

ANALISIS DE SUELOS DEL VALLE DEL RIO NEGRO

III. ESTUDIO ESTADISTICO DE CORRELACION DE ELEMENTOS MENORES CON FACTORES DEL SUELO

A. LAS FORMAS QUIMICAS DEL MANGANESO Y SUS CORRELACIONES CON PROPIEDADES DEL SUELO

Por JULIO CESAR MERODIO *

INTRODUCCION

En 1931 Pipèr (1) estableció que el manganeso se encuentra en el suelo en estado de verdadero equilibrio de óxido-reducción. Posteriormente Leeper (2) definió como fuente aprovechable por la planta, no solamente el elemento al estado de sal manganesosa (II), soluble e intercambiable, sino también la fracción fácilmente reducible en estados superiores de oxidación. Este autor propuso la hipótesis de la existencia de un equilibrio dinámico entre las diferentes formas del elemento presentes en un suelo, que puede representarse así:

Mn^{++} SOLUBLE EN AGUA \rightleftharpoons Mn^{++} INTERCAMBIABLE \rightleftharpoons MnO_2 (de MnO a MnO_2) FÁCILMENTE REDUCIBLE \rightleftharpoons ÓXIDOS DE MANGANESO RELATIVAMENTE INERTES.

Los tres primeros miembros de este equilibrio representan la fracción disponible de manganeso. Está perfectamente comprobado que no existe correlación entre el contenido total de manganeso en un suelo, y su incidencia en el aprovechamiento del mismo.

* Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata. República Argentina.

Este equilibrio puede ser desplazado en uno u otro sentido por diversos factores que actúan según las condiciones del suelo. A valores de pH por encima de 5,5 los microorganismos del suelo pueden oxidar a la forma bivalente (3), especialmente en suelos bien aireados. Por otra parte los óxidos superiores llegan a ser reducidos por la materia orgánica en suelos ácidos, o por efecto de procesos biológicos desarrollados por bacterias anaerobias, que actúan en un amplio intervalo de pH. Es decir, la forma bivalente es favorecida por un medio ácido, en tanto que en un suelo neutro o alcalino prevalecen los estados de oxidación superior del elemento.

McHargue (4) encontró que cuando los suelos se alcalizan por agregado de exceso de sustancias básicas (por ejemplo como consecuencia del encalado), disminuye el tenor de manganeso disponible. En suelos de Alabama, Arkansas, Luisiana y Mississippi, altamente ácidos (pH menores de 5,2), se han observado síntomas de toxicidad en plantaciones de algodón, producida por acumulación excesiva de manganeso (5).

Fujimoto y Sherman (6,7) realizaron un estudio sistemático de los diversos factores que hacen a la variación de la disponibilidad de manganeso. Entre otros hacen resaltar los efectos de cambios físicos tal como el estado de humedad de los suelos. Estos autores establecieron que el secado de los mismos favorece la liberación de manganeso. Christensen y col. (8) destacan que la humedad del suelo influye indirectamente en el estado de oxidación del elemento, a través de su relación con la velocidad de descomposición de la materia orgánica; afirmaron también, que la humedad provoca además, la hidratación del manganeso bivalente con decrecimiento de la fracción intercambiable.

En suma, puede concluirse que la disponibilidad de este elemento para el vegetal, es una función de dos procesos en equilibrio: el de oxidación-reducción y el de hidratación-deshidratación de sus formas químicas.

Sherman y col. (9) desarrollaron una técnica de extracción de manganeso, que permite valorar las tres formas de manganeso activo: tratamiento sucesivo con agua, acetato de amonio normal (pH 7), y finalmente con solución de acetato de amonio con 0,2 % de hidroquinona. Las formas no activas de manganeso, con estados de oxidación superior, no reaccionan con la hidroquinona sino que requieren un tratamiento con tiosulfato a pH 7 (3).

Según Leeper (2) y Sherman y col. (10), los suelos alcalinos con-

siderados como deficientes en manganeso contienen menos de 25 p.p.m. de la fracción fácilmente reducible y se requieren por lo menos 2 a 3 p.p.m. de intercambiable para no ser clasificados como tales.

El presente trabajo tiene por objeto estudiar en suelos del Alto Valle del Río Negro las relaciones de las distintas formas de manganeso aprovechable, y sus correlaciones con algunas propiedades de los suelos.

PROCEDIMIENTO

En trabajos anteriores (11, 12) se practicó la determinación del contenido total de manganeso y de la fracción disponible en suelos del Alto Valle del Río Negro. El objeto fue verificar una posible relación entre los valores analíticos obtenidos y la susceptibilidad a heladas, de manzanos y perales cultivados en dicha zona.

Se analizaron treinta muestras de suelos correspondientes a catorce chacras distribuidas a lo largo del Alto Valle. Los procedimientos de toma y preparación de las muestras y los métodos de extracción y de valoración del elemento, se describen en los trabajos citados.

RESULTADOS Y DISCUSION. CORRELACIONES

La Tabla I muestra los resultados obtenidos en la determinación de la fracción disponible de manganeso. Se ha aplicado el procedimiento de extracción de Sherman y col. (9), con la modificación de agrupar en una primera etapa, el manganeso soluble con el intercambiable por tratamiento directo de las muestras con solución acuosa de acetato de amonio N (pH 7). En la misma tabla se incluyen los contenidos totales del elemento, de materia orgánica y los valores de pH.

Siendo estos suelos en general, de reacción alcalina (excepto tres muestras con valores de pH 6,6; 6,8 y 6,9), es de esperar, de acuerdo a la teoría desarrollada por Leeper (3) y otros investigadores, una relación alta de manganeso fácilmente reducible, respecto de las otras dos formas de manganeso disponible. Precisamente los valores menores de esta relación (tabla II) se observan en muestras de reacción ácida, especialmente la identificada como 40 a grado dos, que acusa los valores menores de pH (6,6) y para la que la relación aludida es de 1,20.

TABLA I

Valores de pH y de los contenidos de manganeso total, de las diversas formas disponibles y de materia orgánica, en treinta muestras de suelos del Alto Valle del Río Negro.

Suelo (identif.)	pH	Materia Orgánica (%)	Manganeso (p. p. m.)			
			Total	Soluble + Intercambiable (A)	Fácilmente Reducible (B)	Disponible (A + B)
11°0	7,7	2,4	736	30,0	128,0	158,0
11°4	7,1	2,7	736	28,3	108,0	136,3
22°0	7,5	3,2	775	21,6	170,0	191,6
22°4	7,8	2,0	658	20,0	164,0	184,0
25°0	7,5	3,1	535	21,6	76,0	97,6
25°4	6,9	2,5	535	25,0	66,0	91,0
40°2	6,6	3,3	595	43,3	52,0	95,3
40°4	6,8	3,7	927	21,6	126,0	147,6
43a°0 ...	7,8	1,9	736	36,6	156,0	192,6
43a°2 ...	8,0	2,2	738	23,3	160,0	183,3
43a°4 ...	8,2	2,0	736	13,3	160,0	173,3
43c°0 ...	9,0	2,5	658	23,3	104,0	127,3
43c°4 ...	8,5	2,8	658	23,3	126,0	149,3
46°0	7,6	2,6	720	18,3	184,0	202,3
46°4	7,8	3,0	542	21,6	192,0	213,6
55°0	8,2	2,4	565	13,3	110,0	123,3
55°2	8,3	3,5	580	11,7	92,0	107,3
55°4	8,2	3,3	580	10,0	84,0	94,0
57°0	7,1	2,5	595	21,7	192,0	213,7
57°4	7,2	2,2	635	20,0	208,0	228,0
58°0	7,3	2,7	643	33,3	168,0	201,3
58°4	7,0	2,2	643	40,0	208,0	248,0
65°0	8,0	1,8	760	16,7	58,0	74,7
65°4	7,1	2,7	775	20,0	56,0	76,0
67°0	7,3	3,3	620	28,3	104,0	132,3
67°4	7,2	3,4	643	28,3	72,0	100,3
70a°0 ...	7,3	2,4	760	16,7	140,0	157,7
70a°4 ...	7,3	2,9	852	23,3	132,0	155,3
71a°0 ...	7,5	3,3	643	30,0	124,0	154,0
71a°4 ...	8,2	1,9	595	21,7	160,0	181,7

TABLA II

Valores de pH y de la relación manganeso fácilmente reducible/manganeso soluble e intercambiable de treinta muestras de suelos del Alto Valle del Río Negro

Suelo (identif.)	pH	Relación Mn f. r./Mn s. + int.	Suelo (identif.)	pH	Relación Mn f. r./Mn s. + int.
11°0	7,7	4,27	55°0.....	8,2	8,27
11°4	7,1	3,81	55°2.....	8,3	7,86
22°0	7,5	7,87	55°4.....	8,2	8,40
22°4	7,8	8,20	57°0.....	7,1	8,84
25°0	7,5	3,52	57°4.....	7,2	10,40
25°4	6,9	2,64	58°0.....	7,3	5,04
40°2	6,6	1,20	58°4.....	7,0	5,20
40°4	6,8	5,83	65°0.....	8,0	3,47
43a°0 ...	7,8	4,26	65°4.....	7,1	2,80
43a°2 ...	8,0	6,86	67°0.....	7,3	3,67
43°4	8,2	12,03	67°4.....	7,2	2,54
43c°0 ...	9,0	4,43	70a°0....	7,3	8,38
43c°4 ...	8,5	5,40	70a°4....	7,3	5,66
46°0	7,6	10,00	71a°0....	7,5	4,01
46°4	7,8	8,89	71a°4....	8,3	7,37

Un estudio estadístico de correlación entre estas variables revela un coeficiente significativo al nivel del 10 % de probabilidad ($r = 0,328$).

Los coeficientes de correlación simple obtenidos por análisis estadísticos de las diversas variables consideradas (tabla III), muestran que el contenido total de manganeso no se correlaciona significativamente con las formas de la fracción disponible. Esto demuestra que al contenido total de manganeso no se le puede asignar valor diagnóstico en un estudio de fertilidad de los suelos analizados.

Se han encontrado correlaciones significativas al nivel del 5 % de probabilidad, entre los contenidos de manganeso soluble e intercambiable con los valores de pH y entre los contenidos de manganeso fácilmente reducible con los de materia orgánica ($r = -0,369$ y $-0,393$, respectivamente).

Los signos negativos de los respectivos coeficientes muestran que la fracción de manganeso soluble e intercambiable disminuye al aumentar el pH, y que un incremento de la materia orgánica hace disminuir los contenidos de la fracción fácilmente reducible.

TABLA III

Relaciones estadísticas entre las diversas formas de manganeso disponible, el contenido total del elemento, pH y Materia orgánica de treinta suelos del Alto Valle del Río Negro.

Variable Independiente X	Variable Dependiente Y	Valores Promedios (p. p. m.)		Coeficiente de Correlación r	Porcentaje de Variación Estimada (r ²) . 100
		\bar{X}	\bar{Y}		
Mn total	— Mn soluble + intercambiable	672,5	23,5	—0,010	0,01
	— Mn fácilmente reducible	672,5	129,3	0,060	0,36
	— Mn disponible	672,5	152,9	0,070	0,49
pH	— Mn soluble + intercambiable	7,60	23,5	—0,369 ¹	13,62
	— Mn fácilmente reducible	7,60	129,3	0,024	0,06
	— Mn fácilmente reducible/ Mn sol. + int.	7,60	6,0	0,328 ²	10,76
Materia orgánica	— Mn soluble + intercambiable	2,68	23,5	0,173	2,99
	— Mn fácilmente reducible	2,68	129,3	—0,393 ¹	15,44

¹ Valores estadísticamente significativos al nivel del 5 %.

² Valor estadísticamente significativo al nivel del 10 %.

Los bajos valores de dependencia obtenidos en estas relaciones, y acusados además por los porcentajes de variaciones estimadas (13,62 % y 15,44 %, respectivamente), sugiere la influencia en los equilibrios estudiados, de otros factores no considerados, tales como la acción de microorganismos, grado de humedad de los suelos, y quizás también de efectos por interrelaciones de las variables.

Se han calculado para estas correlaciones significativas, los coeficientes y ecuaciones de regresión correspondientes. Los gráficos I y II representan los diagramas de dispersión respectivos. En los

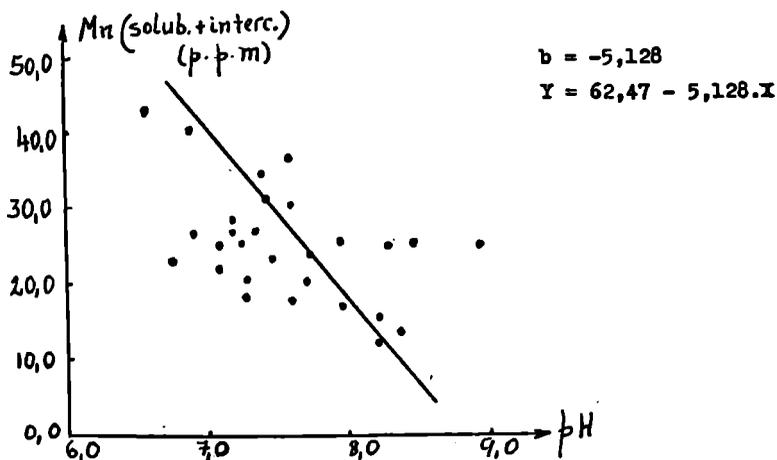


Gráfico I. — Diagrama de dependencia del contenido de manganeso soluble e intercambiable en función del pH, en treinta muestras de suelos del Alto Valle del Río Negro. Coeficiente y ecuación de regresión.

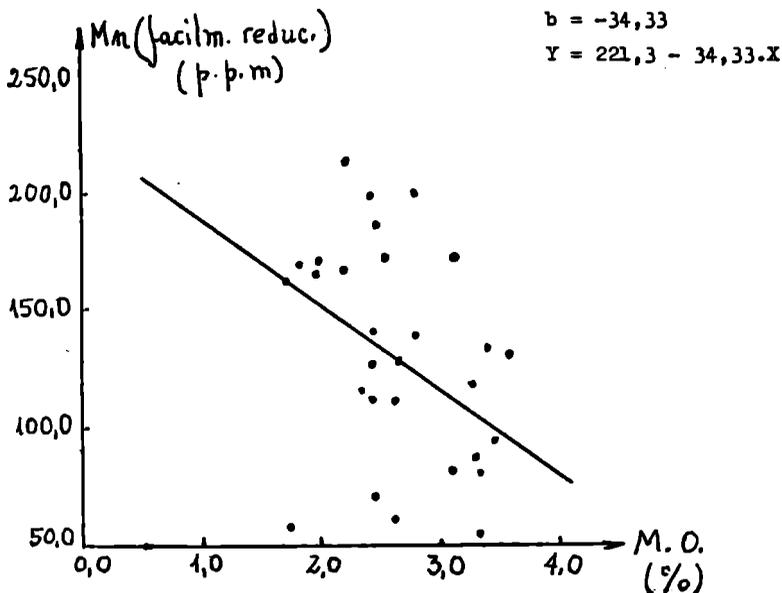


Gráfico II. — Diagrama de dependencia del contenido de manganeso fácilmente reducible en función de la materia orgánica, en treinta muestras de suelos del Alto Valle del Río Negro. Coeficiente y ecuación de regresión.

mismos se han agregado los coeficientes y las líneas y ecuaciones de regresión.

Agradecimiento. — El autor agradece al Señor Stelio Faedo, contratado por la Facultad de Agronomía de La Plata, la colaboración prestada en la preparación de las muestras y en las determinaciones analíticas realizadas.

SUMARIO. — Se han estudiado estadísticamente en suelos del Alto Valle del Río Negro, las relaciones de las distintas formas de manganeso disponible, entre sí, con los contenidos de manganeso total, los valores de pH y de materia orgánica.

Para la determinación de las fracciones de manganeso disponible se ha aplicado el procedimiento propuesto por Sherman y col. (9), modificado para determinar conjuntamente el manganeso soluble y el intercambiable.

La independencia comprobada estadísticamente entre los contenidos de manganeso disponible y el total, prueba que éste no está relacionado con la disponibilidad del elemento en los suelos analizados.

Se han encontrado correlaciones significativas al nivel del 5 % de probabilidad, entre la fracción de manganeso soluble e intercambiable con los valores de pH, y entre los contenidos de manganeso fácilmente reducible con los de materia orgánica. El signo de los coeficientes respectivos muestra que la fracción soluble e intercambiable disminuye para mayores valores de pH, y que los contenidos de la fracción fácilmente reducible decrecen a medida que aumenta la materia orgánica.

Un coeficiente de correlación positivo (significativo al nivel del 10 % de probabilidad), entre los valores de pH y la relación manganeso fácilmente reducible/manganeso soluble e intercambiable, muestra que esta última tiende a aumentar con el pH. Las cifras más bajas de la relación de las fracciones asimilables se obtuvieron, como era de prever, en los suelos ácidos.

SUMMARY. — Analysis of soils from the Valle del Río Negro. III. Statistical study of correlations between minor elements and factors of the soil. A. Chemical forms of manganese and their correlations with properties of the soil, by J. C. MERODIO. — Correlations for different forms of available manganese between themselves and with total manganese, pH and organic matter have been statistically studied in soils from High Valley of Río Negro.

Available manganese has been determined by means of a modification to the Sherman et al. procedure (9) so as to include both soluble and exchangeable manganese.

It has been proved there is no correlation between available and total manganese in these soils. Significant correlations have been found within 5 % probability between available (soluble and exchangeable) manganese and pH values, as well as between easily reducible manganese and organic matter. Coefficients' signs show that the fraction of available manganese decrease for higher pH

values, and that the contents of easily reducible manganese diminishes as the organic matter increases.

The easily reducible manganese/available manganese ratio attains higher values with increasing pH's, as show by a positive correlation coefficient, significant up to a 10 % probability. Acid soils exhibit the lowest ratios for the assimilable fractions, as could be expected.

BIBLIOGRAFIA

1. PIPER, C. S., *Jour. Agr. Sci.*, *21*, 762 (1931).
2. LEEPER, G. W., *Proc. Roy. Soc. Victoria*, *47*, (II), 225 (1935).
3. — *Soil Sci.*, *63*, 79 (1947).
4. MCHARGUE, J. S., *Soil Sci.*, *60*, 115 (1945).
5. ADAMS, F. y WEAR, J. I., *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, *21*, 305 (1957).
6. FUJIMOTO, C. y SHERMAN, G. D., *Soc. Amer. Proc.*, *10*, 107 (1945).
7. — *Soil Sci.*, *66*, 131 (1948).
8. CHRISTENSEN, P. D., TOTH, S. J. y BEAR, F. E., *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* *15*, 279 (1950).
9. SHERMAN, G. D., MCHARGUE, J. S. y HODGKISS, W. S., *Soil Sci.* *54*, 253 (1942).
10. SHERMAN, G. D. y HARMER, P. D., *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, *7*, 398 (1942).
11. MERODIO, J. C. y CATOGGIO, J. A., *Revista de la Facultad de Agronomía (La Plata)* (3ª época) XLIV (entrega 1ª) 53 (1968).
12. — *Revista de la Facultad de Agronomía (La Plata)* (3ª época), XLIV (entrega 1ª) 83 (1968).