelo, en la extracción del cobre por las disoluciones químicas, como acabamos de ver, se ha realizado el *examen estadístico* de las relaciones del cobre extraído respecto a otros factores del suelo tales como pH, M.O. y contenido en arcilla (principales responsables de las reacciones físico-químicas del suelo en cuanto a disponibilidad de nutrientes por las plantas). Este examen estadístico según una ecuación del tipo $y = a x^b$ en forma logarítmica, e indica que existe una correlación positiva y muy significativa entre estos factores y el cobre extraído por la disolución tampón (relación arcilla-Cu, $r = + 0,5395$; relación M.O.-Cu, $r = 0,4605$, y relación pH-Cu, $r = 0,3064$), con un nivel de probabilidad superior al 99 % para los dos primeros y comprendido entre el 95 y el 99 % para el tercero. El cobre extraído con acetato amónico también presentó relación significativa con el pH de los suelos a nivel de probabilidad comprendido entre el 95 y el 99 %.

En la relación entre el contenido en cobre total de los suelos y el extraído por las disoluciones ensayadas, sólo la hubo entre aquél y el extraído con acetato amónico normal con un nivel de probabilidad superior al 99 %, para el conjunto de los suelos ($r = + 0,4171$) y el grupo de suelos desarrollados sobre pizarras y arcillas ($r = 0,4624$).

Parece ser que es la disolución tampón ácido oxálico-oxalato amónico de pH 3,3 la que mejor indica la relación de disponibilidad del Cu en función de los factores del suelo pH, M.O. y arcilla y la de acetato amónico normal, la que mejor indica su relación con el contenido total. En todos los casos ensayados no se obtuvo relación significativa entre los factores considerados y el Cu extraído con ClH 0,1 N.

CONCLUSIONES

Estudiado el contenido en cobre total y extraíble por las disoluciones ácido clorhídrico 0,1 N, tampón ácido oxálico-oxalato amónico de pH 3,3

y acetato amónico normal en 67 muestras de suelos de pastos seminaturales de la provincia de Salamanca, se concluye que:

1. El contenido en cobre total de los suelos estudiados puede considerarse como normal, siendo ligeramente superior el contenido en suelos desarrollados sobre pizarras y arcillas que en los desarrollados sobre rocas cristalinas o conglomerados y areniscas.

2. El poder extractante, en general, del tampón ácido oxálico-oxalato amónico de pH 3,3 es superior (29,2 %) al del ácido clorhídrico 0,1 N (23,6 %), y el de éste, superior al del acetato amónico normal (4,2 %).

3. Para la disolución tampón ácido oxálico-oxalato amónico de pH 3,3 la mayor frecuencia de muestras corresponde al intervalo de 2 a 3 ppm de Cu y de 0,4 a 0,5 ppm Cu para la disolución acetato amónico normal.

4. El máximo poder extractante de las disoluciones acetato amónico normal (4,3 %) y tampón ácido oxálico-oxalato amónico de pH 3,3 (34,6 %) se manifiesta en los suelos desarrollados sobre pizarras y arcillas, mientras que para el ácido clorhídrico 0,1 N su mayor poder extractante se manifiesta en los suelos desarrollados sobre conglomerados y areniscas. En estos suelos, el ácido clorhídrico 0,1 N incluso supera en poder extractante al tampón ácido oxálico-oxalato amónico.

5. Existe correlación de nivel superior al 99 % de probabilidad entre el contenido en cobre total y el cobre extraído por el acetato amónico normal, tanto para el conjunto de suelos como para el suelo desarrollado sobre pizarras y arcillas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) BOWEN, H. J. M., 1966: *Trace elements in Biochemistry*. Academic Press. London, pp. 241.
- (2) ENNIS, M. M., 1962: *The chemical nature of the copper complexes in peat*. Irish. J. Agric. Res., 1, 147-155.
- (3) GUPTA, U. C., y MACKAY, D. C., 1966: *Procedure for the determination of exchangeable copper and molybdenum in podzol soils*. Soil Sci., 101, 93-97.
- (4) LUCENA CONDE, F.; GARCÍA RODRÍGUEZ, A.; GÓMEZ GUTIÉRREZ, J. M., y MONSERRAT, P., 1963: *Problemas de fertilidad en suelos de pastos de zonas semiáridas*. Revista de la S.E.E.P., pág. 31.
- (5) NEELKANTAN, V., y MEHTA, B. V., 1961: *Evaluation of methods of measuring available copper in soils of Kaira District (Gujarat)*. J. Indian Soc. Soil Sci., 9, 293-7.
- (6) SWAINE, D. J., 1955: *The trace-element content of soils*. Tech. Commun. No. 48. Commonw. Bur. Soil Sci. Harpenden. England, pp. 157.

MICRONUTRIENTS IN PASTURE SOILS OF SALAMANCA PROVINCE. I. COPPER

SUMMARY

Total and extractable Cu contents of 67 samples of pasture soils of Salamanca were determined. For the extraction of Cu, normal ammonium acetate, 0.1 N HCl and 0.2 M ammonium oxalate (pH 3.3) were employed.

The 0.2 m ammonium oxalate (pH 3.3) showed the highest extractant power when working with soils derived from cristaline rocks and shales and clays, whereas in soils on conglomerates and sandstones that property was shown for 0.1 N HCl.

Relationships between total Cu content, pH, organic matter, and clay content, with extractable Cu were determined separately.