

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**TESIS DOCTORAL**

## **Estudios sobre manganeso en suelos y sedimentos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Concepción Bueno Bueno**

Madrid, 2015

Universidad de Madrid. Facultad de Ciencias

Sección de Químicas

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326695417

T<sub>1</sub>  
546  
BUE

ESTUDIOS SOBRE MANGANESO

EN

SUELOS Y SEDIMENTOS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

BIBLIOTECA

Nº Registro .....3.4.0.9.0.....

b16826787  
' 37390600



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
BIBLIOTECA

Memoria presentada para  
aspirar al grado de Doc-  
tor en Ciencias, Sección  
de Químicas.

por

Concepción Bueno Bueno

Mayo de 1958.

Este trabajo ha sido realizado en Madrid, en los laboratorios del Instituto de Edafología y Fisiología Vegetal del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, mediante una beca del "Patronato Alonso de Herrera".

Agradecemos al Prof. Dr. D. José María Albarreda Herrera, Director del Instituto y padrino de esta tesis sus valiosos consejos y sugerencias.

Agradecemos al Dr. D. Rafael Gallego Andreu, Colaborador del Instituto, su dirección constante en el proyecto y realización de este trabajo.

Igualmente manifestamos nuestro agradecimiento a todos los compañeros de laboratorio.

## INDICE

	Pag.
INTRODUCCIÓN . . . . .	7
<b>1.- <u>REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</u> . . . . .</b>	<b>12</b>
<b>1.1.- ASPECTOS GEOQUÍMICOS DEL MANGANESO . . . . .</b>	<b>12</b>
1.1.1.- Principales minerales de manganeso . . . . .	12
1.1.2.- Abundancia del manganeso . . . . .	13
1.1.3.- Manganeso en rocas . . . . .	14
1.1.4.- Ciclo geológico. . . . .	16
<b>1.2.- MANGANESO EN SUELOS. . . . .</b>	<b>20</b>
1.2.1.- Datos . . . . .	20
1.2.2.- Estados y transformaciones del manganeso en el suelo . . . . .	24
1.2.2.1.- Óxidos de manganeso . . . . .	26
1.2.2.2.- Manganeso activo o asimilable . . . . .	29

1.2.2.3.- Los microorganismos en la transformación de los compuestos de manganeso. . . . .	34
1.2.3.- Distribución del manganeso en el perfil edáfico . . . . .	36
2.- <u>MÉTODOS</u> . . . . .	39
2.1.- EXTRACCIÓN . . . . .	39
2.1.1.- Manganeso total. . . . .	40
2.1.2.- Manganeso fácilmente soluble . . . . .	42
2.1.3.- Manganeso de cambio. . . . .	43
2.1.4.- Manganeso fácilmente reducible . . . . .	44
2.2.- DETERMINACIÓN DE MANGANESO . . . . .	45
2.2.1.- Revisión de métodos. . . . .	46
2.2.2.- Métodos colorimétricos . . . . .	48
2.2.2.1.- Bibliografía . . . . .	48
2.2.2.2.- Estudio experimental . . . . .	51
Influencia de la cantidad de persulfato. . . . .	52
Influencia de la cantidad de $\text{NO}_3\text{Ag}$ . . . . .	52
Variación de la intensidad de color con el tiempo de calefacción . . . . .	53
Interferencias . . . . .	55
2.3.- DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS UTILIZADOS. . . . .	59
2.3.1.- Manganeso total. . . . .	59
2.3.2.- Manganeso fácilmente soluble . . . . .	64
2.3.3.- Manganeso de cambio. . . . .	65

2.3.4.- Manganeso fácilmente reducible. . . . .	67
---	----

### 3.- DESCRIPCION DE MUESTRAS Y PRESENTACION

<u>DE LOS RESULTADOS.</u> . . . . .	68
3.1.- Muestras tomadas en el valle del Manzanares. Mioceno y Aluvial . . . . .	70
3.2.- Muestras tomadas en el valle del Henares. Mioceno y Aluvial . . . . .	79
3.3.- Muestras tomadas en el valle del Jarama. Aluvial, Cretácico y Silúrico. . . . .	91
3.4.- Muestras tomadas en Tortuera (Guadalajara). Cretácico . . . . .	105
3.5.- Muestras tomadas en Jabera (Soria). Triásico . . . . .	109
3.6.- Muestras tomadas en el valle del Ebro. Mioceno. . . . .	112
3.7.- Muestras tomadas en la zona norte. Eoceno marino. Eoceno continental. Cretácico. Silúrico. Volcánico. . . . .	116
3.8.- Muestras húmicas de la zona noroeste . . . . .	135
3.9.- Apéndice. Muestras aisladas. . . . .	139
4.- <u>DISCUSION DE LOS RESULTADOS.</u> . . . . .	142
4.1.- MANGANESO EN ROCAS . . . . .	146
Rocas calizas. . . . .	146
Rocas silíceas . . . . .	147

	Pag.
4.2.- MANGANESO EN ARENAS. . . . .	150
Arenas con carbonatos. . . . .	151
Arenas sin carbonatos. . . . .	152
4.3.- MANGANESO EN ARCILLAS Y MARGAS . . . . .	156
4.4.- MANGANESO EN SUELOS. . . . .	159
Suelo y roca . . . . .	159
Distribución en el perfil. . . . .	160
5.- <u>FORMAS DE MANGANESO EN LOS SUELOS.</u> . . . . .	161
5.1.- Suelos ácidos. . . . .	162
5.2.- Suelos con reacción básica que no contienen carbonato cálcico. . . . .	165
5.3.- Suelos con carbonato cálcico . . . . .	167
5.4.- Consideraciones generales. . . . .	171
6.- <u>CONCLUSIONES GENERALES</u> . . . . .	176
7.- <u>BIBLIOGRAFIA</u> . . . . .	180

## INTRODUCCIÓN

A partir de la segunda mitad del siglo pasado se ha venido considerando el manganeso como elemento nutriente necesario para el sano desarrollo de plantas y animales.

Bertrand en 1897 (1) estudiando el efecto estimulante del manganeso en el crecimiento de las plantas, vió que este elemento actuaba como constituyente de un encima oxidante denominado lacasa. Más tarde el mismo autor señaló que el manganeso era esencial en las funciones de los encimas en general.

Richard (1898) (2) y más tarde Bertrand y Roseblatt (3) estudiaron la distribución y localización de este elemento en las distintas partes constituyentes de la planta.

En nuestro país el profesor Locasola no (4) en 1915 demostró que el nitrógeno atmosférico fijado en el suelo o en plantas por algunos microorganismos,

aumentaba por adición de pequeñas cantidades de manganeso o hierro en el medio de cultivo.

Más tarde Lundegårdh (1939) (5) ha probado que el manganeso toma parte en la respiración de las plantas; la absorción de oxígeno por la raíces podía incrementarse en 155 a 470 por ciento mediante la adición de cloruro manganoso  $5 \cdot 10^{-5}$  molar. El manganeso también favorece la función clorofílica (6).

Es bien conocido que muchas plantas sufren enfermedades debido a deficiencias de manganeso. Los síntomas generales de deficiencias se manifiestan por la aparición de pequeñas manchas o placas cloróticas en las hojas (7). La avena es muy sensible a las deficiencias de manganeso siendo atacada por la enfermedad denominada "gray speck". En los guisantes se presenta la enfermedad llamada "marsh spot" que afecta principalmente a las semillas. También se han localizado deficiencias de manganeso en judías, maíz, trigo, cebada, caña de azúcar, remolacha y otras.

El que estas plantas presenten deficiencias de manganeso es debido generalmente a que este elemento esté en el suelo en forma no asimilable y no a la carencia del elemento. Esta opinión fué apoyada por los resultados obtenidos por Ovinge (8) en Holanda y Lewis (9) en Inglaterra al intentar corregir algunos suelos deficientes en manganeso, mediante pulverización de la planta con solución de sulfato manganoso, o adición al suelo de sales

solubles de manganeso en forma de abono, o también añadiendo agentes acidificantes que al bajar el pH del suelo producen una transformación del manganeso a formas más solubles.

Por otra parte también se ha demostrado que un exceso de manganeso en el suelo puede causar síntomas de toxicidad en algunas plantas. Los niveles de manganeso necesarios para que tales síntomas se manifiesten son relativamente bajos, alcanzándose con bastante frecuencia en suelos ácidos (10).

El límite de tolerancia del manganeso oscila bastante, según la naturaleza del suelo y dependiendo de varios factores, por lo que es de esperar que al variar las circunstancias bajo las cuales crece la planta, también varíe este valor límite. Un ejemplo gráfico es que la avena creciendo en un suelo ácido puede dar un valor de manganeso de 325 p.p.m., mientras que el tabaco en el mismo suelo puede tener hasta 3000 p.p.m. sin que ninguna de las dos especies muestre síntomas visibles de toxicidad.

De las distintas formas del manganeso en el suelo se considera generalmente disponible solo el que está en forma manganosa (11), las demás formas no asimilables son óxidos superiores. Leeper (12) clasifica estos óxidos en tres grupos, según la facilidad de reducción frente a la hidroquinona: óxidos activos, medianamente activos e inertes. Los primeros son los de mayor interés bajo el punto de vista

de la nutrición de las plantas.

La bibliografía sobre distintos aspectos del manganeso en suelos es muy abundante. En el capítulo de revisión bibliográfica se dan algunos datos a este respecto. En contraste, las publicaciones sobre manganeso, en suelos españoles son muy escasas. Algunos autores como H. del Villar (1937) (13), Ugarte Laiseca (1949) (14) y Morales Chofré (1951) (15) han determinado manganeso en suelos y plantas juntamente con otros elementos. Un estudio específico de manganeso en suelos es el publicado por Albareda, Buriel y Muñoz Taboadela (1948) (16) que determinan manganeso en tierras negras andaluzas.

Dado el extraordinario interés biológico del manganeso, y siendo el suelo la fuente y depósito de este elemento, hemos considerado de la mayor importancia este estudio sobre manganeso en suelos, sedimentos y rocas. Hemos hecho determinaciones de manganeso total, manganeso fácilmente soluble, manganeso de cambio y fácilmente reducible además de análisis mecánico, análisis químico, determinación de materia orgánica, carbonato cálcico pH y capacidad de cambio con objeto de ver las relaciones existentes entre las distintas formas de manganeso y la composición de las muestras.

Con el fin de obtener una información amplia hemos trabajado sobre muestras heterogéneas y de procedencias distintas. Para la interpretación de los resul-

tados y su relación con otras características de las muestras hemos aplicado métodos estadísticos.

## I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 1.1.- ASPECTOS GEOQUÍMICOS DEL MANGANESO

#### 1.1.1.- Principales minerales de manganeso.-

Entre los más importantes se encuentran los siguientes:

Galaxita (manganespinela).....	$MnAl_2O_4$
Jacobita (manganespinela).....	$MnFe_2O_4$
Manganesita.....	$MnO$
Hausmanita.....	$Mn_3O_4$ (72%Mn)
Pirolusita.....	$MnO_2$ (60%Mn)
Manganomelana.....	$MnO_2$ (58%Mn)
Pirocroita.....	$Mn(OH)_2$
Manganita.....	$MnOH$ (69%Mn)

Estos minerales se encuentran rara vez entre los componentes primarios de las rocas ígneas. Más bien son componentes de las rocas metamórficas y sedimentarias. El hecho es debido a que en aquella primera fase, el manganeso no alcanza concentraciones suficientes para formar minerales independientes.

### 1.1.2.- Abundancia del manganeso.-

Después del titanio el manganeso es el oligoelemento más abundante de las rocas ígneas. El análisis cuantitativo del manganeso por métodos colorimétricos es bastante fácil de realizar, por lo que se le suele incluir entre los elementos que se determinan en los análisis petrográficos.

El manganeso es un metal muy litófilo. Está concentrado en la fase silicatada de los meteoritos y en la litosfera. En la litosfera superior el manganeso es oxífilo. Este elemento muestra también una tendencia biófila bien definida.

A continuación damos una tabla en donde se indican las cifras de abundancia del manganeso (17). Estos valores están dados en partes por millón.

TABLA I

<u>Materia</u>	<u>Mg</u> <u>P.P.M.</u>
Sideritos (Noddaek y Noddaek, 1930).....	300
Troilitas (Noddaek y Noddaek, 1930).....	460
Lititos (Merril 1916; recalculada por Goldschmidt, 1937).....	2600
Rocas igneas (Clarke y Washington 1924; Hervey, Merkel y Whistlin 1934).....	1000
Rocas igneas, Indias Orientales Holandesas promedio ( van Tongeren 1938).....	2200
Abundancia en la litosfera.....	1000

### 1.1.3.- Manganeso en rocas.-

Durante la cristalización del magma básico, los elementos traza entran a formar parte de las distintas fases sólidas en concentraciones tales, que dependen, según ha demostrado Goldschmidt, de varios factores, tales como el tamaño y carga de sus iones, en relación a los de aquellos elementos a los que sustituyen en el cristal.

El manganeso junto con el fósforo, vanadio, cobre, escandio y el azufre alcanza valores máximos en la fase media de la cristalización magmática representada por ciertos olivinos libres, gabros y ferrogabros(18). En las rocas igneas el manganeso se encuentra casi exclusivamente en forma de ion manganesoso debido a que el potencial redox de los fundidos de silicatos es pequeño. La ma-

yor parte del manganeso existente en estas rocas está oculto en las estructuras de otros minerales petrográficos sustituyendo a otros cationes, siendo esta forma de presentarse el manganeso uno de los rasgos característicos de su geoquímica.

Comparando el valor del radio del ión manganeso con los de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , se ve que existe una gran semejanza entre ellos, esto explica que el ión manganeso pueda sustituir diadóticamente a los iones mencionados. La sustitución  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$  es la más frecuente y de mayor importancia geoquímica. También ocurre la sustitución  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$ , ambas se dan en los piroxenos y olivinos; en estos últimos también puede estar el manganeso sustituyendo al calcio. En los feldespatos el manganeso puede sustituir al sodio y al potasio.

En las rocas metamórficas el manganeso está generalmente en forma de silicatos debido a que en los procesos metamórfico, los óxidos superiores de manganeso, de colores de formación relativamente pequeños, se descomponen con facilidad. El bióxido de manganeso formado, es de carácter básico y puede reaccionar con la sílice para dar silicatos (17).

Contenido en manganeso de rocas ígneas.-

<u>Roca</u>	<u>Mn</u> <u>P. P. M.</u>
Peridotitas eclogitas, dunitas....	1060
Rocas ultrabásicas.....	1120
Biotita.....	1230
Granitos.....	965
Greisen.....	1100

Contenido en manganeso de sedimentos y derivados.-

<u>Materia</u>	<u>Mn</u> <u>P. P. M.</u>
Areniscas, mezcla(H.N.Stokes en Clarke 1924).....	Indicios
Arcillas pizarrosas, mezcla(H.N.Stokes en Clarke 1924).....	Indicios
Calizas, mezcla(H.N.Stokes en Clarke 1924).....	385
Arcillas pizarrosas y filitas, promedios Hevesy, Merkel y Würstlin 1934)...	890
Sedimentos de hidrolizados, promedio (Minami 1935b)....	620
Arcilla roja, promedio(Hevesy, Merkel y Würstlin 1934)...	1770
Menas de laterita-bauxita (Landergrén 1948).....	800

1.1.4.-Ciclo geológico.-

Durante la meteorización el manganeso se disuelve principalmente en forma de bicarbonato en las aguas que contienen  $\text{CO}_2$ . La descomposición de estos bicar-

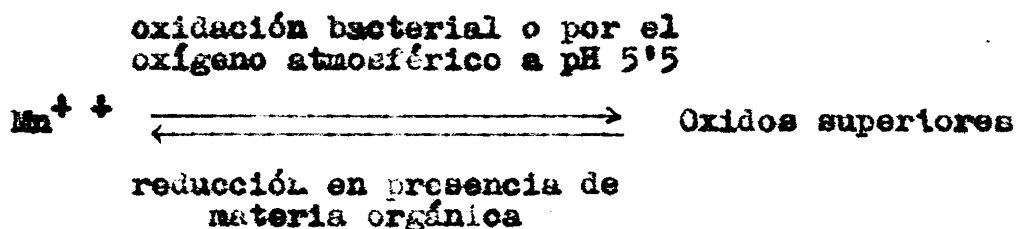
bonatos da lugar a óxidos e hidróxidos de manganeso de valencia superior, siendo la formación de hidróxidos un paso muy importante en su ciclo (17).

Como regla general puede decirse que el manganeso se disuelve a potenciales redox bajos y se precipita a los altos. Por otra parte la reacción neutra o alcalina del suelo favorece la forma mangánica y la reacción ácida favorece la forma manganosa. El manganeso alcanza su máxima solubilidad en las soluciones ácidas cuando está en forma bivalente.

El bicarbonato manganoso es estable en solución en condiciones reductoras, por ejemplo cuando existen en el suelo compuestos húmicos, de aquí que estos compuestos húmicos tengan importancia en el transporte del manganeso.

El manganeso bivalente en solución se oxida con facilidad al ponerse en contacto con el oxígeno del aire o bien con el oxígeno disuelto en el agua. Estos productos de la oxidación, que al principio pueden quedar en solución protegidos por coloides orgánicos, precipitan en condiciones favorables en forma de  $Mn(OH)_2$  ó de  $MnO_2$  finamente dividido. La precipitación es casi cuantitativa y ocurre con frecuencia en las aguas dulces. La mayor parte del manganeso sobrante va a parar al mar en las desembocaduras de los rios. El contenido en manganeso del agua del mar es relativamente bajo.

Otra causa de precipitación es la pérdida de anhídrido carbónico de la solución de bicarbonato por acción de las bacterias del suelo o la oxidación del ion manganeso; el manganeso precipita entonces como carbonato o hidróxido. No obstante este manganeso precipitado puede volver a disolverse en condiciones reductoras completándose de esta manera el ciclo (17).

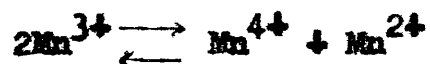


El ciclo del manganeso es muy parecido en sus rasgos generales al del hierro. El manganeso lo mismo que el hierro se encuentra en el residuo de hidrolizados formado por meteorización laterítica. Ambos metales se encuentran con frecuencia en los sedimentos de oxidados.

Al igual que le ocurre al hierro el manganeso bivalente no posee propiedades básicas demasiado fuertes por lo que permanece en solución acuosa incluso en presencia de ácidos débiles y diluidos, mientras que el manganeso trivalente y tetravalente son bases tan débiles que sus compuestos se hidrolizan totalmente o en parte en presencia de las aguas de la superficie terrestre. Así pues la oxidación del manganeso bivalente origina la pre-

cipitación del manganeso tetravalente en forma de hidróxido en las soluciones acuosas.

El hidróxido mangánico tiene carácter de ácido débil. Sus soles y geles pueden adsorber fácilmente los cationes de la solución, por esta razón los sedimentos de oxidados ricos en manganeso contienen con frecuencia cantidades notables de litio, potasio, calcio, bario, cobalto, cobre, zinc y otros elementos. El hidróxido mangánico se descompone rápidamente originando  $MnO_2$  y agua. El hidróxido de manganeso tetravalente es el compuesto más abundante de manganeso en la naturaleza. Los minerales sedimentarios de manganeso son los óxidos, hidróxidos y carbonatos. La manganita, pirolusita, manganomelana y rodocrosita son comunes en estos yacimientos sedimentarios. También se encuentra en dichos yacimientos el manganeso trivalente procedente según parece de la reacción siguiente:



El manganeso trivalente existe en la manganita, braunita y hausmanita en la zona de meteorización. La manganita se oxida con facilidad a pirolusita estable por acción del oxígeno atmosférico.

## 1.2.- MANGANESO EN SUELOS

### 1.2.1.-Datos.

El commonwealth Bureau of Soil Science en su comunicación técnica número 48 (1955) publica una relación de resultados obtenidos en la determinación de distintos oligoelementos en suelos; del capítulo dedicado al manganeso sacamos los siguientes datos.

El contenido total de manganeso en la mayor parte de los suelos queda en el intervalo de 200 a 3000 p.p.m., pudiéndose dar una cifra de 600 p.p.m. como el promedio del manganeso en suelos. La primera dificultad que surge al tabular los resultados es la diversidad

de métodos de extracción utilizados. Muchos autores indican que el ácido clorhídrico del 20 % ó el ácido nítrico del 65 % caliente extraen prácticamente la totalidad del manganeso de la muestra. Sobre esta base se pueden considerar comparables los resultados obtenidos por disgregación alcalina o por extracción ácida suficientemente energética.

En Escocia Mitchell (19) ha realizado determinaciones espectrográficas, encontrando valores de manganeso total que oscilan entre 200 y 2000 p.p.m. Otros autores han encontrado valores medios de 1320, 140, 150, 430, 1900 y 2400 p.p.m. en distintas clases de suelos.

En Inglaterra las cifras encontradas dan valores medios de 400, 435, 573, 496 y 246 p.p.m. siendo de 5100 el valor máximo.

En Alemania los análisis realizados oscilan sobre valores medios de 1980, 280, 6800, 2500 y 2100 p.p.m., siendo de 15 el valor mínimo encontrado y 13500 el valor máximo.

Los análisis realizados en Francia caen dentro del intervalo 80-750 p.p.m, siendo los valores medios hallados 1300, 1000, 400, 175, 185, 300, 805, 672 y 223 ppm.

Las cifras medias dadas por los autores italianos son del orden de 1000 p.p.m. Para suelos holandeses los valores medios son de 100 á 160 p.p.m.

Se han realizado numerosas determinaciones de manganeso en suelos de distintas regiones de la India. Los números hallados oscilan entre cantidades no medibles y 52000 p.p.m., habiéndose encontrado valores medios de 39, 1537 y 700 p.p.m.

En los Estados Unidos se han realizado numerosas determinaciones de manganeso en suelos dando valores medios que oscilan entre 2300 y 36 p.p.m.

En España los valores encontrados por Huguet del Villar (13) dan cifras medias, de 1000 á 1600 p.p.m. Los análisis realizados por Albareda, Burriel y Muñoz Taboadela (16) en tierras negras andaluzas oscilan entre 318 y 1300 ppm. con un promedio de 735 ppm Ugarte Laiseca (14) y Morales Chofré (15) dan cifras con valores medios de 450, 430, 550 y 190 p.p.m.

Heslep (20) encuentra valores para el manganeso total de 1875 y 2345 ppm. Y para el fácilmente reducible 129 y 250 ppm. Fiskel (21) estudiando varios tipos de suelos de Florida encuentra valores de manganeso fácilmente reducible que oscilan entre 25 ppm y 1000ppm.

#### Manganeso en plantas.-

La proporción de manganeso en plantas que crecen en condiciones normales, varía considerablemente. Esto es debido en primer lugar a que también el manganeso disponible del suelo varía en igual proporción, según el pH y potencial de oxidación reducción del suelo;

por lo que es de esperar que plantas que crecen en suelos ácidos y en suelos húmedos sean ricas en manganeso.

Olsen (22) hizo determinaciones de manganeso en las hojas de *Holcus lanatus*, *Oxalis acetosella*, *Asperula odorata*, encontrando una estrecha relación entre el pH del suelo y el contenido en manganeso de estas plantas. En aquellos suelos de pH 7, los valores encontrados eran inferiores a 100 ppm, mientras que en casi todos los suelos ácidos las hojas contenían más de 1600 ppm en mayoría seca. Este hecho fué confirmado más tarde por Mayer y Gorhan (7). La influencia del pH encontrada por estos autores es no obstante menos marcada que la observada por Olsen.

El almacenamiento de manganeso en las plantas varía ampliamente de unas especies a otras aunque todas hayan crecido en idénticas condiciones. Este hecho se deduce de las extensas investigaciones realizadas por Erkama (23) que analizó un gran número de especies de plantas.

#### Plantas sanas y deficientes.-

Existe cierta conformidad en la literatura para fijar el límite de manganeso por debajo del cual las plantas suelen presentar síntomas de deficiencia. Samuel y Piper (24) y Leeper (12) encontraron en cereales las cantidades de 14 ó 15 ppm en la totalidad de la planta en época de floración, como valor suficiente para que esta pudiera crecer sana. Sin embargo algunas plantas po-

dian ser sanas con solo 10 ó 11 ppm. Gerretsen (25) cultivando plantas sanas de avena en un medio de cultivo estéril, pobre en manganeso, encontró valores del orden de 5 á 10 ppm. En trigo deficiente analizado por Cole y Coppinet (26) se encontraron valores de 20 y 22 ppm; y en plantas sanas 34 y 48 ppm.

Nicholas (27) hizo también gran número de determinaciones de manganeso en plantas que crecían en suelos pobres en manganeso asimilable encontrando que la avena, con 7 ppm, daba el valor más bajo y mostraba síntomas palpables de deficiencia. El trigo y cebada con 14 y 12 ppm. respectivamente eran ligeramente deficientes, mientras que el maíz que crecía en el mismo suelo contenía 15 ppm y era sano. De otras plantas investigadas, las judías con 8 ppm. y la caña de azúcar con 10 ppm mostraban ligeros síntomas de deficiencia.

### 1.2.2.- Estados y transformaciones del manganeso en el suelo.

Son dos las formas en que suele presentarse el manganeso en el suelo si atendemos a la valencia: manganeso divalente y óxidos superiores de manganeso. Ambas formas existen en el suelo en equilibrio dinámico, pudiendo transformarse unas en otras; el equilibrio se desplazará en uno u otro sentido según las condiciones del suelo y el potencial de oxidación-reducción existente.

Una sal manganosa en disolución acuo-

sa, puede permanecer estable indefinidamente si es pura. El oxígeno del aire no es capaz de oxidar el ión manganeso en disolución acuosa, ni tampoco en medio ácido. En cambio en solución básica el ión manganeso se oxida fácilmente por el oxígeno del aire, pudiéndose aumentar la velocidad de oxidación por la adición de pequeñas partículas que actúan como catalizador de superficie.

Nichols y Walton (28) (1942) añadieron a una disolución de sal manganesa hidróxido sódico y otras bases en presencia de cloruro amónico, para evitar la precipitación del hidróxido manganeso, y advirtieron que la oxidación del ión manganeso por el oxígeno del aire tenía lugar lentamente al principio, aumentando la velocidad de la reacción a medida que precipitaban los óxidos superiores. Los autores atribuyeron este fenómeno a un efecto catalítico de superficie originado por el alto grado de división de los óxidos que iban precipitando.

Cuando a un suelo se le añade carbonato cálcico ó cualquier otro constituyente básico, se produce una elevación del pH del suelo y las condiciones se modifican en el sentido de favorecer la oxidación del manganeso como antes hemos dicho. Esta oxidación se realiza con bastante rapidez, pues el suelo siempre contiene pequeñas partículas que actúan como catalizadores. Además estos compuestos básicos producen un aumento de la concentración de  $\text{OH}^-$  del suelo, pudiendo llegar a rebasarse el producto

de solubilidad del hidróxido de manganeso que entonces precipita oxidándose a continuación. De esta manera tiene lugar la fijación del manganeso en el suelo por la acción de los compuestos básicos (29).

#### 1.2.2.1.- Óxidos de manganeso.-

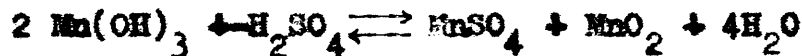
Son compuestos que requieren especial atención porque en suelos neutros o alcalinos puede decirse que todo el manganeso, salvo una pequeña fracción, está en forma de óxidos superiores. La actividad edafocímica de estos óxidos depende no solamente de su valencia, sino también de otros factores como humedad, temperatura, grado de división, condiciones de formación etc.

Nichols y Walton (28) demostraron que el hidróxido manganeso, en medio básico, no se oxidaba en su totalidad a bióxido, por lo menos en las condiciones que ellos operaron. El volumen total de oxígeno absorbido en la oxidación oscilaba entre el 67 y 83 por ciento del teóricamente necesario para la formación de bióxido de manganeso. Meyer y Nerlich encontraron valores de 81 y 94 %; y Herman y Lievin una proporción no mayor del 82% del volumen teórico de oxígeno. De acuerdo con esto, Nichols y Walton (28) llegaron a pensar que podría atribuírseles a los óxidos de manganeso distintas fórmulas desde  $MnO$  hasta  $MnO_2$  pasando por  $Mn_3O_4$  y  $Mn_2O_3$ . La existencia

de manganeso divalente y tetravalente está perfectamente establecida pero no sucede igual con las valencias intermedias. Así los autores creyeron oportuno emplear la fórmula  $(\text{MnO})_x (\text{MnO}_2)_y$  para representar  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y cualquier otro óxido con grado de oxidación intermedio.

Según Di6n y Mann (30) la oxidaci6n del manganeso divalente a bi6xido de manganeso es considerable solo a valores del pH por encima de 8. En suelos alcalinos, pero con pH inferior a 8 es muy probable que el i6n manganeso se oxide a manganeso trivalente, formando hidr6xido mangánico  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ , 6 bien 6xidos m6s o menos hidratados.

En medio 6cido el hidr6xido mangánico sufre una dismutaci6n, dando un i6n divalente y una mol6cula de di6xido de manganeso de acuerdo con la siguiente ecuaci6n

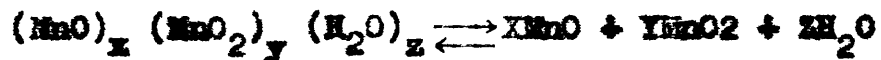


En medio alcalino el hidr6xido es estable de acuerdo con Meyer y Marek (31) por lo que la dismutaci6n tendr6 lugar especialmente en suelos 6cidos.

Estos autores encontraron que en una semana a un pH 7.5 se habia producido una dismutaci6n del 10% mientras que a pH 6.18 era del 82 %. Este manganeso trivalente podia extraerse del suelo con una soluci6n tamp6n de pirofosfato s6dico 6 pot6sico con el que forma un complejo soluble de f6rmula probable  $\text{Na}_3(\text{Mn}(\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_7)_3)$ .

Esta teoría de la dismutación del manganeso está perfectamente de acuerdo con el hecho ya conocido de que el manganeso divalente se encuentra en mayor proporción en suelos ácidos, y explica a la vez por qué aumenta con el tiempo el contenido en manganeso de cambio de un suelo, puesto que la dismutación hace que aumente la proporción de manganeso divalente.

Oxidos hidratados.- La hipótesis de la forma hidratada de los óxidos de manganeso es un concepto nuevo que fúe propuesto por Fujimoto y Sherman (32) como una explicación posible de sus resultados experimentales. Esta hipótesis sugiere que parte del manganeso del suelo existe como óxido complejo hidratado del tipo:  $(\text{MnO})_x (\text{MnO}_2)_y (\text{H}_2\text{O})_z$  cuando al variar las condiciones del suelo se pierde agua de hidratación, la molécula compleja se hace inestable y se desdobra en sus partes componentes. El óxido manganeso, soluble, queda por tanto en el suelo en forma asimilable. La reacción puede representarse como sigue:



Es muy probable que la ecuación anterior sea reversible, con lo cual al aumentar de nuevo la proporción de agua, podrán los óxidos transformarse de nuevo en formas hidratadas menos asimilables.

1.2.2.2. Manganeso activo ó asimilable.- El manganeso se encuentra en el suelo en distintas formas cuya solubilidad varia considerablemente de unas a otras. Hay que hacer distinción entre el manganeso total de un suelo y el manganeso asimilable. El primero se determina por tratamiento del suelo con ácidos fuertes ó con otro medio de disgregación enérgico, y es de interés secundario para la nutrición de las plantas. Como manganeso asimilable o activo, según le denomina Leeper (33) , puede considerarse el soluble en agua y el manganeso de cambio, y también aquellos óxidos superiores que son fácilmente reducidos con hidroquinona a pH 7. Los óxidos de manganeso que son reducidos por la hidroquinona a pH 2 pero no a pH 7 los considera Leeper moderadamente activos. Los que requieren para su reducción tratamientos más enérgicos se consideran inertes y de ningún valor actual para el crecimiento de las plantas, pero son reservas de manganeso.

Manganeso de cambio.- Se considera como una de las principales fuentes de manganeso asimilable, y así ocurre muchas veces que del contenido en manganeso de cambio depende que una cosecha sea sana ó presente síntomas de deficiencia. El contenido en manganeso de cambio varia según las condiciones del suelo. Los factores de mayor influencia son el pH, materia orgánica, y grado de humedad del suelo.

Influencia del pH.— Por regla general, a medida que se eleva el pH el contenido en manganeso de cambio disminuye (32).

En experimentos realizados por Christensen y Toth (34) en zonas aluviales de Norton, se vió que al elevar el pH del suelo de 4'6 a 6'5, se reducía la concentración de manganeso de cambio 20 á 50 veces aproximadamente.

Suelos con pH inferior a 5'5 pueden tener grán cantidad de manganeso de cambio, y a medida que el pH se eleva, los iones manganesos se oxidan a óxidos superiores no asimilados por las plantas, pudiendo esto ocasionar deficiencias de manganeso.

El manganeso bivalente adicionado a un suelo neutro o alcalino, puede transformarse en manganeso no cambiante pocos días después de su aplicación (35). La tabla que sigue nos da idea de la rapidez con que esta transformación puede tener lugar.

<u>Tn de caliza por acre</u>	<u>pH</u>	<u>Mn (mg %)</u>
0	4'5	10'2
1	5'5	10'0
3	6'3	8'4
8	7'5	5'0
12	7'9	2'0

Los datos fueron obtenidos por Heintze (1946) (36) añadiendo a un suelo arcilloso cantidades crecientes de caliza y determinando después de una semana, los valores de pH y de

manganeso de cambio.

Influencia de la materia orgánica sobre el manganeso de cambio.-La adición de materia orgánica a un suelo, aumenta también el contenido de manganeso de cambio. Este efecto se nota más en suelos no calizos, donde el manganeso liberado por la descomposición de la materia orgánica permanece en estado de cambio durante un cierto periodo de tiempo.

En suelos muy ácidos, la lluvia que cae sobre residuos de otras cosechas, con la consiguiente descomposición de estas, puede liberar gran cantidad de manganeso que pasa a ser de cambio (bién sea procedente del mismo suelo, o de los residuos de cosechas anteriores) y puede permanecer en forma asimilable durante periodos relativamente largos (34). Esto puede dar origen a proporciones tóxicas de manganeso en algunos suelos ácidos.

El tratamiento con materia orgánica de suelos alcalinos, favorece la transformación del manganeso hacia formas asimilables, solamente durante el periodo de descomposición de esta materia orgánica. También en aquellos suelos ácidos que han sido encalados, el manganeso es liberado en cantidades relativamente grandes, pero se convierte de nuevo en formas no asimilables tan pronto como cesa la descomposición de la materia orgánica (34).

La humedad afecta al manganeso de cambio solo de una manera indirecta, actuando sobre la velocidad de descomposición de la materia orgánica.

Manganeso fácilmente reducible.— Grán número de suelos neutros o alcalinos, son pobres en manganeso bivalente y sin embargo no son deficientes. Estos suelos suelen tener grán cantidad de manganeso (100 p.p.m. o más) al estado de óxidos, insolubles en agua, pero fácilmente reducibles(33). Esto ha sugerido que existen ciertos óxidos activos que pueden considerarse como reservas inmediatas de manganeso (37 y 38). Es probable que este manganeso almacenado pueda ser reducido en el suelo, cuando las condiciones sean favorables, ó tal vez transformado en asimilable en las inmediaciones de la raíz, supliendo así las necesidades de las plantas.

Jones y Leeper (39) han estudiado varios de estos óxidos, naturales o sintéticos, (manganita, pitolusita, hausmanita, criptomelana) estableciendo comparaciones entre ellos, para ver cuales son mejor asimilados por las plantas. En plantas de avena deficientes, se obtuvieron resultados que oscilaban desde una acción mala a una completa curación, según los óxidos empleados. Los óxidos preparados por via húmeda, eran los más eficaces. Este hecho, según los autores, está íntimamente ligado al tipo de estructura del óxido. El microscopio electrónico pone de manifiesto que los óxidos preparados por via húmeda tienen grán superficie específica, y esto implica una gran superficie de contacto de la raíz de la planta con el óxido, cosa que favorece la asimilación del manganeso.

Heints (40) no está de acuerdo con esta hipótesis y se basa para ello en el fallo de Steenbjerg al intentar corregir las deficiencias de un suelo alcalino con  $MnO_2$  precipitado. Sin embargo en este ensayo se aumentó algo el rendimiento de la cosecha.

Influencia del  $CO_3Ca$ . - Trabajos realizados por Christensen y Toth (34) demuestran que el encalado de un suelo lleva consigo una disminución del manganeso reducible. Así pues la adición de  $CO_3Ca$  no solo disminuye la cantidad de manganeso inmediatamente asimilable, sino también el que puede considerarse como reserva actual.

El proceso de fijación del manganeso por los carbonatos no está bien definido. El manganeso puede ser precipitado como carbonato ó hidróxido(41) o bien ser precipitado y después oxidado gradualmente (33). Esta posterior oxidación explica el hecho de que la cantidad de manganeso fácilmente reducible aumenta con el tiempo.

Efecto de la materia orgánica. - En suelos ácidos no encalados a medida que aumenta la proporción de materia orgánica la cantidad de manganeso fácilmente reducible disminuye. Esto era de esperar ya que las condiciones que prevalecen durante la descomposición de la materia orgánica favorecen la reducción del manganeso.

En cuanto a la humedad, puede decirse que a ella influye sobre el manganeso fácilmente reducible.

**1.2.2.3. Los microorganismos en la transformación de los compuestos de manganeso.**— La oxidación de los compuestos manganosos en óxidos superiores por la acción de las bacterias y hongos, fué demostrada primeramente por Beijerinck (42). Söhngen (43) contribuyó notablemente al estudio de este problema poniendo de manifiesto que una gran variedad de microorganismos, incluyendo *Pseudomonas fluorescens*, *Azotobacter chroococcum*, *Escherichia Coli*, *Oidium lactis* y diferentes especies de *Saccharomyces* eran capaces de transformar el manganeso divalente en óxidos superiores insolubles, en medios de cultivo apropiados, conteniendo sales neutras de hidroxilácidos tales como glucónico, málico, etc. Bromfield y Skerman (45) aislaron dos bacterias que por separado no eran capaces de oxidar las sales manganosas y en cambio sí estaban asociadas en el medio de cultivo originaban la oxidación. En estos casos las manchas pardas que aparecían de bióxido de manganeso se formaban más rápidamente a valores de pH entre 6'3 y 7'8.

Existe la evidencia de que distintos microorganismos de orígenes diversos pueden sintetizar oxilácidos a partir de celulosa o de otros materiales de naturaleza vegetal y que las sales manganosas de estos oxilácidos pueden ser oxidadas por el oxígeno del aire cuando el pH es próximo a 7.

De acuerdo con esto y según experien-

cias realizadas por Hudig y Meyer (44) el abonar un suelo con materia orgánica puede a veces originar en la cosecha síntomas de deficiencia de manganeso, o bien una intensificación de estos síntomas si ya se habían manifestado.

Por el contrario Fujimoto y Sherman (29) observaron un considerable aumento del manganeso de cambio en suelos de Hawaii después de haberlos sometido a un tratamiento con materia orgánica de relación C/N elevada. Según los autores ello debe atribuirse a que la rápida descomposición de la materia orgánica origina un déficit de oxígeno, rebajándose con ello el potencial de óxido-reducción, con lo que se favorece la reducción de los óxidos superiores de manganeso.

Por otro lado, los compuestos orgánicos segregados por la raíz, pueden favorecer la precipitación del manganeso por los microorganismos en aquellas zonas próximas a la raíz. Así se ha podido observar que añadiendo desinfectantes al suelo para destruir las bacterias se puede mejorar el rendimiento de la cosecha en algunos casos.

Los microorganismos pueden a su vez tomar parte en la reducción de los óxidos superiores de manganeso de dos maneras: a) variando el potencial de oxidación-reducción ó la tensión de oxígeno del suelo; b) pro-

duciendo sustancias orgánicas reductoras que hacen que el equilibrio mangánico  $\rightleftharpoons$  manganoso se desplace de izquierda a derecha.

Söhngen (43) ha demostrado convincentemente que el bióxido de manganeso puede ser disuelto por los oxiácidos producidos por los microorganismos, pero no por los ácidos grasos, tales como acético, propiónico ó butírico.

Heintze y Mann (47) han podido observar una marcada diferencia entre el comportamiento del  $Mn(OH)_3$  y  $MnO_2$ . El primero se disolvía en gran proporción con distintos oxiácidos, mientras que el segundo era prácticamente insoluble.

La formación de ácidos inorgánicos en el suelo, como sulfúrico por la acción de las bacterias oxidantes del azufre o nítrico por las bacterias nitrificantes, influye notablemente favoreciendo la reducción de los óxidos superiores de manganeso ya que esta reducción se hace mejor a pH bajo.

### 1.2.3. Distribución del manganeso en el perfil edáfico.-

Según Leeper (33) son varios los factores que influyen en la distribución del manganeso en el perfil.

- a) El enriquecimiento de minerales ó plantas capaces

- de dejar en libertad ión manganeso.
- b) El movimiento descendente del ión manganeso en el drenaje.
  - c) El equilibrio entre el ión manganeso en solución y el manganeso de cambio unido a coloides negativos, orgánicos o inorgánicos.
  - d) La toma de manganeso por las raíces, seguida de su acumulación en menor cantidad en la superficie.
  - e) La oxidación del ión manganeso por el oxígeno, normalmente por acción bacterial.
  - f) La transformación de óxidos superiores de gran actividad, a otras formas menos activas o inertes.
  - g) Reducción de óxidos mangánicos a manganeso II por la materia orgánica o por bacterias anaerobias.
  - h) La adsorción directa de óxidos mangánicos por las plantas o por los microorganismos.

Hay varios tipos de distribución de manganeso en un perfil. Los más frecuentes son los que siguen:

- 1.- Pequeña acumulación en los niveles superiores, creciendo con la profundidad. Algunos suelos calizos tienen esta forma.
- 2.- Disminución acusada de la concentración de manganeso con la profundidad.
- 3.- Valor constante en todo el perfil. Pertenecen a este tipo ciertos suelos no calizos.
- 4.- Acumulación en el subsuelo.

En cuanto al manganeso activo, parece ser que los tipos de distribución son análogos a los dados para el manganeso total, pero se advierten más fuertes contrastes entre los distintos horizontes.

Robinson (46) ha estudiado varios perfiles, con preferencia en aquellas zonas donde existían concrecciones ricas en  $MnO_2$ . Las zonas de acumulación se encontraban en la superficie o en el subsuelo.

La ausencia de manganeso activo en un horizonte del subsuelo en suelos calizos, puede ser debido a un avenamiento seguido de lento drenaje, que puede arrastrar el ión manganeso dejando solamente los óxidos superiores.

## 2. MÉTODOS

### 2.1. EXTRACCIÓN

El manganeso puede encontrarse en el suelo en distintas formas ó en distintos grados de oxidación que presentan una asimilabilidad diferente. Tanto desde el punto de vista de la dinámica química de los suelos como de la química agrícola interesa determinar el manganeso en sus distintas formas. No existen unos métodos de extracción selectiva por lo que se han propuesto algunos agentes de extracción que predominantemente actúan sobre formas determinadas. Por su aplicación a la agricultura se han estudiado medios que imitando las condiciones naturales disuelvan aquella fracción del manganeso que pueda ser asimilable directamente por las plantas y que se conoce con

el nombre de manganeso activo. Algunos autores consideran que el manganeso de cambio y el fácilmente reducible forman esta fracción activa.

En los apartados siguientes damos los métodos más corrientemente utilizados para la extracción de manganeso total así como de las fracciones activas.

### 2.1.1.- Manganeso total.-

Los métodos propuestos para disolver el manganeso del suelo o de materiales análogos pueden agruparse en:

- a) disgregación con una base fundida y disolución ácida posterior.
- b) disgregación ácida en presencia de ácido fluorhídrico.
- c) extracción ácida mediante mezclas de ácidos fuertes.

La disgregación alcalina seguida de disolución ácida es un método de extracción utilizado por muchos autores (48), (49), (50), (51). Consiste en disgregar el suelo con carbonato sódico y disolver el extracto fundido en ácidos; la operación es larga y engorrosa además de precisarse crisoles de unos 40 c.c. para 5 grs. de muestra. En trabajos realizados por Price y Toth (52) determinan el manganeso total extrayéndolo del suelo por fusión con bisulfato potásico.

La disgregación ácida en presencia de ácido fluorhídrico es utilizada por varios autores (53), (54), (55), (20), (56) y es bastante eficaz ya que origina la destrucción de la red de los silicatos y la eliminación de sílice en forma gaseosa. Tiene el inconveniente de necesitar crisoles o cápsulas de platino además del manejo del ácido fluorhídrico.

Un método de extracción frecuentemente empleado para la determinación de manganeso es la mezcla de ácidos fuertes que extraen la totalidad o un porcentaje bastante elevado del manganeso total del suelo. La ebullición con ácido clorhídrico según Carlyle (57) puede extraer la totalidad del manganeso del suelo, otros autores creen que por este procedimiento solo se extrae un 90-80 % y a veces menos, según la naturaleza del suelo.

Una mezcla de ácido sulfúrico y clorato sódico es utilizada por Emmert (58). Otros autores (59) emplean una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico concentrados en cantidades iguales ó bien una mezcla ternaria de ácidos sulfúrico, clorhídrico y nítrico en la proporción 4:2:1, (60).

Para nuestro estudio necesitamos disponer de métodos de extracción que siendo suficientemente exactos sean de fácil aplicación en el laboratorio, ya que se han de hacer muchas determinaciones y toda simplificación en cuanto al tiempo o a la economía de material debe tenerse en cuenta.

La extracción del manganeso mediante digestión de la muestra con mezclas de ácidos fuertes es seguida por numerosos autores con resultados satisfactorios según hemos visto en la bibliografía por lo que hemos creído conveniente hacer la extracción mediante ataque de la muestra con una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico en proporciones iguales que presenta algunas ventajas en nuestro caso ya que es el mismo extractante usado en otras determinaciones de estos laboratorios, se obtiene con ello una destrucción eficaz de la materia orgánica, la sílice queda insolubilizada en el mismo proceso y se pueden hacer simultáneamente varias extracciones. Hemos seguido la técnica que se describe más adelante.

### 2.1.2.- Manganeso fácilmente soluble.-

Mitchell (61) expone una técnica para la extracción de manganeso fácilmente soluble empleando como agente extractor ácido acético al 2'5 % (pH 2'6) siendo este el método más utilizado. También se ha ensayado el empleo de ácido cítrico y obteniéndose valores menos reproducibles. Otros autores (62) utilizan un método de extracción con ácido clorhídrico 0'01N.

Para nuestro trabajo hemos adoptado el método de extracción con ácido acético 2'5N. (pH 2'6) por parecernos más adecuado y de fácil manejo, además de ser el

que más corrientemente se emplea. La técnica a seguir se describe detalladamente más adelante.

### 2.1.3. Manganeso de cambio.-

La mayoría de los investigadores emplean como solución extractora del manganeso de cambio, soluciones salinas de pH próximo a 7. A veces se han utilizado ácidos diluidos para extraer esta forma de manganeso del suelo. El ión hidrógeno es efectivamente un buen ión de cambio, pero en el caso del manganeso se obtienen valores más altos que los reales pues el ácido disuelve también algunos óxidos superiores que pueden ser reducidos a pH bajo por el humus existente en el suelo (33).

Se han ensayado varias soluciones salinas para la extracción del manganeso de cambio. Christensen (34), Fujimoto (29) y otros muchos investigadores (63), (64), (65) siguen el método de extracción expuesto por Sherman y otros (66) utilizando una solución de acetato amónico 1N (pH 6'8-6'9).

Steenbjerg (68) trabajando con suelos calizos encontró que una solución 1N de nitrato magnésico o nitrato cálcico era un agente extractor muy eficaz para el manganeso. Este método ha sido utilizado por Heintze (40), Boken (67) y otros investigadores (21), (69), (47).

El nitrato amónico también lo emplean

algunos autores (21). Después de consultada la bibliografía hemos adoptado para nuestras determinaciones el método de extracción de Steenjerg empleando nitrato magnésico 1N (pH 6'9-7). Los valores que se obtienen son ligeramente superiores a los obtenidos con acetato amónico 1N, además el nitrato magnésico tiene la ventaja sobre el acetato amónico de que no hay que eliminar sales amónicas, operación que resulta siempre engorrosa.

#### 2.1.4.- Manganeso fácilmente reducible.-

La mayoría de los autores utilizan como agente extractor una solución de acetato amónico 1N, conteniendo 0'2 % de hidroquinona. Este método ha sido utilizado por Sherman (66), Bighi y TrabANELLI (64), Heslep (20) y otros.

Una solución de nitrato cálcico conteniendo 0'2 % de hidroquinona es empleada por Heintz (36) y Fiskel (21). Otros autores siguen el método recomendado por Finck (70) utilizando una solución de nitrato magnésico 1N conteniendo 0'2 % de hidroquinona.

Después de hacer un estudio comparativo con las distintas soluciones extractoras, hemos adoptado para nuestras determinaciones el método de extracción con nitrato de magnesio 1N. conteniendo 0'2 % de hidroquinona.

## 2.2. DETERMINACIÓN DE MANGANESO

Dada la importancia del manganeso dentro de la biología y de la metalografía se han estudiado y propuesto métodos muy diversos para su determinación que aprovechan todos los recursos del análisis instrumental, así como de los métodos biológicos.

Al iniciar nuestro estudio sobre manganeso en suelos hicimos una revisión general de los métodos para la determinación de cantidades de este elemento del orden de microgramos llegando a la conclusión de que los métodos colorimétricos fundados en la oxidación a permanganato eran los más convenientes para nuestros fines ya que

unian a su sencillez una sensibilidad y precisión suficientes. Dentro de la bibliografía se encuentran algunas variantes en cuanto a los detalles de la técnica a seguir y al oxidante más adecuado por lo que hemos tenido que verificar algunos ensayos encaminados a fijar las condiciones mejores según el método de extracción elegido y los medios disponibles.

En el apartado siguiente damos primeramente una idea breve de los distintos métodos que se pueden seguir sin entrar en detalles. A continuación hacemos una discusión de los métodos colorimétricos propuestos y damos cuenta de los resultados experimentales efectuados para conocer la influencia de algunos factores que intervienen en el método, dejando para otro capítulo la descriptiva detallada de los métodos adoptados como consecuencia de la discusión y de los resultados experimentales.

### 2.2.1. Revisión de métodos.-

El manganeso en suelos y plantas puede determinarse por métodos biológicos, espectrográficos, polarográficos y colorimétricos.

Los métodos biológicos tienen la ventaja de que las condiciones en que se hace la determinación son bastante análogas a los medios naturales de extracción del elemento por las raíces de la planta.

Bertrand y Javillier (71) en 1912 demostraron la favorable influencia del manganeso en el crecimiento del *Aspergillus niger*. Más tarde Steinberg (72) pudo ver que se obtenía un aumento del peso del *Aspergillus niger* de aproximadamente el 30 % por la adición de manganeso. Señala este autor que la concentración optima del elemento varía con la acidez de la solución siendo veinte veces mayor en una solución de pH 8'01 que en otra de pH 7'35. Niklas y Tourel (73) demostraron que 0'001 % de  $SO_4$  incrementaba el peso del micelio un 83 %. Nicholas (74) emplea el método del *Aspergillus* para la determinación de manganeso en suelos y ajusta la solución nutritiva a un pH de 7'5 con amoníaco diluido antes de la adición de la muestra de suelo. El intervalo útil por 50 c.c. de solución de cultivo oscila entre 0'01 y 10 microgramos.

Es interesante el método microbiológico que ha sido expuesto por Bentley, Snell y Phillips (75). Según estos autores la presencia de manganeso en el cultivo de *Lactobacillus arabinosus* ocasiona un incremento en la producción de ácido láctico que puede medirse por simple valoración.

Las distintas técnicas espectrográficas han sido utilizadas con éxito para la determinación de manganeso en suelos y materiales biológicos. Heidel (77) utiliza métodos espectroquímicos. Lundegard (78) estudia la determinación de microcantidades de manganeso por fotome-

tria de llama. Una información completa sobre las aplicaciones de la espectrofotometría de llama puede verse en (76).

Un método interesante parece ser el polarográfico (79) ya que permite la determinación de varios iones en un solo polarograma.

### 2.2.2. Métodos colorimétricos.

2.2.2.1.-Bibliografía.- La mayor parte de los métodos para la determinación colorimétrica del manganeso se fundan en oxidar el Mn (II) a anión permanganato y medir directamente la coloración obtenida. Por este procedimiento se pueden determinar hasta cantidades del orden de 0'5 microgramos por c.c. con una precisión que oscila entre 2 y 10% según las distintas técnicas. En casos especiales es posible aumentar la sensibilidad mediante la utilización de algunas sustancias como tolidina, bencidina, etc. que dan productos intensamente coloreados en presencia de pequeñas cantidades de permanganato.

Los oxidantes utilizados para la oxidación del manganeso son periodato sódico, persulfato amónico y bismutato sódico principalmente.

En el trabajo de Albareda, Burriel y Muñoz Taboadela (16) se revisan algunos métodos colorimétricos para determinación de manganeso en suelos y se es-

tudia la interferencia del titanio cuando se utiliza como agente oxidante el persulfato amónico, así mismo se resaltan las ventajas del periodato y se describe un método completo para la determinación del manganeso. Sherman (37), Heslep (20), Hurwitz (65) y otros autores (93) (94) utilizan el método del periodato de Willard y Greathouse (80) modificado por Richards (81); en él se destruye la materia orgánica por calcinación, se destruyen cloruros por digestión con ácido sulfúrico; se eliminan las interferencias del hierro con la adición de ácido fosfórico y finalmente se oxida el manganeso a permanganato con periodato. El color rojo violeta del permanganato se mide y compara con una solución patrón.

De acuerdo con Wael (82) el método de Richard no da resultados correctos, la digestión con sulfúrico causa errores del orden de 18 % debido a la evaporación. De otra parte la calcinación retiene también algo de manganeso por la formación de óxidos mangánicos insolubles.

Strickland y Spicer (83) han hecho un extenso estudio del proceso de formación de permanganato oxidando con periodato y daban un informe detallado del probable mecanismo de la oxidación a la vez que recomiendan condiciones especiales para un método absorciométrico efectivo. Smith (84) hace notar que la oxidación a perman-

ganado por acción del periodato es menos rápida de lo que generalmente se cree, recomienda mantener la solución a temperatura próxima a ebullición durante treinta minutos después de la adición del oxidante.

Nydahl (85) demuestra que usando persulfato amónico como oxidante en lugar de periodato la oxidación del manganeso es completa en pocos segundos mientras que con periodato solo un 86% de un micromol se oxida a permanganato después de una hora de ebullición.

Este método de oxidación con persulfato amónico ha sido adoptado por Bighi y Trabarelli (64) en un trabajo realizado sobre suelos italianos. Igualmente lo utilizan Segalen (60), Böning (95), Boken (67), Jakof (54) etc.

Como la exactitud de la determinación de manganeso por colorimetría disminuye notablemente para concentraciones muy bajas, varios autores han intentado modificar los métodos ya existentes o crear otros más sensibles. Sideris (86) emplea el reactivo formaldoxina de Deniges (87) con lo que se desarrolla instantáneamente un color rojo vino directamente proporcional a la cantidad de manganeso que hay en el problema. Después de algunos perfeccionamientos con vistas a la interferencias de iones hierro y fosfato (88) se vió que cantidades de manganeso comprendidas entre 0'005 y 0'01 miligramos en 10 c.c. de muestra pueden determinarse con un error del 2 % aproximadamente. El mismo reactivo es

usado por Waldbauer y Wars (89) mientras que Wiess y Johnson (90) prefieren la vencidina que da con el permangato un color azul que cambia rapidamente a un amarillo verdoso estable. Gates y Ellis (91) utilizan el tetrametildiaminodifenilmetano que da una coloración azul en presencia de cantidades muy pequeñas de permanganato.

**2.2.2.2. Estudio experimental.**- Después de consultada la bibliografía reseñada hemos adoptado para nuestro trabajo un método colorimétrico fundado en la oxidación a permanganato. Como agente oxidante se ha elegido el persulfato amónico que presenta algunas ventajas en nuestro caso particular. Indudablemente que el periodato produce una oxidación más limpia ya que queda eliminada la posible interferencia del titanio y queda aumentada la estabilidad del permanganato formado. No obstante el coste del reactivo y la observación de que otros investigadores siguen el método del persulfato nos inclinó a realizar unos ensayos comparativos encaminados a comprobar los resultados utilizando ambos agentes oxidantes, encontrando los mismos resultados en todos los casos.

El manejo del persulfato como agente oxidante resulta más sencillez, requiere menos tiempo para la oxidación completa, la posible interferencia del titanio queda prácticamente eliminada por el método de extracción utilizado y en aquellos casos en que por alguna circunstancia imprevista se tienen en la solución cantidades prohibidas de

titanio quedan delatadas por la aparición de una turbidez en el líquido dispuesto para su medida; este caso lo hemos observado solamente en tres de las muestras estudiadas. A estas razones se une el menor coste de este reactivo por lo que decidimos su utilización en nuestro trabajo.

Influencia de la cantidad de persulfato.— Con objeto de ver en que forma puede influir la cantidad de persulfato añadido para llevar a cabo la oxidación hemos hecho unos ensayos previos tomando cantidades iguales de manganeso y cantidades crecientes de persulfato, siempre operando en idénticas condiciones y tal como se indica en la descripción del método.

En la tabla siguiente se dan los resultados obtenidos.

<u>Matras</u>	<u>Microgramos de Mn</u>	<u>grs. de persulfato amónico</u>	<u>1000 E</u>
1	200	0'5	168-168
2	200	1'0	166-168
3	200	1'5	168-167

De lo que se deduce que 1 gr. de persulfato amónico representando un gran exceso de agente oxidante no causa perturbación en la medida colorimétrica.

Influencia de la cantidad de  $\text{NO}_3\text{Ag}$ .— Igualmente hemos estudiado la influencia del nitrato de plata utilizado como catalizador de la oxidación, añadiendo cantidades crecientes

para igual concentración de manganeso.

A continuación se exponen los resultados obtenidos:

<u>Matras</u>	<u>Microgramos de Manganeso</u>	<u>cc de NO<sub>2</sub> Ag al 2 %</u>	<u>1000 E</u>
1	200	1	168-167
2	200	2	170-170
3	200	3	171-171

Es pues suficiente la adición de un centímetro cúbico de NO<sub>2</sub> Ag al 2 % con lo que oxidación es rápida y se lleva a cabo normalmente.

Variación de la intensidad de color con el tiempo de calefacción. Para que la formación del permanganato sea completa es preciso calentar la solución una vez añadido el oxidante. No existe un común acuerdo entre los distintos autores sobre las condiciones mejores para lograr una oxidación cuantitativa del manganeso presente por lo que hemos creído necesario realizar unos ensayos sobre la influencia del tiempo de calentamiento sobre el desarrollo del color.

En todos los casos se ha seguido la misma técnica y el calentamiento se ha efectuado introduciendo el matraz de 50 c.c. conteniendo todos los reactivos y agua hasta unos 49 c.c. en estufa regulada de 85 a 90°. Al final del tiempo indicado en minutos se dejaban enfriar los matrazes en baño de agua, se enrasaban y medían.

Los resultados se exponen en la tabla siguiente.

Microgramos de Mn	1000 E			
	20	40	60	75
0	9-10	4 - 4	6 - 6	5 - 6
200	118-117	130 - 129	137 - 137	133 - 134
400	241-240	256 - 256	274 - 274	266 - 269
600	373-373	384 - 384	388 - 389	391 - 395
800	501-503	526 - 524	534 - 533	541 - 541
1000	638-641	672 - 670	681 - 683	690 - 690

De los resultados de la tabla se deduce que a partir de 20 minutos la intensidad del color aumenta ligeramente hasta los sesenta minutos en todos los casos; un tiempo mayor da lugar a veces a ligeros incrementos en la coloración y otras veces causa una pequeña decoloración. Entre 40 y 60 minutos la máxima diferencia observada en las lecturas corresponde a un aumento del 10 % aunque esta diferencia no se puede tomar en consideración puesto que solamente aparece en el caso de 400 microgramos siendo menor del 3 % en todas las otras medidas efectuadas. Como conclusión adoptamos un tiempo de calentamiento entre 40 y 60 minutos.

Se hicieron ensayos para comprobar la estabilidad del compuesto coloreado llegando a obtener medidas semejantes con intervalo de hasta 24 horas de reposo a la temperatura del laboratorio y en la oscuridad.

Interferencias.- Con el fin de comprobar hasta que punto influye la presencia de titanio en la valoración colorimétrica del manganeso siguiendo la técnica adoptada hemos hecho valoraciones de manganeso en presencia de cantidades crecientes de titanio. Preparamos una solución de sulfato de titanio a partir de oxalato siguiendo las indicaciones de Kolthoff (92) que después de diluida se valoró colorimétricamente resultando de 340 microgramos por c.c. En matraces aforados de 50 c.c. introducimos las cantidades correspondientes de manganeso y de titanio y siguiendo el método indicado en 2.3.1.,d) medimos la extinción. Los resultados se han detallado en la tabla siguiente.

<u>Matraz</u>	<u>Microgramos de Mn</u>	<u>Microgramos de Ti</u>	<u>1000E</u>	<u>Observaciones</u>
0	0	0	0-0	-
1	200	0	187-187	-
2	0	100	0-0	-
3	200	200	186-187	-
4	200	300	208-207	ligero precipitado.
5	200	400	-	precipitado abundante.
6	200	500	-	precipitado abundante.

De la observación de los resultados de la tabla se deduce que 300 microgramos de titanio dan lugar a la aparición de una turbidez ocasionada por la hidrólisis

del sulfato de titanio en las condiciones de acidez establecidas. Evidentemente esta cantidad de titanio no debe estar presente para obtener resultados correctos en la colorimetría del manganeso, la aparición de la turbidez o precipitado indicará que el titanio se halla presente en cantidades superiores y por consiguiente cuando se presenta este caso no debe efectuarse la medida colorimétrica. Nosotros extraemos el manganeso de la muestra por tratamiento del ionítrico, los líquidos ácidos se diluyen y filtran con lo que si originalmente había titanio en cantidad habrá quedado en su mayor parte junto con la sílice ó silicatos resistentes y en el líquido filtrado solamente tendremos cantidades pequeñas que no llegan a perturbar. Si se siguen las indicaciones que recomendamos en el método no se presentará el caso de que una cantidad de titanio superior a 200 microgramos llegue a la solución final; en el caso de que por una cantidad excesiva de ácido quede más titanio en solución su presencia viene delatada al diluir la solución para la medida final por la aparición de turbidez o precipitado. Como conclusión podemos decir que el titanio no llega a causar interferencia en nuestro método.

También hemos hecho determinaciones de cantidades conocidas de manganeso en presencia de cantidades crecientes de hierro. En la tabla siguiente se indican los resultados obtenidos.

<u>Matras</u>	<u>Microgramos de Mn</u>	<u>Microgramos de Fe.</u>	<u>1000E</u>
0	200	0	187-187
1	200	4000	181-181
2	200	8000	180-180
3	200	12000	189-186
4	200	16000	184-184
5	200	20000	178-178

De los resultados de la tabla deducimos que el hierro no interfiere siguiendo la técnica descrita.

En las determinaciones de manganeso de cambio hacemos la medida en presencia de gran cantidad de sales magnésicas. Para comprobar si habrá alguna influencia en la determinación de manganeso hemos hecho una serie de ensayos con cantidades conocidas de manganeso en presencia de la misma concentración de magnesio utilizada en el método de extracción (80 c.c. de  $\text{NO}_3\text{Mg}$ , 1N) y siguiendo la misma técnica. Los resultados se indican en la tabla siguiente.

<u>Matras</u>	<u>Microgramos de Mn puestos</u>	<u>Microgramos de Mn encontrado</u>
1	0	0
2	25	24
3	50	52
4	75	78

La observación de los resultados de la tabla nos demuestra que esta cantidad de magnesio no interfiere para las medidas de manganeso.

## 2.3. DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS UTILIZADOS

### 2.3.1.- Manganeso total

#### a) Reactivos:

Ácido sulfúrico concentrado (d= 1'84)

Ácido nítrico concentrado (d= 1'33)

Ácido fosfórico concentrado (d= 1'70)

Solución de  $\text{NO}_3/\text{Ag}$  al 2 %

Persulfato amónico cristalizado

b) Extracción.- Se pesan 5 grs. de suelo seco al aire y pulverizado en mortero de ágata; se introducen en un matraz de ataque de vidrio Pyrex de 500 c.c. y se añaden sucesivamente 5 c.c. de agua destilada, 5 c.c. de sulfúrico concentrado y 5 c.c. de nítrico concentrado. Se calienta lentamente al principio y luego hasta ebullición hasta que se

desprenden humos blancos. Se deja enfriar y se añaden otros 5 c.c. de nítrico, calentando nuevamente hasta humos blancos. Esta operación se repite tantas veces como sea necesario hasta que el residuo insoluble sea blanco o casi blanco y el líquido que sobrenada incoloro o amarillento. En algunos casos puede ocurrir que sea necesaria la adición de una nueva cantidad de ácido sulfúrico si por la abundancia de carbonatos en la muestra se ha visto que el consumo de ácido es grande. Se deja enfriar y se diluye con unos 50 c.c. de agua destilada, se filtra pasando el líquido filtrado a un matraz aforado de 100 cc. se lava 3 veces el matraz, el residuo y el filtro con agua destilada caliente conteniendo unas gotas de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  diluido. Todos estos líquidos de lavado se recogen en el mismo matraz con el filtrado. Se deja enfriar y se enrasa con agua.

c) Determinación colorimétrica.— 10 c.c. de la solución problema se llevan a un matraz aforado de 50 c.c. se añaden 1 c.c. de ácido fosfórico, (para evitar la interferencia del hierro) 1 c.c. de solución de nitrato de plata. Se agita ligeramente. Se añade 1 gr. de persulfato amónico, se agita hasta disolverlo totalmente se diluye con agua destilada hasta un volumen total de unos 49 c.c. y se introduce el matraz en estufa regulada a 85-90°. Se calienta durante un intervalo de 40-60 minutos después del cual la oxidación a permanganato es cuantitativa. La intensidad

del color desarrollado se mide con un aparato adecuado. Nosotros hemos utilizado el absorci6metro Evans Electroelenium L<sup>td</sup>, filtro verde 604 y cubetas de 1 cm. de espesor, tomando como referencia el agua. En cada serie de an6lisis debe llevarse un ensayo en blanco y restar su lectura de la de cada una de las muestras.

d) Curva patr6n.- Se prepara una soluci6n patr6n de manganeso de la manera siguiente: se calcinan suavemente en un crisol de porcelana, colocado dentro de otro, algunos cristales de sulfato manganeso puro para obtener la sal anhidra en forma de un polvo blanco rosado sin llegar a color moreno debido a un solucalentamiento. Se disuelven 0'2750 gramos de esta sal anhidra en agua destilada que contenga 1 c.c. de 6cido sulf6rico concentrado y se diluye a 500 cc. Esta soluci6n contiene 200 microgramos de manganeso por cc. Diluyendo esta se prepara otra soluci6n que contenga 50 microgramos por c.c. Se toman respectivamente 0,1,5,10, 15,20 y 25 c.c. de esta 6ltima soluci6n se pasan a distintos matracas de 50 c.c. y se sigue el m6todo indicado en el apartado c). Con los resultados se construye una gr6fica que debe resultar recta.

e) Sensibilidad y precisi6n.- La sensibilidad y precisi6n del m6todo los calculamos a partir de las medidas efectuadas sobre cantidades de manganeso conocidas, siguiendo la misma t6cnica descrita para el desarrollo del color y para

la medida colorimétrica. Estos valores que aquí calculamos son válidos únicamente si se sigue exactamente el procedimiento indicado y si se utilizan los mismos o equivalentes dispositivos de trabajo y aparato de medida final.

En la tabla siguiente se dan los resultados obtenidos:

<u>Microgramos de Mn en 50 c.c.</u>	<u>1000E</u>
0	0
25	25
50	50
100	95
150	138
200	182
250	225
500	444
750	676
1000	870

Estos datos son un ejemplo de los muchos ensayos de control realizados con la solución patrón. A partir de estos resultados hemos dibujado sobre papel milimétrico la gráfica correspondiente que resulta una recta. El coeficiente de extinción determinado sobre la recta resulta:

$$1/K = 1'10$$

De acuerdo con todo lo expuesto el resultado de un análisis vendrá dado por la fórmula

$$M = \frac{1}{K} \cdot E \cdot 1000$$

O también

$$R = \frac{\frac{1}{K} \cdot E \cdot 1000}{P}$$

siendo

M= microgramos de manganeso

R= partes por millón de manganeso

P= fracción de la muestra en gramos sobre la que se desarrolla y mide el color.

K= coeficiente de extinción

E= extinción con la corrección debida a la determinación en blanco.

Aplicando estas fórmulas a los datos de la tabla anterior se obtiene.

<u>Microgramos de Mn puestas</u>	<u>Microgramos de Mn encontrados</u>	<u>diferencia</u>
25	27	+ 2
50	54	+ 4
50	56	+ 6
100	103	+ 3
150	151	+ 1
200	198	- 2
250	248	- 2
250	250	0
300	490	-10
750	745	- 5

De donde resulta un error relativo medio del 3 %.

En nuestros análisis de manganeso total partimos de 5 grs. de muestra que después de atacada se diluye a 100 c.c. de los cuales utilizamos 10 c.c. para desarrollar el color y medir, por lo tanto el cálculo de nuestros resultados será

$$R = \frac{1 \cdot E \cdot 1000}{K \cdot 0.5}$$

y R vendrá determinada con error del 6 %.

En el caso del manganeso fácilmente soluble partimos de la misma cantidad de muestra que diluimos al mismo volumen y tomamos 20 c.c. para el desarrollo del color y medida, en este caso el cálculo de los resultados será

$$R = \frac{1 \cdot E \cdot 1000}{K}$$

R vendrá determinado con un error del 3 %

### 2.3.2. Manganeso fácilmente soluble.-

#### a) Reactivos:

Ácido acético glacial

Ácido acético al 2.5 % (pH 2.6)

Ácido sulfúrico concentrado (d= 1.84)

Ácido nítrico concentrado (d= 1'33)

Ácido fosfórico concentrado (d= 1'70)

Solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  al 2 %

Persulfato amónico cristalizado

b) Extracción.- Se pesan 5 grs. de suelo secado al aire y se pasan a una botella de 1 litro, se neutraliza la cantidad de carbonato existente en los 5 grs. de muestra con la cantidad precisa de ácido acético glacial. Se añden 400 cc. de acético al 2'5 % (pH 2'6) y se ajusta el pH. Se agita en agitador mecánico durante 4 horas. Se filtra, se lava botella y filtro con agua destilada. Los líquidos de lavado y el filtrado se concentra a pequeño volumen y se calienta con 5 c.c. de ácido sulfúrico y 5 c.c. de ácido nítrico para destruir la materia orgánica. Se deja enfriar y se diluye con unos 50 c.c. de agua destilada, se filtra pasando el líquido filtrado a un matraz aforado de 100 c.c., se lava 3 veces matraz y filtro con agua destilada. Todos los líquidos de lavado se recogen en el mismo matraz con el filtrado. Se deja enfriar y se enrasa con agua destilada.

c) Determinación.- Se toman 20 c.c. del líquido resultante de la extracción y se determina en él el Mn colorimétricamente según el método descrito en 2.3.1.,c).

### 2.3.3. Manganeso de cambio.-

a) Reactivos:

Solución de  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$ , 1N (pH 6'9-7)

Ácido sulfúrico 1:1

Ácido nítrico concentrado ( $d= 1'33$ )

Ácido fosfórico concentrado ( $d= 1'70$ )

Solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  al 2 %

Persulfato amónico cristalizado.

b) Extracción: Se pesa 1 gr. de suelo secado al aire y se lleva a un tubo de centrif. ga. de 50 c.c. Se añaden 20 c.c. de nitrato magnésico 1N ( $\text{pH } 6'9-7$ ) se cierra con tapón de goma y se agita en agitador mecánico durante 30 minutos, se centrifuga y se decanta el líquido, se vuelven a añadir otros 20 c.c. de  $\text{NO}_3\text{Mg}$ , 1N se agita esta vez durante 10 minutos se centrifuga y decanta, esta operación se repite tres veces. Se lava después una o dos veces con agua destilada y se centrifuga rápidamente decantando tanto líquido como sea posible. Todos los líquidos se concentran a pequeño volumen, se añaden 2 c.c. de sulfúrico 1:1; 1 c.c. de ácido nítrico concentrado y se calienta suavemente al principio y después hasta humos blancos para destruir la materia orgánica si es preciso se añade una o dos veces más 1 c.c. de  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado hasta que el líquido sea incoloro o ligeramente amarillento. Se diluye hasta unos 20 c.c., se filtra pasando el filtrado a un matraz aforado de 50 c.c. se lava el filtro y matraz de ataque con una pequeña cantidad de agua destilada y se determina el manganeso colorimétricamente.

c) Determinación.— Se toma todo el líquido y se sigue el método descrito en 2.3.1.,c).

#### 2.3.4. Manganeso fácilmente reducible.-

a) Reactivos.- Los mismos que se emplean para la determinación de manganeso de cambio pero en este caso se añade hidroquinona a la solución de  $(NO_3)_2Mg$  0'2 grs. para 100 c.c.

b) Extracción.- Se opera la misma muestra utilizada previamente para la extracción del manganeso de cambio, se añaden 20 c.c. de  $(NO_3)_2Mg$  1N conteniendo 0'2 % de hidroquinona se agita en tubo de centrifuga durante 25-30 minutos (hay que cuidar que no pase de este tiempo), se centrifuga y se decanta, se lava varias veces con agua destilada.

Se recogen todos los líquidos se concentra y destruye la materia orgánica como ya se ha dicho anteriormente, se diluye hasta unos 20 c.c. se filtra recogiendo el filtrado en matraz aforado de 50 c.c., se lava 3 veces con pequeña porción de agua, se recogen todos los lavados en el mismo matraz y se envasan.

c) Determinación: Se toma todo el líquido resultante de la extracción y se sigue el método descrito en 2.3.1.,c).

---

### 3. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS Y PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS

---

En las páginas siguientes se da la localización y la descripción de las muestras sobre las que hemos trabajado. Se han agrupado en series integradas por perfiles geológicos, edafológicos o por materiales semejantes. Las distintas series forman grupos localizados en comarcas naturales y dentro de estos grupos se ha hecho distinción atendiendo a su formación geológica. Esta distribución nos ha permitido establecer comparaciones entre los resultados correspondientes a formaciones análogas así como a muestras próximas de formación distinta.

Los resultados del análisis de manganeso se dan en partes por millón (p.p.m.) sobre materia

seca al aire. Los valores de las columnas encabezadas con f corresponden al manganeso total y las de la columna g al manganeso soluble en ácidos débiles, ambos valores determinados según las técnicas descritas anteriormente.

Los resultados generales del análisis se dan en tantos por ciento sobre materia desecada al aire. El análisis mecánico se ha realizado por el método de la pipeta tomando fracciones que corresponden a la clasificación internacional. El análisis químico de las rocas se ha hecho según el método recomendado por Jacob (54). La materia orgánica se ha determinado por el método propuesto por Schollemberger (97) con algunas modificaciones. El carbonato cálcico se ha determinado con un cálcímetro. El pH se ha medido sobre suelo saturado con agua utilizando electrodo de vidrio.

La profundidad de los horizontes viene expresada en centímetros.

### 3.1. MUESTRAS TOMADAS EN EL VALLE DEL MANZANARES

En este grupo se han incluido tres series tomadas en las proximidades del río Manzanares. La serie 1 consta de arenas mas o menos arcillosas tomadas en puntos diferentes que corresponden al Mioceno ó a formaciones aluviales recientes.

Las dos series restantes son de formación aluvial, correspondiendo la número 2 a la terraza inferior y la número 3 a la superior.

**Serie 1.**

**Serie de muestras de arenas tomadas en los alrededores de Madrid.**

**Descripción:**

- Nº 1.- Arena arcillosa tomada en la Ciudad universitaria junto a la carretera de Coruña. Es una terraza formada por el Manzanares.
- Nº 2.- Margas grises del Mioceno sarmatiense, del cauce actual del Manzanares. Muestra tomada aguas abajo de la Hidroeléctrica.
- Nº 3.- Margas miocénicas tomadas en las Carolinas después de pasar el puente de la Princesa.
- Nº 4.- Muestra de arena tomada en el "arenero de la Casa Blanca". Terraza formada por el Manzanares.
- Nº 5.- Arena arcillosa tomada en el "arenero de Soto" formada por materiales de arrastre miocénicos.
- Nº 6.- Arena oscura y gruesa tomada en el "arenero de Soto".
- Nº 7.- Material tomado en un horizonte casi negro en el mismo "arenero de Soto".
- Nº 8.- Material tomado del lecho del Manzanares.
- Nº 9.- Material tomado del lecho del Manzanares.
- Nº 10.- Arena cementada del cauce del Manzanares.
- Nº 11.- "Arenero de Casa Blanca".
- Nº 12.- Horizonte oscuro del mismo "arenero de Casa Blanca".

<u>Nº</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>CO<sub>2</sub>Ca</u>	<u>Mat.org.</u>	<u>pH</u>	<u>Mn en P.P.M.</u>	
					<u>s</u>	<u>s</u>
1	are. arcillosa	0'0	3'5	6'4	383	33
2	marg. arenosa	9'4	0'1	7'3	257	77
3	arenas	0'0	0'1	7'5	90	10
4	arena	0'0	0'0	7'2	4522	45
5	arcilla. areno.	1'4	0'5	7'2	390	17
6	are. oscura	0'0	0'0	7'6	996	55
7	" "	0'0	1'3	6'3	249	29
8	arena	0'2	0'9	7'2	280	81
9	arena	0'0	0'0	6'2	166	0
10	roca	0'0	0'0	-	281	-
11	arena	0'0	0'0	6'7	124	0
12	are. oscura	0'0	0'2	6'7	161	0

Análisis mecánico

<u>Nº</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
3	0'3	93'7	3'0	0'8	2'5
4	1'6	84'5	2'1	1'2	11'6
5	7'4	8'8	20'8	27'3	44'7
6	0'3	96'4	1'0	-	2'0
7	1'5	72'5	13'8	3'4	8'9
8	1'6	47'1	33'1	6'6	9'7
9	1'8	78'9	7'8	3'3	9'5
11	0'4	94'1	1'9	0'4	3'0
12	0'5	87'8	6'0	0'5	3'9

Análisis químico

<u>Nº</u>	<u>P. calc.</u>	<u>SiO<sub>2</sub></u>	<u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>TiO<sub>2</sub></u>	<u>CaO</u>	<u>MgO</u>
1	3'8	68'0	15'5	1'2	0'5	0'9	0'9
2	13'4	47'8	15'9	5'4	0'6	3'0	4'4
3	1'0	80'7	8'9	0'7	ind.	0'7	0'3
4	0'0	78'7	11'8	8'1	ind.	ind.	ind.
5	9'9	56'5	19'2	10'5	0'8	1'4	1'6
6	0'8	82'7	7'1	0'2	ind.	0'7	-
7	6'3	73'0	11'1	0'2	0'3	1'2	0'6
8	6'7	65'0	17'3	7'0	0'6	1'8	0'7
9	3'2	74'7	10'8	0'2	0'2	0'8	0'4
10	2'0	75'4	11'3	0'2	0'2	1'0	0'3
11	0'7	80'7	10'9	0'3	-	0'5	-
12	1'2	80'7	11'0	0'1	ind.	0'7	ind.

Todas estas muestras corresponden a materiales arrastrados por las aguas y procedentes de granitos de la sierra. La muestra 5 es la única que tiene una cantidad notable de arcilla junto con algo de carbonato cálcico.

La muestra 4 presenta un contenido en manganeso extraordinariamente alto. El elemento debe estar en este caso como óxidos superiores resistentes. Otro tanto puede decirse de la muestra 6 también rica en manganeso aunque con un valor bastante más bajo que el anterior. En esta muestra sin materia orgánica y con un pH

alcalino las condiciones son favorables a la formación de óxidos superiores.

Prescindiendo de estas dos muestras excepcionales se observa que el mayor contenido en manganeso corresponde a la muestra 5 que es también la más rica en arcilla, la muestra 1 es la más rica en materia orgánica, es arcillosa y presenta un contenido elevado de manganeso. En las muestras restantes se observa un cierto paralelismo entre arcilla o materia orgánica y riqueza en manganeso. La muestra 3 es la más pobre en arcilla y en manganeso.

En cuanto al manganeso soluble en ácidos débiles se observa que no guarda una relación directa con el manganeso total y se comprueba que las formas oxidadas del manganeso como el de la muestra 4 no son solubles en este medio de acidez débil.

**Serie 2.**

**Perfil geológico. Cuaternario de los alrededores de Madrid.**

**Villaverde, Arenero de Marcos Plaza, junto a la colonia de S. Fernán a 80 m del Manzanares. Corresponde a la terraza inferior.**

**Descripción:**

**Nº 13.-** Es el horizonte A de un suelo enterrado, está formado por una capa negruzca, humosa arcillosa con restos de cerámicas prehistóricas correspondientes al Neolítico. Es un suelo fósil de Aumoor que se transforma en Mull.

**Nº 14 y 15.-** Con una riqueza en arcilla mayor que el anterior.

**Nº 16.-** Arenas y gravas con eflorescencias clacáreas.

**Nº 17.-** Arenas y gravas sin eflorescencias clacáreas.

<b>Nº</b>	<b>Horizonte</b>	<b>Naturaleza</b>	<b>Mat.org.</b>	<b>CO<sub>2</sub>Ca</b>	<b>pH</b>	<b>Mn en p.p.m.</b>	
						<b>t</b>	<b>s</b>
13	0-17	arenas	1'5	0'0	7'3	311	72
14	50-60	arc.negruzcas	0'8	0'0	7'2	519	22
15	50-60	" "	2'7	0'0	7'1	287	30
16	95	are, con grava	0'0	5'5	7'8	295	43
17	250	are. con grava	0'0	-	7'8	166	11

Análisis mecánico

<u>Nº</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
13	1'0	53'6	21'9	3'3	20'2
14	5'5	35'0	17'8	10'8	38'5
15	5'1	40'4	14'9	16'0	28'6
16	2'7	59'4	13'5	10'4	16'8
17	0'4	95'2	0'8	-	3'4

Estas muestras corresponden a materiales de arrastre acumulados en épocas distintas.

La muestra 14 es la más rica en manganeso y es la que tiene más arcilla; las 13, 16 y 15 dan valores algo más bajos para la arcilla y también para el manganeso. La que dá el valor más bajo es la 17 pobre en arcilla.

De manganeso soluble en ácidos débiles el valor más alto lo dá la muestra 13 siguiendole la 16 que es una arena con algo de carbonatos.

Serie 3.

Perfil geológico. Muestras tomadas a la izquierda de la carretera de Villaverde a S. Martín (Madrid) junto al lugar denominado "Casa de Poze Culebro". Corresponde a la terraza primera del Manzanares. El perfil presenta una primera capa de unos 25 cm. de suelo, luego una capa de arena de unos 90 cm. y a continuación otra capa arenosa con eflorescencias calizas.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
						t	s
18	0-15	arcillosa	0'4	0'0	7'2	166	33
19	15-24	arcillosa	0'3	0'0	7'4	170	27
20	60-80	arenosa	0'0	0'0	7'5	125	22
21	110	arcilla	0'0	4'5	7'7	166	21

Análisis mecánico

Nº	P. desec.	A. gruesa	A. fina	Limo	Arcilla
18	1'4	67'5	18'4	3'8	10'2
19	1'2	71'5	15'2	2'1	10'4
20	1'2	91'5	2'2	-	6'1
21	1'5	69'1	12'3	1'9	14'9

El pH de estas muestras se mantiene bastante constante dando valores alrededor de 7'5. Son todas pobres en materia orgánica.

Las muestras de esta serie dan valores de manganeso bastante parecidos. La 18, 19 y 21 tienen prác-

ticamente la misma cantidad de manganeso, también las cantidades de arcilla son muy parecidas. El valor más bajo de la serie lo dá la muestra 20 con menor contenido de arcilla.

En cuanto al manganeso soluble en ácidos débiles varia poco de unas muestras a otras, notándose que disminuye con la profundidad.

En esta serie puede observarse como se acumula el manganeso en la fracción arcilla hecho que observamos también en otras series.

### 3.2. MUESTRAS TOMADAS EN EL VALLE DEL HENARIS

En este grupo hay que distinguir las muestras de formación geológica Mioceno que son las integradas en las series, 4, 5, 6, y 7 de los de formación aluvial que son las que forman las series 8 y 9.

Serie 4.

Serie de muestras tomadas en un cerro a la entrada del Valle de Torija, a la derecha saliendo de Torija hacia Madrid. Altitud 970 m. Calizas de los páramos. Mioceno pontiense. (Guadalajara).

Nº	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
					t	s
22	suelo	2'5	87'4	7'9	49	11
23	roca	-	98'2	-	13	10
24	arcilla blanca	1'9	67'4	7'6	121	56
25	arena roja	0'1	4'2	7'5	127	34
26	arc.cementada	0'0	1'5	8'1	66	26
27	roca	-	15'6	7'8	205	92

Análisis mecánico

Nº	P.desecc.	A.gruesa	A.fina	Lino	Arcilla
22	2'4	9'5	21'0	32'6	37'0
24	3'8	17'6	25'6	24'3	31'1
25	3'7	19'8	44'8	18'5	17'6
26	1'3	42'3	39'8	7'3	9'2

Análisis químico

Nº	P.calc.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO
23	43'3	1'3	0'8	0'9	0'0	54'9	0'7
27	9'7	65'3	13'5	1'7	0'8	4'1	3'3

La muestra 22 corresponde al suelo superficial formado sobre las calizas con unos 10 cm. de profundidad. La 23 es una roca caliza como lo demuestra los resultados del análisis. Por debajo de la roca se encuentra un material blanco pulverulento de unos 10 m. de potencia del cual se tomó la muestra 24. Inmediatamente debajo hay unas arenas compactas y rojas con vetas blancas de caliza, a estas corresponden las muestras 25 y 26 tomadas a distinta profundidad. La muestra 27 es el mismo material pero muy cementado formando ya una roca.

El suelo superficial, muestra 22, es más rico en manganeso que la roca caliza sobre la que se ha formado, pero ambas dan valores bajos.

La muestra 24 rica en carbonatos y con gran cantidad de arcilla acusa una acumulación de manganeso total y soluble en ácidos débiles.

Las muestras 25, 26 y 27 son materiales bastante semejantes, las tres son arenas cementadas por arcillas, con algo de carbonato cálcico y óxidos de hierro. Estas tres muestras se diferencian en la cantidad y calidad de este material cementante. La muestra 25 con mayor proporción de arcilla que la 26, da también un valor más alto para el manganeso. La 27 muy cementada es la que contiene más manganeso lo que hace pensar que el elemento se encuentra en el material cementante de estas arenas.

Serie 5.

Serie de muestras tomadas en el Km. 68 de la carretera general Madrid-Zaragoza, en un depósito de arenas en explotación en el Valle de Torija junto a la carretera. Formación geológica: Mioceno.

La muestra 28 corresponde a una capa de arenas atravesada por vetas oscuras de pirolusita y se han tomado todos los materiales en conjunto representando una muestra media. En la muestra 29 se ha seleccionado groseramente la pirolusita, mientras que en la 30 se han seleccionado las arenas. Por debajo de esta capa arenosa se presentaba un horizonte de arcillas al cual corresponde la muestra 31.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
						t	s
28	6 m.	are.con rayas oscur.	0'1	0'8	7'6	1320	57
29	6 m.	rayas osc.	-	1'0	7'6	12650	159
30	6 m.	arenas	0'4	2'0	7'8	154	55
31	6'5m.	arcillas	0'1	1'0	7'7	154	37

Análisis mecánico

Nº	P.desec.	A.gruesa	A.fina	Limo	Arcilla
28	1'2	79'6	8'1	3'1	7'9
29	2'0	68'9	16'1	3'1	11'7
30	1'5	73'6	12'0	3'4	9'4
31	1'7	25'5	39'5	23'5	11'1

En la muestra 28 se presentan unas condiciones favorables a la formación de pirolusita, como son el pH alcalino y muy pequeña cantidad de materia orgánica, este unido a unos aportes de cantidades notables de manganeso han dado lugar a la formación de concreciones de bióxido de manganeso localizadas en pequeños estratos entre las arenas.

La conclusión más interesante que deducimos de la observación de los resultados es que estas formas de manganeso son poco solubles en ácidos débiles.

Serie 6.

Estas muestras se han tomado en puntos distintos de un gran corte situado en la cota 689 de la carretera Alcalá-Loeches, en el Km. 83 de la carretera antigua.

Se tomaron muestras de materiales diferentes. En la tabla se indican las profundidades contadas desde la superficie. Las distintas tomas marcadas con la misma profundidad corresponden a puntos próximos que presentaban un aspecto diferente.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
						t	s
32	2 m.	roca fresca	0'5	3'2	7'7	196	157
33	2 m.	roc.alterada	0'2	78'3	8'1	1746	1045
34	5 m.	arenas	0'1	1'1	8'2	317	24
35	7 m.	arc.compact.	0'1	9'3	8'0	387	131
36	7 m.	arcillosa	0'2	5'1	7'2	352	33
37	7 m.	arc.micacea	0'0	22'6	7'8	418	234
38	7 m.	arcillas	0'3	6'5	7'9	664	389
39	8 m.	arc.grises	0'2	11'8	7'7	242	101
40	15 m.	arenas	0'1	1'3	7'9	220	38
41	15 m.	arenas	0'0	2'7	7'8	128	47
42	15 m.	arc.compact.	0'2	ind.	7'5	315	55
43	18 m.	arena roja	0'3	0'7	7'8	132	16
44	22 m.	arc.micacea	0'3	ind.	7'7	190	18

Análisis mecánico

<u>Nº</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
34	0'7	68'4	21'4	7'3	4'8
35	1'6	42'3	37'4	6'7	11'8
40	0'9	8'6	85'6	1'5	3'3
41	0'4	70'0	26'8	0'0	3'0
43	1'1	66'3	24'1	0'5	8'5
44	0'9	17'5	72'2	3'4	6'5

Análisis químico

<u>Nº</u>	<u>P. calc.</u>	<u>SiO<sub>2</sub></u>	<u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>TiO<sub>2</sub></u>	<u>CaO</u>	<u>MgO</u>
32	20'6	50'0	8'3	0'3	0'4	3'6	4'6
33	38'2	14'5	1'6	0'3	0'2	34'2	7'6
42	11'2	53'6	17'6	5'0	0'8	1'1	3'7

Las muestras 32 y 33 son fragmentos de roca, la primera está formada por materiales frescos, poco alterados y de naturaleza silícea como lo demuestra el análisis químico, mientras que la segunda por ser predominantemente caliza presenta los fragmentos muy alterados. Las muestras 36, 37, 38 y 39 están formadas por materiales arcillosos que no dispusieron para el análisis mecánico. La muestra 42 es una roca formada por estratos arcillosos muy compactos.

La muestra 33, roca de naturaleza caliza, tiene un nivel muy alto de manganeso total y soluble

en ácidos débiles, esto hace pensar que el manganeso esté en esta roca en forma de carbonato. La 32 que es la roca fresca, dá un valor mucho más bajo. Después de la 33 la más rica en manganeso es la 38 de naturaleza arcillosa. La 37 con gran contenido en carbonatos y en arcilla tiene nivel alto de manganeso aunque inferior a la muestra 38. La muestra 40 está formada casi exclusivamente por arenas y tiene prácticamente el mismo contenido en manganeso que la roca silicea. La muestra 37 arcillosa y rica en carbonatos, también tiene un valor alto de manganeso total y soluble. Las 36 y 42 de naturaleza arcillosa, dan así mismo valores altos de manganeso.

En cuanto al manganeso soluble en ácidos débiles hay varias muestras que dan valores muy altos. La 33 rica en carbonatos y las 37 y 38 de naturaleza arcillosa. La 35 de arenas compactas y la 39 de naturaleza arcillosa dan valores bastante más bajos que las anteriores.

Serie 7.

Muestras tomadas en el Km. 13 de la carretera Torrejón-Loeches junto al "Tejar del Soto" en un depósito de arenas en explotación. En las grietas de la roca se observaba formación de yeso. Mioceno.

Nº	Naturaleza	Mat. Org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
					t	s
45	roja	-	0'0	7'7	387	29
46	gris	0'2	0'0	7'5	352	33

Análisis químico

Nº	P. calc.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO
45	13'7	44'7	23'5	1'7	0'9	1'7	1'7
46	11'1	48'2	22'5	6'6	1'0	0'7	3'1

La muestra 45 corresponde a un material rojo debido a la presencia de mucho óxido de hierro hidratado y adsorbido sobre la superficie de las partículas.

Los niveles de manganeso en ambas muestras son semejantes, tanto el manganeso total como la extracción con ácidos débiles.

Serie 8.

Serie de muestras tomadas a la salida de Guadalajara hacia Madrid, antes de cruzar el puente sobre el Henares, a unos 10 m. sobre el nivel del río.

Encima y debajo de las capas arenosas (48 y 49) se presentan horizontes de arcillas compactas con estructura esferoidal en capas concéntricas.

<u>Nº</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Mer.org.</u>	<u>CO<sub>2</sub> Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mn en p.p.m.</u>	
					<u>‡</u>	<u>§</u>
47	are.roji.comp.	0'0	ind.	7'2	87	81
48	arena grisácea poco cementada	0'0	7'2	7'6	148	19
49	arcilla compac.	0'4	ind.	6'9	131	13

Análisis mecánico

<u>Nº</u>	<u>P.desec.</u>	<u>A.gruesa</u>	<u>A.fina</u>	<u>Limó</u>	<u>Arcilla</u>
47	1'6	32'9	36'6	20'1	11'2
48	1'8	77'5	11'0	4'4	9'7
49	3'7	31'3	31'1	23'9	12'2

La muestra 48 arena grisácea y más rica en carbonatos es más rica en manganeso que la arena 47 ambas tienen niveles medios de manganeso. La 49 da un valor casi igual al de la muestra 48. Puede observarse en la muestra 47 que la extracción con ácidos fuertes da prácticamente el mismo valor que con ácidos débiles.

Serie 9.

Serie de muestras tomadas en Santos de la Humosa (Madrid) junto al puente sobre el Henares, 500 m. al sur de la Ermita.

Todo el perfil aparece bastante homogéneo y "barnizado" por una arcilla rojiza con abundantes laminillas de mica. Se repiten capas de arena de menos de 50 cm. y de arcilla arenosa compacta. En las partes bajas hay muchas eflorescencias blancas. Sobre el suelo vegetación halófila con regaliz y tamariz. Cuaternario.

Nº	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en P.P.M.	
					t	s
50	capa arenosa	0'5	0'9	7'8	182	23
51	arcilla con mucha arena	0'4	0'4	8'1	165	8
52	sedimento rojo con eflorescen.	0'9	6'3	8'5	222	60
53	material más compacto.	0'3	-	7'5	154	12
54	raspado de eflorescencias	-	3'4	7'8	320	103
55	suelo superf. al pie del escarpe.	0'9	3'7	7'7	253	88

Análisis mecánico

Nº	P. desec.	A. gruesa	A. fina	Limo	Arcilla
50	1'4	2'3	58'2	24'0	14'7
51	0'9	10'3	66'6	10'3	8'1
54	1'5	22'3	44'9	18'2	17'5

Análisis químico

<u>Nº</u>	<u>P.calc.</u>	<u>SiO<sub>2</sub></u>	<u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>TiO<sub>2</sub></u>	<u>CaO</u>	<u>MgO</u>
101	9'5	65'6	11'4	3'4	0'9	0'7	3'8

El nivel más alto de manganeso corresponde a la muestra 54 tomada en las eflorescencias blancas. Las 51 y 50 son bastante semejantes, algo más rica la 50, también con mayor proporción de arcilla.

La muestra 53 es el mismo material más cementado y presenta un contenido en manganeso ligeramente inferior. La 52 de aspecto rojizo, más rica en manganeso que las 51, 50 y 53 contiene también parte de eflorescencias y es más rica en carbonatos.

En cuanto al manganeso soluble en ácidos débiles se ve como aumenta con el contenido en carbonatos de un modo general. Las muestras 50 y 51 con valores de carbonatos parecidos dan valores análogos de manganeso. En la 52 hay un aumento de manganeso y también lo hay de carbonatos. El valor más alto lo da la 54 que coincide también con el mayor contenido de manganeso total.

### 3.3. MUESTRAS TOMADAS EN EL VALLE DEL JARAMA

La serie 10 corresponde a un suelo formado sobre gneis. Son de formación aluvial las series 11, 12, 13 y 14; la 11 corresponde a la terraza más antigua del río y las restantes son de formación más reciente.

Las series 15 y 16 están tomadas en la zona de contacto Cretácico-Silúrico permitiendo establecer comparaciones entre las dos formaciones contiguas.

Serie 10.

Perfil de suelo tomado en Montejo de la Sierra (Madrid) a la derecha del Jarama, Altitud 1300m. Orientación E. Inclinación 25°. Formación geológica gneis. Vegetación: bosques de robles.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>3</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
						t	g
56	2-7	arenosa	8'3	0'0	6'3	1170	73
57	15-20	"	5'7	0'0	5'9	1069	199
58	35-40	"	3'4	ind.	8'3	1037	81
59	500	"	0'0	0'0	5'4	589	32

Análisis mecánico

Nº	P. desec.	A. gruesa	A. fina	Limo	arcilla
56	2'9	44'3	27'1	12'4	9'9
57	2'5	46'0	27'6	12'6	9'1
58	2'4	45'7	27'9	13'4	10'4
59	1'8	60'3	20'8	7'7	10'4

Este perfil es bastante uniforme en cuanto a su contenido en arcilla. A los 35-40 cm. se observa una zona de acumulación ligera de CO<sub>3</sub>Ca con fuerte subida del pH.

Estas muestras presentan un contenido en manganeso bastante elevado y con tendencia a disminuir con la profundidad. Las muestras 56 y 57 con un pH ácido

y con bastante materia orgánica no presentan condiciones favorables a la formación de óxidos superiores de manganeso, aunque estos pueden haberse formado en otras condiciones y subsistir ahora por su estabilidad; la pequeña proporción de arcilla, índice de una erosión química baja corrobora esta hipótesis. De todas formas se observa la acumulación de manganeso en las zonas de mayor proporción de materia orgánica.

Serie 11.

Muestras tomadas a 1 Km de Torrelegu-  
na, a la izquierda de la carretera junto al arroyo. La  
primera es de suelo cerca de la cantera de yeso en explo-  
tación, tiene textura arenosa y poca materia orgánica. Co-  
rresponde a la terraza más antigua del río Jarana. La se-  
gunda muestra es de roca tomada en la misma carretera.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
						t	s
60	5-20	s. arenoso	0'8	22'1	7'5	331	85
61	-	roca	0'0	0'0	-	54	-

Análisis químico

Nº	P.calc.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO
61	21'6	16'0	2'8	0'2	0'3	24'7	1'3

La razón de haber agrupado estas dos  
muestras ha sido la proximidad.

El suelo da un valor de manganeso bas-  
tante más alto que la roca, coincidiendo también con un ma-  
yor contenido de carbonato.

Serie 12.

Terraza del Jarana cuya superficie se encuentra a 30 m. sobre el nivel del agua del río. Las muestras están tomadas entre Valdeterres y Talamanca en el Km. 21 de carretera de Torrelaguna, aprovechando cortes naturales. El perfil de la terraza presenta una capa arenosa de un espesor variable que llega hasta 2 m. luego viene una capa arcillosa de unos 50 cm. de espesor; a continuación otra capa de arena de unos 2 m. luego cantos rodados de tamaño variable, formados por 40 % de cuarcitas, 50 % de cuarzo, 5 % de pizarras y 5 % de gneis. La capa de cantos rodados tiene un espesor de 4 m.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat. Org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
						t	s
62	0-10	arenosa	0'0	0'0	7'4	175	91
63	20-50	arenosa	0'6	0'0	7'4	205	25
64	100-150	arenosa	0'0	0'0	7'4	102	22
65	200-250	margas	0'0	2'7	7'7	131	19
66	350-400	arenas	0'1	0'0	6'6	131	12
67	400	roca	-	-	-	153	-

Análisis mecánico

Nº	P. desee.	A. gruesa	A. fina	Limo	Arcilla
62	2'8	50'4	34'8	5'9	7'7
63	2'9	31'4	31'2	7'8	24'5
64	0'1	88'0	3'3	0'0	8'1
65	2'8	31'7	39'2	7'8	20'3
66	3'7	69'1	13'7	8'5	9'0

Análisis químico

<u>Nº</u>	<u>P.cals.</u>	<u>SiO<sub>2</sub></u>	<u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>TiO<sub>2</sub></u>	<u>CaO</u>	<u>MgO</u>
67	1'0	76'9	11'7	2'6	ind.	0'9	0'1

En esta serie encontramos materiales pobres en materia orgánica, solo la muestra 63 contiene una cantidad apreciable. El carbonato cálcico se presenta únicamente en la muestra 65, en la que el pH sube ligeramente, aunque en todas ellas se conserva próximo a la neutralidad.

La mayor proporción de manganeso se presenta en la muestra 63 que es al mismo tiempo la que contiene más arcilla y algo de materia orgánica; así mismo coincide el valor más bajo de manganeso con un contenido bajo en arcilla en la muestra 64. La roca es ácida como nos lo demuestra el análisis químico y da un contenido medio de manganeso.

Observando los resultados en su conjunto se nota una acumulación en los horizontes superficiales especialmente en el correspondiente a los 20-50 cm. En cuanto al manganeso fácilmente soluble el vár lo tenemos en el primer horizonte decreciendo luego con la profundidad.

Serie 13.

Muestras tomadas en el primer Km. de la carretera Ciempozuelos-Titulcia a la izquierda de una excavación. La muestra 65 corresponde a una capa blanca de arenas cementadas por calizas, y la muestra 66 corresponde a un nivel inferior oscuro y con muchas gravas. Además había un nivel superficial de suelo con mucha grava, todo ello oscuro.

<u>Nº</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Mat.Org.</u>	<u>CO</u>	<u>Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mn en p.p.m.</u>	
						<u>t</u>	<u>s</u>
68	arena	0'2	21'6	8'0	220	44	
69	are. y grava	0'1	33'3	7'7	170	40	

Análisis mecánico

<u>Nº</u>	<u>P.desec.</u>	<u>A.gruesa</u>	<u>A.fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
68	1'3	65'9	17'3	2'0	15'0
69	1'2	54'3	24'0	6'6	13'7

La muestra 68 da una cantidad de manganeso superior a la 69, siendo al mismo tiempo más arcillosa y con mayor proporción de materia orgánica.

Los dos valores de manganeso soluble en ácidos débiles son muy parecidos entre sí y relativamente altos.

Serie 14.

Estas muestras constituyen un perfil geológico de formación aluvial del Jarama, están tomadas en un arenero situado al E. de la carretera de Madrid-Aranjuez, en la finca denominada Los Ticos, emplazada 1 Km. al N. de Aranjuez. El perfil presenta unos 3 m. de profundidad.

Nº	<u>Horizonte</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Mat.Org.</u>	<u>CO<sub>2</sub>Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mn en p.p.m.</u>	
						<u>t</u>	<u>s</u>
70	20	arenoso	0'4	10'7	8'2	195	46
71	60-70	arenoso	0'2	0'8	7'5	166	33
72	100-110	arenoso	0'3	0'0	7'7	83	30
73	300	mat.cemen- tante	0'1	37'4	-	48	12
74	300	arenas	0'2	1'8	7'9	67	11
75	300	arc.grises intercaladas	0'5	12'8	7'7	250	20
76	350	arci.grises	0'1	17'1	7'9	125	14

Análisis mecánico

<u>Nº</u>	<u>P.desec.</u>	<u>A.gruesa</u>	<u>A.fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
70	0'7	46'5	37'5	5'5	9'4
71	0'8	61'0	27'4	3'5	8'1
72	1'4	62'2	20'2	2'9	14'1
73	0'6	58'1	6'0	22'7	11'0
74	0'2	93'0	3'3	0'4	2'8
75	2'6	26'6	32'3	19'1	22'3
76	1'2	59'8	16'9	10'4	11'6

El pH de estas muestras es bastante uniforme con los valores alrededor de 7'7. El contenido en carbonatos es variado y no se puede apreciar una influencia de este sobre el contenido en manganeso.

En este perfil geológico se puede observar que los horizontes superficiales son los que tienen mayor contenido en manganeso, quizá debido a la vegetación que ejerce una acción acumuladora. El mayor valor de manganeso lo dá la muestra 75 que es la de mayor contenido en arcilla y en materia orgánica.

En cuanto al manganeso soluble en ácidos débiles se aprecia también una cantidad mayor en el nivel superior, dando el valor más alto la 70 que es la que tiene mayor cantidad de carbonatos. Las otras muestras de niveles inferiores que son los materiales que han originado el suelo, dan valores más bajos de manganeso soluble. El más alto lo dá la 75 que es a la vez la más rica en manganeso total.

Serie 15.

Muestras tomada en la zona de contacto Cretácico-Silúrico, situada a unos 8 Km. de El Berreco en la carretera de Torrelaguna a Lozoya (Madrid) en la parte cretácica formada por areniscas calizas sobre las que se ha desarrollado un suelo, Terrafusca terrosa con poco humus procedente de *Rosmarinus officinalis* y *Lavandula latifolia*.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat.org.	CO	Ca	pH	Mn en p.p.m.	
							t	s
77	superfi.	s.con hum.	4'2	6'9	7'8	456	165	
78	superfi.	suelo	3'8	7'1	7'7	340	180	
79	10	suelo	2'9	7'0	7'7	336	143	
80	-	roca. are.	0'3	9'4	-	92	-	

Análisis mecánico

Nº	P. desec.	A. gruesa	A. fina	Limo	Arcilla
77	2'0	34'0	38'9	7'8	16'3
78	2'0	35'3	38'5	8'7	15'5
79	1'6	35'1	41'3	6'3	15'2

Análisis químico

Nº	P. calc.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO
80	8'5	79'0	0'4	0'1	0'0	10'2	0'0

La proporción de manganeso total disminuye con la profundidad al mismo tiempo que disminuye también la cantidad de arcilla y de materia orgánica.

El valor más alto corresponde a la muestra 77 y el más bajo a la roca de la muestra 80.

El manganeso fácilmente soluble da valores muy similares y relativamente altos en las tres muestras de suelo. El más bajo corresponde a la muestra 79 que es a su vez después de la roca la de menor contenido en manganeso total.

Serie 16.

Muestras tomadas en la parte silúrica de la zona de contacto Cretácico-Silúrico en el mismo lugar descrito en la serie anterior. Sobre la pizarra se ha formado un suelo areno-limoso con buen desarrollo vegetal formado fundamentalmente por *Cistus albidus*.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
						g	g
81	superf.	s. limoso	2'3	0'0	7'1	200	68
82	5	s. areo-limo.	5'7	0'0	7'4	245	74
83	10	" " "	7'8	0'0	7'1	228	18
84	12	sue. vezt.	2'6	0'0	7'4	274	172
85	150	pizarra	0'4	ind.	7'5	133	-

Análisis mecánico

Nº	P. desec.	A. gruesa	A. fina	Limo	Arcilla
81	1'7	29'9	29'1	26'4	11'5
82	1'7	45'4	22'2	20'4	8'7
83	1'8	48'5	22'0	13'4	9'6
84	1'5	53'7	27'2	5'9	9'6

Análisis químico

Nº	P. calc.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO
85	7'2	14'6	30'7	13'0	1'6	0'6	1'5

La menor proporción de manganeso total corresponde a la roca. No se observan regularidades en cuanto a la distribución de este elemento entre los distintos horizontes del suelo.

El manganeso fácilmente soluble da un valor elevado en la muestra 84 correspondiente al suelo en contacto inmediato con las raíces y coincidiendo con el mayor contenido en manganeso total.

Si se comparan los resultados de esta serie y la anterior se observa que el suelo formado sobre la arenisca caliza es más arcilloso que el formado sobre la pizarra silúrica y que la proporción de manganeso en el suelo formado sobre la arenisca es así mismo superior al contenido en el suelo formado sobre la pizarra. En cambio la pizarra es más rica en manganeso que la arenisca.

Los resultados del análisis mecánico indican que la erosión química ha sido más intensa sobre la arenisca que sobre la pizarra ya que las cantidades de arcilla y de limo son respectivamente menores y mayores en la pizarra que en la arenisca. Indudablemente un ataque químico mayor con producción de mayor cantidad de arcilla y movilización de manganeso que anda retenido por el material coloidal formado ha dado lugar a una acumulación superior de este elemento en el suelo formado sobre la arenisca cretácica a pesar de que

el material original es más rico en la parte silúrica.

En cuanto al manganeso soluble en ácidos débiles cabe esperar que de cifras mayores en aquellos materiales en los que el ataque químico ha sido más intenso y efectivamente en su conjunto las muestras de la parte cretácica dan resultados superiores a los de la silúrica.

#### 3.4. MUESTRAS TOMADAS EN TORTUERA ( GUADALAJARA )

En este grupo se han incluido muestras de materiales diferentes de formación Cretácica. La serie 17 consta de arcillas y materiales de origen orgánico, mientras que la 18 está integrada por los horizontes de un suelo poco desarrollado.

Serie 17.

Serie de muestras tomadas en Guisema (Tortuera, Guadalajara).

Descripción:

- Nº 86.- arcilla roja petrificada, tomada en grietas de rocas cretácicas.
- Nº 87.- Tomada del material extráico de un pozo denominado "Las minas".
- Nº 88.- Amor de turba enterrado, tomado de una excavación. Existía prado encharcado, restos vegetales y maderas.
- Nº 89.- Turba del mismo perfil anterior.

Nº	<u>Naturaliza</u>	<u>Mat.org.</u>	<u>CO<sub>2</sub> Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mn en P.P.M.</u>	
					<u>1</u>	<u>2</u>
86	arcilla roja	0'3	56'0	7'9	196	99
87	arcilla roja	0'2	68'7	7'8	527	55
88	humus	30'0	23'0	7'2	91	33
89	turba	30'0	23'0	7'0	83	48

Análisis mecánico

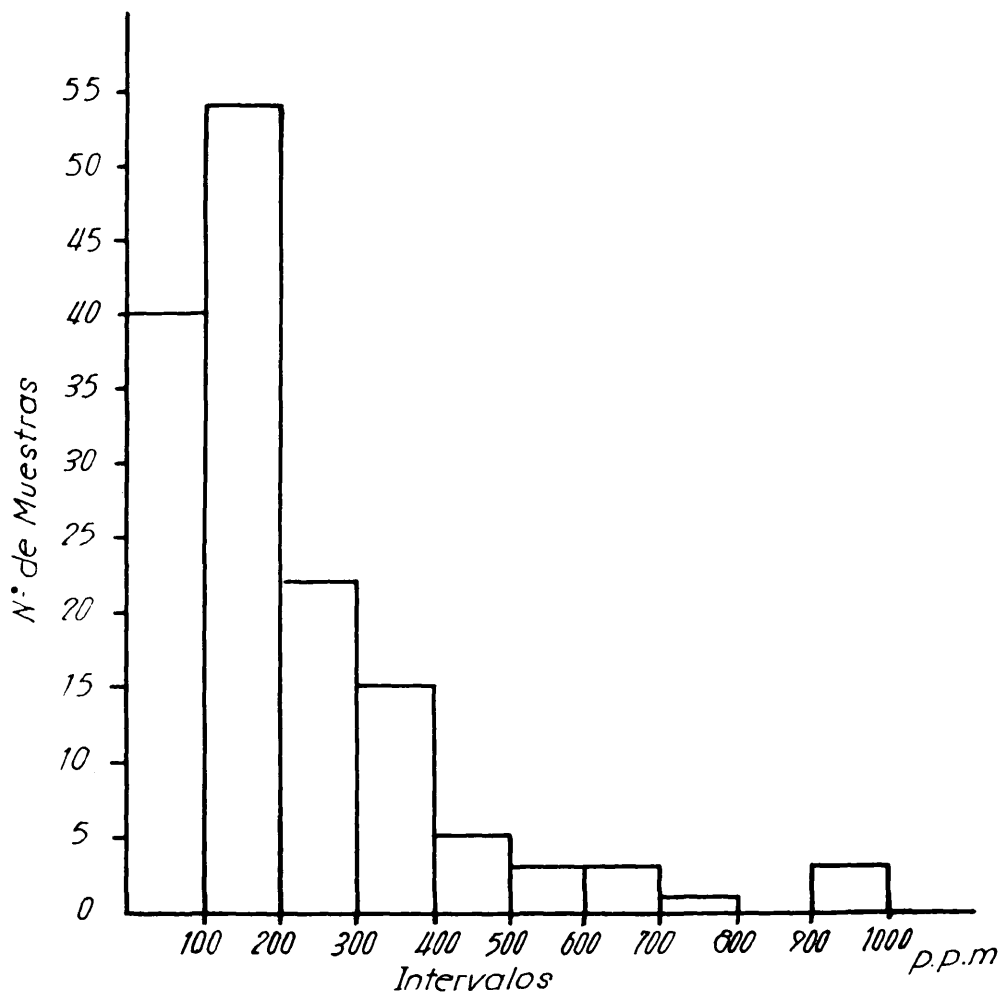
<u>Nº</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
86	2'3	11'5	28'2	24'7	34'8
87	2'1	20'8	33'5	12'6	25'5

Las dos primeras muestras son margas calizas con mucho óxido férrico. Las dos segundas corres-

penden a materiales con mucha materia orgánica.

Los niveles más altos de manganeso corresponden a las arcillas rojas, ricas en óxidos de hierro y con gran proporción de fracción fina. Las 88 y 89 ricas en materia orgánica son las de menor contenido en manganeso total y soluble en ácidos débiles. En cuanto a este último valor el nivel más alto lo da la muestra 86 de pH más elevado y con gran contenido en carbonatos. Tal vez en esta muestra pueda estar el manganeso en forma de carbonato.

**HISTOGRAMA DE DISTRIBUCION DE TODOS  
LOS RESULTADOS EN INTERVALOS DE 100 p.p.m**



Serie 18.

Rendina tomada en el cerro de Guisasa (Tortuera, Guadalajara). Orientación N. Inclinación 50°. Formación feológica, cretácico.

<u>Nº</u>	<u>Horizonte</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Mat.org.</u>	<u>CO<sub>2</sub>Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mn en p.p.m.</u>	
						<u>t</u>	<u>s</u>
90	A 0-18	suelo humus	12'1	52'5	7'8	274	138
91	AC 18-40	s. con roca	3'8	75'7	7'9	166	49

Análisis mecánico

<u>Nº</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
90	6'0	11'5	29'3	31'8	20'9
91	2'6	14'1	25'5	26'6	33'6

El suelo es más rico en manganeso que la roca original. También la proporción de manganeso soluble en acético es mayor en el suelo que en la roca. En el suelo el manganeso debe estar retenido por la materia orgánica.

### 3.5. MUESTRAS TOMADAS EN JUBERA (SORIA)

En este grupo se hallan incluidas muestras de sedimentos de naturaleza distinta de formación geológica triásico. Todas las muestras las hemos reunido en una serie única por constituir un perfil geológico. Son pizarras arcillosas y areniscas.

Serie 19.

Serie de muestras tomadas en un corte junto a la carretera Madrid-Zaragoza en el Km 157 Hm6. (Provincia de Zaragoza)

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
						t	s
92	0-80	piza.arci. amarillenta	-	0'0	7'6	61	21
93	80-100	piza.arci- llosa roja	-	0'0	7'5	33	12
94	100-110	arc.amarilla	0'1	ind.	8'0	26	10
95	110-130	arenis.rojas	0'2	0'0	7'4	95	16
96	130-210	" rosadas	0'0	ind.	7'5	187	46
97	210-260	arcilla roja	0'2	2'3	7'4	101	53

Análisis químico

Nº	P.calc.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO
92	9'4	55'6	20'0	1'4	0'5	0'6	4'7
93	14'9	52'8	19'9	0'8	0'3	0'6	4'1
94	9'2	55'0	21'0	8'4	0'5	0'4	4'6
95	4'8	58'9	18'2	3'3	0'8	0'6	2'2
96	5'3	69'6	11'6	2'1	0'7	3'0	2'0

Se trata de una serie de sedimentos superpuestos que se pueden clasificar a simple vista en dos grupos, el primero constituido por pizarras arcillosas en el que se incluyen las muestras 92, 93 y 94 de composición química bastante semejante y con un contenido en manganeso que va disminuyendo con la profundidad.

También disminuye con la profundidad la cantidad de manganeso soluble en ácidos débiles. La muestra 97, arcilla roja y con mayor contenido en carbonatos, tiene mayor nivel de manganeso.

Las muestras 95 y 96 son areniscas de color más rojo la primera con un contenido en hierro superior y más pobre en manganeso que la 96. Ambas areniscas son más ricas en manganeso que las arcillas exceptuando la nº 97.

### 3.6. MUESTRAS TOMADAS EN EL VALLE DEL EBRO

Se incluyen en este grupo calizas y arcillas de formación geológica Mioceno tomadas en las proximidades de Quinto (Zaragoza) y Azaila (Teruel). Se han agrupado en tres series, la nº 20 constituye un perfil geológico mientras que la 21 y 22 están formadas por materiales distintos tomados en puntos próximos entre sí.

Serie 20.

## Serie de muestras tomadas en Quinto

(Zaragoza) Km. 43 de la carretera Zaragoza-Castellón.

Mioceno. Banco de yeso debajo del cual aparecen unos sedimentos rojos.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat. org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en P.P.M.	
						t	s
98	0-35	caliza	-	94'8	-	396	330
99	35-43	arcgris	0'2	11'7	8'0	101	38
100	43-88	arcroja	0'1	26'5	7'8	286	176

Análisis químico

Nº	P. calc.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO
98	41'8	1'6	0'5	1'3	0'0	54'3	0'7

En esta serie las arcillas tienen niveles de manganeso más bajos que la caliza. En esta última la extracción con acético y con ácidos fuertes dan valores de manganeso semejantes, lo que hace pensar que el elemento puede estar en forma de carbonato. La arcilla roja es más rica en manganeso que la gris.

**Serie 21.**

En la misma carretera de Saragosa-Castellón en el Km. 50, pasado el arroyo Lupín; se tomaron estas dos muestras en un perfil análogo al anterior.

<u>Nº</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Mat.org.</u>	<u>CO<sub>2</sub>Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mn en P.P.M.</u>	
					<u>t</u>	<u>s</u>
101	arc.gris	0'3	31'3	8'3	176	132
102	arc.roja	0'2	21'8	8'4	186	132

En esta serie ambas arcillas, roja y gris, tienen niveles de manganeso semejantes, aunque ligeramente superiores el de la arcilla roja. La extracción con acético da un valor bastante alto y el mismo para ambas muestras, las dos son ricas en carbonatos.

Serie 22.

Serie de muestras tomadas en Azaila (Teruel) en un corte junto a la curva superior de la carretera Zaragoza-Castellón. Son estratos que se repiten.

Nº	Naturaleza	Mat.org.	CO Ca	pH	Mn en p.p.m.	
					t	s
103	roca caliza	-	82'2	-	106	60
104	marga gris	0'2	16'7	7'4	158	52
105	marga viol.	0'3	9'8	7'5	157	71
106	marga roja	-	17'5	-	220	99

Análisis químico

Nº	P.calc.	$\frac{SiO_2}{2}$	$\frac{Al_2O_3}{2}$	$\frac{Fe_2O_3}{2}$	$\frac{TiO_2}{2}$	CaO	MgO
103	39'3	7'7	1'5	1'9	0'1	46'6	1'7
104	14'6	42'1	17'0	7'3	0'8	8'5	7'2
105	14'0	44'8	15'8	4'4	0'8	7'0	7'3
106	16'2	43'3	15'4	5'0	0'8	9'7	2'6

En esta serie de muestras encontramos un aumento de manganeso al aumentar el contenido de material arcilloso y al aumentar la cantidad de coloides férricos. La marga roja de la muestra 106 es la más rica en manganeso. La roca caliza, muestra 103 da el valor más bajo de la serie.

### 3.7. MUESTRAS TOMADAS EN LA ZONA NORTE

Este grupo está formado por muestras de formaciones diferentes, la serie 23 es un suelo bien desarrollado que corresponde al Eoceno marino, la 24 es otro su lo sobre una formación del Eoceno continental. Mientras que de la serie 25 a la 31 corresponden a suelos ó sedimentos de formación Cretácica. La serie 32 es un Ranker formado sobre arcillas y areniscas silúricas. La serie 33 es un suelo formado sobre roca volcánica y la 34 está integrada por arenas de playa.

Serie 23.

Muestras que forman un perfil completo en la sierra de Urbasa, en el Km. 26 de la carretera de Estella a Olazogutia (Navarra), a unos 900 m. de altitud; terreno llano con ligeras ondulaciones. Formación geológica: Eoceno marino. Vegetación: bosque.

Las cuatro muestras primeras corresponden a un suelo bien desarrollado sobre las arenas de la muestra 111 y con horizontes definidos tal como se indica en el cuadro. Las otras muestras están tomadas de sedimentos arcillosos ó arenosos.

Nº	Horizonte	Naturaleza	M. org.	CO <sub>3</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
						t	s
107	A <sub>c</sub> -A <sub>1</sub>	suelo	6'8	0'0	6'3	65	46
108	A <sub>c</sub>	s. decolorado	0'1	0'0	6'4	44	0
109	Eh <sub>1</sub>	suelo negro	0'8	0'0	5'9	174	57
110	Eh <sub>2</sub>	suelo pardo	0'8	0'0	5'1	174	32
111	C	arena fina	0'4	0'0	5'8	222	27
112		arcilla verde	0'4	0'0	4'6	196	33
113		are. arcillosa	0'4	0'0	4'5	131	23
114		are. descalcifi.	0'6	ind.	4'9	70	12
115		arenis. calcárea	-	59'5	-	153	120
116		arcillas	0'2	0'7	7'3	116	44
117		arcillas grises	0'0	0'0	6'6	137	27

Análisis mecánico

<u>Nº</u>	<u>P. desec.</u>	<u>A. gruesa</u>	<u>A. fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
107	0'9	50'4	34'3	4'1	4'7
108	0'0	65'0	29'2	1'3	4'1
109	0'5	63'2	24'5	2'8	7'8
110	0'8	68'9	20'3	2'3	9'9
111	0'5	25'9	62'5	1'8	9'3
112	3'0	3'1	23'4	26'1	49'3
113	1'1	60'1	16'8	1'0	20'9
114	0'7	58'2	29'4	1'2	10'7
116	3'7	3'2	29'5	20'5	45'7
117	0'2	69'1	23'7	1'3	5'3

El manganeso en el suelo se acumula en las muestras 109 y 110 más ricas en materia orgánica que las arenas sobre las que se han formado. La muestra 108 del horizonte de lavado está también empobrecida en manganeso. En los sedimentos inferiores la mayor proporción de manganeso corresponde a la muestra 112 que es la más rica en arcilla de la serie. La cifra menor es la de la arena descalcificada de la muestra 114.

En la extracción con ácidos débiles los valores de toda la serie son muy parecidos. El valor más alto lo dá la 115 rica en carbonatos; dá un valor casi igual al manganeso total. El valor más bajo lo encontramos en la 108, suelo decolorado del horizonte de lavado.

Serie 24.

Muestras tomadas en Peñas de Urdu-  
liz (Vizcaya) al S.E. de las Peñas. Altitud 110 m. Orien-  
tación S.E. Inclinación 30°. Formación geológica: Eoceno.  
Es un Ranker formado sobre la arenisca.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en P.P.M.	
						t	g
118	0-20	suelo	4'7	0'0	6'6	78	42
119	20	arcilla	14'1	0'0	6'1	351	129
120	0-15	suelo	4'2	0'0	5'4	26	22

Análisis mecánico

Nº	P. desec.	A. gruesa	A. fina	Limo	Arcilla
119	4'3	17'5	26'3	13'7	34'7

Es notable la diferencia entre el contenido en manganeso de la arcilla y del suelo. El enriquecimiento en manganeso de la arcilla coincide con un alto contenido en materia orgánica.

La extracción con ácidos débiles da igualmente para la arcilla un valor alto y el mayor de toda la serie.

Serie 25.

Muestras que forman un perfil en la sierra de Vitoria (Álava), en un desmonte de la carretera de Vitoria a Estella en el Km. 16 a unos 700 m. de altitud. Orientación N. Inclinación unos 12°. Formación geológica: arenas y arenas calcáreas del Maestrichtense (Cretácico superior). Vegetación: bosque (*Fagus silvática*).

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
						t	g
121	A <sub>c</sub> -A <sub>1</sub>	suelo	7'3	0'0	5'5	87	33
122	A <sub>c</sub>	suelo deco- lorado.	0'4	0'0	4'6	35	0
123	Bh <sub>1</sub>	suelo negro	1'9	0'0	4'5	33	16
124	Bh <sub>2</sub>	suelo pardo	1'6	0'0	4'9	85	0
125	C	arena des- calcificada.	0'1	0'0	6'5	129	28

Análisis mecánico

Nº	P. desec.	A. gruesa	A. fina	Limo	Arcilla
121	1'2	68'2	22'9	3'4	4'5
122	0'1	66'4	29'6	2'9	2'4
123	0'7	64'7	19'5	3'7	10'3
124	0'9	65'2	18'7	3'3	9'8
125	0'3	72'3	18'8	1'4	5'4

En las muestras que forman este perfil se observa que el contenido mayor de manganeso está

en la arena descalcificada sobre la que se ha formado el suelo. Esto indica que en los procesos de meteorización hubo pérdida de manganeso. La muestra 124 aparece empobrecida en manganeso. Las muestras 123 y 122 dan valores muchos más bajos. En la muestra 121, rica en materia orgánica, se advierte una acumulación de manganeso debido tal vez a la acción de los coloides orgánicos.

Serie 26.

Perfil de suelo tomado en Collado de Ason (Santander). Altitud 707 m. Formación geológica: cretácico. Vegetación: Acinium y Erica. Color oscuro que se hace más claro al profundizar. Hay afloramientos de roca caliza.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat. org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
						t	s
126	0-14	suelo	15'5	0'0	4'9	24	15
127	14-29	suelo	8'8	0'0	5'3	22	11
128	-	roca	-	0'0	-	21	13

Análisis mecánico

Nº	P. desec.	A. gruesa	A. fina	Limo	Arcilla
126	3'3	34'8	37'3	6'4	7'5
127	1'9	41'8	36'3	10'0	9'8

Análisis químico

Nº	P. calc.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO
128	2'8	93'0	1'2	1'1	0'3	0'5	0'2

Todas las muestras de este perfil dan valores muy bajos de manganeso; este disminuye con la profundidad. El valor más bajo lo da la roca y el más alto el suelo superficial más rico también en materia orgánica.

Serie 27.

Serie de muestras tomadas en Portillo de Sia (Burgos) junto al Km. 52 de la carretera. Altitud 1200 m. Formación geológica, areniscas del cretácico. Vegetación, Erica y gramíneas.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
						t	s
129	0-10	arena	7'0	0'0	5'1	43	27
130	10-18	arena	6'0	0'0	4'7	20	15
131	28-50	arenosa	3'6	0'0	4'7	44	13

Análisis mecánico

Nº	P.demec.	A.gruesa	A.fina	Limo	Arcilla
129	2'0	42'0	35'5	7'7	10'2
130	1'5	34'9	46'6	8'4	9'8
131	2'6	27'6	35'2	16'5	20'9

Estas muestras son de naturaleza ácida, no contienen carbonatos y dan valores de manganeso bastante bajos. Las más ricas en manganeso son la 129 y 131 con mayor contenido en arcilla. La que da el valor más bajo es la 130 y es a la vez la más pobre en arcilla.

Serie 28.

Muestras tomadas en Busturia (Vizcaya) en la cantera de Arrionaga. Altitud 100 metros. Orientación E. Inclinación 45°.

Es una caliza arenosa compacta. Hay una capa de arcillas sobre las calizas. En la roca aparecen concrecciones de carbón. Formación Cretácica.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
						t	s
132	0-15	arcillosa	10'5	0'0	6'3	1114	34
133	14-30	arcillosa	3'8	0'0	5'5	980	205
134	30	roca	-	97'2	-	380	-
135	-	suel.veget.	4'0	39'4	7'3	480	129
136	-	arcilloso	1'5	0'9	7'3	632	80

Análisis mecánico

Nº	P.deseo.	A.gruesa	A.fina	Limo	Arcilla
132	4'7	3'8	20'4	28'6	44'5
133	5'0	3'2	17'9	45'6	34'2
135	2'0	20'6	42'4	19'8	18'5

Sobre una roca caliza, en este clima se ha desarrollado un suelo ácido con una proporción elevada de arcilla, todo ello consecuencia de un ataque químico muy intenso.

Al formarse el suelo se ha producido un enriquecimiento notable en manganeso lo que nos indica que originariamente estaba en formas poco movilizables como son los óxidos superiores, hecho que viene confirmado por los valores relativamente bajos del manganeso extraído por los ácidos débiles. En este perfil nos encontramos con óxidos de manganeso en presencia de bastante cantidad de materia orgánica y con un pH ácido, esto nos indica de nuevo que estos óxidos no se han formado con el suelo sino que ya estaban en el material original.

A la roca caliza corresponde el contenido más bajo en manganeso de toda la serie. En general todos estos materiales dan valores altos de manganeso. El valor máximo corresponde a la 132 muestra tomada en la superficie y con mayor cantidad de arcilla y materia orgánica que las demás. La 133 con un valor de manganeso algo inferior es también rica en arcilla. La muestra 135 está tomada del suelo adherido a la parte vegetal. La 136 corresponde a una arcilla casi totalmente descalcificada y es también rica en manganeso.

En cuanto al manganeso soluble no guarda en esta serie relación con el contenido en carbonatos, posiblemente porque originariamente no se encontraba en forma de carbonato.

Serie 29.

Serie de muestras tomadas a 400 m. del Santuario de Urquiola (Vizcaya), a la izquierda de la carretera hacia Amboto. Altitud 760 m. Orientación 0. Formación geológica: areniscas oligocénicas sobre la formación total cretácica. Vegetación: helechos.

El perfil presenta una capa con mucho humus oscuro ; por debajo cantos de derrubio con arcillas pardo-claras. Debajo una capa de arcilla pardo amarillenta y a 170 cm. hay aguas ferruginosas.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en P.P.M.	
						t	s
137	0-25	húmica	11'6	0'0	3'8	24	10
138	15-30	arenosa	8'6	0'0	4'2	31	7
139	25-30	arenosa	0'4	0'0	6'4	22	10

Análisis mecánico

Nº	P.desec.	A.gruesa	A.fina	Limo	Arcilla
137	2'5	34'1	29'9	15'1	15'4
138	2'5	33'3	29'8	12'9	19'7
139	0'3	48'6	36'8	7'8	6'5

Es un suelo ácido y con abundante materia orgánica en las capas superficiales, lo que da unas condiciones favorables para la movilización del manganeso en forma de ión bivalente.

La mayor proporción de manganeso corresponde a la muestra 138 que es la más arcillosa; así mismo la muestra 139 es la más pobre en arcilla, en materia orgánica y en manganeso.

Los extractos con ácidos débiles dan valores de manganeso relativamente altos como corresponde a formas movilizables de manganeso.

Serie 30.

Serie de muestras tomadas al pie del Amboto al final de la carretera en una cantera de mármol. Altitud 900 m. Orientación Oeste. Inclinación 30°. Formación geológica, cretácico. Vegetación: hayedo, helechos y prado.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
						t	s
140	18-28	suelo	3'0	15'9	7'2	148	73
141	-	roca	-	91'9	-	65	-

Análisis mecánico

Nº	P.desec.	A.gruesa	A.fina	Limo	Arcilla
140	2'5	9'5	42'0	22'8	25'3

Estas muestras corresponden a un suelo rico en humus formado sobre una roca caliza del cretácico.

El mayor valor de manganeso corresponde a la muestra de suelo rica en materiales finos y con algo de materia orgánica. En esta muestra la extracción con ácidos débiles da un valor bastante alto, hecho que venimos observando en los materiales calizos.

Serie 31.

Serie de muestras tomadas a 2 Km. 700 m. de Munguia (Vizcaya) a la derecha de la carretera de Munguia a Nuestra Sra. del Oro. Altitud 700 m. Orientación E. Inclinación 30°. Formación geológica: cretácico. Vegetación: bosquecillo con robles, hayas, tilos y helechos.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
						t	s
142	0-8	suelo	0'0	0'0	7'5	31	15
143	10-25	suelo	4'1	0'0	6'7	241	128
144	-	roca	-	91'2	-	109	-

Análisis mecánico

Nº	P. desec.	A. gruesa	A. fina	Limo	Arcilla
142	0'7	81'5	11'8	1'9	4'7
143	3'9	17'5	28'1	14'1	39'0

Análisis químico

Nº	P. calc.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO
143	40'1	7'6	1'0	0'8	0'1	51'1	ind.

Suelo con humus desarrollado sobre roca caliza. En las capas superficiales se observa una descalcificación. La muestra 142 exenta de coloides orgánicos tiene poca arcilla. La roca originaria es caliza casi pura.

El mayor valor de manganeso corresponde a la muestra 143 con mayor contenido en arcilla y materia orgánica. Para esta muestra la extracción con ácidos débiles da también un valor alto de manganeso. La roca caliza da un valor inferior a la 143 pero bastante superior a la del suelo superficial.

Serie 32.

Serie de muestras tomadas en la carretera que va del Santuario de Uriquiola a Amboto (Viscaya). Altitud 850 m. Orientación S.E. Corresponden a un Ranker formado sobre pizarra y areniscas silúricas.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
						t	s
145	0-35	suelo	18'6	0'0	4'0	54	0
146	65-90	arenas	3'1	0'0	4'3	32	0
147	100-130	arcillas	3'5	0'0	4'5	48	24

Análisis mecánico

Nº	P.desec.	A.gruesa	A.fina	Limo	Arcilla
145	3'2	26'4	40'2	11'6	12'6
146	1'3	21'0	49'3	16'2	12'7
147	3'0	5'0	33'7	20'2	39'7

Las muestras 145 y 146 son bastante semejantes en cuanto a su composición granulométrica; la única diferencia es que la primera, más superficial, es más rica en materia orgánica. La muestra 147 es de arena fina con mucha arcilla y sobre ella se ha desarrollado el Ranker.

Las tres muestras presentan niveles de manganeso parecidos, ligeramente superior la 145 suelo superficial más rico en materia orgánica. Le sigue en orden decreciente de manganeso la 147 más pobre en materia orgánica pero con mayor proporción de arcilla.

Serie 33.

Serie de muestras tomadas en Riogaitía a 500 m. hacia Munguia (Vizacaya). Altitud 200 m. Orientación S. Inclinación 30°. Formación geológica: volcánica. Vegetación: prado.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat. org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
						g	g
148	0-12	suel. humus	7'8	0'0	5'3	785	71
149	12-24	suelo	2'5	0'0	5'2	654	44
150	-	roca	-	ind.	-	959	-

Análisis mecánico

Nº	P. desec.	A. gruesa	A. fina	Limo	Arcilla
148	4'0	19'1	30'7	22'7	24'2
149	3'7	21'3	37'9	17'3	21'2

Análisis químico

Nº	P. calc.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO
150	3'3	54'9	16'9	5'6	2'2	0'5	1'7

Suelo con mucha materia orgánica formado sobre roca silícea. La muestra superficial es más rica en arcilla y en materia orgánica.

En general estos materiales presentan valores altos de manganeso. El nivel más alto corresponde a la roca, lo que indica que en el proceso edafológico

genético ha emigrado parte del manganeso.

De las dos muestras de suelo el valor más alto lo da la 148 con mayor cantidad de arcilla y de materia orgánica que la muestra 149.

La extracción con ácidos débiles da valores bajos con relación al manganeso total lo que nos indica que la mayor parte de este elemento está en formas poco movilizables.

Serie 34.

Muestras de arenas de playa tomadas la primera en Laredo (Santander), y la segunda en Sopelana (Vizcaya).

<u>Nº</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Mat.org.</u>	<u>CO<sub>2</sub>Ca</u>	<u>pH</u>	<u>Mn en P.P.M.</u>	
					<u>t</u>	<u>s</u>
151	arena	0'9	31'3	8'2	131	95
152	arena	0'2	58'4	8'0	414	363

Análisis mecánico

<u>Nº</u>	<u>P.dessec.</u>	<u>A.gruesa</u>	<u>A.fina</u>	<u>Limo</u>	<u>Arcilla</u>
151	0'2	93'9	3'5	0'0	2'5
152	0'6	97'6	0'9	0'0	2'1

Aunque el análisis mecánico de estas muestras da resultados análogos, la muestra 152 es bastante más rica en manganeso y en carbonatos, lo que hace pensar que gran parte del manganeso puede estar como carbonato. Esto mismo lo confirma el hecho de que la extracción con ácidos débiles dé valores casi tan altos como la extracción con ácidos fuertes.

### 3.8. MUESTRAS HÚMICAS DE LA ZONA NOROESTE

En este grupo se han incluido una serie de muestras ricas en humus tomadas de suelos de formación granítica de clima húmedo con el fin de estudiar las posibles relaciones entre riqueza en materia orgánica y en manganeso.

**Serie 35.**

En esta serie se han agrupado unas muestras recogidas en una excursión a Zamora y Galicia. Todas ellas son de suelos ricos en humus.

Las muestras 156 y 155 se tomaron en el bosque de Fernada, Km. 12 de la carretera de Santiago a Porto Mouro, junto al asilo de ancianos de San Castor y Santa Adelaida (La Coruña). Corresponden a dos horizontes diferentes de un mismo perfil (turbera baja); la profundidad de este perfil oscila alrededor de 1 metro. La vegetación está principalmente constituida por arándano (*Vaccinium myrtillus*).

La muestra 157 está tomada en el Monte del Castelo al Sur de Carballo (La Coruña) y está constituida por humus sobre braunlehm, procedente de anfibolita; la profundidad media es de 25 a 35 cm. Falta el bosque debido a la poca permeabilidad del suelo y a su alta plasticidad. Existen coquecciones de bióxido de manganeso (pirolusita).

La muestra 158 se tomó en el Monte Blanco, Balarés (La Coruña). Corresponde a un Ranker bajo pinar abierto, sobre granito. Vegetación: Helechos., Tojal típico, Rosa Spinísisima, *Asphodelus Oeste*. Trinchera de camino maderero. Profundidad de 70 a 80 cm. Alteración del granito en profundidad.

Las muestras 153 y 154 se tomaron en el lago de Sanabria (Zamora), frente al hito de declaración de interés nacional y lugar pintoresco. Corresponden a hu-

mus de un Ranker moderiforme sobre granito, de unos 30 cm. de profundidad. La vegetación es de roble. Debajo sin relación con el Ranker hay una tierra parda; quizás el Ranker viene del granito superficial (lo hay rodado), y la tierra parda del gneis.

Nº	Horizonte	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en P.P.P.M.	
						t	s
153	0-30	humus	16'3	0'0	4'6	480	77
154	superf.humus		20'5	0'0	4'9	599	87
155	3'5-25	humus	15'7	0'0	4'4	76	16
156	45-50	humus	12'6	0'0	5'2	142	11
157	0-30	humus	19'6	0'0	5'2	582	16
158	0-75	humus	8'8	0'0	6'1	48	16

Esta serie está formada por muestras con un gran contenido en materia orgánica (son horizontes de humus). Pertenecen a suelo desarrollados sobre rocas silíceas. La pluviosidad es muy grande. No contienen carbonatos y su pH es francamente ácido.

En general estas muestras dan valores de manganeso bastante altos. El valor máximo corresponde a la muestra 154, suelo superficial y con mayor contenido en materia orgánica; le siguen la 157 y 153 con contenidos en materia orgánica algo inferiores. En esta serie se observa un estrecho paralelismo entre el manganeso total y el con-

tenido en materia orgánica. La acumulación de manganeso en estos suelos parece ser debido a la acción de coloides orgánicos.

En cuanto al manganeso soluble en ácidos débiles dan valores altos las muestras 154 y 153. Las muestras restantes son más pobres en esta fracción soluble en ácidos débiles dando todas ellas valores análogos.

### 3.9. APÉNDICE. MUESTRAS AISLADAS

Comprende en este apartado los datos analíticos correspondientes a cuatro muestras aisladas, que no se han podido incluir en ninguno de los grupos anteriores.

**Descripción:**

Nº 159.- Muestra de margas tomadas en el Km. 12 de la carretera de Villaverde a S. Martín, a la derecha de Pizcueta (Madrid). Altitud 575m. Formación geológica: Mioceno.

Nº 160.- Arena arcillosa de color rojo con estructura compacta tomada al borde de la carretera de Chiloeches, a 1 Km. del enlace con la carretera a Guadalajara. Altitud:660m. Formación geológica: Mioceno.

Nº 161.- Roca caliza tomada en sedernales (Vizcaya), se usa como material de construcción. Formación geológica: Cretácico.

Nº 162.- Roca silícea tomada en Guernica (Vizcaya). Formación geológica: Cretácico.

Nº	Naturaleza	Mat.org.	CO <sub>2</sub> Ca	pH	Mn en p.p.m.	
					t	s
159	margas	0'0	34'4	7'8	170	31
160	are. arcillo.	0'2	6'5	8'1	229	77
161	roca caliza	-	97'2	-	70	-
162	roca ácida	-	0'0	-	456	-

Análisis mecánico

Nº	P. desec.	A. gruesa	A. fina	Lino	Arcilla
159	2'0	40'2	20'5	11'8	26'8
160	1'9	7'6	33'3	31'0	27'3

Análisis químico

<u>Nº</u>	<u>P.calc.</u>	<u>SiO<sub>2</sub></u>	<u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>TiO<sub>2</sub></u>	<u>CaO</u>	<u>MgO</u>
161	43'4	1'7	1'1	0'6	0'0	55'5	ind.
162	4'8	49'6	16'4	4'8	1'2	8'2	7'2

---

#### 4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

---

Los resultados obtenidos para el manganeso total oscilan entre 13 y 12650 p.p.m. Un intervalo tan amplio de concentraciones de manganeso era de esperar por dos razones; la primera por la naturaleza variada de las muestras y la segunda por el carácter del manganeso que unas veces se presenta como elemento totalmente accesorio, desde un punto de vista mineralógico, y otras veces aparece como macroelemento formando minerales propios en cantidades apreciables.

En algunas de las muestras como la 28 y 29 es posible observar directamente los granos de pirolusita, en estos casos el manganeso debe ser considerado como uno de los constituyentes fundamentales del

conjunto, mientras que en las muestras en que se encuentra en una proporción pequeña debe ser tratado como un oligoelemento o " elemento traza ". La primera cuestión que se nos plantea al observar los resultados en su conjunto es hacer una clasificación, estableciendo por una parte un grupo de muestras con niveles altos de manganeso y otro grupo, que debe ser el más numeroso, integrado por los materiales que contienen una proporción menor de elemento.

En el Histograma de la página siguiente puede verse la distribución de todos los resultados en intervalos de 100 p.p.m. De la observación de esta gráfica se deduce que el 85 % de las muestras contienen menos de 400 p.p.m. de manganeso total, siendo muy pocas las muestras en las que se encuentran cantidades superiores a 500 p.p.m. A la vista de esta distribución parece indicado admitir la cifra de 500 p.p.m. como barrera clasificadora de materiales atendiendo exclusivamente a su contenido en manganeso total. Esta clasificación establecida sobre la base de nuestros resultados puede tener cierta conexión con los límites biológicos de toxicidad del manganeso, ya que según algunos autores ( 96 ) cantidades superiores a 450 p.p.m. en forrajes pueden resultar ya tóxicos.

Las aguas naturales en su acción erosiva disuelven el manganeso al estado de ión divalente,

fundamentalmente en forma de bicarbonato, y al ponerse en contacto con los distintos materiales de suelos y sedimentos si las condiciones fisico-químicas (pH, potencial redox, presión del  $\text{CO}_2$ , capacidad de adsorción) son adecuadas el manganeso pasa a la fase sólida y queda incorporado al material en cuestión mientras aquellas condiciones fisico-químicas no se modifiquen; así que la concentración de manganeso guardará una cierta relación con la naturaleza y propiedades de los distintos materiales que forman el suelo o el sedimento. Dada la complejidad del fenómeno esta relación solamente podremos observarla mediante estudios estadísticos aplicados a las muestras del segundo grupo, es decir a las muestras en las cuales el manganeso se puede considerar como oligoelemento.

4.1. MANGANESO EN ROCAS

En la tabla siguiente se dan los resultados correspondientes a rocas calizas y a rocas silíceas.

<u>Nº Muestra</u>	<u>Localidad</u>	<u>% CO<sub>2</sub> Ca</u>	<u>Mn en p.p.m.</u>
			<u>t</u>
33	Alcalá-Loeches	78'3	1746
98	Quinto	94'8	396
134	Busturias	97'2	380
144	Mungia	91'2	109
103	Azaila	82'2	105
161	Peñeriales	97'2	70
141	Amboto	91'9	65
23	Valle Torija	98'2	13

Rocas silíceas

<u>Nº Muestra</u>	<u>Localidad</u>	<u>% SiO<sub>2</sub></u>	<u>Mn en p.p.m.</u> <u>t</u>
150	Rigoitia	54'9	959
162	Guernica	49'6	456
45	Torrejón-Loeches	44'7	387
46	Torrejón-Loeches	48'7	352
42	Alcalá-Loeches	53'6	315
10	Madrid	75'4	281
27	Valle de Torija	65'3	205
32	Alcalá-Loeches	50'0	196
67	Jarama	76'9	153
85	El Berrueco	42'6	133
80	El Berrueco	79'0	92
128	Santander	93'0	21

Los valores calculados son:

	<u>Valor medio en</u> <u>p.p.m. de Mn</u>	<u>Desviación standard</u>
Rocas calizas	360	578
Rocas silíceas	297	243

Los valores tan elevados de las desviaciones standard, especialmente el que se refiere a las rocas calizas, están producidos por la primera muestra en cada uno de los grupos. Teniendo en cuenta que estos dos valores se hallan muy lejos del valor medio correspondien-

te y que se hallan en el grupo primero de los establecidos en el apartado anterior, hemos repetido los cálculos después de eliminar estos dos valores, los resultados obtenidos son los que siguen:

	<u>Valor medio Mn</u> <u>P.P.E.</u>	<u>Desviación standard</u>
Rocas calizas	162	157
Rocas silíceas	236	134

Estos valores medios con unas desviaciones standard más pequeñas, nos parecen más representativas de nuestro grupo de muestras. El valor medio en rocas calizas es inferior al que dan las rocas silíceas, con el fin de ver si estas diferencias tiene significación estadística hemos hecho el análisis de la varianza, cuyos resultados se exponen en el cuadro siguiente:

	<u>Suma de cuadrados</u>	<u>g.d.l.</u>	<u>Varianza</u>
Total. . . . .	351041	17	20649
Dentro de los grupos	328260	16	20516
Entre grupos . . . . .	22781	1	22781

$$F = \frac{22781}{20516} = 1.1$$

El valor de F que dan las tablas para 16 y 1 grados de libertad es  $F = 4.49$  para una probabilidad del 5 %, de donde resulta que la diferencia observada no

es significativa y que las dos series de resultados se pueden tratar como un grupo único, dando entonces los valores siguientes:

Manganeso en rocas

Valor medio—————207

Desviación standard—————143

De todas las consideraciones anteriores sacamos las siguientes conclusiones:

- 1ª.- No se observan diferencias significativas en cuanto al contenido en manganeso de rocas calizas y silíceas.
- 2ª.- El contenido en manganeso de las rocas estudiadas oscila entre 1750 y 13 p.p.m. con un valor medio de 207 p.p.m. y una desviación standard de 143.

#### 4.2. MANGANESO EN ARENAS

Bajo la denominación genérica de arenas incluimos aquellos materiales en los que existe un predominio de las fracciones granulométricas " arena gruesa " y "arena fina ", con un contenido en " arcilla" menor de 15 % y con poca materia orgánica. De entre las muestras descritas en las series hemos seleccionado todas las que reúnen estas condiciones. La materia orgánica se ha tenido en cuenta puesto que ya hemos comprobado su influencia en el contenido de manganeso. Para facilitar su estudio hemos formado dos grupos de arenas según que contengan o no carbonato cálcico.

En los cuadros siguientes se han reunido los datos analíticos.

Arenas con CO<sub>2</sub>Ca

Nº	Localidad	CO <sub>2</sub> Ca	M.org.	pH	Arcilla	Mn en p.p.m.	
						t	g
152	Sopelana	58'4	0'2	8'0	2'1	414	363
35	Alcalá-Loeches	9'3	0'1	8'0	11'8	287	131
34	" "	1'1	0'1	8'2	4'8	317	24
8	Madrid	0'2	0'9	7'2	9'7	280	81
2	Madrid	9'4	0'0	7'3	-	257	47
40	Alcalá-Loeches	1'3	0'1	7'9	3'3	220	38
70	Madrid	10'7	0'4	8'2	9'4	195	46
44	Alcalá-Loeches	0'1	0'2	7'7	6'5	190	18
69	Cienfuegos- Titulcia	33'3	0'1	7'7	13'7	170	40
71	Madrid	0'8	0'2	7'5	8'1	166	33
51	Madrid	0'4	0'3	8'1	8'1	165	8
30	Madrid	2'0	0'3	7'8	9'4	154	55
31	Madrid	1'0	0'1	7'7	11'1	154	37
48	Guadalajara	7'2	0'0	7'6	9'7	148	19
43	Alcalá-Loeches	0'7	0'2	7'8	8'5	132	16
151	Laredo	31'3	0'9	8'2	2'5	131	95
41	Alcalá-Loeches	2'7	0'0	7'8	3'0	128	47
76	Madrid	17'1	0'1	7'9	11'6	125	14
47	Guadalajara	0'1	0'0	7'2	11'2	87	81
114	Urbasa	0'1	0'6	4'9	10'7	70	12
26	Valle de Torija	1'5	0'0	8'1	9'2	66	26
73	Madrid	37'4	0'0	-	11'0	48	12

Arenas sin carbonatos

Nº	Localidad	pH	M.org.	Aroilla	Mn en p. p. M.	
					t	s
7	Manzanares	6'3	1'3	8'9	249	29
111	Urbasa	5'8	0'3	9'3	222	27
19	Villaverde	7'4	0'3	10'4	170	27
9	Manzanares	6'2	0'0	9'5	155	0
18	Villaverde	7'2	0'3	10'2	166	33
12	Madrid	6'7	0'2	3'9	161	0
117	Urbasa	6'6	0'0	5'3	137	27
66	Jarama	6'6	0'0	9'0	131	12
49	Guadalajara	6'9	0'0	12'2	131	13
20	Villaverde- S. Martín	7'5	0'0	6'1	125	22
11	Madrid	6'7	0'0	3'0	124	0
64	Jarama	7'4	0'0	8'1	102	22
3	Madrid	7'5	0'0	2'5	90	10
72	"	7'7	0'3	14'1	83	30
139	Amboto	6'4	0'3	6'5	22	10

Hemos calculado los valores medios y las desviaciones standard para cada una de las dos series los resultados se han reunido en la tabla siguiente.

	<u>Valor medio</u>	<u>Desviación standard</u>	<u>Valor medio</u>	<u>Desviación standard</u>
	t	t	s	s
Arenas con CO <sub>3</sub> Ca	182	97	57	75
Arenas sin CO <sub>3</sub> Ca	139	55	16	13

Con objeto de ver si estas diferencias en los valores medios son significativas desde un punto de vista estadístico hemos hecho el análisis de la varianza, el resumen de los cálculos puede verse en la tabla siguiente.

Análisis de la varianza para el manganeso total:

	<u>Suma de cuadrados</u>	<u>g.d.l.</u>	<u>Varianza</u>
Total. . . . .	257819	36	7162
Dentro de los grupos	<u>240950</u>	<u>35</u>	6884
Entre grupos . . . .	16869	1	16869

$$F = \frac{16869}{6884} = 2.4$$

Análisis de la varianza para el manganeso fácilmente soluble.

	<u>Suma de cuadrados</u>	<u>g.d.l.</u>	<u>Varianza</u>
Total. . . . .	135904	36	3775
Dentro de los grupos	<u>121308</u>	<u>35</u>	3466
Entre grupos . . . .	14596	1	14596

$$F = \frac{14596}{3466} = 4.2$$

Los valores de F para estos grados de libertad son:

Probabilidad del 5 %  $F = 4.12$

" " " 1 %  $F = 7.41$

De donde resulta que las diferencias observadas no son significativas para el manganeso total y son significativas en el caso del manganeso fácilmente soluble.

Hemos calculado el valor medio para el manganeso total considerando todo el conjunto de las arenas y resulta

Manganeso total en arenas

Valor medio. . . . . 164

Desviación standard. 84

De todas las consideraciones anteriores se deducen las conclusiones siguientes:

- 1º.- El manganeso total en arenas oscila entre 414 y 22 p.p.m. con un valor medio de 164 p.p.m. y una desviación standard de 84.
- 2º.- No se observa ninguna relación entre el manganeso total y el contenido en carbonato cálcico.
- 3º.- El manganeso fácilmente soluble da un valor medio de 57 p.p.m. con una desviación standard de 75 para las arenas con carbonato cálcico, mientras que las arenas sin carbonato cálcico dan como valor medio 16 p.p.m. con una desviación standard de 13, siendo esta diferencia estadísticamente significativa.

#### 4. 3. MANGANESO EN ARCILLAS Y MARGAS

Después de estudiar los contenidos en manganeso de las rocas y de los materiales arenosos, en este apartado siguiendo métodos análogos estudiamos el manganeso total y el soluble en ácido acético diluído en arcillas y margas.

En este grupo incluimos aquellos materiales que teniendo poca materia orgánica contienen una proporción mayor del 15 % de "fracción arcilla".

En la tabla siguiente se dan los resultados analíticos.

Nº	Localidad	Arcilla	CO <sub>2</sub> Ca	Mat.org.	pH	Mn en P.P.M.	
						t	g
87	Guisema	25'5	68'7	0'2	7'8	527	55
14	Madrid	38'5	0'0	0'8	7'2	519	22
5	"	44'7	1'4	0'5	7'2	390	17
119	Urduliz	34'7	0'0	0'1	6'1	351	129
13	Madrid	20'2	0'0	1'5	7'3	311	73
75	"	23'3	12'8	0'5	7'7	250	20
160	"	27'3	6'5	0'2	8'1	229	77
63	Jarama	24'5	0'0	0'6	6'7	205	25
86	Guisema	34'8	56'0	0'3	7'9	196	99
112	Urbasa	49'3	0'0	0'4	4'6	196	33
159	Madrid	26'8	34'4	0'0	7'8	170	31
113	Urbasa	20'9	0'0	0'4	4'5	131	23
65	Jarama	20'3	2'7	0'0	7'6	131	19
24	Forije	17'6	4'2	0'1	7'5	127	34
116	Urbasa	45'7	0'7	0'2	7'3	116	44

Se han calculado los valores medios y las desviaciones standard y se han obtenido los resultados siguientes:

Valor medio. . . . .	$\frac{t}{257}$	$\frac{g}{47}$
Desviación standard	135	34

Con el fin de comparar los valores me-

dios obtenidos para el manganeso total en los tres grupos de materiales estudiados hasta ahora, en el cuadro siguiente se dan los valores junto con sus desviaciones standard.

	<u>Valor medio</u>	<u>Desviación standard</u>
Arcillas	257	135
Rocas	207	143
Arenas	164	84

Vemos que el contenido mayor corresponde a las arcillas y el menor a las rocas. En el cuadro siguiente se dá el resumen de los cálculos para el análisis de la varianza hecho para comprobar si la diferencia observada entre arenas y arcillas tiene significación estadística.

	<u>Suma de cuadrados</u>	<u>G.d.l.</u>	<u>Varianza</u>
Total. . . . .	598034	51	11726
Dentro de los grupos	<u>515883</u>	<u>50</u>	10318
Entre grupos . . . .	82141	1	82141

$$F = \frac{82141}{10318} = 7.96$$

Los valores de F de las tablas son para una probabilidad del 5 %  $F = 4.03$  y para una probabilidad del 1 %  $F = 7.17$  de donde se deduce que la diferencia encontrada es muy significativa.

Como consecuencia podemos decir que en el proceso de meteorización el manganeso tiende a acumularse en las fracciones finas.

En cuanto a las formas fácilmente solubles no se observan regularidades destacables.

De todas las consideraciones anteriores se deduce:

- 1º.- El manganeso total en estos materiales arcillosos oscila entre 116 y 517 p.p.m. con un valor medio de 257 p.p.m. y una desviación standard de 135.
- 2º.- El valor medio del manganeso total en arcillas es superior al de las arenas, siendo esta diferencia estadísticamente muy significativa.
- 3º.- El manganeso fácilmente soluble en las arcillas oscila entre 20 y 129 p.p.m. con un valor medio de 47 y una desviación standard de 34.
- 4º.- No se observan regularidades entre los contenidos de manganeso y otras características de estas muestras.

#### 4.4. MANGANESO EN SUELOS

Suelo y roca.- El manganeso presente en el suelo procederá de la roca original enriquecido con nuevos aportes o empobrecido por sucesivos lavados según la naturaleza de los materiales originales y de las condiciones dominantes en el suelo formado. Si se encuentra un ambiente oxidante y un pH alcalino, se formaran óxidos superiores de manganeso estables y se producirá un enriquecimiento en el suelo con respecto a la roca, tal es el caso observado en los dos suelos de las series 15 y 16 así como en las series 10, 28 y 30; en un medio ácido, el manganeso podrá pasar a la solución y observaremos un empobrecimiento al formarse el suelo, tal

es el caso de las serie 31, 33 y 23, todas ellas correspondientes a la zona húmeda.

Distribución en el perfil.- Observamos una tendencia general a disminuir la cantidad total de manganeso con la profundidad dentro del perfil de suelo, como corresponde a una aireación menor y por tanto a un potencial de oxidación más bajo. En algunas series se forma un horizonte de empobrecimiento de manganeso, seguido de otro de enriquecimiento, hecho perfectamente explicado por la presencia de reductores orgánicos o biológicos en zonas de lavado intenso. En el primer suelo de la serie 16 el horizonte de empobrecimiento corresponde a la muestra 81, superficial; así mismo en las series 24, 29 y 31 encontramos que la capa superficial contiene menos manganeso que las restantes; en cambio en las series 27 y 23 la zona de lavado está situada en un horizonte inferior.

## 5. FORMAS DE MANGANESO EN LOS SUELOS

Con el fin de profundizar más en el conocimiento de la química del manganeso en los suelos hemos hecho determinaciones de manganeso de cambio y de manganeso fácilmente reducible además del manganeso total y del soluble en ácidos débiles en unas series de muestras seleccionadas buscando contrastes que nos permitan observar mejor el comportamiento del manganeso según la composición del suelo.

Los métodos utilizados se han descrito en 2, 3,). Los resultados se dan en p.p.m. sobre suelo seco al aire. Las columnas se han denominado t, s, c y r, correspondiendo a manganeso total, soluble en acético diluido, de cambio y fácilmente reducible respectivamente. Las colum-

nas M.Org. y C.C. corresponden a materia orgánica en tanto por ciento y a capacidad de cambio en miliequivalentes por 100 grs. de suelo.

### 5.1.- Suelos ácidos.

En la tabla siguiente se han reunido los resultados analíticos de una serie de suelos ácidos.

Nº	Arcilla	Mat.org.	pH	C.C.	Manganeso en p.p.m.			
					t	s	c	r
59	10'4	0'0	5'4	8'1	589	32	43	144
126	7'5	15'5	4'2	88'6	24	15	5	17
127	9'8	8'8	5'3	27'0	22	11	12	0
129	10'2	7'0	5'1	23'2	43	27	15	21
132	44'5	10'5	6'3	31'8	1114	34	109	675
119	34'7	15'1	6'1	41'2	351	129	60	133
120	-	4'2	5'4	26'8	26	22	0	23
137	15'4	11'6	3'8	37'0	24	10	0	12
138	19'7	8'6	4'2	40'8	31	7	0	11
139	6'5	0'4	6'4	15'4	22	10	0	12
145	12'6	18'6	4'0	45'0	54	0	14	0
146	12'7	3'1	4'3	23'2	32	0	13	12
147	39'7	3'5	5'5	29'6	48	24	0	0

La falta total de carbonato cálcico en estas muestras y el pH ácido llevan consigo la ausencia de la forma carbonato manganeso. El valor de la capacidad de cambio (C.C.) sigue una marcha paralela al de la materia

orgánica en la mayor parte de los casos con muy poca influencia de la cantidad de arcilla lo que nos indica que la fracción coloidal activa es fundamentalmente la orgánica. Los valores encontrados para la arcilla son iguales o superiores a los consignados para el limo como corresponde a suelos con un ataque químico intenso y por consiguiente los compuestos de manganeso habrán estado sometidos a esta acción disolvente y reductora por la presencia de materia orgánica, por ello no es de extrañar que la mayor parte de estas muestras presenten una cifra de manganeso total bastante baja, sin embargo en la muestra 432 encontramos un valor muy alto que hay que atribuir al material original en el que indudablemente estaba el manganeso en forma de óxidos superiores difícilmente solubles, hecho que viene confirmado por el resultado bajo hallado para el manganeso soluble en ácidos débiles lo que nos indica también que la materia orgánica presente en esta muestra es de poca potencia reductora; el manganeso de cambio da un valor muy elevado así como también el fácilmente reducible. En la muestra 119 encontramos también un contenido alto de manganeso total junto con un valor elevado para el fácilmente soluble lo que nos demuestra que en este caso la materia orgánica sí que es capaz de reducir las formas oxidadas; para el manganeso de cambio se encuentra un valor bastante elevado. La muestra 59 da un número alto de manganeso total en ausencia de materia orgánica por lo que hay que pensar en la presencia de óxidos superiores

estables y así encontramos poco manganeso soluble en ácidos débiles y mucho manganeso de cambio así como también del fácilmente reducible.

De la observación de la tabla se deduce que en los suelos ácidos no todos los puntos activos del complejo cambiador está ocupados por los iones  $H^+$  y que existen posiciones estables para el manganeso de cambio aun en este medio ácido; esta observación viene confirmada por el hecho de que en muchas de las muestras el manganeso que se disuelve en ácidos débiles es menor que el manganeso de cambio. En todas las muestras excepto en la última se obtienen valores de  $g$  que son inferiores o iguales a la suma de  $c + r$  por lo que cabe pensar que el manganeso soluble en acético es una parte del de cambio y una parte del fácilmente reducible cuando existen condiciones reductoras en el suelo. En este sentido la muestra 147 nos ofrece un resultado algo sorprendente ya que el ácido acético disuelve una fracción de manganeso que no es ni de cambio ni fácilmente reducible; sino que debe corresponder a óxidos que se reducen por la acción de la materia orgánica en medio ácido.

De todas las consideraciones anteriores se deduce:

- 12.- En suelos ácidos en general el manganeso total es inferior a 50 p.p.m. aunque se presentan casos en los que se encuentran cantidades grandes de manga-

neso en forma de óxidos superiores estables procedentes del material original.

- 2<sup>a</sup>.- Se observa una forma de manganeso de cambio insoluble en ácido acético diluido y que se presenta en los suelos ácidos.
- 3<sup>a</sup>.- En algunos casos la materia orgánica actúa como reductora de algunos óxidos de manganeso en medio ácido débil.
- 4<sup>a</sup>.- En casi todas las muestras se encuentran valores de manganeso soluble en ácidos débiles iguales o menores que el fácilmente reducible. En dos muestras se ha hallado el caso contrario lo que indica la presencia de óxidos que únicamente se reducen en medio ácido débil

### 5.2. Suelos con reacción básica que no contienen carbono cálcico.-

En la tabla siguiente se han reunido los resultados analíticos a este grupo.

N <sup>o</sup>	Arcilla	Mat.org.	pH	c.c.	Manganeso en p.p.m.			
					f	s	c	r
81	11'5	2'3	7'1	13'3	200	68	21	38
84	6'7	2'6	7'4	15'3	274	172	0	31
13	20'2	1'5	7'3	29'3	311	73	0	106
14	38'5	0'8	7'2	34'4	519	22	56	185
72	14'1	0'3	7'7	12'0	83	30	0	109

En suelos con reacción alcalina en ausencia de carbonato cálcico el complejo coloidal debe estar saturado o casi saturado con cationes de bases fuertes tales como  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ , o  $\text{Na}^+$  y el pH básico procede de la hidrólisis de estos coloides y de las sales alcalinas o alcalino-térreas de los ácidos orgánicos; en estas condiciones parece que lo más probable es que no se encuentre manganeso de cambio y efectivamente así ocurre en tres de las cinco muestras estudiadas; no obstante en las otras dos encontramos cantidades apreciables de este elemento en forma de cambio, hecho que de nuevo nos pone de manifiesto la existencia de una forma de manganeso de cambio muy estable que es capaz de subsistir aún en presencia de cationes de bases fuertes y que no es desplazado por el ion  $\text{H}^+$  del ácido acético, como lo justifican los valores hallados para la muestra 14. Los resultados consignados en la columna g representan la fracción de manganeso soluble en un medio neutro y reductor, mientras que los tabulados en g tienen un carácter menos definido ya que pueden presentarse unas condiciones más o menos reductoras según la cantidad y la calidad de la materia orgánica presente en el suelo; por esto en algunos casos como en las muestras 81 y 84 encontramos una parte de manganeso que se disuelve en este medio ácido reductor y que no lo hace en el medio neutro.

De todas las consideraciones anteriores deducimos las siguientes conclusiones:

- 1ª.- En los suelos existe una fracción de manganeso que se disuelve en medio ácido y reductor y no en medio neutro y reductor.
- 2ª.- Existe una forma de manganeso de cambio que es estable aun en suelos con abundancia de cationes de bases fuertes.
- 3ª.- En general en suelos de reacción alcalina se encuentra un contenido de manganeso total superior al encontrado en suelos ácidos.

### 5.3. Suelos con caronato cálcico.

En la tabla siguiente se han reunido los resultados analíticos correspondientes a este grupo.

Nº	Arcilla	CO <sub>2</sub> Ca	Mat.org.	pH	c.o.	Manganeso en ppm.			
						t	s	c	r
99	-	11'7	0'2	8'0	5'1	101	38	0	10
100	-	26'5	0'2	7'8	20'4	286	176	11	15
78	15'5	6'9	3'8	7'8	23'0	340	180	40	95
79	15'2	7'0	2'9	7'7	21'7	336	143	44	82
58	10'4	0'1	3'4	8'3	18'1	1037	81	32	52
2	-	9'4	0'1	7'3	33'1	257	77	0	21
5	44'7	1'4	0'5	7'2	43'1	390	17	0	54
67	25'5	68'7	0'2	7'8	15'3	527	55	24	164
88	-	23'0	30'0	7'2	85'4	91	33	0	0
89	-	23'0	30'0	7'0	68'9	83	48	0	0
90	20'9	52'5	12'1	7'8	42'1	274	138	0	56
16	16'8	5'5	0'0	7'8	16'8	295	43	0	66

Nº	Arcilla	CO <sub>2</sub> Ca	Mat.org.	pH	c.c.	Manganeso en ppm.			
						t	B	C	R
70	9'4	10'7	0'4	8'2	12'8	195	46	12	38
71	8'1	0'8	0'2	7'5	16'6	166	33	0	56
75	22'3	12'8	0'5	7'7	20'6	250	20	0	21
37	-	22'6	0'0	7'8	39'3	418	234	0	0
38	-	6'5	0'3	7'9	48'5	664	389	11	8
39	-	11'8	0'2	7'7	23'0	242	101	11	6
40	3'3	1'3	0'1	7'9	15'5	220	38	0	6
22	37'0	87'4	2'4	7'9	28'1	49	11	0	3
24	31'1	67'4	1'9	7'6	34'8	121	56	2	16
25	17'6	4'2	0'1	7'5	34'8	127	34	11	12
55	-	3'7	0'9	7'7	28'5	253	88	22	25
47	12'2	0'1	0'4	7'0	25'5	131	13	22	13
48	11'2	0'1	0'0	7'2	28'1	87	81	28	17
49	9'2	7'2	0'0	7'6	23'2	148	19	0	16
136	-	0'9	1'5	7'3	36'1	632	80	104	420
140	25'3	15'9	3'0	7'2	20'6	148	73	32	109

La presencia de abundante carbonato cálcico proporciona un medio adecuado para la formación de carbonato manganeso y de óxidos superiores de manganeso, producidos por oxidación directa o bacteriana, en formas recientes y fácilmente solubles; por esta razón en estas muestras encontramos los valores relativos más elevados para el manganeso soluble en ácidos débiles y algunos valores altos del floculante reducible. Si el suelo presenta

unas condiciones reductoras solo existiran las formas de óxidos superiores de manganeso más estables junto con carbonato manganesoso y óxidos de manganeso bivalente y en los análisis encontraremos valores muy bajos de  $\underline{r}$  y  $\underline{c}$  y elevados de  $\underline{g}$ , tal es el caso las muestras número 88, 89, 37, 38 y 39. En las muestras 5, 87, 16, 71, 136 y 140 el valor  $\underline{g}$  es menor que el valor  $\underline{r}$ , y teniendo en cuenta la posibilidad de la presencia de formas de manganeso bivalente solubles en el ácido acético, deducimos que en estas muestras hay óxidos superiores que no se reducen por la materia orgánica del suelo aun en medio ácido o que las condiciones reductoras naturales son insuficientes para solubilizar estos óxidos.

En aquellos casos en los cuales el valor  $\underline{c}$  es de cero se pueden hacer deducciones con respecto a las condiciones óxido-reductoras del suelo comparando los valores de  $\underline{g}$  y de  $\underline{r}$ . Cuando  $\underline{g}$  es menor que  $\underline{r}$  como ocurre en las muestras 2, 5, 16 y 71 es decir cuando el ácido acético disuelve una cantidad de manganeso menor que la que se disuelve en un medio reductor, ello indica que en el suelo existen condiciones oxidantes y por lo tanto que las formas dominantes serán los óxidos superiores de manganeso muy estables en este medio. En las cuatro muestras indicadas el contenido en materia orgánica es bajo. Si por el contrario siendo nulo el valor de  $\underline{c}$  se encuentran valo-

res de g iguales o superiores a r es decir que la cantidad de manganeso soluble en ácido acético es igual o mayor que la que se disuelve en un medio reductor hay que pensar que en el suelo se tiene ya este medio reductor y que por tanto existiran formas de manganeso bivalente, facilmente movilizables, sin excluir la posible presencia de óxidos superiores formados en otras condiciones y que permanecen por su estabilidad, tal es el caso de las muestras 99, 88, 89, 90, 75, 37, 40, 22 y 49. Estas condiciones reductoras pueden ser producidas por la presencia de materia orgánica o también por una aireación deficiente en presencia de reductores inorgánicos, por esta razón nos encontramos con que algunas de estas muestras son muy ricas en materiales húmicos mientras que otras lo contienen en muy pequeña cantidad. Un caso extremo nos lo presentan aquellas muestras en las cuales r da un valor cero, que puede interpretarse de dos formas, o porque los óxidos superiores son muy estables o porque todo el manganeso presente lo está en forma reducida. Este segundo caso es muy poco probable y en los ensayos que realizamos nos daría un valor de g muy próximo al de t. Las muestras que más se aproximan a este caso son la 88, 89 y 37 y en todas ellas se observa la presencia de óxidos superiores de manganeso insolubles en los ácidos débiles.

En la mayor parte de estas muestras el valor de g es superior al de r lo que nos indica bien la

presencia de formas reducidas de manganeso bien un medio reductor que actúa en medio ácido y solubiliza a las formas oxidadas menos estables. No obstante se puede presentar el caso de que la materia orgánica no actúe como reductora de estos óxidos de manganeso, como ocurre en las muestras 5, 87, 16, 136 y 140 en las que el manganeso soluble en ácidos débiles g es inferior al fácilmente reducible r; este hecho se puede atribuir a la propia naturaleza de la materia orgánica o a la falta de cationes que como el  $\text{Cu}^{++}$  o el  $\text{Zn}^{++}$  actúan de catalizadores de esta reacción.

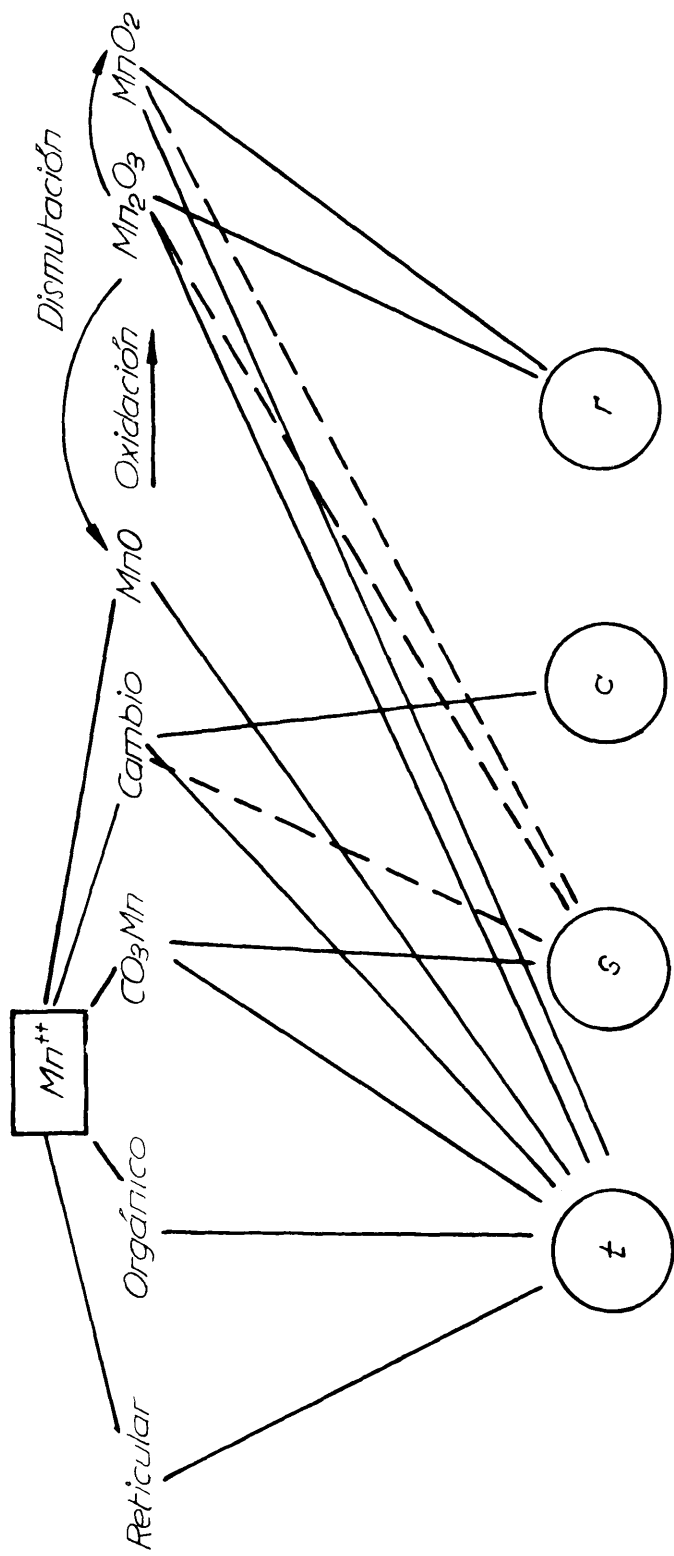
#### 5.4.- Consideraciones generales

En el transcurso de este trabajo hemos venido estudiando distintas formas de manganeso mediante unas det minaciones que llamamos t, s, c y r correspondientes al manganeso total, soluble en ácidos débiles, de cambio y fácilmente reducible según las técnicas descritas anteriormente. Mientras que los valores t, c y r tienen un significado claro y que se ajusta a formas de manganeso reales, el valor g resulta más difícil de interpretar ya que no corresponde a una forma exclusiva de manganeso, sino que en él participan eventualmente diversos estados dependiendo de los potenciales redox, de la presencia de catalizadores y del pH resultante en el sistema suelo-disolvente; no obstante el conocimiento de este valor g ha re-

sultado interesante por la información que suministra con respecto a estas características del suelo.

En el esquema siguiente se han reunido las distintas formas de presentación del manganeso, así como su relación con los valores analíticos.

El manganeso incluido en las redes de los silicatos es muy estable y solamente se solubiliza mediante agentes químicos fuertes por lo que su presencia únicamente afecta al valor g. Lo mismo le ocurre al biológico u orgánico. El carbonato manganeso solamente podrá existir en medios reductores en presencia de  $\text{CO}_3^{2-}$  y a un pH próximo a la neutralidad por lo que viene incluido en los valores g y h exclusivamente. El manganeso como cation de cambio tiene un comportamiento particular, lo hemos encontrado en todos los grupos de suelos estudiados en cantidades pequeñas, demostrando una gran estabilidad frente a los ácidos débiles y frente a la abundancia de cationes alcalinos o alcalino-térreos así mismo se manifiesta estable frente a condiciones alcalinas y oxidantes, claro que siempre lo encontramos como una fracción muy pequeña de la capacidad total de cambio; por otra parte en todos los medios estudiados nos hemos encontrado con muestras que no contenían manganeso de cambio, posiblemente porque la estabilidad de los quelatos orgánicos es mayor que la de los complejos coloides de adsorción y en algunos casos dominan aquellos sobre estos. El óxido manganeso más o menos hidratado solamente puede existir en medio alcalino y reductor



*t*: Manganeso total.

*s*: Manganeso fácilmente soluble

*c*: Manganeso de cambio.

*r*: Manganeso fácilmente reducible.

y viene incluido en los valores de t y s. El óxido  $Mn_2O_3$  hidratado se formará en un medio alcalino y oxidante y fácilmente se dismuta dando  $MnO$  y  $MnO_2$  que si las condiciones oxidantes subsisten pasará todo a  $MnO_2$ . El  $Mn_2O_3$  se comporta como fácilmente reducible por lo que su presencia se manifiesta en el valor de r y si el suelo contiene materia orgánica en condiciones de actuar como reductora en medio ácido débil, se manifestará también en s. El  $MnO_2$  presenta unas formas fácilmente reducibles que se incluirán en r y eventualmente en s; existen sin embargo formas concrecionadas antiguas de  $MnO_2$  que presentan una estabilidad notable frente a los reductores naturales del suelo, que se disuelven muy lentamente y que constituyen las reservas de Mn.

Al estudiar el contenido de manganeso y relacionarlo con la composición de las muestras hemos visto que la arcilla actuaba como acumuladora de este elemento y que por tanto las muestras arcillosas eran más ricas en manganeso que las rocas o que las muestras arenosas. Ahora al considerar el manganeso de cambio nos encontramos con que si se halla presente es en cantidades muy pequeñas y que muchas muestras arcillosas no lo contienen. La acción acumuladora de la arcilla no se explica por una adsorción estable, puesto que las cantidades de manganeso en este estado son muy bajas aún en aquellos casos en los que el manganeso total da un valor elevado; más bien cabe pensar que

la arcilla cataliza los procesos de oxidación a las formas más estables de manganeso, por lo que su presencia ocasiona esta acumulación observada.

Con respecto a las formas de manganeso asimilable por las plantas, de nuestro estudio se desprende que la suma del manganeso de cambio y el fácilmente reducible representa solo una fracción de aquel puesto que el  $\text{CO}_3\text{Mn}$ , el orgánico y el  $\text{MnO}$  son formas que la planta podrá asimilar y que no quedan incluidas en aquellas dos determinaciones. Tampoco el fácilmente soluble en ácidos débiles puede ser una medida total del manganeso asimilable por las razones expuestas anteriormente.

---

## 6. CONCLUSIONES GENERALES

---

- 1.- Se han analizado 162 muestras agrupadas en 36 series. Los resultados obtenidos para el manganeso total oscilan entre 13 y 12.650 p.p.m. Un intervalo tan amplio de concentraciones de manganeso era de esperar por dos razones; la primera por la naturaleza variada de las muestras y la segunda por el carácter del manganeso que unas veces se presenta como elemento totalmente accesorio, desde un punto de vista mineralógico y otras veces aparece como macroelemento formando minerales propios en cantidades apreciables.
- 2.- El contenido de manganeso total de las rocas estudiadas oscila entre 13 y 1750 p.p.m. con un valor medio de

207 p.p.m. y una desviación standard de 143.

No se observan diferencias significativas en cuanto al contenido en manganeso de rocas calizas y silíceas.

- 3.- En las arenas estudiadas el manganeso total oscila entre 22 y 414 p.p.m. con un valor medio de 164 p.p.m. y una desviación standard de 84.

Entre el manganeso total y el contenido en carbonato cálcico en arenas no se observa ninguna relación.

En las arenas con carbonato cálcico el manganeso fácilmente soluble da un valor medio de 57 p.p.m. con una desviación standard de 75, mientras que las arenas exentas de caliza dan como valor medio 16 p.p.m. con una desviación standard de 13, siendo esta diferencia estadísticamente significativa.

- 4.- El manganeso total en los materiales arcillosos estudiados oscila entre 116 y 517 p.p.m. con un valor medio de 257 y una desviación standard de 135. Este valor medio encontrado es superior al hallado para las arenas siendo esta diferencia estadísticamente muy significativa.

En las arcillas, el manganeso fácilmente soluble oscila entre 20 y 129 p.p.m.; con un valor medio de 47 y una desviación standard de 34.

- 5.- En los perfiles de suelos estudiados observamos una tendencia general a disminuir la cantidad total de man-

ganeso con la profundidad, como corresponde a una reacción menor y por tanto a un potencial de oxidación más bajo.

En algunos perfiles se observa un horizonte de empobrecimiento en manganeso, seguido de otro de acumulación, hecho explicable por la presencia de reductores orgánicos o biológicos en zonas de lavado intenso.

- 6.- Como regla general en suelos ácidos el manganeso total es inferior a 50 p.p.m. aunque en algunos casos se han encontrado cantidades muy superiores en forma de óxidos estables procedentes del material original.

En los suelos ácidos hemos observado la presencia de manganeso de cambio insoluble en ácido acético diluido. Como norma general los valores de manganeso soluble en ácidos débiles son iguales o menores que los encontrados para el fácilmente reducible; aunque en algunas muestras puede presentarse el caso contrario lo que indica la presencia de óxidos que se reducen en medio ácido débil y no lo hacen en medio neutro.

- 7.- Hemos observado la presencia de pequeñas cantidades de manganeso de cambio que permanecen en este estado aun en presencia de cantidades abundantes de cationes de bases fuertes.

En general en suelos de reacción alcalina encontramos cantidades de manganeso total superior a las encontra-

das en suelos ácidos.

8.- La arcilla actua como acumuladora de manganeso por lo que las muestras arcillosas son más ricas en este elemento que las rocas o las arenas, sin embargo el manganeso de cambio representa una fracción muy pequeña y en algunos casos no existe por lo que esta acción acumuladora de la arcilla no se puede explicar por una adsorción estable y más bien cabe pensar en procesos catalíticos de oxidación hacia las formas más estables de manganeso.

*Gregorio Buenos*

---

## 7.- BIBLIOGRAFIA

---

- (1) BERTRAND, G.- Sur l'intervention du manganese dans les oxidations provoquées par la lacasa.  
C.R. Acad. Sci. Paris. 1897. 124:1032-5, 1355-8.
- (2) RICHARD, P.- Contribution a la recherche du manganese dans les minéraux, les vegetaux et les animaux.  
C.R. Acad. Sci. Paris. 1898. 126:1882-1885.
- (3) BERTRAND, G. and ROSENBLATT, M.- Sur la repartition du manganese dans l'organisme des plantes superieures.  
C.R. Acad. Sci. Paris. 1921. 173:1118-1120.
- (4) GREGORIO ROCADOLANO, A. de.- Aportación bioquímica al problema agrícola del nitrógeno.  
Gambon. Zaragoza. 1933.

- (5) STILES, W.- Los vestigios de los elementos en las plantas y en los animales. Editorial S.A.E.T.A. Madrid. 1953.
- (6) WALLACE, T.- The Diagnosis of Mineral Deficiencies in Plants. His Majesty's Stationery Office. London. 1951.
- (7) MAYER, A.M. and GORHAN, E.- The iron and manganese content of plants present in the natural vegetation of the English Lake District.  
Ann. Botany. 1951. 15:247-263. C.A. 45, 7196c. 1951.
- (8) OVINCE, A.- Kwade Harten-Proeven in Zeeland in 1937. Tijdschr. Plziekt. 1938. 44:208-13. Citado en (5).
- (9) LEWIS, A.H.- Manganese deficiencies in crops. I-Spraying pea crops with solutions of manganese salts to eliminate marsh spot.  
Emp. J. Exp. Agric. 1939. 7:150-4. C.A. 33, 6512<sup>9</sup>. 1939.
- (10) BORTNER, C.E.- Toxicity of manganese to turkish tobacco in acid Kentucky soils.  
Soil. Sci. 1935. 39:15-33.
- (11) MULDER, E.G. and GERRTSEN, F.C.- Soil manganese in relation to plant growth.  
Advances in Agronomy. 1952. 4:221-277.
- (12) LEEPER, G.W.- Relationship of soils to manganese deficiency of plants. Nature. 1934. C.A. 29, 1561<sup>9</sup> (1935).
- (13) HUGET del VILLAR, E.- Los suelos de la península Lus-Ibérica. Thomas Murby and Co. London. 1937.

- (14) UGARTE LAISECA, J.- Fitoquímica forestal.  
Inst. Forestal de Invest. y Exp. N° 44. Madrid 1949.
- (15) MORALES CHOPRE, E.- Análisis de suelos forestales españoles.  
Inst. Invest. y Exp. N° 55. Madrid. 1951.
- (16) ALBAREDA HERRERA, J.M., BURRIEL MARTÍ, F. y MUÑOZ TABOADELA, M.- Manganeso total en relación con el color de tierras negras andaluzas.  
An. Edaf. Fisiol. Veg. 1948. 7:440-488
- (17) RANKAMA y SAHAMA.- Geoquímica. Editorial Aguilar. Madrid. 1954.
- (18) WAGER, L.R. and MITCHELL, R.L.- The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma a further study of the Skaergaard intrusion, East Greenland.  
Geochim et Cosmochim. Acta, 1951. 1:129-208.
- (19) SWAINE, D.J.- The trace element content of soils. Commonwealth Bureau of soils Science. Technical. Communication N° 48. 1955.
- (20) HESLEP, J.M.- A study of the infertility of two acid soils.  
Soil Sci. 1951. 72:67-80.
- (21) FISKEL, J.G.A.- Solubility of manganese in Florida soils. Proc. Soil. Sci. Soc. 1954. 14:88-95. (Soils and Fert: 19: 136. 1954).

- (22) OLSEN, C.- Biochem. Z. 1934. 269:277-285. Citado em (11).
- (23) ERGAMA, J.-Über die Rolle von Kupfer und Mangan in Leben der höhen.  
Pflanzen. pp. 105. Thesis, Univ. of Helsinki. Citado em (11).
- (24) PIPER, C.S.- The availability of manganese in the soil. J. Agr. Sci: 1931. 21:762-779.
- (25) GERRESEN, F.C.- Manganese deficiency of oats and its relation to soil bacteria.  
Ann. Botany. 1937. 1:207-230. C.A. 31, 5838<sup>2</sup>. 1937.
- (26) COIC, Y. and COPPENET, M.- Carences en manganese dan les sols humifères de Bretagne.  
Compt. Rend. Ac. Sci: 1949. 228:1379-1381.
- (27) NICOLAS, D.J.D.- The manganese and iron contents of crops plants as determined by chemical methods.  
J. Hort. Sci. 1949. 25:60-77. C.A. 45, 717. 1951.
- (28) NICOLS, A.R. and WALTON, J.- The autoxidation of manganese hydroxide.  
Jour. Amer. Chem. Soc. 1942. 64:1866-1870.
- (29) FUJIMOTO, C.K. and SHERMAN, G.D.- Behavior of manganese in the soil and the manganese cycle.  
Soil. Sci. 1948. 66:131-143.
- (30) DION, H.G. and MANN, P.J.G.- Three-valent manganese in soils.  
Jour. Agr. Sci. 1946. 36:239-245.

- (31) MEYER, J. and MAREK, J.- Zur Kenntnis des dreiwertigen Mangans. V.  
Z. anorg. Chem. 1924. 133:325.
- (32) FUJIMORO, C.K. and SHERMAN, G.D.- The effect of drying and wetting on the level of exchangeable manganese in Hawaii soils.  
Soil. Sci. Amer. Proc. 1946. 10:107-112. Citado en (29).
- (33) LEEPER, G.W.- The forms and reactions of manganese in the soil.  
Soil. Sci. 1947. 63:79-94.
- (34) CHRISTENSEN, P.D. TOTH, S.J. and BEAR, F.E.- The status of soil manganese as influenced by moisture, organic matter and pH.  
Soil. Sci. Soc. Proc. 1950. 15:279.
- (35) SHERMAN, G.D. and HARMER, P.H.- The manganous-manganic equilibrium of soils.  
Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. 1942. 7:398-405.
- (36) HEINTZE, S.C.- Manganese deficiency in peas and other crops in relation to the availability of soil manganese.  
J. Agr. Sci. 1946. 36:227-238.
- (37) SHERMAN, G.D., McHARGUE, J.S. and HODGKI, W.S.- Determination of active manganese in soil.  
Soil. Sci. 1942. 54:253-258.

- (38) THYLLAN, E.S.- Manganese-deficient soils.  
Nature. 1944. 154:336 C.A. 39, 574<sup>6</sup>. 1945.
- (39) JONES, L.H.P. and LEEPER, G.W.- Availability of various manganese oxides to plants.  
Science. 1950. 111:463-464.
- (40) HEINTZE, S.G.- Readily soluble manganese of soil and marsh spot of peas.  
Jour. Agr. Sci. 1938. 28:175-186.
- (41) LEEPER, G.W. and SWABY, R.J.- The oxidation of manganous compounds by microorganisms in the soil.  
Soil Sci. 1940. 49:163-169.
- (42) BEIJERINGCK, M.W.- Oxidation of manganocarbonate by microbes.  
Proc. Sci. Sect. Koninkl. Akad. Wetenschap. Amsterdam. 1913. 16:397-401.
- (43) SOHNGEN, N.L.- Changes in manganese compounds produced in micro-biologic processes.  
Centre Bakt. Parasitenk. 1914. II. 40:345-54. C.A. 8 3193. 1914.
- (44) HUDIG, J. and MEYER, C.- Verlag. Landbouwk. Onderzoek. 1919. 23:128-158. Cited en (11).
- (45) BROMFIELD, S.M. and SKERMAN, V.B.D.- Biological oxidation of manganese in soils.  
Soil Sci. 1950. 69:337-348.
- (46) ROBINSON, W.C.- Detection and significance of manganese dioxide in the soil.  
Soil Sci. 1929. 27:335-370.

- (47) HEINTZE, S.G. and MANN, P.J.G.- Soluble complexes of man-  
ganic manganese.  
Jour. Agr. Sci. 1947. 37:23-26.
- (48) GORTNER, R.A. and ROST, C.O.- The determination of to-  
tal manganese in soils.  
Jour. industr. Engng, Chem. 1912. 4:522-524. Citado  
en (19).
- (49) SHEDD, D.M.- The occurrence of manganese in Kentucky  
soils and its possible significance.  
Jour. Industr. Engng. Chem 1914. 6:660-664. Citado en (19).
- (50) SATRY, V.V.K. and VISWANATH, B.- Methods for the deter-  
mination of trace elements in soils and plants. Part.I.  
Determination of boron and manganese.  
Jour, Indian. Chem. Soc. 1944. 21:370-375.
- (51) DELLA GATTA, L.-Further researches on the red soils of  
Apulia.II. Manganese content.  
Ann. Sper. Agr. 1953. 7:439-460 (I.e.) Citado en (19).
- (52) PRICE, A.L. and TOTH, S.J.- Studies on the behavior of  
manganese in soils.  
Soil. Sci. 1938. 46:83-94.
- (53) WASHINGTON, H.S.-The Chemical Analysis of Soils. John  
Wiley.Sons. Inc. New York. 1930.
- (54) JAEBOB, J.- Guia para análisis químico de las rocas.  
Gráficas Barragán. Madrid, 1944.

- (55) SNELL, F.D. and SNELL, C.T.- Colorimetric methods of analysis. Van Nostrand Company. New York. 1948-1949.
- (56) COPPENET, M. and CALVEZ, J.- Determination of active manganese in the soils of Brittany.  
Ann. Inst. Nat. Rech. Agron., Paris, ser A. 1952. 3:351-358.
- (57) CARLYLE, E.C.- Manganese in Texas soils and its relation to crops.  
Bull. Tex. Agric. Exp. Sta. 1931. N<sup>o</sup>432:37. Cited in (19).
- (58) EMMERT, E.M.- A method of oxidizing and dissolving soil for the determination of total and filterable manganese and phosphorus.  
Soil. Sci. 1931. 31:175-205.
- (59) REUTHER, W., SMITH, P.F. and SPECHT, A.W.- Accumulation of the major bases and heavy metals in Florida citrus soils in relation to phosphate fertilization.  
Soil. Sci. 1952. 73:375-381.
- (60) SEGALIN, P.- Determination of silica/alumina and silica/hydroxide ratios of soils. Analytical methods used for estimation of Si, Al, and Fe, and for Ti, P, and Mn.  
Mem. Inst. Sci. Madagascar ser. D<sub>6</sub>, 1954. 87-103. (Soils and Fert. 19:27-28. 1956).
- (61) MITCHELL, R.R.- Commonwealth Bureau of Soil Science.  
Technical communication 44:49. 1948

- (62) SEILER, F.E.E. and ILSHENKO, V.- Manganese in the series of exchangeable soils cations.  
 Bol. Agric. Dep. Prod. Veg. Minas Gerais. 1955. (Soil and Fert. 19:472-. 1956).
- (63) PEECH, M. and BRADFIELD, R.- Chemical methods for estimating lime needs of soils.  
 Soil Sci. 1948. 65:49.
- (64) BIGHI, C. and TRABANELLI, G.- Determination of total and asimilable manganese and copper in soils.  
 Ann. Chim. Roma. 1954. 44:371-379. (Soil and Fert. 18:122. 1955).
- (65) HURWITZ, C.- Effect of temperature of incubation of amended soil on exchangeable manganese.  
 Soil. Sci. 1948. 66:267.
- (66) SHERMAN, C.D., McHARGUE, J.S. and HAGEMAN, R.H.- The influence of halides on the oxidation of manganese in Soil.  
 Soil. Sci. 1943. 56:127-134.
- (67) BOKEN, E.- On the effect of ferrous sulphate on the available manganese in the soil and the uptake of manganese by the plant. II.  
 Plant. Soil. 1956. 7:237-252.
- (68) STEENBJERG, F.- The exchangeable manganese in Danish soils and its relation to plant growth.  
 Trans. Third Internatl Soil. Sci. Cong. 1:198-201. 1955  
 Citado en (33).

- (69) KOSEGARTEN, E.- The dependence of the manganese economy of soils on weather conditions in Schleswig-Holstein. Z. PflErnähr. Düng. 73:25-39. (Soils and Fert. 19:321. 1956).
- (70) FINCK, A.- Methods for the determination of manganese available to oats. (Methoden zur Bestimmung des für Hafer verfügbaren Mangans). Z. PflErnähr. Düng. 1954. 67:198-211. (Soils and Fert. 18:122- 1955).
- (71) BERTRAND, G. and JAVILLIER, M.- Action du manganese sur le developpement de l'aspergillus niger. Ann. Inst. Pasteur. 1912. 26:241.
- (72) STEINBJERG, R.A.- Ann. J. Botany. 1936. 23:227-231. Cited in (11).
- (73) NIKLAS, H. and TOURSEL, O.- Die Ermittlung von spurenelementen mittels Aspergillus niger. Bodenkunde. u. Pflanzenernähr. 1941. 23:357-360.
- (74) NICHOLAS, D.J.D.- Use of Aspergillus niger for determining magnesium, copper, zinc, molybdenum and manganese in soils and plants. Proc. Ferti. Soc. 1950. 10:13-43. C.A. 45, 3106<sub>1</sub>. 1951.
- (75) KENTLEY, O.G., SNELL, E.E. and PHILLIPS, P.H.- A microbiological method for the detection of manganese. Jour. Biol. Chem. 1947. 170:343-350. C.A. 42, 3020<sup>4</sup>. 1948.

- (76) BURRIEL MARTÍ, F. and RAMÍREZ MUÑOZ, J.- Flame photometry. A marmad of methods and applications. Elsevier Publishing Co. Amsterdam. 1957.
- (77) HEIDEL, R.H.- Proc. Iowa. Acad. Sci. 1946. 53:211-223. Citado en (11).
- (78) LUNDEGARDH, H.- Leaf analysis. Hilger and Watts, Ltd. London. 1951.
- (79) KOLTHOFF, I.M. and LINGANE, J.J.- Polarography. Interscience Publisher, New York. London. 1952.
- (80) WILLARD and GREATHOUSE, L.H.- The colorimetric determination of manganese by oxidation with periodate. Jour. Am. Chem. Soc. 1917. 39:2366-2377.
- (81) RICHARDS, M.B.- The colorimetric determination of manganese in biological material. Analyst. 1930. 55:554-560.
- (82) WAEL, J. Die quantitative bestimmung des mangans in weidegras. Rec. Trav. Clin. 1941. 60:260-266.
- (83) STRICKLAND, J.D.H. and SPICER, G.- A investigation of the kinetics of the formation of permanganate from divalent manganese using periodic as oxidant. Ann. Chim. Acta. 1949. 3:517-542.
- (84) SMITH, J.B.- Report on magnesium and manganese in fertilizers. J. Assoc. Offic. Agri. Chemists. 1950. 33:284-287.

- (85) NYDAHL, F.- The determination of manganese by the peroxidisulphate method.  
Ann. Chem. Acta. 1949.3:144-157.
- (86) SIDERIS, C.P.- Colorimetric microdetermination of manganese.  
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1937. 9:445-446.
- (87) DENIGES, G.- La formaldoxime reactif tres sensible des metaux du groupe fer et notamment du manganese.  
Comp. Rend. Acad. Sci. 1932.194:895-897.
- (88) SIDERIS, C.P.- Improvement of formaldoxime colorimetric method for manganese.  
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1940. 12:307.
- (89) WALBAUER, L. and WARD, N.M.- Determination of cobalt and manganese by photometric methods.  
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1942. 14:727-728.
- (90) WIESE, A.C. and JHONSON, C.B.- J. Bio. Chem. 1939.  
127:203-209.
- (91) GATES, E.M. and ELLIS, G.H.- A microcolorimetric method for the determination of manganese in biological materials with 4-4' Tetramethyldiaminotriphenilmethane.  
J. Biol. Chem. 1947. 68:537-544.
- (92) KOLTHOFF y SANDELL.- Tratado de Química Análitica Cuantitativa. Nigar. Buenos Aires. 1947.

- (93) MATTEW DROSDOFF.- Minor-element content of leaves from tung orchards.  
Soil. Sci. 1949. 70:91.
- (94) GLEN, A. HEMSTOCK and PHILIP, F. Low.- Mechanisms responsible for retention of manganese in the colloidal fraction of soil.  
Soil. Sci. 1952. 76:334.
- (95) BÖHNING, G.- Determination of copper, cobalt, manganese and zinc in fertilizers.  
Landw. Forsch. 1954.6:177-179. (Soils and Fert. 18:209. 1955).
- (96) GONZALEZ, G. y GALLEGOS, R.- Contribución al estudio de la composición mineral de algunos forrajes de Galicia.  
An. Edaf. Fisiol. Veg. 1953. 12:767-780.
- (97) SCHOLLENBERGER, C. J.- Determination of soil organic matter.  
Soil. Sci. 1945. 59:53-57.