

**CAMBIOS EN LA DISPONIBILIDAD DE CINCO,
COBRE, HIERRO Y MANGANESO POR LA
AGRICULTURA EN SUELOS DE LA REGIÓN
PAMPEANA**

BIOQUÍMICA MERCEDES EYHERABIDE

Trabajo de Tesis para ser presentado como requisito parcial para
optar al Título de
MAGISTER SCIENTIAE

PROGRAMA DE POSTGRADO EN CIENCIAS AGRARIAS

**FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA**

Balcarce, Argentina

Diciembre, 2015

**CAMBIOS EN LA DISPONIBILIDAD DE CINC,
COBRE, HIERRO Y MANGANESO POR LA
AGRICULTURA EN SUELOS DE LA REGIÓN
PAMPEANA**

BIOQUÍMICA MERCEDES EYHERABIDE

Comité de Consejeros:

.....
Ing. Agr. Hernán R. SAINZ ROZAS, *M.Sc.*, Dr.

Director de tesis

.....
Ing. Agr. Hernán H. ECHEVERRÍA, *M.Sc.*

Consejero Asesor

.....
Ing. Agr. Pablo A. BARBIERI, Dr.

Consejero Asesor

**CAMBIOS EN LA DISPONIBILIDAD DE CINCO,
COBRE, HIERRO Y MANGANESO POR LA
AGRICULTURA EN SUELOS DE LA REGIÓN
PAMPEANA**

BIOQUÍMICA MERCEDES EYHERABIDE

Aprobado por:

.....
Juan A. Galantini (Ing. Agr., Mg., Dr.)
UNSur, Dpto. Agronomía / CIC-CERZOS

.....
Silvana I. Torri (Ing. Agr., M.Sc., Ph.D.)
UBA, Facultad de Agronomía

.....
Héctor Daniel Ligier (Ing. Agr., M.Sc.)
INTA EEA Bce

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi familia, mi esposo Tomás y mis hijos Josefina, Felicitas y Tomás, por ser siempre y en cada momento la fuerza y sostén en mi vida.

También a mis padres Juan José y Margarita por haberme dado la posibilidad de un estudio universitario y poder hoy, cumplir esta etapa de posgrado. Además, gracias por cuidar a Jose, Feli y Tommi, en los momentos que necesite estudiar y preparar esta tesis.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de forma especial a mi director de tesis y asesores por su ayuda, acompañamiento y paciencia a lo largo del desarrollo de esta tesis.

A Marino Puricelli y Hernán Angelini, por su tiempo y colaboración en la confección de los mapas.

También quiero agradecer a mis compañeros de trabajo Jose Velazco, María del Carmen D'Elía, Sergio Zarza y Dora Bianculli, por su ayuda con el muestreo, procesamiento y análisis de las muestras de suelo.

INDICE GENERAL

Sección	Pág
Índice de tablas	VIII
Índice de figuras	IX
Resumen	XI
Abstract	XIII
1.Introducción	1
1.1 Contenido y distribución de Zn, Cu, Fe y Mn en el suelo.....	2
1.2 Propiedades edáficas relacionadas con la disponibilidad de Zn, Cu, Fe y Mn.....	3
1.3 Influencia de la agricultura sobre la disponibilidad de Zn, Cu, Fe y Mn....	5
2. Materiales y Métodos	9
2.1. Área de estudio y muestreo de suelos.....	9
2.2. Determinación de parámetros químicos y biológicos en las muestras de suelo.....	10
2.2.1. Reacción del suelo.....	10
2.2.2. Materia orgánica del suelo.....	11
2.2.3. Fósforo extractable	11
2.2.4. Capacidad de intercambio cationico.....	12
2.2.5. Micronutrientes disponibles.....	12
2.3. Análisis estadístico.....	13

3. Resultados y Discusión	16
3.1. Zinc disponible.....	21
3.2. Cobre disponible.....	30
3.3. Hierro disponible.....	35
3.4. Manganese disponible.....	41
3.5. Consideraciones finales.....	47
4. Conclusiones.....	48
5. Apéndice.....	49
6. Bibliografía.....	51

ÍNDICE DE TABLAS

Leyenda	Pág.
Tabla 1. Estadísticos descriptivos del contenido de pH, materia orgánica (MO), capacidad de intercambio cationico (CIC), P extractable (P-Bray), cinc (Zn-DTPA), cobre (Cu-DTPA), hierro (Fe-DTPA) y manganeso (Mn-DTPA) disponibles para suelos de la región Pampeana Argentina. Agr= agrícola y Pr= prístinos.....	17
Tabla 2. Modelos de regresión múltiple para la predicción de cinc disponible (Zn-DTPA) en suelos agrícolas y prístinos de la región Pampeana (0-20cm) en función del pH; materia orgánica (MO) y fósforo extractable (P-Bray).....	29
Tabla 3. Modelos de regresión múltiple para la predicción de cobre disponibles (Cu- DTPA) en suelos agrícolas y prístinos de la región Pampeana (0-20cm) en función del pH y capacidad de intercambio cationico (CIC).....	34
Tabla 4. Modelo de regresión múltiple para la predicción de hierro disponible (Fe-DTPA) en suelos agrícolas y prístinos de la región Pampeana (0-20cm) en función de la materia organica (MO) y pH.....	40
Tabla 5. Modelo de regresión múltiple para la predicción de manganeso disponible (Mn-DTPA) en suelos agrícolas y prístinos de la región Pampeana (0-20cm) en función de la materia organica (MO) y pH...	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Leyenda	Pág.
Figura 1. Fuentes de ingreso y ciclo de micronutrientes en el suelo	3
Figura 2. Sitios de muestreo sobre el atlas de suelos de la República Argentina (INTA 1990)	10
Figura 3. Variación (%) de los contenidos de pH, materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico (CIC), fósforo extractable (P-Bray), cinc (Zn-DTPA), cobre (Cu-DTPA), hierro (Fe-DTPA) y manganeso (Mn-DTPA) disponibles producidos por la agricultura para distintos tipos de suelos de la región Pampeana	19
Figura 4. Relación porcentual entre el cambio relativo del cinc disponible (Zn-DTPA) y los cambios relativos del pH, materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y fósforo extractable (P-Bray) producido por la agricultura para suelos de la región Pampeana.....	23
Figura 5. Relación entre el cambio relativo del cinc disponible (Zn-DTPA) y el cambio relativo de la materia orgánica (MO) producido por la agricultura para suelos de las regiones húmedas, sub-húmedas y semiáridas de la región Pampeana.....	24
Figura 6. Variogramas indicadores de Cinc disponible (Zn-DTPA) para suelos prístinos (izquierda) y agrícolas (derecha).....	25
Figura 7. Cinc disponible (Zn-DTPA) (mg kg^{-1}) para suelos prístinos y agrícolas de la región Pampeana Argentina.....	26
Figura 8. Relación porcentual entre el cambio relativo del cobre disponible (Cu-DTPA) y los cambios relativos del pH, materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y fósforo extractable (P-Bray) producido por la agricultura para suelos de la región Pampeana.....	31
Figura 9. Variograma ordinario de Cu-DTPA para suelos prístinos (círculos negros) y agrícolas (diamantes negros).....	32
Figura 10. Cobre disponible (Cu-DTPA) (mg kg^{-1}) para suelos prístinos y agrícolas de la región Pampeana Argentina.....	33

Figura 11. Correlación entre los contenidos de cobre disponible (Cu-DTPA) (mg/kg) y la capacidad de intercambio cationico (CIC) (meq/100g) para suelos de la región Pampeana	35
Figura 12. Relación porcentual entre el cambio relativo del hierro disponible (Fe-DTPA) y los cambios relativos del pH, materia orgánica (MO), capacidad de intercambio cationico (CIC) y fósforo disponible (P-Bray) producido por la agricultura para suelos de la región Pampeana.....	37
Figura 13. Variograma ordinario de Fe-DTPA para suelos prístinos (círculos negros) y agrícolas (diamantes negros).....	38
Figura 14. Hierro disponible (Fe-DPTA) (mg kg-1) para suelos prístinos y agrícolas de la región Pampeana Argentina.....	39
Figura 15. Correlación múltiple entre los contenidos disponibles de hierro (Fe-DTPA) (mg kg-1) y la materia orgánica (MO) y el pH para suelos agrícolas de la región Pampeana.....	41
Figura 16. Relación porcentual entre el cambio relativo del manganeso disponible (Mn-DTPA) y los cambios relativos del pH, materia organica (MO), capacidad de intercambio cationico (CIC) y fósforo extractable (P-Bray) producido por la agricultura para suelos de la región Pampeana.....	42
Figura 17. Variograma ordinario de Mn-DTPA para suelos prístinos (círculos negros) y agrícolas (diamantes negros).....	43
Figura 18. Manganeso disponible (Mn-DPTA) (mg kg-1) para suelos prístinos y agrícolas de la región Pampeana Argentina.....	44
Figura 19. Correlación múltiple entre los contenidos disponibles de manganeso (Mn-DTPA) (mg kg-1) y la materia orgánica (MO) y el pH para suelos de la región Pampeana.....	46

RESÚMEN

Más de 100 años de agricultura en la región Pampeana (RP) ha degradado y erosionado el suelo, causando una disminución en el contenido de sus nutrientes esenciales y consecuentemente una pérdida de la calidad del mismo. Conocer los niveles actuales de los micronutrientes tales como, cinc (Zn), cobre (Cu), hierro (Fe) y manganeso (Mn) disponibles y que relación presentan con las propiedades químicas y biológicas del suelo, luego de varias décadas de actividad agrícola intensa, es clave para visualizar áreas deficientes y de probable respuesta a la fertilización. Los objetivos de este trabajo fueron: 1) Determinar la concentración de Zn, Cu, Fe y Mn extractables con ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), en suelos prístinos y con prolongada historia agrícola de la RP; 2) Determinar propiedades químicas y biológicas del suelo (pH, materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y fósforo extractable (P-Bray)) y su relación con la concentración de Zn, Cu, Fe y Mn.

Para ello, se realizó un relevamiento en la RP, tomando 1200 muestras de suelos georreferenciadas (0-20cm) en situación de manejo agrícola (mínimo 15 años de agricultura) y de suelo prístino (parque, pastura, clausura y bajo alambrados no disturbados). En estas muestras se determinó pH, MO, CIC, P-Bray, Zn, Cu, Fe y Mn. Además, se realizaron mapas de distribución de los micronutrientes disponibles.

La actividad agrícola redujo en mayor medida la disponibilidad de Zn (24 al 75%) y en menor medida la de Cu (6 al 21%), mientras que para Fe y Mn se observó un ligero incremento de su disponibilidad. Con lo cual, los niveles de Zn menores a 1 mg kg^{-1} , podrían ser limitantes en una vasta área al norte, noroeste y sudoeste de la RP, mientras que los de Cu, Fe y Mn fueron en la mayor parte del área, mayores a 0,5; 50 y a 25 mg kg^{-1} , respectivamente, por lo que no es de esperar que se produzcan deficiencias a mediano y largo plazo de estos nutrientes.

El Zn fue el único micronutriente que presentó elevada complejidad para describir su variabilidad espacial para lo cual se requiere menor distancia entre sitios para caracterizar su distribución de muestreo ($< 30\text{ km}$) que para Cu, Fe y Mn (180, 30, 248 km, respectivamente). Los niveles de Zn-DTPA a nivel regional no pudieron ser predichos por variables tales como la MO, pH, P-Bray y CIC, mientras que esta última, si se asoció con la variación de la disponibilidad de Cu en suelo. El pH y en menor

medida la MO fueron importantes variables asociadas con la variación regional de los niveles de Fe ($r^2=62$) y Mn ($r^2=32$) en suelos de la RP.

Por último, para el caso del Zn, la información recabada sugiere que es importante comenzar a desarrollar metodologías de diagnóstico basadas en el análisis de suelo y/o planta capaces de predecir la respuesta de los cultivos al agregado de dicho nutriente. Además, dada su importancia sobre la salud humana, sería conveniente comenzar con la realización de trabajos de investigación para la evaluación de la calidad nutricional de los granos de cereales y su respuesta a dosis, momentos y fuentes de Zn.

Palabras clave: micronutrientes, propiedades químicas, propiedades biológicas

ABSTRACT

More than 100 years of agriculture in the Pampas region (RP) have degraded and eroded the soil, causing a reduction in soil nutrients content and soil quality. In order to distinguish nutrient deficient areas, with a greater response to fertilization, it is necessary to determine the concentration of available micronutrients as zinc (Zn), copper (Cu), iron (Fe) and manganese (Mn), and its relationship with soil chemical and biological properties. The aims of this study were: 1) to determine the concentration of Zn, Cu, Fe and Mn extracted with diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) in pristine and agricultural soils from the RP; 2) to measure soil chemical and biological soil properties (pH, organic matter (MO), cation exchange capacity (CIC) and extractable P (P-Bray)) and their relationship with the concentration of Zn, CU, Fe and Mn.

To this end, a soil survey was carried out at the RP, taking 1200 georeferenced samples (0 to 20 cm) from agriculturally managed soils (> 15 years of farming) and pristine soils (parks, pastures, and undisturbed soil under fences). Soil properties as pH, MO, CIC, P-Bray, and Zn, Cu, Fe and Mn concentration were determined. In addition, micronutrient availability distribution maps were developed.

Agriculture reduced the availability of Zn (24 to 75%) and, to a lesser extent, Cu (6 to 21%), while it slightly increased the availability of Fe and Mn. The levels of Zn in the north, north-west and south-east RP were below the critic threshold ($<1 \text{ mg kg}^{-1}$) and can be limiting for crops production, while the levels of Cu, Fe and Mn were in general above the critic threshold (0.5, 50 and 25 mg kg^{-1} , respectively).

In contrast to Cu, Fe and Mn, the special variability of Zn was hard to describe. As a consequence, a narrower distance between sampling points ($< 30 \text{ km}$) is required to describe Zn variability, as compared to Cu, Fe and Mn (180, 30 and 248 km, respectively). The level of Zn-DTPA could not be predicted from variables such as MO, pH, P-Bray and CIC. In contrast, CIC was associated with soil available Cu, while pH and MO were associated with regional variations in Fe ($r^2=0.62$) and Mn ($r^2=0.32$) availability.

Summarizing, the presented information suggests that it is important to develop diagnostic methodologies to predict crops response to Zn additions, based on the analysis of soil and / or plant samples. Moreover, and due to Zn impact on human health, it would be necessary to study the effect of Zn sources, rates and timing on grain Zn nutritional quality.

Keywords: Micronutrients, chemical properties, physical properties.

1. INTRODUCCION

Los nutrientes esenciales son definidos como aquellos elementos sin los cuales las plantas no pueden completar su ciclo reproductivo y vegetativo, son irremplazables por otros elementos y están directamente involucrados en su metabolismo (Aron; Stout, 1939). Basados en la cantidad requerida por las plantas, se pueden dividir en macro, meso y micronutrientes. Los nutrientes cinc (Zn), cobre (Cu), hierro (Fe) y manganeso (Mn) son elementos catiónicos esenciales y se los consideran micronutrientes debido a que son requeridos por las plantas en muy baja cantidad ($5-100 \text{ mg kg}^{-1}$) (Alloway, 1990; Brady; Weil, 2008; Alloway, 2008).

Los micronutrientes juegan un rol importante en la nutrición de las plantas, participando en el funcionamiento de los sistemas enzimáticos. Por ejemplo, el Cu y el Fe, son capaces de actuar como dadores de electrones en los procesos enzimáticos de oxido-reducción, en cambio, el Zn y Mn intervienen en la unión del complejo enzima y sustrato (Romheld; Marschner, 1991). En cuanto a sus funciones específicas en la planta, el Zn participa en la síntesis de proteínas, en la formación de promotores de crecimiento y reproductivos de la planta. El Cu está involucrado en los procesos de fotosíntesis, respiración, metabolismo de las proteínas y carbohidratos. Por otro lado el Fe, interviene en la formación de la clorofila, así como también en la síntesis de proteínas y ácidos nucleicos. El Mn es esencial en la fotosíntesis, respiración y metabolismo del nitrógeno (Brady; Weil, 2008). Por lo tanto, de existir una deficiencia de micronutrientes en el suelo, se afectarían los procesos claves relacionados con el crecimiento, rendimiento y calidad de los cultivos (Torri *et al.*, 2015). En la región Pampeana (RP) Argentina, se ha comenzado a observar respuesta a la fertilización con Zn en cultivos extensivos, como girasol, maíz, trigo y soja (Montoya *et al.*, 2003; Sainz Rozas *et al.*, 2003; Miretti *et al.*, 2012; Boga; Ramírez, 2014), lo que indicaría que los niveles en algunos suelos podrían ser limitantes para la producción.

Como se menciona, la disponibilidad de micronutrientes no solo afectaría el rendimiento sino también la calidad nutricional de los granos. La obtención de granos con adecuadas concentraciones de Zn es importante debido a su influencia sobre la salud humana (Cakmak, 2008). La deficiencia de este micronutriente en humanos produciría una disminución del crecimiento, del desarrollo del sistema inmunológico y de la capacidad de aprendizaje en recién nacidos de madres con carencia nutricional. Además favorecería un mayor riesgo de contraer enfermedades infecciosas, daño en el ADN y desarrollo de cáncer (Hotz; Brown, 2004; Gibson, 2006; Prasad, 2007). De

acuerdo a un informe de la Organización Mundial de la Salud sobre los factores responsables del desarrollo de enfermedades, la deficiencia de Zn ocupa el quinto puesto entre los más importantes en países en desarrollo (Cakmak, 2008). Hotz; Brown (2004) informaron que la deficiencia de Zn afecta, en promedio, a un tercio de la población del mundo. Se ha informado que la aplicación de Zn en forma foliar o combinada con fertilizaciones en suelo, además de aumentar el rendimiento es la manera más rápida y económica de mejorar la calidad nutritiva de los granos (Cakmak, 2008).

Más de 100 años de agricultura en la RP han degradado y erosionado el suelo, lo que ha producido una disminución en el contenido de sus nutrientes esenciales y consecuentemente una pérdida de la calidad del mismo (Domínguez *et al.*, 2009). Con lo cual conocer los niveles disponibles actuales de los micronutrientes en el suelo, en particular de Zn, luego de varias décadas de actividad agrícola intensa es clave para visualizar áreas deficientes y de probable respuesta a la fertilización.

1.1 Contenido y distribución de Zn, Cu, Fe y Mn en el suelo

En suelos no disturbados, el contenido total de estos elementos trazas, depende de la naturaleza de procesos geoquímicos a la que esta sometida la región, del material parental y su pedogénesis. La meteorización de los materiales primarios origina la liberación de los micronutrientes a la solución del suelo, generando una serie de reacciones como formación de complejos orgánicos solubles, precipitación, adsorción sobre diferentes coloides e incorporación en compuestos orgánicos en la matriz del suelo. Los ingresos de micronutrientes al sistema suelo son a través de procesos naturales como son las emisiones volcánicas, la deposición de polvo atmosférico o por la aplicación de fertilizantes, abonos orgánicos, productos fitosanitarios, residuos y vertidos industriales, polución, entre otros (Torri *et al.*, 2015). Por lo tanto, los micronutrientes catiónicos en el suelo pueden encontrarse, como (1) elementos en los minerales primarios o secundarios, (2) adsorbidos a la superficie de la MO y/o minerales (3) incorporados en la MO y en los microorganismos, y (4) en la solución del suelo. Con lo cual su distribución en el suelo es compleja y está regida por una serie de reacciones que incluyen la formación de complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos, procesos de intercambio catiónico, adsorción-desorción, precipitación-disolución, mineralización e inmovilización (Havlin *et al.*, 2005) (Figura 1).

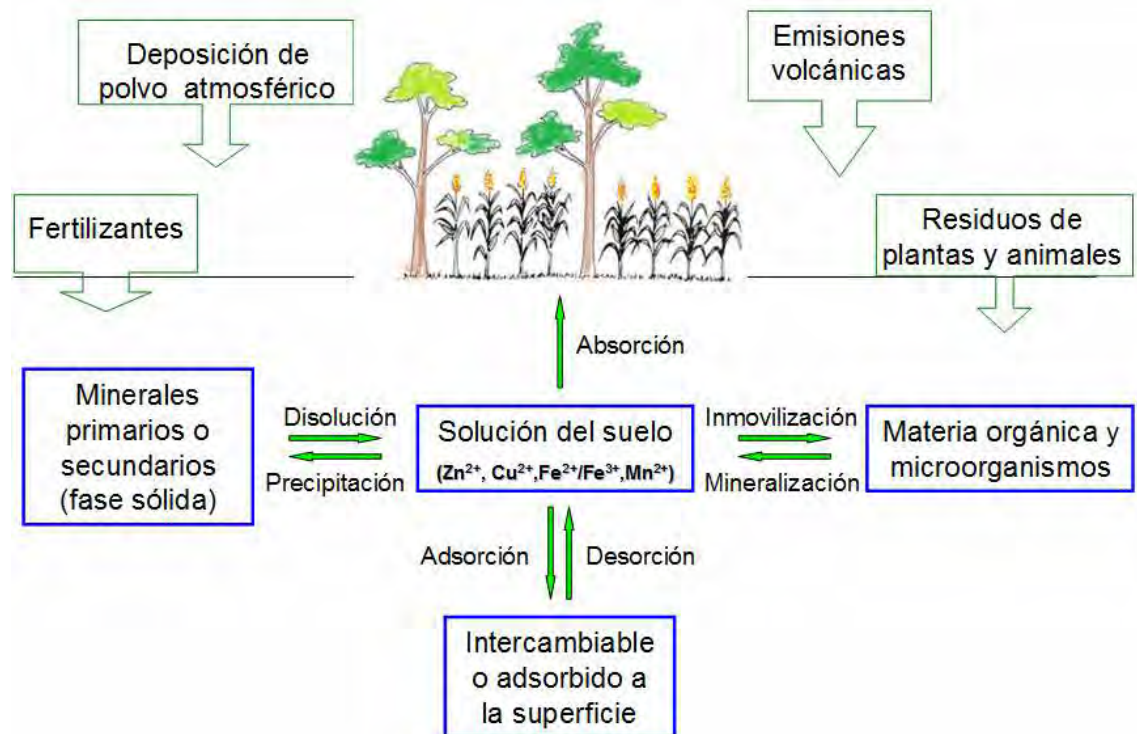


Figura 1. Fuentes de ingreso y ciclo de micronutrientes en el suelo.

El suelo es un sistema dinámico en el cual ocurren numerosas reacciones químicas. Las plantas absorben los micronutrientes desde la solución del suelo, con lo cual la concentración del nutriente en zonas cercanas a la raíz disminuye. Como consecuencia de ello, se establece un equilibrio dinámico entre la solución del suelo y las fracciones orgánicas e inorgánicas más lábiles, los minerales de mayor solubilidad, los quelatos y las formas disponibles e intercambiables que se encuentran sobre arcillas y otros coloides del suelo. A su vez, también existe un equilibrio entre estas fracciones y las orgánicas e inorgánicas más estables (Stevenson, 1991).

1.2 Propiedades edáficas relacionadas con la disponibilidad de Zn, Cu, Fe y Mn

El contenido total de un micronutriente en el suelo no siempre se relaciona con la disponibilidad del elemento para la planta, debido a que la misma depende en gran medida de las propiedades fisicoquímicas y biológicas del suelo (Ratto, 2006). Desde el punto de vista agronómico, las formas solubles y las fracciones que más rápidamente reabastecen la solución del suelo, son las de mayor importancia. Como se mencionó, estas fracciones pueden ser la intercambiable y las formas orgánicas e

inorgánicas lábiles. Al conjunto de estas fracciones se las denomina habitualmente como fracción disponible.

Entre los factores que inciden sobre la fracción disponible se encuentran, la forma química del elemento, las propiedades químicas y biológicas del suelo, tales como, pH, estado de óxido-reducción del suelo, contenido de MO y actividad biológica, capacidad de intercambio catiónico (CIC), y la concentración de otros nutrientes como por ejemplo, el fósforo (P) disponible (Torri *et al.*, 2015; Xiaorong *et al.*, 2006).

El pH del suelo es una de las variables más importantes relacionada con la disponibilidad de micronutrientes. La alcalización del suelo disminuye la solubilidad de minerales secundarios (óxidos, hidróxidos y carbonatos) y se incrementa la adsorción sobre óxidos de Fe y Al y sobre el CaCO_3 . Por lo tanto, se reduce la fracción soluble en agua, la intercambiable y algunas fracciones orgánicas lábiles, las cuales están positivamente relacionadas con la disponibilidad para los cultivos (Shuman, 1986; Sims, 1986; Moraghan; Mascagni, 1991; Alloway, 2009). Algunas prácticas de manejo como el encalado, al provocar un aumento brusco en el pH superficial, puede fijar los micronutrientes catiónicos al suelo y provocar deficiencias inducidas sobre los cultivos (Vazquez, 2011).

En cuanto a los procesos de oxidación-reducción, por ejemplo, en condiciones reductoras, el Fe(III) y el Mn(III) se reducen formando compuestos solubles Fe(II) y Mn(II), aumentando su disponibilidad. Para Fe, se han reportado incrementos en las fracciones soluble e intercambiable bajo condiciones reductoras y de pH ácido (Sonar; Ghugare, 1982). Por otro lado, el Cu y Zn, se encuentran menos disponibles bajo condiciones reductoras. La disminución de los niveles disponibles de Cu en suelos anegados (condiciones reductoras / bajo potencial redox) puede resultar de la reducción de los óxidos de Mn y Fe, que proporcionarían superficies para la adsorción de Cu (Morahan; Mascani, 1991). Haldar; Mandal (1981), sugirieron que la inmovilización microbiana y el efecto antagónico del incremento del Fe, Mn y P, también se asociarían con la disminución del Cu disponible en suelos reductores. En cuanto al Zn, a pesar de no reducirse en presencia de bajos potenciales de reducción, la disponibilidad del Zn disminuiría debido a que el Zn precipitaría como ZnFe_2O_4 (Morahan; Mascani, 1991)

La materia orgánica (MO) es una fuente importante de micronutrientes. Los ácidos fúlvicos y compuestos intermedios de la mineralización forman complejos quelatados solubles con los micronutrientes, incrementando su disponibilidad y movilidad. Por otro lado la MO más estabilizada (sustancias húmicas y huminas) que recubre los

minerales primarios y secundarios contribuye a la retención y, muchas veces a la inmovilización de micronutrientes (Blume; Brummer, 1991). Para el caso particular del Zn la adición de residuos orgánicos provocó incrementos en todas las fracciones excepto en la fracción de óxido de Fe cristalino y en la residual, lo que sugiere un aumento en su disponibilidad (Shuman, 1991) El efecto de la MO sobre el Cu es similar al Zn, pero si una gran proporción de la MO del suelo se encuentra en formas pasivas (ácidos húmicos y huminas) podría ocurrir una disminución en la disponibilidad de Cu, debido a la elevada capacidad del mismo de formar uniones de esfera interna (unión específica) muy estables; pudiéndose observar deficiencias de Cu en suelos orgánicos y en turberas (Oplinger; Ohlrogge, 1974). La adición C orgánico en forma de residuos de trigo produjo un cambio en la distribución de las fracciones de Mn en el suelo, desde fracciones menos a más disponibles (intercambiable y orgánica), probablemente debido a la generación de un ambiente edáfico mas reductor (Shuman, 1988) o a la formación de complejos quelatados solubles. En cuanto al Fe, la adición de C incrementó las fracciones intercambiable y orgánica, a expensas de una caída de las fracciones menos disponibles (Shuman, 1988). Por lo tanto, según lo expresado, se podría inferir que la incorporación de materia orgánica al suelo contribuiría en el incremento de la disponibilidad de los micronutrientes, por ser una posible fuente de micronutrientes y además por favorecer una redistribución de las distintas fracciones del suelo.

Además, los micronutrientes pueden sufrir procesos de interacción entre sí o con otros nutrientes tales como el P. Se ha informado que el aumento de la disponibilidad de P en suelos ácidos y sub-ácidos incrementa el proceso de adsorción de Zn y disminuye la fracción soluble, generando posibles deficiencias en las plantas (Moraghan; Mascagni, 1991; Wang; Harrell, 2005; Perez Novo *et al.*, 2011). Por otro lado, aplicaciones de largo plazo de fertilizantes fosfatados y nitrogenados amoniacales pueden acidificar el suelo, incrementando de este modo la disponibilidad de Zn (El-Kherbawy; Sanders, 1984; Shuman, 1986; Moraghan; Mascagni, 1991; Brady; Weil 2008). En este sentido, en suelos de Alto Valle de Río Negro de pH alcalino, concluyeron que mayores contenidos de materia orgánica y la fertilización con fósforo favorecen la redistribución del Zn, Cu, Fe y Mn a formas químicas más disponibles para las plantas (Arauni; Sánchez, 2003).

1.3 Influencia de la agricultura sobre la disponibilidad de Zn, Cu, Fe y Mn

El contenido de MO orgánica de los suelos de la RP ha disminuido notablemente respecto a su niveles originales debido a la menor inclusión de pasturas en las rotaciones, por el uso de labranzas en la agricultura de tipo convencional y por la mayor frecuencia de cultivos con baja producción de biomasa aérea como la soja (Studdert; Echeverría, 2000; Sainz Rozas *et al.*, 2011). De esta forma, dependiendo del tipo de suelo y textura, hoy en día solo se presenta el 50% del nivel original de MO (Lavado, 2006). Además, esta caída en los niveles de MO se ha producido fundamentalmente a expensas de las fracciones más lábiles, las que poseen mayor capacidad de liberar nutrientes (Sainz Rozas *et al.*, 2011). El agotamiento de dichas fracciones, junto con la no reposición de los nutrientes exportados explicaría la respuesta generalizada al agregado de N, P (Echeverría; Sainz Rozas, 2005), y en menor medida a azufre (S) (Reussi Calvo *et al.*, 2008) y, según lo mencionado podría afectar negativamente la disponibilidad de micronutrientes.

Por otra parte, los cultivos exportan otras bases como calcio o magnesio, que no son aplicados por los productores, lo que podría llevar a una acidificación de los suelos (Vázquez, 2007) y esto producir un cambio en la disponibilidad de los micronutrientes. Durante un relevamiento realizado en 2005 y 2006 se reportó que los valores más bajos de pH (desde 5,5 a 5,8) se determinaron en la zona norte de Buenos Aires y sur de Santa Fe y que el 75% de las muestras evaluadas (30.000) en suelos de la RP presentaban valores de pH iguales o menores a 6,8 (Sainz Rozas *et al.*, 2011). Esta acidificación de los suelos también podría estar dada por las mayores dosis de aplicación de fertilizantes (Fabrizzi *et al.*, 1998). Como se mencionó, la acidificación de los suelos podría incrementar la disponibilidad de micronutrientes (El-Kherbawy; Sanders, 1984; Shuman, 1986; Moraghan; Mascagni, 1991; Brady; Weil, 2008).

Por otra parte, en los últimos 20 años, los rendimientos promedios de soja, maíz, cebada y trigo se han incrementado a una tasa de 26, 129, 69 y 42 kg ha⁻¹ año⁻¹, respectivamente (SIIA, 2015). Los mayores rendimientos incrementan la exportación, lo que junto con la nula o escasa aplicación de micronutrientes podrían disminuir su disponibilidad en los suelos. Estos incrementos están relacionados en parte al mayor uso de fertilizantes nitrogenados y fosfatados. En este sentido, Goldman *et al.* (2002) reportaron que la fertilización con N incrementó la concentración, y por lo tanto, la exportación en los granos de maíz de Mn, Fe, Cu y Zn.

Por otra parte, si bien es cierto que el consumo de fertilizantes fosfatados se ha incrementado en los últimos 20 años (García *et al.*, 2001), el índice de reposición del P

es cercano al 50-55%, lo que en general han producido disminuciones en los niveles de P extractable (P-Bray) (Bray; Kurtz, 1945; Sainz Rozas *et al.*, 2012). Esta variable se asocia positivamente con la concentración de P en solución (Andraski; Bundy, 2003) y, por ende, como se mencionó, una menor disponibilidad de P podría aumentar la disponibilidad de micronutrientes particularmente de Zn al aumentar la CIC del suelo y también favorecer la adsorción sobre los coloides orgánicos e inorgánico (Shuman, 1998; Perez Novo *et al.*, 2011).

En síntesis, la intensificación agrícola de los sistemas productivos de la RP podría favorecer la disponibilidad de micronutrientes por acidificación de los suelos y por un mayor uso de fertilizantes fosfatados, que pueden incorporar micronutrientes, en especial de Zn, al contenerlo como impureza (Li *et al.*, 2007; Richards *et al.*, 2011). Por otro lado, la disponibilidad de los micronutrientes podría afectarse negativamente por disminuciones en los niveles de MO y por la baja capacidad buffer del suelo para reponer micronutrientes en la fracción disponible cuando éstos son adsorbidos por la planta. Por lo tanto un balance negativo de los suelos podría afectar la fracción disponible de los micronutrientes Sin embargo, no se conoce aún cual ha sido el efecto neto de la agricultura sobre la disponibilidad de micronutrientes en los suelos de la RP. En un relevamiento de suelos agrícolas de algunos de los suelos de la RP, realizado por la FAO a mediados de la década del 70, se determinó que la concentración de Zn y Cu extractable con DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético) se ubicaba próximo a los umbrales de deficiencia (Sillampaa, 1982). Ratto de Míguez; Fatta (1990) en la zona norte de la RP determinaron que el 30 y 20 % de las muestras analizadas estuvieron por debajo del rango de suficiencia para el Zn, el cual se ubica entre 0,7 y 1 mg kg⁻¹ para la mayoría de los cultivos (Lindsay; Norvell, 1978; Havlin; Soltanpour, 1981; Sing; Takkar, 1981; Anthony *et al.*, 2012). En suelos bajo agricultura continua del centro de la provincia de Santa Fe, se encontraron disminuciones en las concentraciones de Cu, Fe y Mn disponibles (Silva *et al.*, 2001) y actualmente para estos suelos, se ha reportado una reducción del 50% la concentración de Zn disponible (Miretti *et al.*, 2012).

La importancia de la RP Argentina como productora de alimentos y la falta de información actualizada a escala regional indican la necesidad de estudiar el efecto de la agricultura sobre la disponibilidad de micronutrientes, su distribución geográfica en suelos bajo agricultura y su relación con algunas propiedades edáficas que influyen sobre su disponibilidad.

Para suelos de la RP Argentina se plantean las siguientes hipótesis:

- I. La actividad agrícola disminuye los contenidos de Zn, Cu, Fe, Mn disponibles respecto de sus niveles originales.
- II. La disminución de los niveles de MO debido a la actividad agrícola sería la principal variable edáfica asociada a la disminución de los niveles de Zn, Cu, Fe y Mn disponibles.

A fin de poner a prueba estas hipótesis se desarrollarán los siguientes objetivos:

- I. Determinar las concentraciones de Zn, Cu, Fe y Mn extractables con DTPA, en suelos prístinos y con prolongada historia agrícola de la RP.
- II. Determinar algunas propiedades químicas (pH, P-Bray y CIC) y biológicas (MO) del suelo y su relación con las concentraciones de Zn, Cu, Fe y Mn extractables.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Área de estudio y muestreo de suelos

El trabajo se realizó tomando muestras de suelos de la región Pampeana Argentina (desde los 31° a los 39° S y desde los 58° a los 64° W) en un área de aproximadamente 27.000.000 ha, exceptuando la denominada zona deprimida del río Salado. Esta región se caracteriza por poseer clima templado-subhúmedo a templado-húmedo (14 a 18°C de temperatura media anual y 750 a 1100 mm de precipitación media anual), con temperaturas y precipitaciones disminuyendo de norte a sur y de este a oeste, respectivamente (Panigatti, 2010).

Se tomaron muestras de suelo georreferenciadas de sitios con relieve normal cada 15 a 20 km siguiendo rutas nacionales y provinciales. Las muestras se tomaron con implementos adecuados para evitar su contaminación. En cada sitio de muestreo se tomó una muestra compuesta por al menos 20 submuestras (0-20 cm) en situación de manejo agrícola (mínimo 15 años de agricultura) y otra de suelo prístino (parque, pastura, clausura y bajo alambrados no disturbados). Ambas muestras correspondieron a la misma serie de suelo. En total se recolectaron 1200 muestras (600 prístinas y 600 agrícolas).

Debido a la gran variedad de suelos de la RP, las muestras se clasificaron según el Gran grupo al cual pertenecen. Para ello se utilizó el Atlas de suelos, escala 1:500 000 de la República Argentina, publicado por el INTA (1990). Se establecieron cinco zonas que corresponden al gran grupo de Argiudoles, Hapludoles, Haplustoles, Torripsament y Peludert típicos de la región Pampeana. Los Argiudoles corresponden a suelos del sudeste de Córdoba; centro y sur de Santa Fe; sudeste, suroeste y norte de Buenos Aires y suroeste de Entre Ríos. Los Hapludoles están representados, al este y noroeste de Buenos Aires, y al suroeste de Santa Fe. Los Haplustoles al centro y sur de Córdoba, al este de La Pampa y al sur de Buenos Aires. El noreste de La Pampa y sur de Entre Ríos corresponden a los suelos, Torripsament y Peludert, respectivamente (Figura 2).

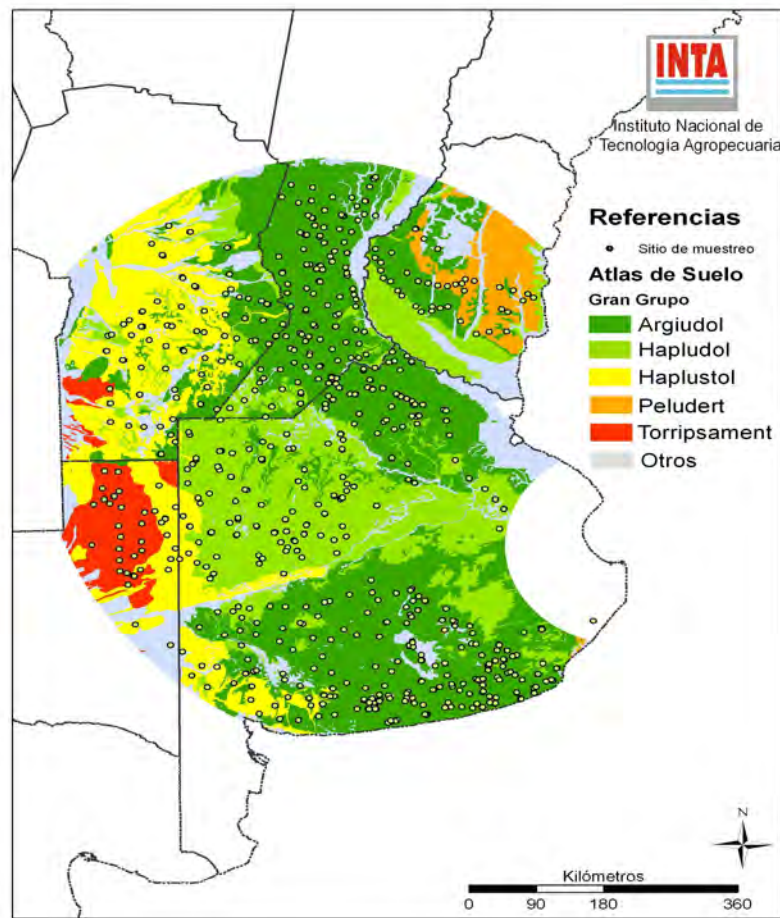


Figura 2. Sitios de muestreo sobre el atlas de suelos de la República Argentina (INTA 1990)

Luego de la recolección, las muestras de suelo fueron llevadas al laboratorio de la Estación Experimental INTA de Balcarce, acondicionadas, secadas a 30°C y molidas con martillo de madera para evitar contaminación. El suelo una vez cuarteado fue tamizado por 2 y 0,5 mm. Posteriormente, se les determinaron sus parámetros químicos y biológicos.

2.2. Determinación de parámetros químicos y biológicos en las muestras de suelo

2.2.1. Reacción del suelo

Se pesaron 10 g de suelo (0,5mm) en un vaso de precipitado y se le agregaron 25 mL de agua destilada (relación 1:2,5 p/v). Luego se agitó con varilla de vidrio y se dejó

reposar durante 1h. Se midió el pH con electrodo de vidrio, previa agitación de la muestra.

2.2.2. Materia orgánica del suelo

Se pesaron con balanza analítica 0,5 g de suelo (0,5 mm), se colocaron en un erlenmeyer de 250 mL y se le agregaron 10 mL de una solución 1 N de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$). A su vez se realizó un blanco colocando solo el dicromato de potasio. Inmediatamente se añadieron, al blanco y a las muestras, 20 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4), el cual eleva la temperatura y le da el medio ácido para que ocurra la oxidación. Los erlenmeyers se colocaron en una plancha de material sintético ignífugo y se dejaron reposar durante 45 minutos. Pasado este tiempo se agregó 100 mL de agua destilada y unas gotas de indicador ferroín. Luego se realizó la titulación del exceso de Cr^{+6} con sal de Mohr ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) 0,5 N. El viraje de color del verde oscuro al rojo indica la presencia del punto final de la reacción de óxido-reducción. Por último se calculó el carbono fácilmente oxidable (CFO) aplicando la siguiente fórmula:

$$CFO = (mL \text{ Blanco} - mL \text{ Muestra}) \times N \text{ sal de Mohr} \times \text{peso meq C} \times 1000$$

El contenido de carbono orgánico total (COT) se calculó como el producto entre CFO y el factor de 1,32, informado por Walkley; Black (1934). La MO total se calculó como el producto entre COT y el factor de 1,724, el cual resulta de atribuir un contenido promedio de 58% de C en la materia orgánica del suelo (Tabatabai, 1996).

2.2.3. Fósforo extractable

Para la determinación del P extractable (P-Bray) se siguió la metodología propuesta por Bray; Kurtz I (1945). A 2,5 g de suelo (0,5mm) se le agregaron 20 ml de solución extractora (HCl 0,025 N + NH_4F 0,03 N). Se agito durante 5 minutos en un agitador horizontal. Se tomaron 10 mL del sobrenadante y se centrifugaron 5' a 5000 rpm. A 1 mL del sobrenadante se le agregaron 9 mL de reactivo mezcla, se agitó y luego de una hora se leyó la absorbancia a una longitud de onda de 882 nm. Se realizó un blanco siguiendo el mismo procedimiento pero sin el agregado de suelo.

Para la curva de calibración, se pipetearon 0, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 mL de una solución de 50 mg kg^{-1} de P y se colocaron en matraces de 50 mL. Se llevó a volumen con la solución extractante. A 1 mL del sobrenadante se le agregaron 9 mL de reactivo mezcla, se agitó y luego de una hora se leyó la absorbancia (Abs) a 882 nm. La curva

de calibración responde a una ecuación de tipo: $Abs = a + b * x$, donde x es la concentración de P en la solución. Previamente a la cuantificación de la muestra, se descontó la absorbancia del blanco. El P-Bray en suelo ($mg\ kg^{-1}$) fue determinado a partir de la siguiente ecuación:

$$P\text{-Bray} = \text{Conc de P en la solución } mg\ L^{-1} * 20\ ml / 2,5\ g\ \text{de suelo}$$

2.2.4. Capacidad de intercambio catiónico

La CIC del suelo se determinó siguiendo la técnica propuesta por Chapman (1965). A 2 g (2 mm) de suelo se le agregaron 40 mL de acetato de amonio. Luego se agitó y centrifugó durante 30 y 10 min., respectivamente. Al suelo remanente se le adicionó 20 mL de alcohol etílico 96%. Posteriormente se agitó por 5 minutos y se centrifugó otros 5 minutos, luego se desechó el alcohol remanente. Este paso, se repitió 2 veces más. Luego se lavó el suelo con 40 mL de cloruro de sodio al 10%, se agitó 30 minutos y se centrifugó por 10 min. Se tomó una alícuota de 10 mL del sobrenadante y se destiló. El destilado se tituló con ácido clorhídrico 0,1 N.

$$CIC\ (meq\ 100\ g^{-1}) = [(ml\ H_2SO_4 * \text{normalidad muestra} - ml\ H_2SO_4 * \text{normalidad blanco}) * 40\ ml / 10\ ml * 100\ g\ \text{suelo} / 2\ g\ \text{de suelo}]$$

2.2.5. Micronutrientes disponibles

La extracción y determinación de micronutrientes disponibles se realizó siguiendo la metodología propuesta por Lindsay; Norwell (1978), el cual usa DTPA con trietanolamina (TEA) como agente quelante. Este compuesto al formar complejos con los cationes solubles del suelo promueve la desorción de los mismos desde los sitios de intercambio y la disolución de las fracciones inorgánicas u orgánicas lábiles, de manera que es un indicador del factor cantidad (Sims; Johnson, 1991). El TEA actúa como buffer y previene la disolución del $CaCO_3$, con lo cual esta metodología puede ser utilizada en suelos calcáreos. Se pesaron 10 g de suelo (0,5mm) y se añadieron 20 mL de la solución extractora pH 7,30 (0,005 M DTPA, 0,01 M de $CaCl_2$, y 0,1 M de TEA). Se agitó durante 2 horas y se filtró. Los contenidos de Zn, Cu, Fe y Mn en los extractos, se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica.

La concentración de micronutrientes disponibles (Zn-DTPA, Cu-DTPA, Mn-DTPA y Fe-DTPA) en suelo (CMS) se calculó por comparación con estándar de 0 a 10 $mg\ kg^{-1}$

para Zn y Cu y de 0 a 50 mg kg⁻¹ para Mn y Fe. La curva de calibración de cada micronutriente responde a una ecuación de tipo: $Abs = a + b * x$, donde x es la concentración de micronutriente en la solución. Previamente a la cuantificación, se le descontó a cada muestra la absorbancia del blanco. La (CMS) se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$CMS \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = \text{Conc de micronutriente en la solución mg L}^{-1} * 20 \text{ ml/10 g de suelo}$$

2.3. Análisis estadístico

Se calcularon para las variables (pH, MO, P-Bray, CIC) y micronutrientes disponibles (Zn-DTPA, Cu-DTPA, Fe-DTPA y Mn-DTPA) los valores promedios (medias), máximos, mínimos, desvío estándar y mediana, diferenciando según tipo de suelo y situación (agricultura o prístino). Para evaluar el efecto de la actividad agrícola sobre el contenido de los micronutrientes y las propiedades químicas y biológicas, dentro de cada gran grupo de suelos, se compararon las medias de ambas situaciones por medio del test t con un nivel de significancia del 0,05% utilizando el programa Statical Analysis Systems (SAS) (SAS Institute Inc, 1985).

Cuando fue necesario, las variables fueron transformadas con el objetivo de cumplir con los supuestos de normalidad, independencia de los datos y homogeneidad de la varianza. Los datos se transformaron según la función logarítmica en base diez ya que fue la que ofreció inferencias válidas para el análisis de varianza. Por medio de histogramas y comparación entre la media y la mediana, se evaluó la mejora en los supuestos debidas a la transformación (Tabla 1, Apéndice 1 y 2).

Con el objetivo de evaluar si la actividad agrícola produjo variaciones en la disponibilidad de micronutrientes en suelo (variable dependiente) a través de los cambios producidos en sus propiedades químicas y biológicas (pH, MO, CIC y P-Bray, variables independientes) se realizaron regresiones lineales simples, asumiendo un nivel de significancia del 0,05%. El cambio relativo de cada variable de suelo (ΔVS) se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta VS (\%) = (PVS - AVS) / PVS * 100$$

donde PVS y AVS representan una determinada variable de suelo para la condición prístina y agrícola, respectivamente. Las variables resultaron del promedio de los puntos que estaban incluidos en una circunferencia de 25 km de radio (3 a 4 puntos por circunferencia).

Para explicar la variabilidad de los contenidos de micronutrientes disponibles para ambas condiciones, respecto de las variables edáficas determinadas (pH, MO, CIC y

P-Bray), se realizó un análisis de regresión lineal múltiple entre la fracción disponible de cada nutriente y las variables edáficas. Para la selección del ingreso de estas variables al modelo de regresión múltiple se utilizó el método de Stepwise, con un nivel de significancia del 0,05%.

El análisis exploratorio de la variabilidad de la concentración de Zn-DTPA, Cu-DTPA, Mn-DTPA y Fe-DTPA se realizó utilizando gráficos y mapas mientras que la existencia de tendencia se analizó utilizando regresión múltiple (por ej., concentración de Zn-DTPA en función de latitud y longitud). La posible anisotropía en la distribución de los datos fue analizada mediante variogramas empíricos realizados en dos direcciones ortogonales, con una tolerancia de 22,5°, teniendo en cuenta lo expresado por Krohling (1999) y Zárate (2003) en lo que respecta a las direcciones predominantes del viento durante la génesis sedimentaria de los materiales parentales de los suelos.

Se utilizó la técnica de interpolación por krigeado indicador para el caso del Zn-DTPA y krigeado ordinario para el Cu-DTPA, Fe-DTPA y Mn-DTPA. Esta diferencia en el tipo de krigeado, se debe a que el Zn-DTPA presentaba mayor incertidumbre y mayor error de estimación. El krigeado indicador consiste en transformar los valores muestrales en indicadores según superen o no determinado valor umbral z_k (Deusch; Journel, 1998, Isaaks; Srivastava, 1989). Así, para cada localidad analizada u , existió un indicador $I(u, z_k)$ para cada uno de los k umbrales de valores z_k (Ecuación 1). Cuando mayor es el número de umbrales menor es la pérdida de información (Goovaerts, 1997).

$$I(k, z_k) = f(x) = \begin{cases} 1, & z_u \leq 0 \\ 0, & z_u > 0 \end{cases} \quad (1)$$

Los semivariogramas indicadores para el Zn-DTPA fueron calculados para cada una de las k clases, usando los datos transformados. Los valores del semivariograma indicador señalan en qué medida dos puntos distanciados entre sí pertenecen a diferentes categorías, por encima o debajo de un valor umbral z_k (Goovaerts, 1997). Con el krigeado indicador se obtuvo finalmente una única distribución de frecuencia para lo cual se realizó la transformación inversa de los valores de Zn-DTPA, a fin de hacer comparable a los resultados con otros modelos de interpolación (Deusch; Journel, 1998; Kanevsky; Maignan, 2004).

La comparación de la bondad de ajuste de los modelos fue realizada por validación cruzada. Este método consiste en retirar o remover un valor observado o medido para

compararlo con un nuevo valor predicho que surge de ajustar el modelo predefinido a los $n-1$ datos (Isaaks; Srivastava, 1989). Este procedimiento fue repetido para cada valor del conjunto de datos. Finalmente, el criterio utilizado para la evaluación de estos resultados se basó en el valor medio de la variable y la suma del cuadrado de los errores para cada una de las n interpolaciones.

Los mapas de distribución del contenido de micronutrientes en el suelo fueron realizados utilizando el programa ArcMap (ESRI 2009). Debido a que no existen a nivel local valores críticos de suficiencia para Zn-DTPA, Cu-DTPA, Fe-DTPA y Mn-DTPA, los rangos de concentración utilizados, se establecieron teniendo en cuenta los niveles críticos citados por la bibliografía internacional (Sims; Johnson, 1991). Para el Zn-DTPA, cuyo valor crítico es de 0,7 a 1,0 mg kg^{-1} , se consideraron los siguientes niveles 0,0 -0,2; 0,2-0,5; 0,5 -1,0; 1,0-1,5; 1,5-2,0; 5,0-10,0 $\text{mg Zn-DTPA kg}^{-1}$. En el caso del Cu-DTPA, cuyo valor crítico es 0,12 a 0,25 mg kg^{-1} , el rango propuesto fue 0,0-0,3; 0,3-0,5; 0,5-1,0; 1,0-4,0 $\text{mg Cu-DTPA kg}^{-1}$. Debido a que los niveles actuales de Fe-DTPA y Mn-DTPA en los suelos son muy superiores a los valores críticos citados en por la bibliografía, siendo éstos de 2,5 a 5,0 mg kg^{-1} para el Fe-DTPA y de 1,0 a 5,0 mg kg^{-1} para el Mn-DTPA, se establecieron de manera arbitraria los siguientes rangos de concentración; 0-50; 50-100; 100-150 $\text{mg Fe-DTPA kg}^{-1}$ y 0,0 -25; 25-50; 50-75; 75-100 $\text{mg Mn-DTPA kg}^{-1}$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 pH

Los suelos relevados de la RP presentaron en promedio valores de pH dentro del rango de 6,46 a 7,24, los cuales son considerados óptimos para el crecimiento de los principales cultivos (Brady; Weil, 2008). La agricultura produjo acidificación de los suelos, salvo en el noreste de la Pampa (Torripsament), en donde se observó un aumento significativo del pH (Tabla 1). En zonas semiáridas el cambio en el uso del suelo, básicamente el reemplazo de pasturas perennes por cultivos anuales, podría disminuir el consumo de agua, lo que junto con el ciclo más húmedo de los últimos años (corrimientos de isohietas) podría llevar a una alcalinización de los suelos como consecuencia del ascenso freático (Jobaggi *et al.*, 2008). En promedio se produjeron disminuciones de 0,30 a 0,63 unidades de pH según zonas, es decir desde un 4,4 a un 9,5% (Tabla 1, Figura 3). La disminución significativa del pH podría ser explicada por la utilización de fertilizantes nitrogenados y fosfatados, tales como urea y fosfatos de amonio, fuentes que producen H^+ por oxidación del NH_4^+ y/o por la formación de ácidos fuertes (H_3PO_4). Para el sudeste de Buenos Aires, Fabrizzi *et al.* (1998) reportaron descensos de hasta 0,3 unidades de pH para aplicaciones anuales de 120 kg N ha^{-1} .

La acidificación de los suelos podría aumentar la disponibilidad de los micronutrientes debido a la solubilización de compuestos poco solubles y a una mayor desorción desde óxidos e hidróxidos hidratados de Fe y Mn. Incrementando las fracciones orgánicas e intercambiables, las cuales están estrecha y positivamente relacionada con la fracción extraída con DTPA y con la absorción de los micronutrientes por los cultivos (Sims, 1986; Shuman, 1986; Moraghan; Mascagni, 1991; Alloway, 2009). En línea con esto, se ha informado que, por cada unidad de disminución en el pH, se produce un mayor incremento en la concentración de Fe y Mn solubles, que de Zn y Cu (Lindsay, 1991)

Tabla 1. Estadísticos descriptivos del contenido de pH, materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico (CIC), P extractable (P-Bray), cinc (Zn-DTPA), cobre (Cu-DTPA), hierro (Fe-DTPA) y manganeso (Mn-DTPA) disponibles para suelos de la región pampeana Argentina. Agr= Agr= agrícola y Pr= prístinos.

Tipo Suelo	Sit.		pH	MO g 100 g ⁻¹	CIC meq 100 g ⁻¹	P-Bray	mg kg ⁻¹			
							Zn-DTPA	Cu-DTPA	Fe-DTPA	Mn-DTPA
Argiudol	Agr	Media	6,46b	3,31b	18,6a	17,8b	0,95b	1,45b	80,7a	52,4a
		D.S	1,07	1,41	1,26	1,78	1,86	1,41	1,62	1,45
		Min.	5,37	1,29	8,13	2,82	0,30	0,40	15,5	16,2
		Max.	8,32	6,92	30,9	66,1	8,32	3,72	288	102
		Med.	6,46	3,24	18,6	17,8	0,89	1,51	79,2	52,5
	Pr	Media	6,76a	4,68a	19,5a	36,3a	3,55a	1,55a	77,6a	46,3b
		D.S	1,10	1,38	1,26	2,40	2,24	1,45	2,04	1,58
		Min.	5,37	2,09	7,94	3,47	0,30	0,50	5,50	8,13
		Max.	8,71	9,12	37,2	170	17,0	4,00	263	93,3
		Med.	6,76	4,47	19,1	38,0	3,89	1,58	66,1	43,7
Hapludol	Agr	Media	6,46b	2,63b	14,13a	17,8b	0,91b	0,83b	85,1a	29,9a
		D.S	1,10	1,38	1,29	1,74	1,66	1,55	2,14	1,66
		Min.	5,75	1,00	7,94	3,47	0,20	0,10	5,62	4,57
		Max.	8,71	5,50	32,4	63,1	3,72	2,10	224	75,9
		Med.	6,46	2,82	13,8	17,0	0,89	0,83	81,3	29,5
	Pr	Media	6,76a	3,55a	14,8a	45,7a	3,16a	1,05a	77,5a	29,5a
		D.S	1,10	1,38	1,29	2,45	2,19	1,48	1,82	1,55
		Min.	5,50	1,70	8,71	4,27	0,40	0,40	9,55	8,32
		Max.	8,51	6,61	30,9	166	17,8	2,30	251	81,3
		Med.	6,61	3,63	14,5	49,0	3,16	1,00	69,2	28,2
Haplustol	Agr	Media	6,61b	1,82b	12,53a	19,5b	0,79b	0,91a	49,8a	27,2a
		D.S	1,05	1,35	1,38	1,51	1,82	1,58	1,51	1,62
		Min.	6,17	1,00	6,61	7,76	0,40	0,30	22,9	6,31
		Max.	7,41	3,98	29,5	40,7	5,37	2,29	120	61,7
		Med.	6,76	1,82	12,6	20,0	0,71	0,89	44,7	26,9
	Pr	Media	7,08a	2,57a	12,88a	51,3a	2,34a	0,87a	41,6a	21,9b
		D.S	1,10	1,41	1,45	1,91	2,40	1,55	1,95	1,70
		Min.	5,62	1,20	6,46	12,9	0,30	0,30	6,46	6,46
		Max.	8,51	6,46	32,4	166	13,2	2,00	126	47,9
		Med.	6,92	2,57	12,3	50,1	2,29	0,89	42,7	19,5

En cada columna, valores seguidos por la misma letra no difieren significativamente según el test T de Student ($P < 0,05$).

Tabla 1. Estadísticos descriptivos del contenido de pH, materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico (CIC), P extractable (P-Bray), cinc (Zn-DTPA), cobre (Cu-DTPA), hierro (Fe-DTPA) y manganeso (Mn-DTPA) disponibles para suelos de la región pampeana Argentina. Agr=Agrícola y Pr=prístinos

Tipo Suelo	Sit.		pH	MO g 100 g ⁻¹	CIC meq 100 g ⁻¹	mg kg ⁻¹				
						P-Bray	Zn-DTPA	Cu-DTPA	Fe-DTPA	Mn-DTPA
Peludert	Agr	Media	6,92b	3,63b	28,2a	16,6a	1,82b	1,82a	49,6a	49,3a
		D.S	1,10	1,32	1,29	1,74	2,69	1,23	1,95	1,74
		Min.	6,03	1,58	17,4	6,31	0,40	1,29	12,6	14,8
		Max.	8,13	5,01	40,7	45,7	10,7	2,69	117	81,3
		Med.	6,76	3,63	28,8	16,2	1,70	1,91	41,7	47,9
	Pr	Media	7,24a	5,50a	30,2a	25,7a	2,51a	1,66a	32,2a	45,3a
		D.S	1,10	1,41	1,17	2,51	3,02	1,29	2,19	1,70
		Min.	6,17	2,57	23,4	7,59	0,40	1,00	6,17	11,0
		Max.	8,71	9,77	38,9	135	11,2	2,51	102	95,5
		Med.	7,08	5,62	31,6	25,1	2,69	1,66	20,9	49,0
Torripsament	Agr	Media	7,24a	1,82b	12,0a	21,9b	1,55b	0,72a	30,8b	15,3b
		D.S	1,07	1,26	1,29	1,66	2,45	1,38	2,09	1,58
		Min.	6,31	1,20	7,94	9,55	0,30	0,30	5,75	4,90
		Max.	8,51	2,82	18,2	67,6	6,92	1,20	105	25,1
		Med.	7,08	1,91	12,0	21,4	2,19	0,79	23,4	15,9
	Pr	Media	6,61b	2,82a	14,5a	74,1a	2,14a	0,81a	48,9a	22,7a
		D.S	1,10	1,41	1,32	1,91	2,45	1,45	1,62	1,78
		Min.	5,75	1,58	8,13	26,9	0,60	0,40	17,4	8,13
		Max.	7,94	6,17	21,9	162	11,0	1,29	100	50,1
		Med.	6,61	3,02	15,5	95,5	2,51	0,95	44,7	17,8

En cada columna, valores seguidos por la misma letra no difieren significativamente según el test T de Student (P<0,05).

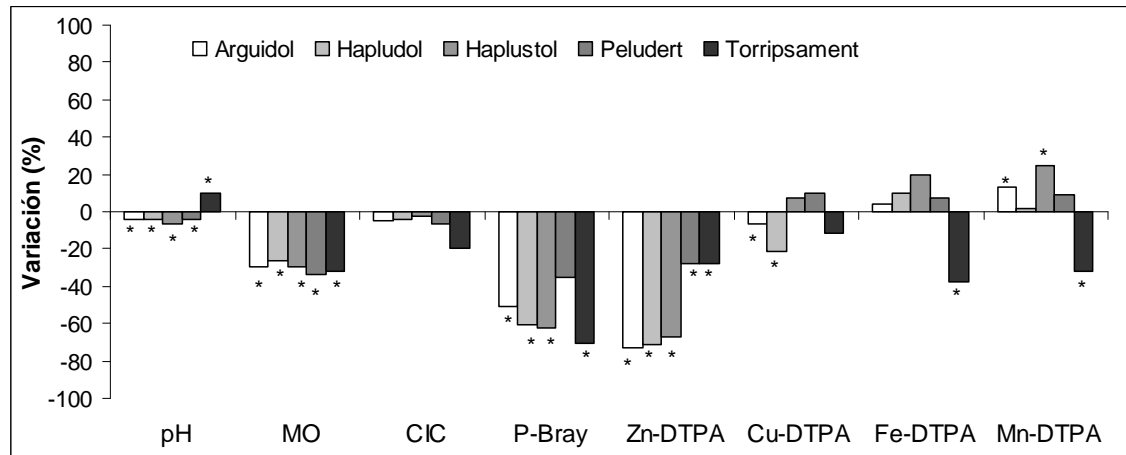


Figura 3. Variación (%) de los contenidos de pH, materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico (CIC), fósforo extractable (P-Bray), cinc (Zn-DTPA), cobre (Cu-DTPA), hierro (Fe-DTPA) y manganeso (Mn-DTPA) disponibles producidos por la agricultura para distintos tipos de suelos de la región Pampeana. Signo (-) indica disminución relativa de los contenidos respecto de los niveles iniciales. (*) Indica porcentaje de variación (%) significativa al 0,05 %

3.2 Materia orgánica

Los valores medios de MO variaron de 1,82 a 5,50 g 100 g⁻¹ según zonas, determinándose los valores mas bajos en zonas agrícolas pertenecientes al centro y sur de Córdoba, al este de La Pampa y al suroeste de Buenos Aires (Haplustol) y los más elevados correspondieron a suelos prístinos del sudeste de Entre Ríos (Peludert) y sudeste de Buenos Aires (Arguidol) (Tabla 1). Los Peludert presentan arcillas del tipo de la montmorillonita las cuales se unen fuertemente a la MO, explicando así el elevado contenido de carbono (C) en esta zona (Brady; Weil, 2008). En relevamientos realizados en suelos bajo agricultura de la región Pampeana se informaron resultados similares, reportando contenidos promedio de carbono orgánico (CO) de 27,1; 16,4; 26,9; 20,4 y 34,1 g kg⁻¹, para las provincias de Buenos Aires, La Pampa, Santa Fe, Córdoba y Entre Ríos, respectivamente (Rubio *et al.*, 2008; Sainz Rozas *et al.*, 2011). La elevada variabilidad en los contenidos de MO en suelos de la región está regulada por el clima (temperatura y precipitaciones) y la textura del suelo. Estas variables, en especial la textura, inciden en el balance de C ya sea a través de la capacidad de almacenamiento del agua útil o de la proporción de las partículas finas y del volumen de materia orgánica que ingresa por biomasa aérea y subterránea al suelo, con su posterior estabilización a través del complejo húmico-arcilloso (Six *et al.*, 2002) Por lo tanto, la variación de textura del horizonte superficial y la precipitación media anual

contribuirían a explicar la disminución de MO del este-oeste, mientras que hacia el norte se relaciona con el aumento de la temperatura media (Alvarez; Steinbach, 2006).

La agricultura produjo una disminución significativa del contenido de MO del suelo en todas las zonas estudiadas (Tabla 1). Esto surge como consecuencia del balance negativo de C, dado por el menor aporte y mayor mineralización del mismo (Domínguez, *et al.*, 2009). Esta disminución del CO es a expensas de la pérdida de fracciones más lábiles, las cuales son muy importantes para promover la estabilidad de los agregados y como fuente de nutrientes (Studdert *et al.*, 1997; Six *et al.*, 2002). Álvarez (2001) y Lavado (2006), reportaron que dependiendo del tipo de suelo y textura, algunos suelos de la RP presentan sólo el 50% de su nivel inicial. Ferreras *et al.* (2007) observaron reducciones de carbono del 10 al 40% en suelos del sur de Santa Fe, norte de Buenos Aires y sudeste de Córdoba. En línea con esto podemos decir que el porcentaje de disminución del contenido de MO va desde el 27,6 al 34% para los suelos analizados (Figura 3), no se determinó diferencia entre los grandes grupos. Esta disminución en los niveles de MO podría influir en los niveles de micronutrientes disponibles debido a que la MO es fuente de micronutrientes y como producto de su descomposición se generan ácidos orgánicos solubles que forman complejos con los micronutrientes aumentando su disponibilidad (Catlett *et al.*, 2002).

3.3 Fósforo disponible

Los niveles de P-Bray fueron en promedio de 16,6 a 21,9 y de 25,7 a 74,1 mg kg⁻¹, para suelos agrícolas y prístinos, respectivamente (Tabla 1). Los valores medios agrícolas se encontraron cercanos a los umbrales críticos de P-Bray para la mayoría de los cultivos, que oscilan de 12 a 18 mg kg⁻¹ (García, 2001), por lo tanto, este nutriente podría ser limitante para el buen desarrollo de los cultivos en alguna zona de la RP (Echeverría; García, 2015). Si estos resultados se los compara con el relevamiento realizado por Darwich en 1999 (Darwich 1999, citado por García *et al.*, 2001), en suelos agrícolas del suroeste y sudeste bonaerense, se puede observar que la concentración de P-Bray se ha mantenido o ha pasado de niveles bajos (10,5 a 15 ppm) a medios (15,1 a 20,0 ppm) de P-Bray durante estos últimos años, situación atribuible al uso de mayores dosis de P que en el resto de la región y también a que éstos suelos son genéticamente pobres en este nutriente (Sainz Rozas *et al.*, 2013).

La agricultura disminuyó significativamente los niveles de P-Bray en las restantes zonas, entre un 51 a 70% (Figura 3) respecto de los niveles prístinos iniciales, excepto en los suelos del sudeste de Entre Ríos (Peludert). Si bien en estos suelos no existe una disminución significativa en los contenidos de P-Bray se puede observar una

disminuciones del 35% con respecto a la situación prístina. Urricariet; Lavado (1999), reportaron disminuciones entre un 84 y 77% de P-Bray producidas por la agricultura en Argiudoles pertenecientes al Norte de Buenos Aires. Vázquez *et al.* (1991), reportaron en suelos del sur de Santa Fé, disminuciones similares. Esta disminución en los niveles de P-Bray es atribuible a la escasa reposición del nutriente, la cual en promedio para toda la zona oscila alrededor del 50% (Sainz Rozas *et al.*, 2013). En suelos ácidos y sub-ácidos la disminución de los contenidos de P podría incrementar la disponibilidad de micronutrientes en general y de Zn en particular, por disminuir su adsorción sobre óxidos de Fe hidratados (Wang; Harrell, 2005).

3.4 Capacidad de intercambio catiónico

Para la variable CIC no se determinaron diferencias significativas entre la condición prístina y agrícola para cada una de las zonas (Tabla 1). Si bien la agricultura ha producido una disminución en los contenidos de MO del suelo, esta disminución sería principalmente a expensas de la fracción activa de la MO, la cual no está relacionada estrechamente con la CIC (Brady; Weil, 2008). Los valores más altos de CIC (28-30 meq 100 g⁻¹) se obtuvieron en la zona de Entre Ríos (Peludert). Estos suelos presentan arcillas expandentes del tipo de la montmorillonita, las cuales presentan una carga neta negativa (80-120 cmol_c kg⁻¹) (Picone, 2015) y alto grado de sustitución isomórfica, dando al suelo una elevada CIC. Además, esta zona también presenta altos niveles de MO, incrementando la CIC (400 a 800 cmol_c kg⁻¹). Por otro lado, los menores valores de CIC (13 meq 100 g⁻¹) se determinaron en los suelos que presentan los menores contenidos de MO y con textura más gruesa (Haplustol). Si bien no se ha obtenido diferencia significativa en la CIC, ésta podría estar relacionada con la disponibilidad de los micronutrientes por ser una fuente intercambiable de los mismos.

3.5 Disponibilidad de Cinc, Cobre, Hierro y Manganeso

3.5.1. Zn disponible

Los valores promedio de Zn disponible para todas las zonas de la RP, fueron desde 0,79 a 1,82 y de 2,14 a 3,55 mg kg⁻¹ en suelos agrícolas y prístinos, respectivamente (Tabla 1). Los niveles de Zn disponibles más elevados corresponden a los suelos prístinos del grupo de los Argiudoles y Hapludoles, los cuales en su estado original poseían una elevada fertilidad ya que surgieron de un material conocido como “loess pampeano” (Teruggi, 1957; Sayago, 1995; Gallet *et al.*, 1998; Zárate, 2003). En el

loess se han determinado valores de Zn total de 52 a 72 mg kg⁻¹ (Gallet *et al.*, 1998), los cuales según Alloway (2009), podrían ser considerados suelos de concentración media a elevada. La disminución del Zn-DTPA en suelo, según zonas, fue del 24 al 75%, respecto de los niveles prístinos iniciales (Figura 3). Los mayores porcentajes de disminuciones se observaron en los Argiudoles, Hapludoles y Haplustoles (más del 65%). Urricariet, Lavado (1999), informaron disminuciones del 57% en Argiudoles pertenecientes al norte de Buenos Aires, con lo cual se puede suponer que en esta última década, se produjo un agravamiento de la situación.

Como se mencionó, la acidificación de los suelos, la disminución en los niveles de MO y de P-Bray producidas por la agricultura, podrían incidir sobre la disponibilidad de Zn. Sin embargo, cuando se evalúan individualmente la disminución relativa del Zn-DTPA con los cambios relativos de estas variables, sólo la disminución de los niveles de MO se relacionó con la disminución relativa de Zn-DTPA, aunque el r^2 fue bajo (Figura 4). Cuando se separaron los datos agrupando suelos de regiones húmedas a subhúmedas (Argiudoles, Peludert y Hapludoles) y de la región semiárida (Haplustoles y Torripsament) ambas curvas presentaron la misma tendencia con diferente ordenada pero igual pendiente lineal y cuadrática. Para igual disminución relativa de MO se observó una menor disminución relativa de Zn-DTPA en Haplustoles y Torripsament (Figura 5), lo que podría ser explicado por la menor extracción de Zn asociada a menor historia agrícola, menos cultivos de verano, menores niveles de rendimiento de los cultivos, etc., respecto a aquellos que se realizan en la región sub-húmeda a húmeda (SIIA, 2015). Es válido mencionar que también se evaluaron otros criterios de agrupación de los resultados de Zn versus MO (por ej. por Gran grupo de suelo), sin lograr una mejora sustancial en el porcentaje de la variabilidad de Zn explicada por la MO. La tendencia decreciente en la disminución relativa de Zn-DTPA puede deberse a que en los mayores porcentajes de disminuciones de MO se pierden las fracciones lábiles y parte de las mas estables de la misma, no asociadas a la disponibilidad de Zn (Brady; Weil, 2008). Por lo tanto, si bien la MO a través de su fracción lábil es fuente de nutrientes y, a su vez, impacta sobre la fracción disponible a través de la formación de complejos solubles, su aporte como variable predictiva de la disminución de Zn-DTPA fue limitado. Esto sugiere que la disminución en los contenidos de Zn se debería explicar por diferencias entre los aportes y las pérdidas a escala más reducida. Por el contrario, Miretti *et al.* (2012) informaron para suelos del centro de Santa Fe una correlación significativa entre el Zn-DTPA y el CO ($r=0,84$), lo que podría ser debido a

que estos autores trabajaron en una zona mas homogénea (similares suelos y cultivos).

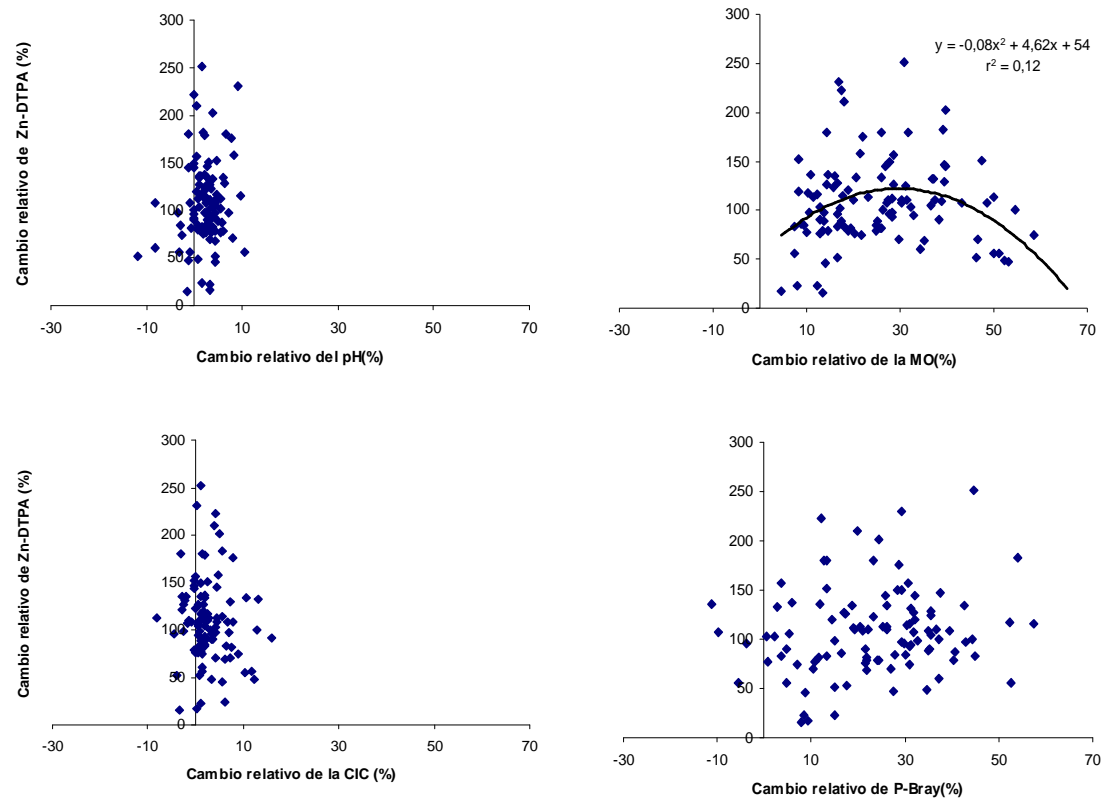


Figura 4. Relación porcentual entre el cambio relativo del cinc disponible (Zn-DTPA) y los cambios relativos del pH, materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y fósforo extractable (P-Bray) producido por la agricultura para suelos de la región Pampeana. Cambio relativo= $\Delta VS (\%) = (PVS-AVS)/PVS \cdot 100$ donde PVS y AVS representan la variable de suelo para la condición prístina y agrícola, respectivamente. Se utilizaron los datos transformados (\log_{10}).

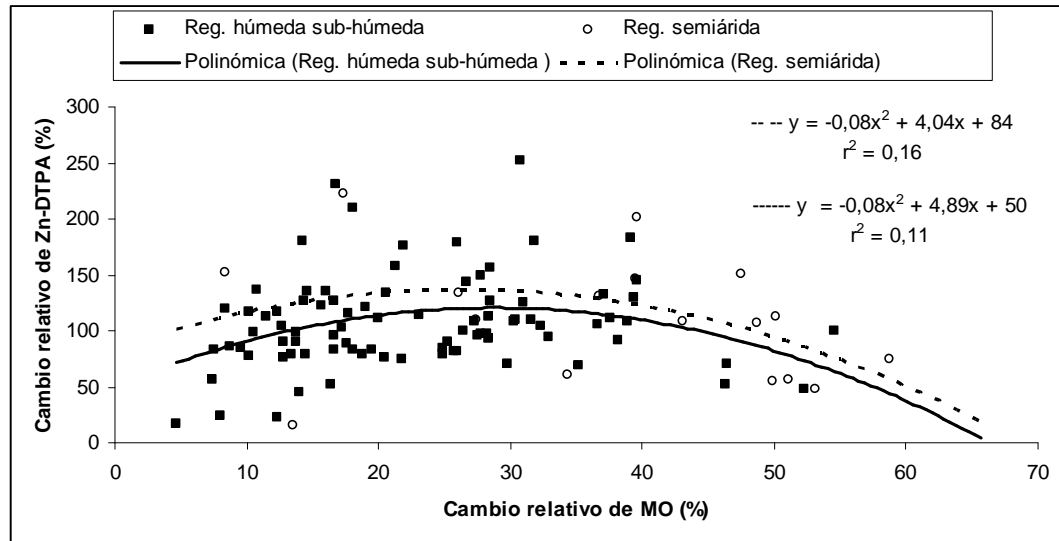


Figura 5. Relación entre el cambio relativo del cinc disponible (Zn-DTPA) y el cambio relativo de la materia orgánica (MO) producido por la agricultura para suelos de las regiones húmedas, sub-húmedas y semiáridas de la región Pampeana. Cambio relativo $=\Delta VS (\%) = (PVS-AVS)/PVS*100$ donde PVS y AVS representan la variable de suelo (Zn y MO) para la condición prístina y agrícola, respectivamente. Se utilizaron los datos transformados (\log_{10}).

Se analizó el comportamiento espacial de los niveles de Zn-DTPA en la RP (Figura 6) y se observó variabilidad espacial en ambos conjuntos de datos (suelos agrícolas y prístinos), pero no se hallaron evidencias ($P>0,05$) de tendencias en su distribución. Esto significa que no se determinó un patrón de distribución de Zn según variación de latitud y longitud. Por lo tanto, es factible efectuar el posterior análisis geoestadístico.

Para el análisis geoestadístico de estimación de puntos los datos se transformaron por logaritmo natural debido a su asimetría (Figura 2 Anexo). Se utilizaron variogramas que fueron ajustados a modelos teóricos: exponencial y esférico (Journel; Huijbrets, 1978). Se consideraron un total de 10 umbrales z_k para caracterizar las curvas de distribución de frecuencias acumuladas de Zn-DTPA, debido a la alta variabilidad detectada. Los parámetros evaluados en estos modelos fueron: el efecto pepita, la contribución a la meseta y el alcance a la meseta (Isaaks; Srivastava, 1989). Los variogramas ajustados para las diferentes categorías mostraron un comportamiento similar, en cuanto a los valores de meseta y efecto pepita, tanto en suelos prístinos como agrícolas (Figura 6). Las categorías intermedias de concentración (entre $0,6$ y $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$ para suelos agrícolas y entre $2,3$ y $5,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para suelos prístinos), que representan la mayor parte de los datos (aproximadamente el 68% en suelos agrícolas y 72% en suelos prístinos), mostraron variogramas en los cuales el efecto pepita tiene un rol fundamental en la alta variabilidad de los valores de Zn-DTPA (Figura 6). La

correlación espacial entre valores se pierde generalmente a partir de los 20 km en los suelos prístinos y a mayor distancia en los agrícolas (30 km, aproximadamente). En cambio, las categorías cercanas a los valores extremos (0,4 y 2,7 mg kg⁻¹ en suelos agrícolas, y 0,7 y 8,6 mg kg⁻¹ en suelos prístinos) mostraron menor contribución del efecto pepita a la meseta.

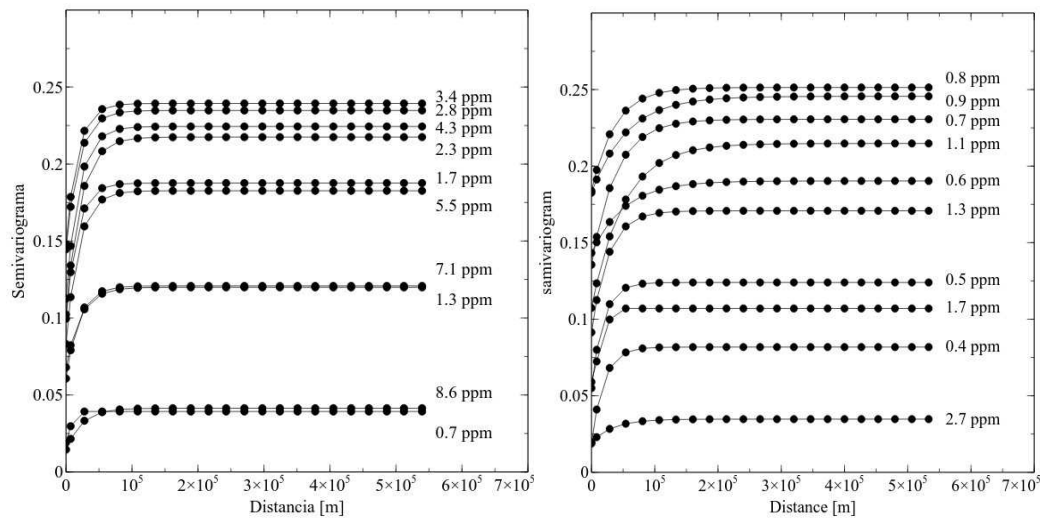


Figura 6. Variogramas indicadores de Zinc disponible (Zn-DTPA) para suelos prístinos (izquierda) y agrícolas (derecha)

De lo observado en ambos casos (suelos agrícolas y prístinos) se interpreta que la distribución del Zn-DTPA en los suelos de la RP es en general altamente heterogénea, con considerables diferencias de valores entre puntos de muestreo. La misma se hace evidente a pesar de las diferencias entre los valores absolutos de concentración entre suelos prístinos y agrícolas. Esta variabilidad hace difícil predecir su valor a partir de muestras aisladas con separaciones superiores a 30 km. No obstante, considerando que la distancia entre muestras fue de 15-20 km, es factible con estos resultados confeccionar mapas de distribución de Zn confiables a nivel de RP. Además, el elevado efecto pepita indica que las condiciones locales de los suelos (aportes y pérdidas de Zn, clima, manejo, etc.) influyen decisivamente en la concentración de este nutriente. En condiciones prístinas, la distancia a la cual se pierde correlación entre valores es menor que en suelos agrícolas, destacándose así el efecto asociado al uso del suelo.

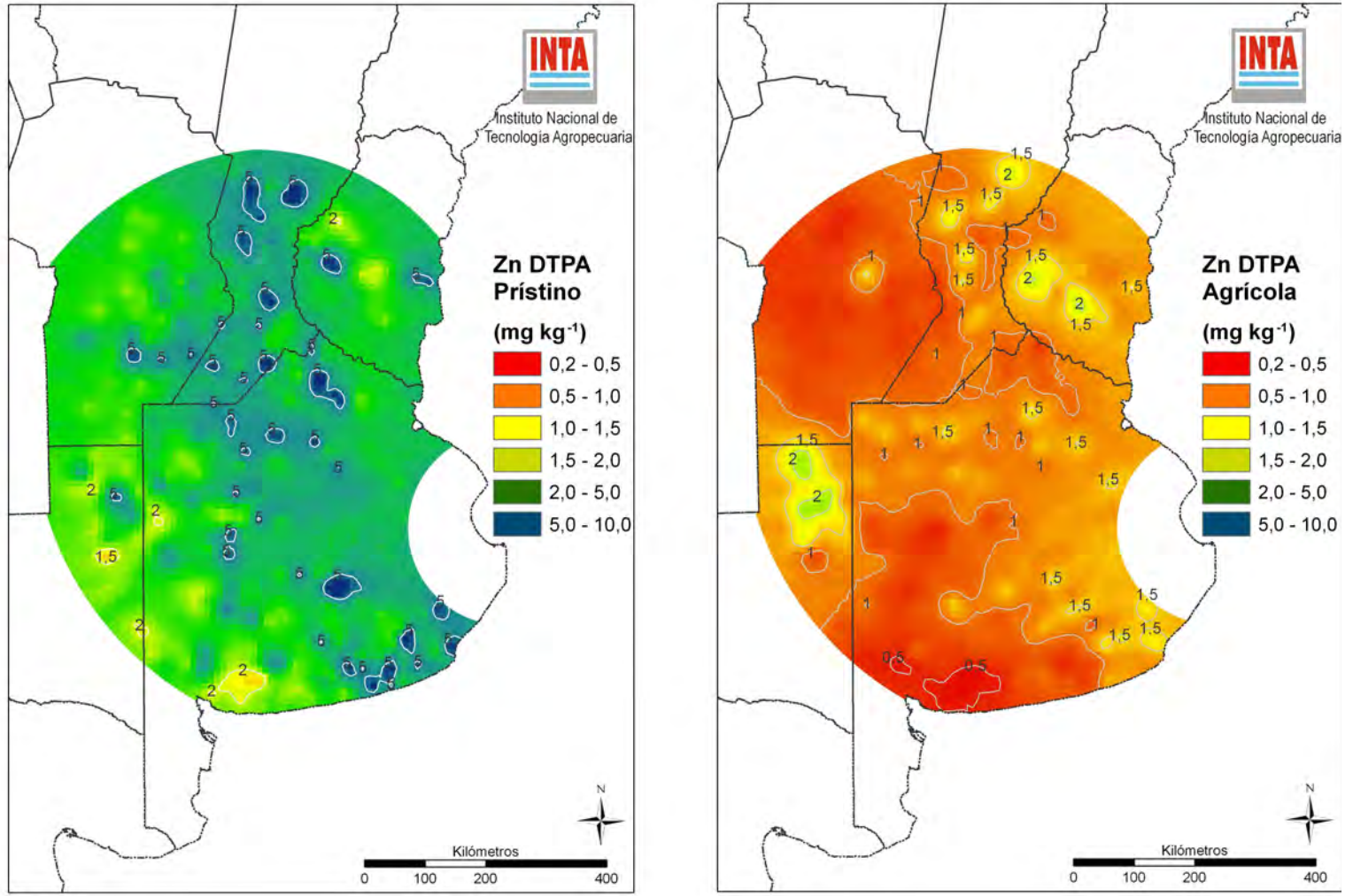


Figura 7. Cinc disponible (Zn-DPTA) (mg kg⁻¹) para suelos prístinos y agrícolas de la región Pampeana Argentina.

La variabilidad espacial del Zn-DTPA en los suelos estaría generada inicialmente por la interacción entre el material parental y los procesos pedogénicos asociados con los diferentes paisajes y climas. Para la RP, la variabilidad del material parental ha sido descrita y discutida por diferentes autores. Morrás (1999) y Zarate (2003) exponen una síntesis de los diferentes procesos de génesis, deposición y re-deposición de los materiales parentales de los suelos. Diferencias en el contenido de P total en los suelos parentales también han sido reportadas por Morrás (1999). A partir del análisis de datos publicados por Gallet *et al.* (1998), quienes determinaron la composición elemental de 21 muestras de loess de cuatro países (incluida Argentina), se determinó una correlación significativa entre el contenido de P y Zn total ($r=0,59$). Por lo tanto, si el contenido de Zn total se relacionara con el Zn-DTPA es probable que la variación de este último pueda ser explicada por diferencias en el contenido de Zn total. Por otro lado, el uso del suelo modificaría su patrón de distribución por diferencias en los balances regionales del nutriente. Al respecto, Rivero *et al.* (2007) informaron que la zona norte y noroeste de la RP presenta los niveles más elevados de exportación de Zn en grano ($\text{kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$), lo que podría estar asociado a la elevada frecuencia de soja y maíz en las rotaciones, los cuales presentan los mayores índices de cosecha de Zn (0,62-0,70) (Gutiérrez Boem; Scheiner, 2005; Imítias *et al.*, 2010; Bender *et al.*, 2013). Por el contrario, los mayores valores de Zn-DTPA en el sudeste de la RP (Figura 7) se podrían explicar parcialmente por la menor historia agrícola y por la mayor frecuencia en la rotación de cultivos con menores índices de extracción como trigo y cebada. Esto sugiere que gran parte de la variabilidad espacial de los niveles de Zn-DTPA podría deberse a diferencias en el balance de Zn en los suelos agrícolas.

Para los suelos agrícolas, el 15% de las muestras mostraron valores de Zn-DTPA menores a $0,7 \text{ mg kg}^{-1}$ y el 17% de las muestras mostraron valores de Zn-DTPA entre $0,7$ y $0,9 \text{ mg kg}^{-1}$. Considerando que el rango de umbrales críticos para los cultivos de maíz y soja varía de $0,7$ a $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (Sims; Jonson, 1991; Havlin *et al.*, 2005; Anthony *et al.*, 2012), el 32% de las muestras analizadas en la RP se encontrarían por debajo o en el límite de suficiencia. Estos valores en su mayoría se encuentran en el noroeste (Córdoba), norte (sur de Santa Fe y norte de Buenos Aires) y suroeste de la RP. Similares resultados fueron informados por Boga; Ramírez, (2014), quienes trabajando en suelos Haplustoles del sur de Córdoba, Argiudoles del norte de Buenos Aires y sur de Santa Fe, determinaron que en el 90% de los 12 sitios evaluados la disponibilidad del Zn fue inferior a $0,9 \text{ mg kg}^{-1}$. Para el noroeste y suroeste de la RP se

han informado valores superiores a los de este trabajo lo que estaría reflejando un agravamiento de la situación (Volmer; Ratto, 2005; Moralejo; Acebal, 2010; Ron; Loewy, 2006).

La superficie cultivada en la RP Argentina en 2012 fue de aproximadamente 27.000.000 ha (SIIA, 2015) y se estimó que el 32% mostró valores de Zn-DTPA iguales o menores 1 mg kg^{-1} . Por lo tanto, una superficie de 12.150.000 ha podría presentar algún grado de deficiencia de Zn en cultivos sensibles al mismo.

Para los suelos de la RP las variables P-Bray, MO y pH explicaron un bajo porcentaje de la variabilidad de Zn-DTPA, siendo el P-Bray el que más contribuyó (Tabla 2). Si bien, Wang; Harrel (2005) informaron que una mayor disponibilidad de fosfatos puede incidir negativamente sobre la disponibilidad de Zn-DTPA al incrementar la adsorción de Zn sobre óxidos de Fe y Al, este mecanismo sería más importante en suelos de zonas tropicales y subtropicales. El aporte positivo del P-Bray sobre el Zn-DTPA puede ser debido al ingreso de Zn al suelo como impurezas de los fertilizantes fosfatados (Li *et al.*, 2007; Richards *et al.*, 2011) o podría relacionarse a variaciones en el contenido de apatita de los materiales originarios, dado que se ha encontrado una relación positiva entre la concentración de apatita y Zn en los materiales parentales (Gallet *et al.*, 1998). Si bien, como se mencionó, la disponibilidad Zn-DTPA puede estar asociada con la MO debido a su rol como fuente y productora de ácidos orgánicos (agentes quelantes) (Shuman, 1991; Torri, *et al.*, 2015), su contribución a la variabilidad de Zn-DTPA fue muy baja (Tabla 2), inclusive mucho menor que el r^2 determinado cuando se relacionaron las disminuciones relativas de Zn-DTPA y MO (Figura 5). Esto se debería a que en este último caso la caída relativa de MO estaría representando a la pérdida de su fracción lábil, la cual está relacionada en mayor medida a la disponibilidad de micronutrientes que la MO total (Tabla 2). En todos los suelos el pH se relacionó negativamente con el Zn-DTPA (Tabla 2), comportamiento que ha sido informado por otros autores (Shuman, 1986; Lindsay, 1991; Moraghan; Mascagni, 1991; Brady; Weil, 2008; Alloway, 2009). Si bien el aumento de pH disminuye la disponibilidad de Zn al incrementar procesos de adsorción y precipitación (Lindsay, 1991; Alloway, 2009), el pH de los suelos estudiados se encuentra en el rango de elevada disponibilidad para los micronutrientes (Brady; Weil, 2008), por lo que es esperable que su contribución sea baja.

Tabla 2. Modelos de regresión múltiple para la predicción de cinc disponible (Zn DTPA) en suelos agrícolas y prístinos de la región Pampeana (0-20cm) en función del pH; materia orgánica (MO) y fósforo extractable (P-Bray). Variables seleccionadas según el criterio stepwise ($p < 0,005$).

Var. dep. ¶ /Situación	Var. ind. #	Estadístico	EE ¥	p ¶	r ² parcial	r ² total
log Zn-DTPA (Agrícola)	log P-Bray	0,29	0,05	<,0001	0,07	0,13
	log MO	0,30	0,07	<,0001	0,04	
	log pH	- 1,21	0,40	0,0023	0,02	
log Zn-DTPA (Prístino)	log P-Bray	0,25	0,04	<,0001	0,08	0,18
	log MO	0,63	0,09	<,0001	0,08	
	log pH	- 1,39	0,42	0,0010	0,02	

¶ = Variable dependiente

= Variable independiente

¥ = Error estándar

¶ = Probabilidad al 5%

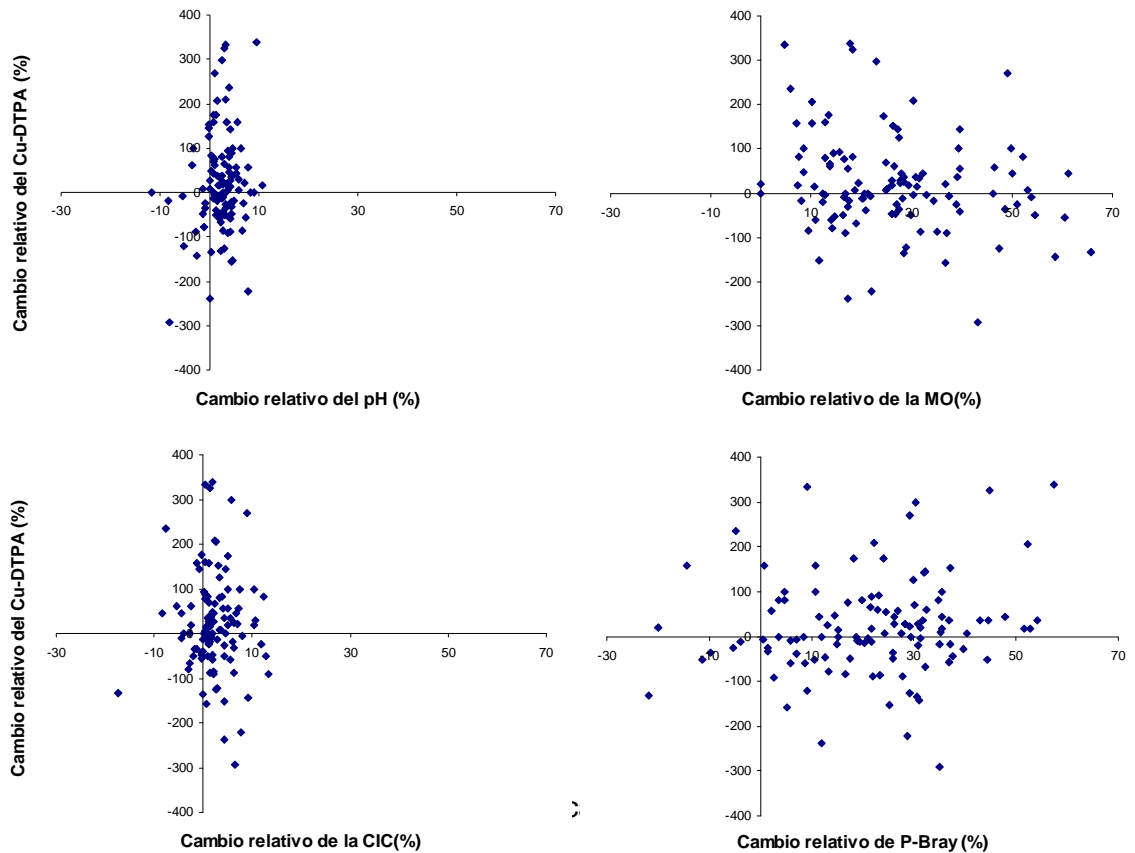
No obstante, las variables edáficas medidas sólo explicaron un 13 y 18% de la variabilidad de Zn-DTPA para suelos agrícolas y prístinos, respectivamente (Tabla 2). En consecuencia, entre un 87 y 82% de la variabilidad podría ser explicado por otros factores. Como se mencionó, diferencias en el material parental (Morrás, 1999; Zarate 2003), procesos pedogenéticos, secuencia de cultivos, practicas de manejo suelo y cultivos (labranzas, fertilización, riego, etc) que afecten el balance del nutriente podrían incidir sobre la disponibilidad de Zn.

En síntesis, el contenido de Zn disponible en el suelo fue modificado significativamente por la agricultura en todas las zonas de la RP, encontrándose su concentración próxima o por debajo de los niveles críticos para el adecuado crecimiento de los cultivos en una vasta región. Las diferencias en los materiales parentales del suelo, intensidad y tipo de procesos pedogenéticos, las prácticas de manejo de suelo y cultivos producirían una elevada complejidad para describir la variabilidad espacial del Zn. Esto se refleja en los elevados niveles de incertidumbre de la interpolación y en la baja capacidad predictiva de variables como la MO, pH y P-Bray.

3.5.2. Cu disponible

Los valores promedio de Cu extraído con DTPA para todas las zonas de la RP variaron desde 0,72 a 1,82 y de 0,81 a 1,51 mg kg⁻¹ en suelos agrícolas y prístinos, respectivamente (Tabla 1). Valores similares fueron reportados por Ratto de Miguez; Fatta, (1990) y Lavado; Porcelli, (2000), para Argiudoles del Noreste de Buenos Aires, Sur de Santa Fe y Norte de Buenos Aires. Los valores máximos de Cu-DTPA corresponden al gran grupo de los Argiudoles y Peludert (Tablas 1 y 2).

La actividad agrícola produjo disminuciones menos relevantes de Cu-DTPA que del Zn-DTPA y solo fue significativa en Argiudoles y Hapludoles (Tabla 1). La disminución del Cu-DTPA por la agricultura fue de un 6 al 21%, respectivamente (Figura 3). Por otro lado, para los Haplustoles, Peludert y Torripsament, no se han observado disminuciones significativas (Figura 2), sino por el contrario en los dos primeros, se observa entre un 7 y 9% de enriquecimiento en los contenidos de Cu-DTPA. Estos últimos resultados son de difícil explicación dado que sugieren que debido a su baja movilidad existió bioacumulación o contaminación antropogénica en el horizonte superficial (Torri *et al.*, 2015). Torri *et al.* (2015) informaron que la contaminación con Cu puede ser importante en zonas periurbanas de grandes ciudades (en un radio de 50 km) pero no es un proceso relevante para los suelos agrícolas de la RP. En síntesis, la caída de la disponibilidad de Cu fue baja y mucho menor a la observada en el Zn, lo que se explicaría por la menor exportación en grano, la cual es entre un 20 y un 50% inferior que la de Zn (Echeverría; García, 2015). El cambio relativo de Cu-DTPA no se relacionó significativamente ($P > 0,05$) con el cambio relativo de las variables evaluadas (MO, P-Bray, pH y CIC), comportamiento que puede ser explicado por la baja variación del Cu-DTPA debido a la agricultura (Figura 8).



intercambio catiónico (CIC) y fósforo extractable (P-Bray) producido por la agricultura para suelos de la región Pampeana. Cambio relativo = $\Delta VS (\%) = (PVS - AVS) / PVS * 100$ donde PVS y AVS representan la variable de suelo para la condición prístina y agrícola, respectivamente. Se utilizaron los datos transformados (\log_{10}).

Para realizar los variogramas del Cu-DTPA los datos fueron transformados por logaritmo debido a la asimetría de la distribución de frecuencias (Tabla 2 Anexo). Además, en ambos conjuntos de datos (suelos agrícolas y prístinos) se determinó la existencia de tendencia espacial lineal por lo que se procedió a eliminarla, por diferencia entre el valor de la variable determinada y el valor estimado de la tendencia, en cada punto de muestreo. La variabilidad del Cu-DTPA fue descrita por los modelos exponencial y esférico para suelos prístinos y agrícolas, respectivamente, observándose en este último caso, una menor contribución del efecto pepita a la variabilidad del Cu-DTPA (Figura 9). Para la condición agrícola, los resultados indican que es posible predecir con precisión aceptable los valores de Cu-DTPA en muestras separadas a distancia menores a 180 km (Figura 9), resultados que difieren marcadamente de lo observado para el Zn-DTPA. Para ambas condiciones, la máxima variabilidad del Cu-DTPA fue determinada en la dirección SE-NO (Figura 10). A partir de los modelos de variogramas ajustados con los datos transformados y sin tendencia

se procedió a la estimación espacial mediante el krigado ordinario. Para la realización de los mapas en las unidades originales los resultados se destransformaron mediante la función inversa (Figura 10).

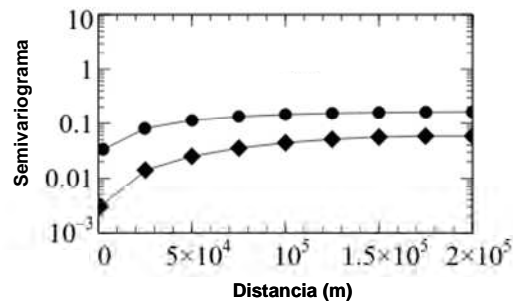


Figura 9. Variograma ordinario de Cu-DTPA para suelos prístinos (círculos negros) y agrícolas (diamantes negros)

Si bien no existen umbrales de respuesta a Cu ajustados para la región, la mayor parte de los suelos (> 98%) mostraron concentraciones de Cu-DTPA superiores al rango de niveles críticos (0,12 a 0,25 mg kg⁻¹) informado por Sims, Johnson (1991). Por lo tanto, se puede inferir que este elemento no constituye una limitante para la producción de los cultivos en el mediano plazo, resultado que difiere de lo observado con el Zn-DTPA. Como se mencionó, esto podría ser explicado por la menor exportación de Cu por los cultivos (Echeverría; García, 2015). Las zonas que presentaron la mayor concentración de Cu-DTPA para ambas situaciones fueron el norte, noreste y sur de la RP, con valores superiores a 1,0 mg kg⁻¹ (Figura 10). Estos resultados son similares a los informados por Miretti *et al.* (2012), quienes determinaron, para suelos de Santa Fe, que el 60% de los valores se encontraron en el rango de 1,9 a 2,7 mg kg⁻¹. Por otro lado, el oeste y centro de la RP serían las zonas que presentan las menores concentraciones de Cu-DTPA, aunque estos niveles se encuentran por encima de los rangos críticos.

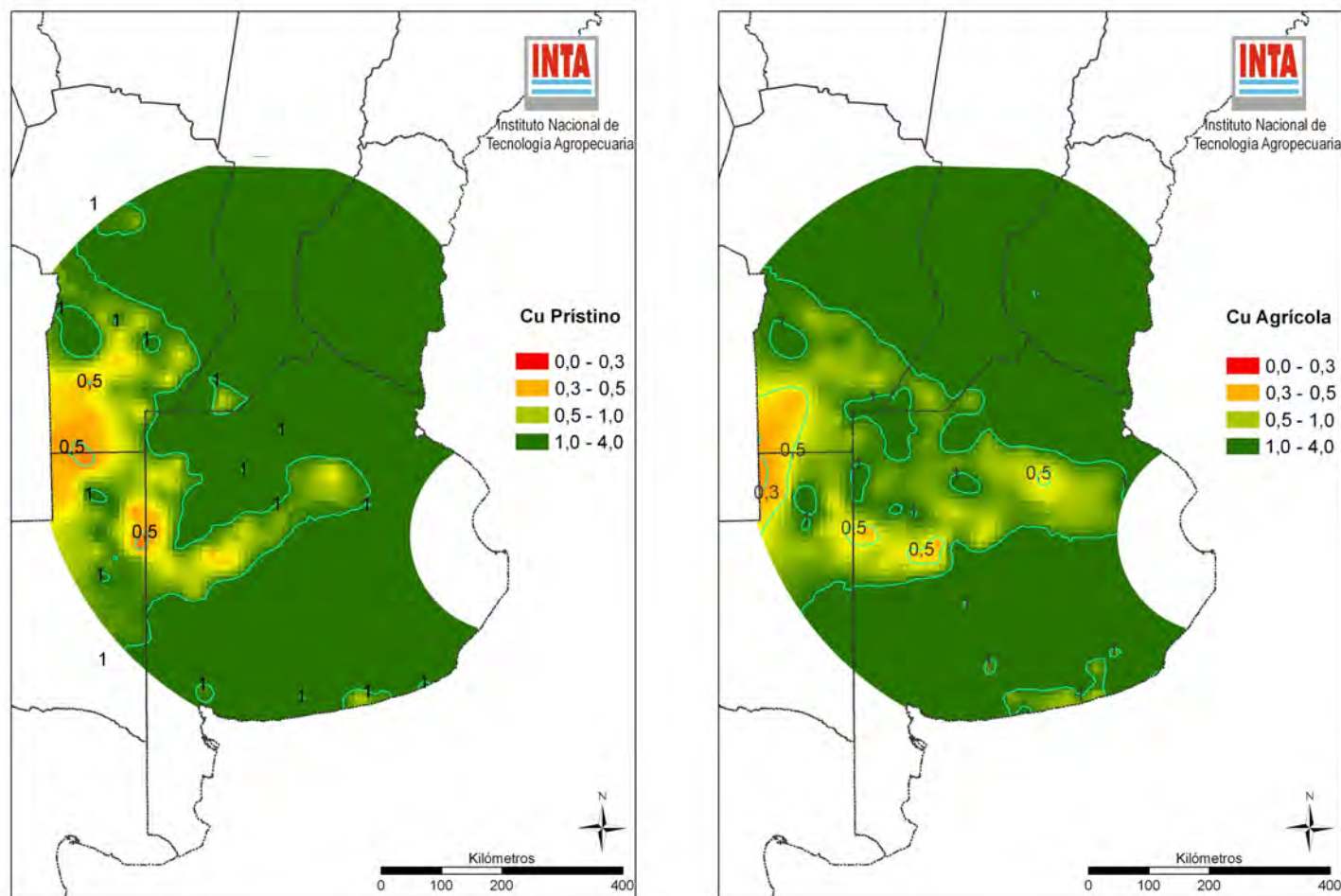


Figura 10. Cobre disponible (Cu-DPTA) (mg kg⁻¹) para suelos prístinos y agrícolas de la región Pampeana Argentina

En los suelos agrícolas y prístinos, entre un 34 y 30% de la variación del Cu-DTPA fue explicada por la CIC y el pH, siendo más importante la contribución de la primera, ya que explicó entre un 32 y 29% de la variación de Cu-DTPA (Tabla 3). Más aún, cuando se ajustó un modelo cuadrático la CIC explicó el 38% de la variación de los niveles de Cu-DTPA (Figura 11). Estos resultados concuerdan con lo reportado por Mathur, Levesque (1983), los cuales determinaron que el Cu presente en la fracción intercambiable forma parte del pool disponible, el cual a su vez se relaciona con el pool extractable por sustancias complejantes como el DTPA (o EDTA). Debido a la elevada correlación entre MO y CIC ($r= 0,70$), la primera no fue incluida en el modelo. Además, algunos autores han informado que el Cu podría adsorberse en forma específica a la MO formando complejos de esfera interna (Shuman, 1991; Sauvé *et al.*, 1997; Torri *et al.*, 2011; Miretti *et al.*, 2012), por lo que un mayor contenido de MO no significa necesariamente mayor disponibilidad de Cu. El pH se relacionó negativamente con el contenido de Cu disponible, aunque su contribución fue muy baja (Tabla 3). El bajo aporte del pH sobre la disponibilidad de Cu podría ser debido al estrecho rango de pH de los suelos estudiados (Tabla 1) y/o a que el Cu es un micronutriente relativamente insensible a variaciones del pH entre 5 y 7 (Sims, 1986). Más aún, Loneragan (1975) informó que en suelos calcáreos con pH mayores a 7 la solubilidad de algunos compuestos orgánicos explica la insensibilidad de las plantas a las deficiencias de Cu. Buffa; Ratto (2005), trabajando en suelos de Córdoba, también informaron que el pH no se asoció con la disponibilidad de Cu.

Tabla 3. Modelos de regresión múltiple para la predicción de cobre disponibles (Cu-DTPA) en suelos agrícolas y prístinos de la región Pampeana (0-20cm) en función del pH y capacidad de intercambio catiónico (CIC). Variables seleccionadas según el criterio stepwise ($p < 0,005$).

Var. dep. ¶/ Situación	Var. ind. #	Estadístico	EE ¥	p †	r ² parcial	r ² total
log Cu-DTPA (Agrícola)	log CIC	0,82	0,05	<.0001	0,32	0,34
	log pH	-0,83	0,23	<.0001	0,02	
log Cu-DTPA (Prístino)	log CIC	0,79	0,06	<.0001	0,29	0,30
	log pH	-0,74	0,21	0,0006	0,01	

¶ = Variable dependiente
 # = Variable independiente
 ¥ = Error estándar
 † = probabilidad al 5%

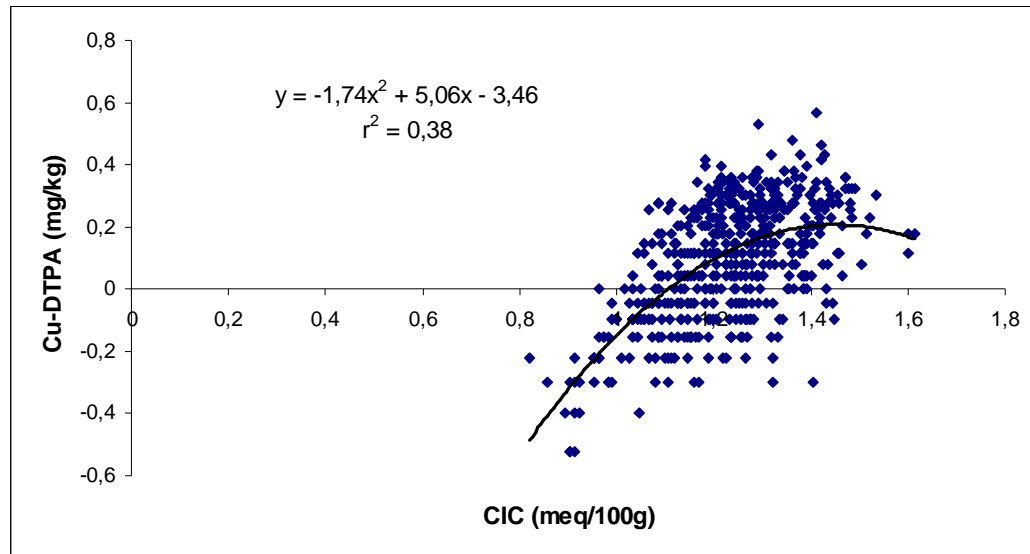


Figura 11. Correlación entre los contenidos de cobre disponible (Cu-DTPA) (mg/kg) y la capacidad de intercambio catiónico (CIC) (meq/100g) para suelos de la región Pampeana. Se utilizaron los datos transformados (\log_{10})

En síntesis, los resultados indican que los niveles de Cu-DTPA han disminuido en menor magnitud que los de Zn-DTPA por la actividad agrícola y que sus concentraciones en suelos cultivados se encuentran por encima de los umbrales críticos citados en la bibliografía, por lo que no se esperaría deficiencia de este nutriente en el mediano plazo. Por otra parte, la CIC y en mucha menor medida el pH son las variables del suelo que permitieron explicar las variaciones del Cu-DTPA en los suelos de la RP. No obstante, más del 50% de la variación de los niveles de Cu-DTPA no pudo ser explicadas por dichas variables, lo que podría ser debido a diferencias en los materiales parentales del suelo y a las distintas prácticas de manejo de suelo y cultivo que afectan el balance de Cu.

3.5.3. Fe disponible

Los valores promedio de Fe-DTPA variaron de 30,8 a 85,1 mg kg^{-1} y de 32,2 a 77,6 mg kg^{-1} para suelos agrícolas y prístinos, respectivamente (Tabla 1). Carrizo *et al.* (2013), reportaron para suelos del centro de Santa Fe, que el 96% del Fe, se encuentra fundamentalmente asociado a la fracción residual y solamente entre el 1 y 4% del Fe total se encuentra disponible, con una media de 175 mg kg^{-1} , valores que duplican los de este trabajo.

Los mayores contenidos de Fe-DTPA se encontraron en el gran grupo de los Argiudoles y Hapludoles (Tabla 1). Las concentraciones de Fe-DTPA son

extremadamente bajas si se los compara con los contenidos totales, dado que la concentración de Fe total en suelo puede variar de 0,1 a 30 %, con un valor medio de 4% (esto es 40.000 mg kg⁻¹) (Torri *et al.*, 2015). La concentración de Fe-DTPA, independientemente de la situación y la zona se encontraron por encima de los valores críticos (2,5 a 5,0 mg kg⁻¹) citados por Sims; Johnson, (1991). Por lo tanto, es de esperar que en suelos de pH subácido a neutro no se produzcan deficiencias a largo plazo para los cultivos.

La agricultura sólo produjo una disminución significativa del Fe-DTPA en los suelos de noreste de La Pampa (Torripsament), con una caída del 37% respecto de los niveles prístinos (Figura 3). Esto podría ser explicado por el aumento de pH provocado por la actividad agrícola (0,61 unidades). Havlin *et al.* (2005) informaron que por cada unidad de aumento de pH, la concentración en solución disminuye mil veces en el caso del Fe³⁺ y cien veces en la de Fe²⁺. Para el resto de los grandes grupos de suelos se observaron ligeros incrementos del Fe-DTPA en suelos bajo agricultura, los que se relacionaron significativamente con la caída relativa de pH bajo esta condición. Los cambios de las demás variables edáficas no se relacionaron con el cambio relativo de Fe-DTPA (Figura 12). Shuman (1991) informó que la acidificación del suelo produciría una redistribución desde la fracción de óxidos y residual a formas intercambiables y solubles, como consecuencia de una mayor solubilización de diferentes óxidos. Por el contrario, Miretti *et al.* (2012) informaron para Argiudoles de Santa Fe disminuciones del 34% del Fe disponible con valores medios para las condiciones agrícolas y prístinas de 50,5 y 75,7 mg kg⁻¹, respectivamente. Estas disminuciones pueden ser atribuidas a que la agricultura sólo produjo disminuciones significativas en los niveles de MO sin modificaciones en el pH.

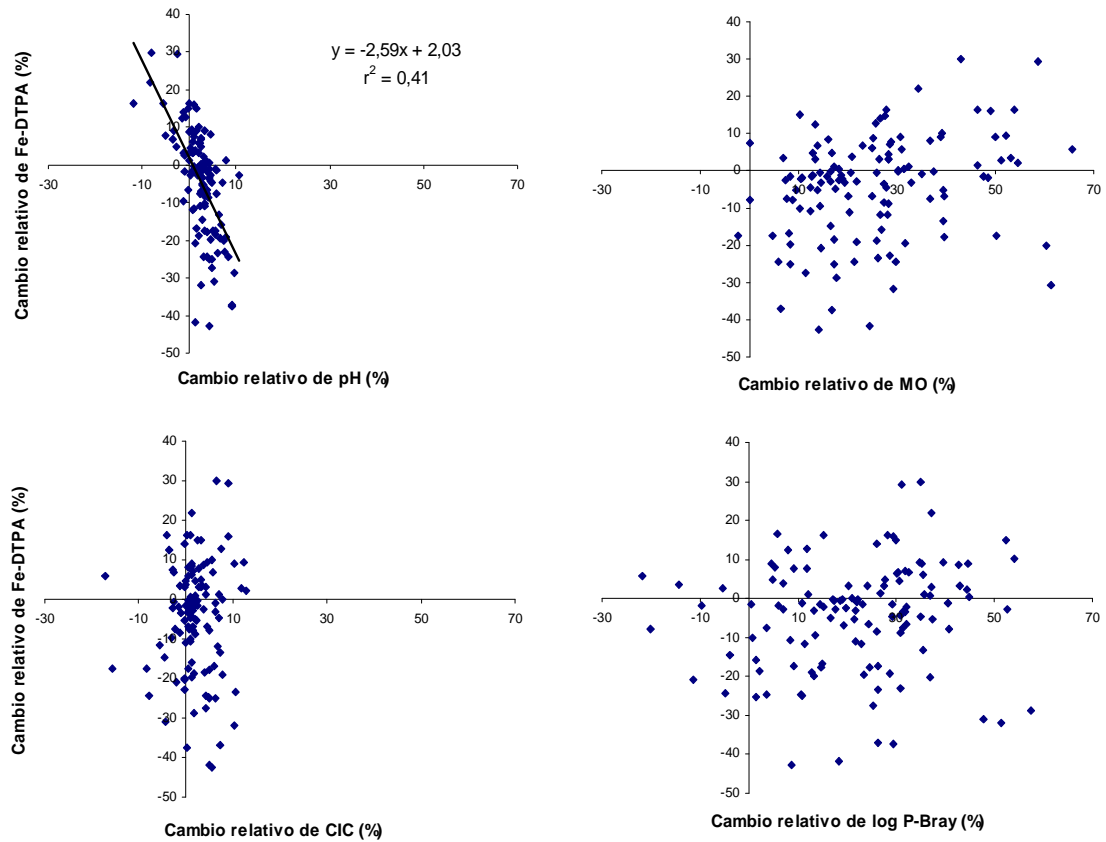


Figura 12. Relación porcentual entre el cambio relativo del hierro disponible (Fe-DTPA) y los cambios relativos del pH, materia orgánica (MO), capacidad de intercambio cationico (CIC) y fósforo disponible (P-Bray) producido por la agricultura para suelos de la región Pampeana. Cambio relativo= ΔVS (%) = $(PVS-AVS)/PVS \cdot 100$ donde PVS y AVS representan la variable de suelo para la condición prístina y agrícola, respectivamente. Se utilizaron los datos transformados (\log_{10}).

Para realizar los variogramas del Fe-DTPA los datos para ambas situaciones fueron transformados, debido a la asimetría de la distribución de frecuencias (Tabla 2, anexo). Además, en ambos conjuntos de datos (suelos agrícolas y prístinos) se determinó la existencia de tendencia espacial lineal (N-S), por lo que se procedió a eliminarla. La variabilidad del Fe-DTPA fue descrita por el modelo exponencial para ambos conjunto de datos. En los suelos prístinos se determinó una gran contribución del efecto pepita a la variabilidad del Fe-DTPA, mientras que en suelos agrícolas dicha contribución fue muy baja (Figura 6). Para la condición agrícola, los resultados indican que es posible predecir con precisión aceptable los valores de Fe-DTPA en muestras separadas a distancia menores a 70 km (Figura 13), resultados que difieren marcadamente de lo observado para el Zn-DTPA y Cu-DTPA. Estos resultados indican que la variabilidad espacial del Fe-DTPA fue mayor que la del Cu-DTPA. A partir de

los modelos de variogramas ajustados con los datos transformados se procedió a la estimación espacial mediante el krigado ordinario. Para expresar los resultados en las unidades originales para la realización del mapa a estos resultados se los transformó por la función inversa de las transformaciones aplicadas (Figura 14).

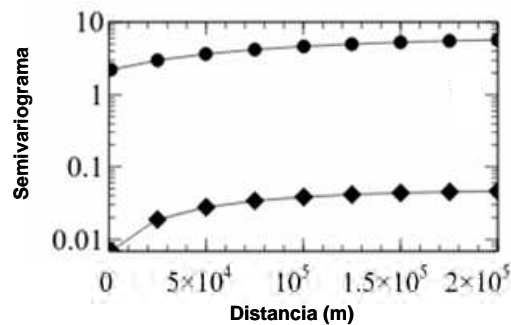


Figura 13. Variograma ordinario de Fe-DTPA para suelos prístinos (círculos negros) y agrícolas (diamantes negros).

Como se mostró en la Tabla 1, la actividad agrícola produjo aumentos de las concentraciones de Fe-DTPA en algunas zonas. Para los suelos bajo agricultura los mayores valores (superiores a 100 mg kg^{-1}) se determinaron en el sudeste de la región y los más bajos al oeste y noreste de la RP (Torripsament y Peludert) (Figuras 2 y 14). De todas formas, en estas últimas zonas el 88% de las muestras presentó valores de Fe-DTPA superiores a 15 mg kg^{-1} , el cual es de tres a seis veces superior a los niveles críticos citados por Sims; Johonson (1991). Mireti *et al.* (2012) determinaron en suelos agrícolas (Argiudoles) de Santa Fe concentraciones de Fe-DTPA de 60 mg kg^{-1} , valores similares a los reportados en este trabajo (Figura 14).

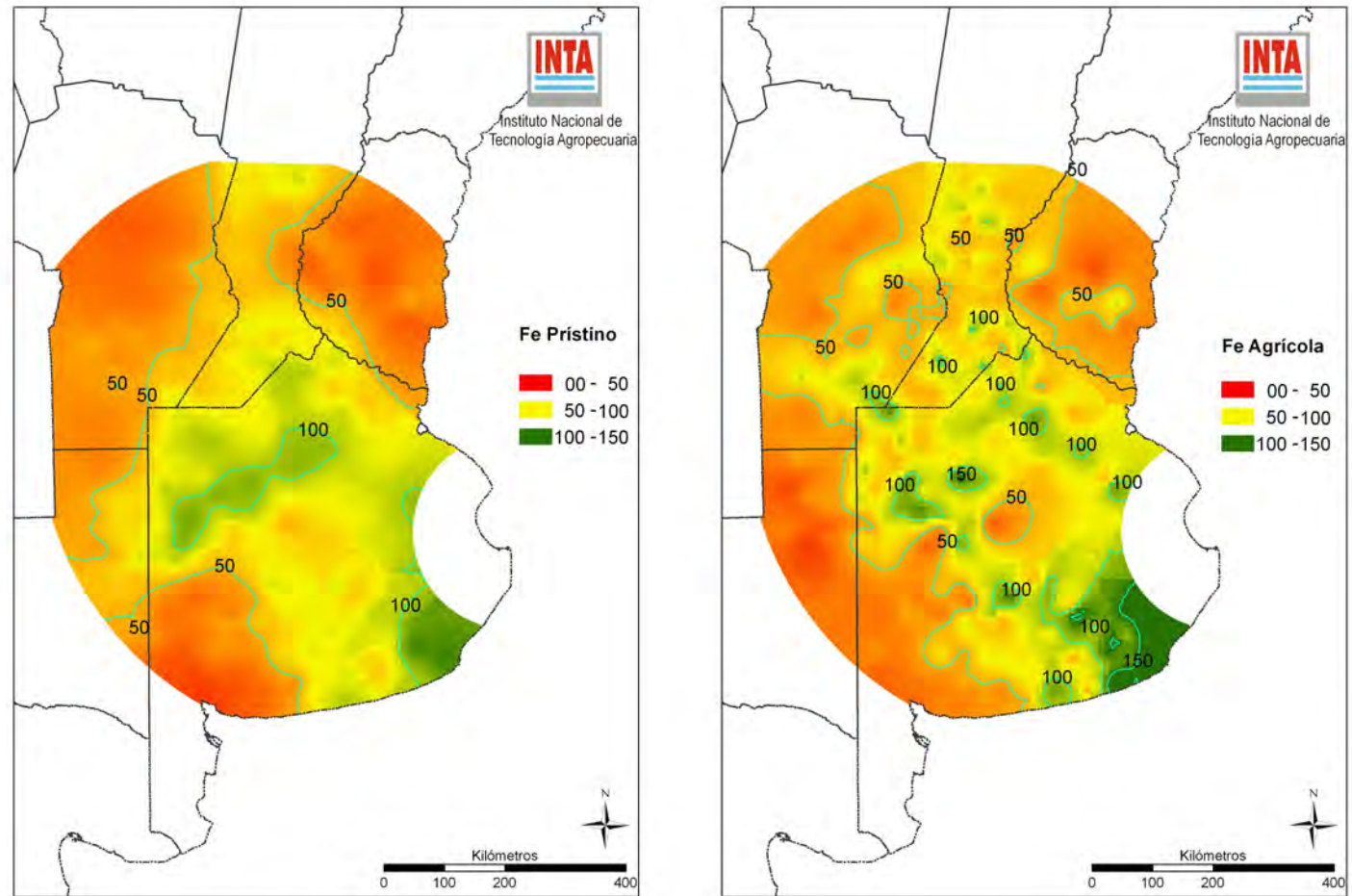


Figura 14. Hierro disponible (Fe-DPTA) (mg kg⁻¹) para suelos prístinos y agrícolas de la región Pampeana Argentina

Para los suelos agrícolas y prístinos, entre un 62 y 59 % de la variación del Fe-DTPA fue explicada por el pH y la MO, siendo más importante la contribución de la primera, ya que explicó entre un 48 y 59 % de la variación de Fe-DTPA (Tabla 4, Figura 15). Esto podría deberse a que la acidificación causada por la agricultura podría dar lugar a una redistribución desde la fracción de óxidos y residual a formas intercambiables y solubles (Neilsen; Neilsen, 1994; Arauni; Sanchez, 2003). En línea con lo mencionado, la concentración de Fe-DTPA se asoció positivamente con los contenidos de MO. Por lo que un aumento del contenido de la MO del suelo, puede generar condiciones más reductoras, lo que podría incrementar el pasaje de formas insolubles (Fe ligado a óxidos e hidróxidos cristalinos) a formas orgánicas e intercambiables Shuman (1988)

Tabla 4. Modelo de regresión múltiple para la predicción de hierro disponible (Fe-DTPA) en suelos agrícolas y prístinos de la región Pampeana (0-20cm) en función de la materia orgánica (MO) y pH. Variables seleccionadas según el criterio stepwise ($p < 0,05$).

Var. dep. ¶	Var. ind. #	Estadístico	EE ¥	p ₣	r ² parcial	r ² total
log Fe-DTPA (Agrícola)	Intercept	5,69	0,19	<.0001		0,62
	log pH	-5,09	0,23	<.0001	0,48	
	log MO	0,54	0,04	<.0001	0,14	
log Fe-DTPA (Prístino)	Intercept	6,27	0,25	<.0001		0,59
	log pH	-5,87	0,27	<.0001	0,52	
	log MO	0,52	0,03	<.0001	0,07	

¶ = Variable dependiente
 # = Variable independiente
 ¥ = Error estándar
 ₣ = probabilidad al 5%

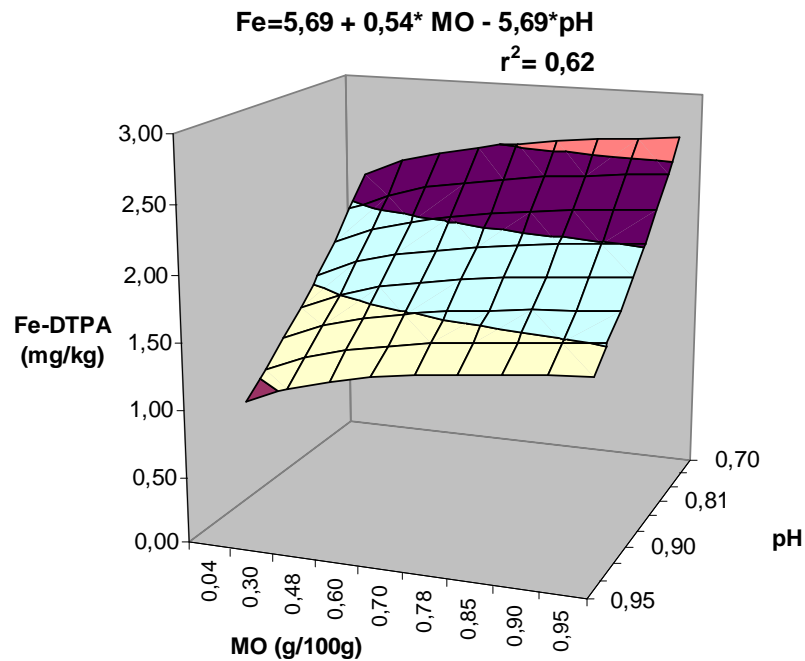


Figura 15. Correlación múltiple entre los contenidos disponibles de hierro (Fe-DTPA) (mg kg^{-1}) y la materia orgánica (MO) y el pH para suelos agrícolas de la región Pampeana. Se utilizaron los datos transformados (\log_{10}).

En síntesis, los resultados indican que los niveles de Fe-DTPA se han incrementado levemente por la actividad agrícola. Además, las concentraciones determinadas son superiores a los umbrales críticos citados en la bibliografía, por lo que no se esperaría deficiencia de este nutriente en el mediano y largo plazo. El pH y en mucha menor medida la MO permitieron explicar un gran porcentaje de la variación de las concentraciones de Fe-DTPA en los suelos. Esto sugiere que a diferencia del Zn y del Cu-, estas variables tendrían una mayor influencia sobre la disponibilidad de Fe.

3.5.4. Mn disponible

Las concentraciones de Mn-DTPA variaron de 15,3 a 52,4 y de 21,9 a 46,3 mg kg^{-1} , para suelos agrícolas y prístinos, respectivamente (Tabla 1). Estos valores son aproximadamente diez veces superiores a los umbrales críticos (1,0 a 5,0 mg kg^{-1}) citados por Sims; Johnson, (1991). Por lo tanto, es de esperar que en suelos de pH subácido a neutro no se produzcan deficiencias en el mediano a largo plazo para los cultivos en la RP. Los niveles de Mn-DTPA de los suelos agrícolas difirieron

significativamente de los suelos prístinos en los Argiudoles, Haplustoles y Torrripsament (Tabla 1). En los dos primeros la agricultura produjo un aumento significativo de su concentración del 13 y 24%, respectivamente, y en el último, una caída significativa del 32% (Tabla 1; Figura 3). Al igual que el Fe, el aumento de los niveles de Mn-DTPA por la agricultura podrían ser explicados por la acidificación del suelo, dado que se determinó una relación significativa entre los incrementos relativos de Mn-DTPA y la caída relativa de pH bajo esta condición (Figura 16). Los cambios de las demás variables edáficas no se relacionaron con el cambio relativo de Mn-DTPA (Figura 16). Sims (1986) informó que el incremento de la acidez del suelo produce aumento de la fracción intercambiable y una disminución de las fracciones poco disponibles para las plantas (Mn ligado a la fracción orgánica y de óxidos de Fe). Moraghan; Mascagni (1991) informaron que los bajos pH favorecen las especies divalentes solubles mientras que los altos pH favorecen las formas de Mn oxidadas insolubles (por ej. MnO_2).

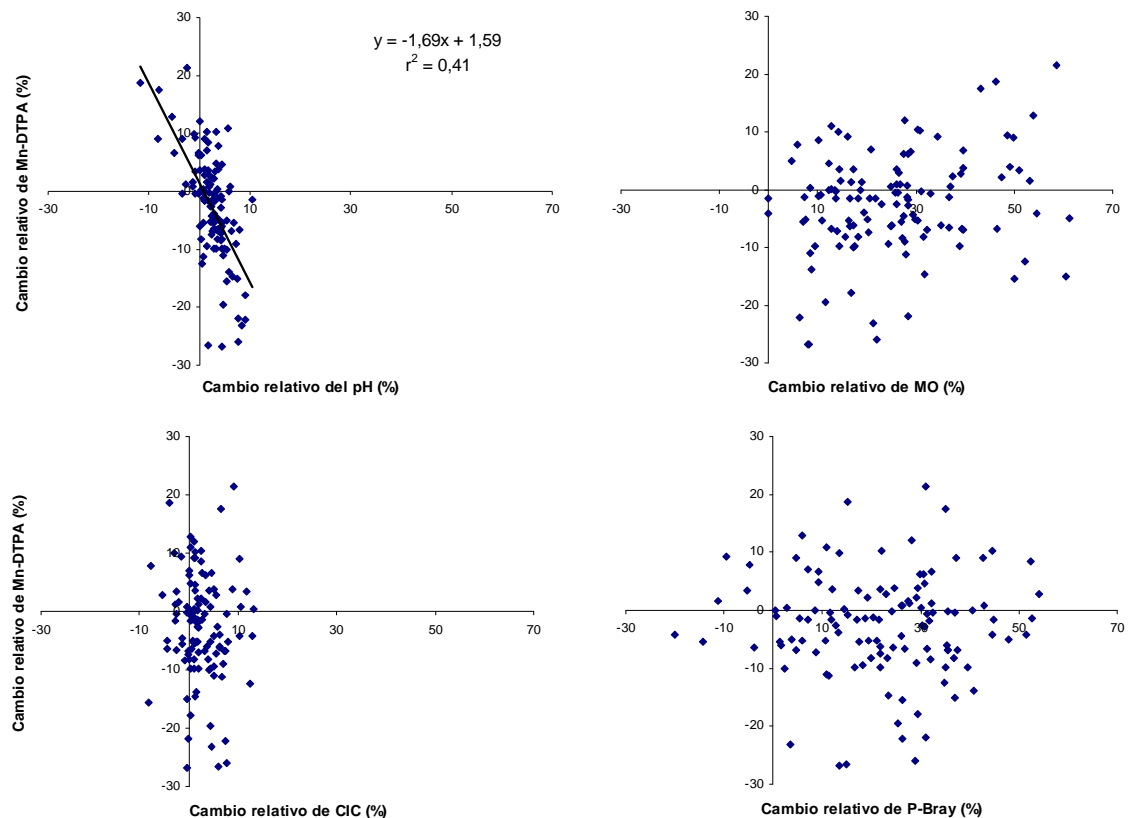


Figura 16. Relación porcentual entre el cambio relativo del manganeso disponible (Mn-DTPA) y los cambios relativos del pH, materia orgánica (MO), capacidad de intercambio cationico (CIC) y fósforo extractable (P-Bray) producido por la agricultura para suelos de la región Pampeana. Cambio relativo= $\Delta VS (\%) = (PVS-AVS)/PVS \cdot 100$ donde PVS y AVS representan la variable de suelo para la condición prístina y agrícola, respectivamente. Se utilizaron los datos transformados (\log_{10}).

Para realizar los variogramas del Mn-DTPA los datos de suelos prístinos y agrícolas fueron transformados, debido a la asimetría de la distribución de frecuencias (Figura 2, Anexo). Además, en ambos conjuntos de datos (suelos agrícolas y prístinos) se determinó la existencia de tendencia espacial (SE-NE), por lo que se procedió a eliminarla. La variabilidad del Mn-DTPA fue descrita por el modelo esférico en ambos conjunto de datos. Para los suelos prístinos y agrícolas se determinó poca contribución del efecto pepita a la variabilidad del Mn-DTPA (Figura 17). Para la condición agrícola, lo resultados indican que es posible predecir con precisión aceptable los valores de Mn-DTPA en muestras separadas hasta 248 km, mientras que en los suelos prístinos la distancia fue menor (Figura 17). Estos resultados, difieren marcadamente de lo observado para el Zn-DTPA, Cu-DTPA y Fe-DTPA. A partir de los modelos de variogramas ajustados con los datos transformados se procedió a la estimación espacial mediante el krigeado ordinario. Para la realización de los mapas en las unidades originales los resultados se destransformaron mediante la función inversa (Figura 18).

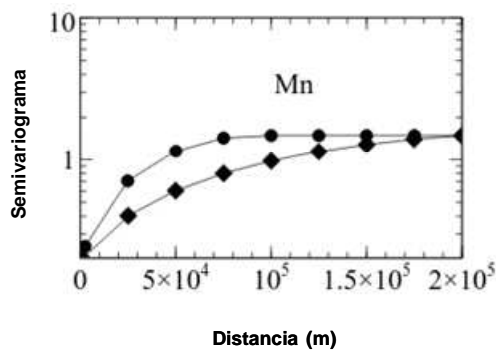


Figura 17. Variograma ordinario de Mn-DTPA para suelos prístinos (círculos negros) y agrícolas (diamantes negros).

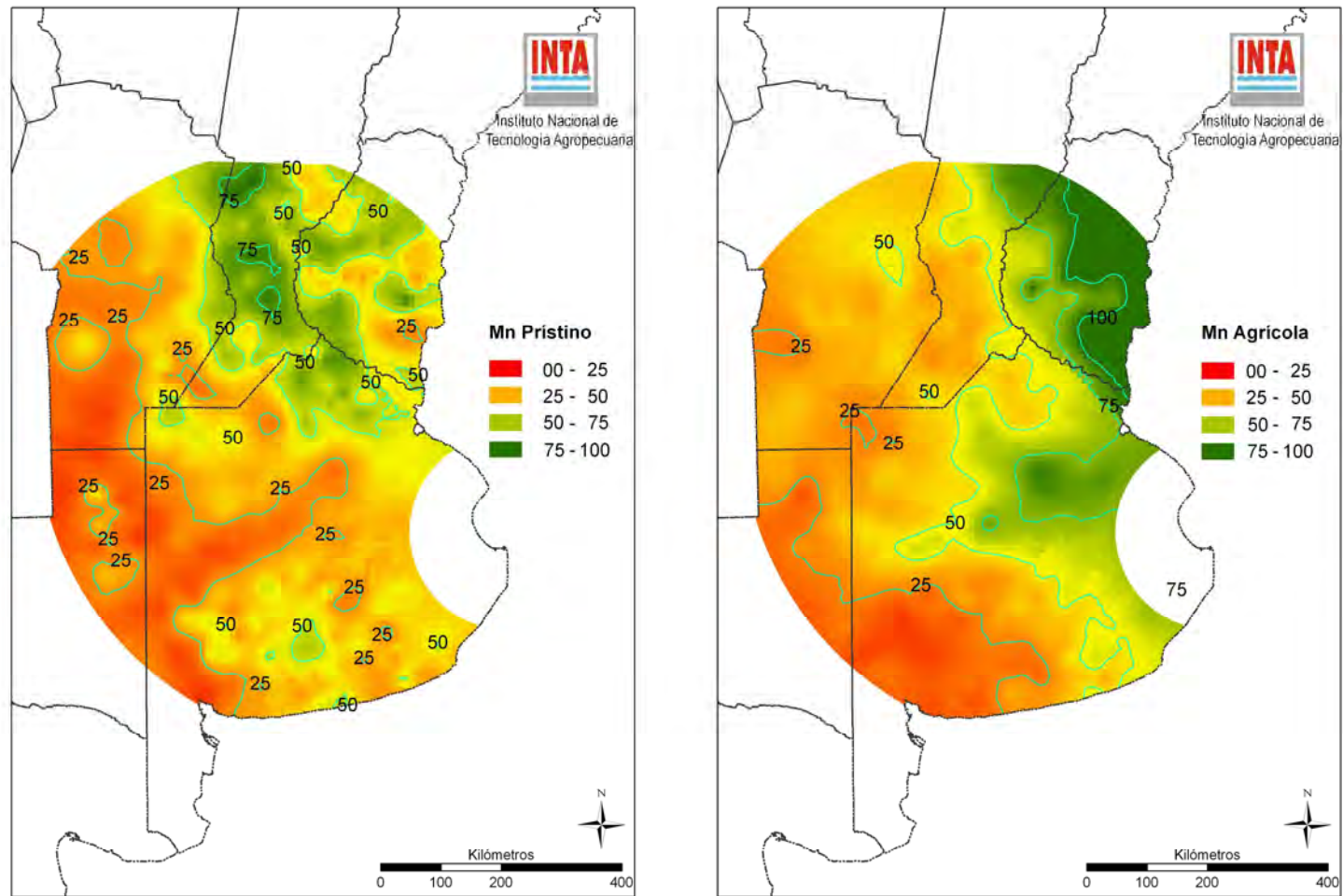


Figura 18. Manganeso disponible (Mn-DPTA) (mg kg⁻¹) para suelos prístinos y agrícolas de la región Pampeana Argentina.

Si bien para el gran grupo de los Argiudoles la actividad agrícola produjo aumentos significativo del Mn-DTPA (Tabla 1), la Figura 18 muestra que esto es así solo para la zona noreste (Entre Ríos), centro-este y sudeste de Bs As. Por el contrario, en el noreste de Bs As y en casi la totalidad de la provincia de Santa Fe, la agricultura produjo disminución de las concentraciones de Mn-DTPA (Figura 18). Esto sería debido a la mayor historia agrícola de los suelos de esta zona. Para los suelos bajo agricultura los mayores valores de Mn-DTPA (superiores a 50 mg kg^{-1}) se determinaron al centro-este y sudeste de Bs As y en la provincia de Entre Ríos. Mientras que, con excepción del suroeste de Bs As, el resto de la región mostró valores entre 25 y 50 mg kg^{-1} (Figura 18). Estos valores son de cuatro a 20 veces mayores que los umbrales críticos informados por Sims; Johnson (1991), por lo que este nutriente no sería limitante en los suelos de la RP. Mireti *et al.* (2012), determinaron en suelos agrícolas (Argiudoles) de Santa Fe concentraciones de Mn-DTPA de $42,4 \text{ mg kg}^{-1}$, valores similares a los reportados en este trabajo (Figura 18).

A nivel regional, entre el 30 y 32 % de la variación del Mn-DTPA fue explicada por el pH y la MO, siendo más importante la contribución de la primera (Tabla 5, Figura 19). En línea con lo mostrado en la Figura 16, el signo negativo del pH indica que la concentración de Mn-DTPA fue mayor en suelos con pH más ácidos y con contenidos mas elevados de MO, aunque el efecto de esta última variable fue mucho menor (Tabla 5). Esto difiere de lo observado para Fe-DTPA, donde dichas variables explicaron una mayor proporción de la variabilidad (Tabla 4, Figura 15). Shuman (1988) informó que el aumento de la MO del suelo puede generar condiciones mas reductoras, lo que podría incrementar el pasaje de formas insolubles (Mn ligado óxidos e hidróxidos cristalinos) a formas orgánicas e intercambiables.

Tabla 5. Modelo de regresión múltiple para la predicción de manganeso disponible (Mn-DTPA) en suelos agrícolas y prístinos de la región Pampeana (0-20cm) en función de la materia orgánica (MO) y pH. Variables seleccionadas según el criterio stepwise ($p < 0,005$)..

Var. dep. ¶/ Situación	Var. ind. #	Estadístico	EE ¥	p ¶	r ² parcial	r ² total
log Mn-DTPA	Intercept	4,04	0,24	<.0001		0,32
	log pH	-3,24	0,29	<.0001	0,23	
	log MO	0,40	0,05	<.0001	0,09	
log Mn-DTPA	Intercept	3,04	0,22	<.0001		0,30
	log pH	-2,19	0,25	<.0001	0,18	
	log MO	0,55	0,06	<.0001	0,12	

¶ = Variable dependiente

= Variable independiente

¥ = Error estándar

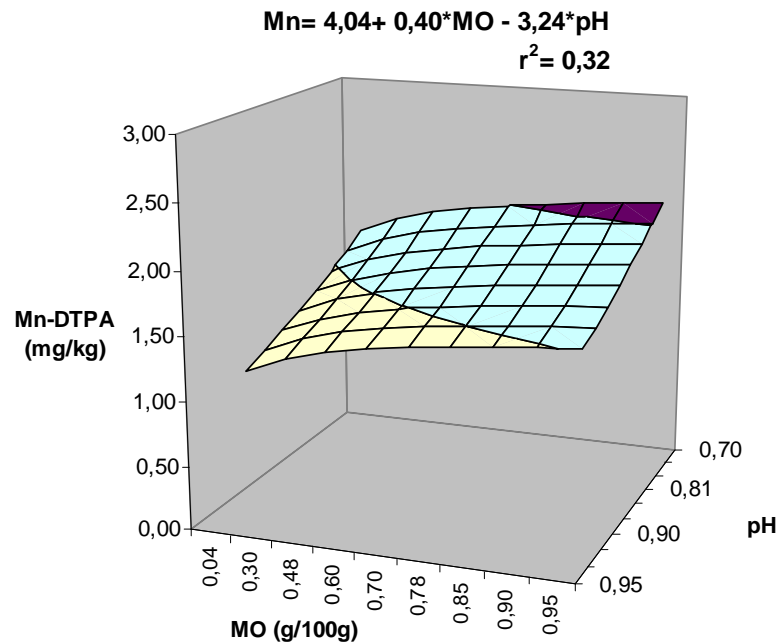


Figura 19. Correlación múltiple entre los contenidos disponibles de manganeso (Mn-DTPA) (mg kg^{-1}) y la materia orgánica (MO) y el pH para suelos de la región Pampeana. Se utilizaron los datos transformados (\log_{10}).

En síntesis, los resultados indican que los niveles de Mn-DTPA se han incrementado levemente por la actividad agrícola. Además, las concentraciones determinadas son superiores a los umbrales críticos citados en la bibliografía, por lo que no se esperaría deficiencia de este nutriente en el mediano y largo plazo. El pH y en mucha menor medida la MO permitieron explicar parcialmente la variación en las concentraciones de Mn-DTPA en los suelos. Esto sugiere un comportamiento en el suelo similar al Fe y diferente de Zn y Cu.

3.5. CONSIDERACIONES FINALES

La actividad agrícola originó cambios en la disponibilidad de cinc, cobre, hierro y manganeso en suelos de la región pampeana. Dicha actividad redujo en mayor medida la disponibilidad de Zn y en menor medida la de Cu, mientras que para Fe y Mn se observó un ligero incremento de su disponibilidad, la que se asoció a la acidez de los suelos. Esto sugiere que la acidificación de los mismos por la actividad agrícola habría provocado redistribución del Fe y Mn desde las formas muy abundantes y poco disponibles en el suelo (diferentes óxidos e hidróxidos y fracción residual) a fracciones de mayor disponibilidad para las plantas (orgánicas lábiles e intercambiable). Los niveles de Zn podrían ser limitantes en una vasta área al norte, noroeste y sudoeste de la RP, mientras que los de Cu y, en particular los de Fe y Mn, no serían limitantes en suelos de la RP, por lo que no es de esperar que se produzcan deficiencia a mediano y largo plazo de estos nutrientes.

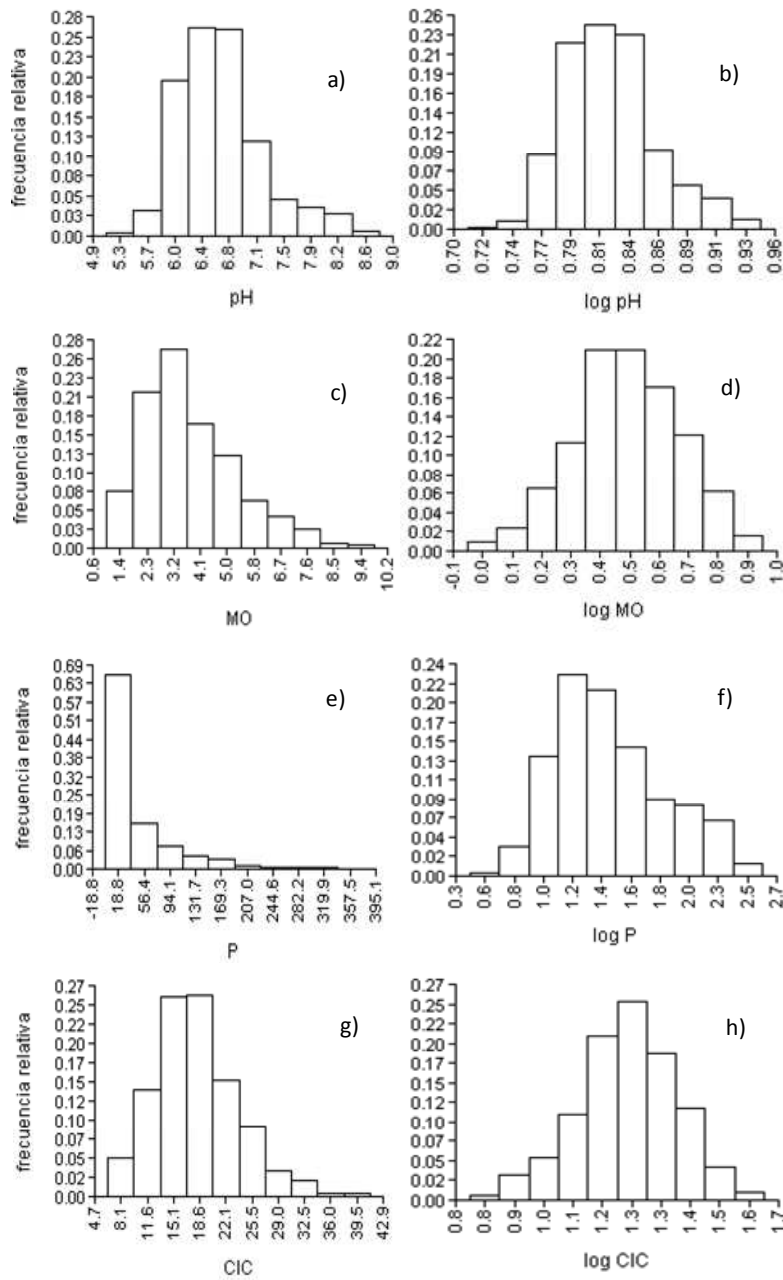
El Zn fue el único micronutriente que presentó elevada complejidad para describir su variabilidad espacial para lo cual se requiere menores distancias entre sitios de muestreo que para Cu, Fe y Mn. Los niveles de Zn-DTPA a nivel regional no pudieron ser predichos por variables tales como la MO, pH, P-Bray y CIC, mientras que esta última, si se asoció con la variación de la disponibilidad de Cu en suelo. El pH y en menor medida la MO fueron importantes variables asociadas con la variación regional de los niveles de Fe y Mn en suelos de la RP. Por último, para el caso del Zn, la información recabada sugiere que es importante comenzar a desarrollar metodologías de diagnóstico basadas en el análisis de suelo y/o planta capaces de predecir la respuesta de los cultivos al agregado de dicho nutriente. Además, dada su importancia sobre la salud humana, sería conveniente comenzar con la realización de trabajos de investigación para la evaluación de la calidad nutricional de los granos de cereales y su respuesta a dosis, momentos y fuentes de Zn.

4. CONCLUSIONES

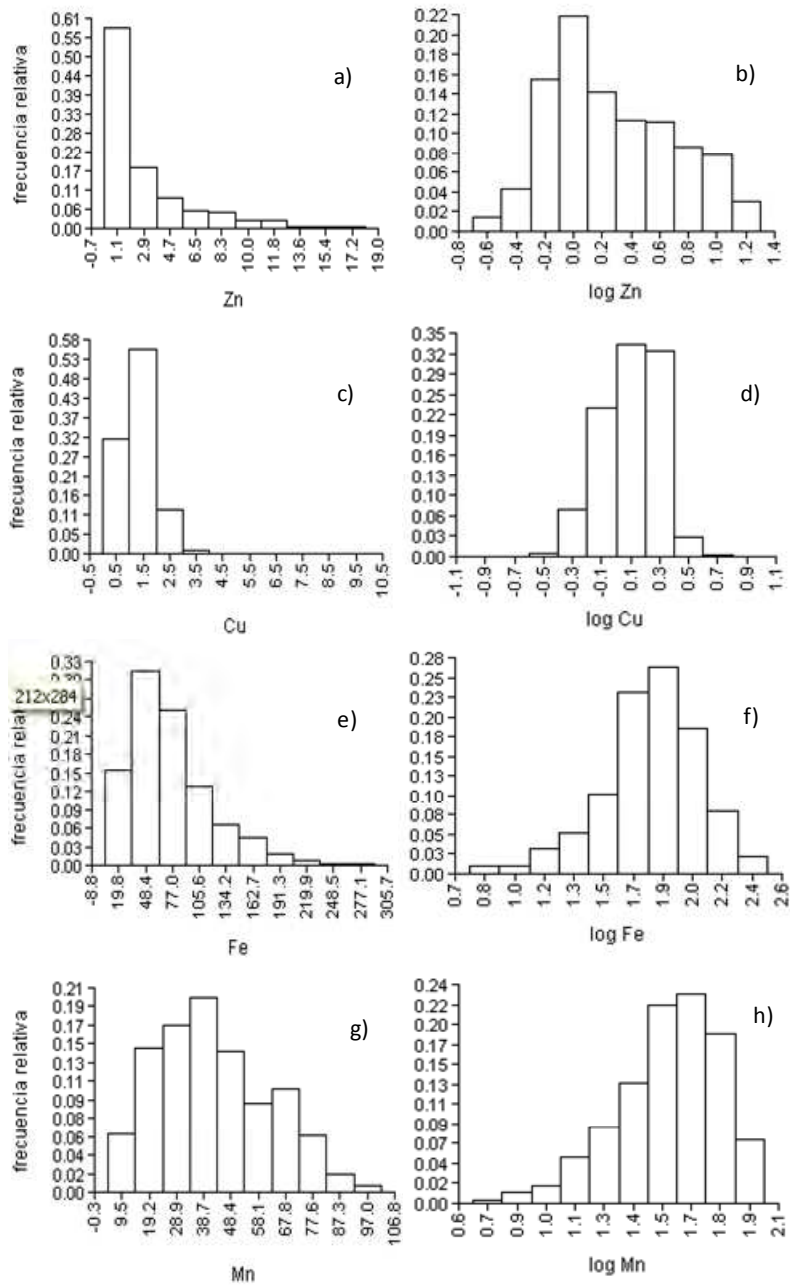
Los resultados de este estudio permitieron reunir evidencias suficientes como para rechazar parcialmente la primera hipótesis planteada, en la que se indicaba que la actividad agrícola disminuye los niveles de Zn, Cu, Fe y Mn disponibles respecto de los niveles prístinos iniciales. Si bien la actividad agrícola, disminuyó los niveles de Zn en toda la región Pampeana, lo hizo de manera diferencial con respecto al contenido de los demás micronutrientes.

A su vez, se reunió evidencia suficiente como para rechazar la segunda hipótesis planteada, en la que se postulaba que la disminución de la disponibilidad de micronutrientes se asociaba con la caída en los niveles de MO por la agricultura, como principal variable. Sólo fue significativo para el Zn, aunque su contribución fue escasa.

5. APÉNDICE



Apéndice 1 Histogramas del contenido de pH, materia orgánica (MO) (g 100 g⁻¹), fósforo extractable (mg kg⁻¹) y capacidad de intercambio catiónico (CIC) (meq/100g) en: a),c),e) y g) Variable original (mg kg⁻¹) y b),d),f) y h) variable transformada (log₁₀) para suelos de la región Pampeana.



Apéndice 2 Histogramas del contenido Zn, Cu, Fe y Mn (mg kg^{-1}) disponibles en: a),c),e) y g) variable original (mg kg^{-1}) y b),d),f) y h) variable transformada (\log_{10}) para suelos de la región Pampeana

6. BIBLIOGRAFÍA

- ALVAREZ, R. 2001. Estimation of carbon losses by cultivation from soils of the Argentine Pampa using the Century Model. *Soil Use Manage.* 17:62-66.
- ALVAREZ, R.; STEINBACH, H.S. 2006. Factores climáticos y edáficos reguladores del nivel de materia orgánica. En: *Materia orgánica "Valor agronómico y dinámica en suelos Pampeanos"* (R. Alvarez ed). Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires. Argentina. pp. 31-40.
- ALLOWAY, B.J. 1990. *Heavy Metals in Soils*. Blackie & Sons, Glasgow, UK. pp. 284-305
- ALLOWAY, B.J. 2008. *Zinc in Soils and Crop Nutrition*. Second edition, published by IZA and IFA Brussels, Belgium and Paris, France. 139 p.
- ALLOWAY, B.J. 2009. Soil factors associated with zinc deficiency in crops and humans. *Environ. Geochem. Hlth.* 31: 537-548.
- ANDRASKI, T.W.; BUNDY, L.G.. 2003. Relationships between phosphorus levels in soil and in runoff from corn production systems. *J. Environ. Qual.* 32:310-316.
- ANTHONY, P.; MALZER, G.; SPARROW, S.; ZHANG, M. 2012. Soybean yield and quality in relation to soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 104:1443-1458.
- ARNON, D.I.; SCOUT P.R. 1939. The essentiality of certain elements in minute quantity for plants with special reference to copper. *Plant Physiol.* 14:371-375.
- ARAUNI, M.E; SÁNCHEZ E.E. 2003. Fracciones de micronutrientes en suelos del alto valle de Río Negro, Argentina. *Ciencia del Suelo.* 21(2):78-81.
- ATLAS DE SUELO DE LA REPUBLICA ARGENTINA. 1990. Escala 1:500000 y 1:1000000. Tomo I y II. Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca. INTA. Centro de Investigaciones de Recursos Naturales. Buenos Aires.
- BENDER, R.R.; HAEGELE, J.W.; RUFFO, M.L.; BELOW, F.E. 2013. Nutrient uptake, partitioning, and remobilization in modern, transgenic insect-protected maize hybrids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 105: 161-170.
- BLUME, H.; BRUMEER, D. 1991. Prediction of heavy metal behaviour in soil by means of simple field tests. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 22:164-174.
- BOGA, L.; RAMIREZ, H. 2014. Efecto de la fertilización con fósforo, azufre y zinc en el cultivo de soja en la región Pampeana norte de Argentina. *Informaciones Agronóm. Hispanoam.* (16): 7-19.
- BRADY, N.; WEIL, R. 2008. *Soil Acidity*. En: *The Nature and Properties of soil*. 14th ed. Prentice-Hall, inc. Simona and Schuster A Viacon Company. Upper Saddle River, New Jersey, USA. pp. 358-399

- BRAY, R.H.; KURTZ L. 1945. Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils. *Soil Sci.* 59: 39-45
- CAKMAK, I. 2008. Enrichment of cereal grains with zinc: Agronomic or genetic biofortification?. *Plant Soil.* 302: 1-17.
- CARRIZO, M.E.; ALESSO, C.A.; GUEDES J.D.N.; IMHOFF, S.D.C. 2013. Reserva de micronutrientes y comparación de dos métodos de extracción en suelos agrícolas santafesinos. *Ciencia del Suelo.* 31(1): 15-22.
- CATLETT, K.M.; HEIL, D.M.; LINDSAY W.L.; EBINGER, M.H. 2002. Soil chemical properties controlling Zinc⁺² activity in 18 Colorado soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66:1182-1189.
- CHAPMAN, H.D. 1965. Cation-exchange capacity. In C.A. Black et al. (eds.) *Methods of soil analysis. Part 2. Agron. Monogr 9.* ASA and SSSA. Madison, WI. pp. 891-901.
- DEUSCH, C.V.; JOURNEL, A.G. 1998. *GSLIB. Geostatistical Software Library and User's Guide.* 2º ed. Oxford University Press.
- DOMÍNGUEZ, G.F.; STUDDERT, G.A.; ECHEVERRÍA, H.E. 2009. Propiedades del suelo: Efecto de las prácticas de manejo. En: H.E. Echeverría y F.O. García (eds). *Fertilidad de suelos y fertilización de cultivos.* Editorial INTA, Buenos Aires, Argentina. pp. 207-229.
- ECHEVERRÍA, H.E.; SAÍNZ ROZAS, H.R. 2005. Nitrógeno. En Echeverría, H.E.; García, F.O. (eds.). *Fertilidad de suelos y fertilización de cultivos.* Ediciones INTA. Buenos Aires. Argentina. pp. 69-97.
- ECHEVERRÍA, H.E.; GARCÍA, F.O. 2015. Fertilidad de suelos y fertilización de cultivos. Ediciones INTA. Buenos Aires Argentina. cap 8.
- EL-KHERBAWY, M.I.; SANDERS, J.R. 1984. Effects of pH and phosphate status of a silty clay loam on manganese, zinc, and copper concentrations in soil fractions and clover. *J. Sci. Food Agr.* 35:733-739.
- ESRI ArcMap 9.2. - Licencia 37142261_v9 - del set ArcGIS Desktop.
- GARCÍA, F.O. 2001. Balance de fósforo en los suelos de la región Pampeana. *Informaciones Agronómicas del Cono Sur.* 9:1-3
- GALLET, S.; JAHN B.M.; LANOE B.V.V; DIA A.; ROSSELLO, E. 1998. Loess geochemistry and its implications for particle origin and composition of the upper continental crust. *Earth Planet Sc. Lett.* 156:157- 177.
- GIBSON, R.S. 2006. Zinc: the missing link in combating micronutrient malnutrition in developing countries. *P. Nut. Soc.* 65: 51-60.

- GOLDMAN, V.; ECHEVERRÍA, H.E.; ANDRADE, F.; UHART, S. 2002. Incidencia de la fertilización nitrogenada sobre la concentración de nutrientes en maíz. *Ciencia del Suelo* 20 (1):27-35
- GUTIÉRREZ BOEM, F.; SCHEINER, J.D. 2005. Soja. En: H.E. Echeverría and F.O. García, ed., *Fertilidad de Suelos y Fertilización de Cultivos*. Ediciones INTA. Buenos Aires, Argentina. pp. 283-300.
- FABRIZZI, K.P.; PICONE, L.; BERARDO, A.; GARCÍA, F.O. 1998. Effect of nitrogen and phosphorus fertilization on chemical properties of a Typic Argiudoll. *Ciencia del Suelo*. 16: 71-76.
- FERRERAS, L.; MAGRA, G.; BESSON, P.; GARCÍA, F. 2007. Indicadores de calidad física en suelos de la región Pampeana norte de Argentina bajo siembra directa. *Ciencia del Suelo* 25:159-172.
- HALDAR, H.M.; MANDAL L.N. 1981. Effect of P and Z on the growth and P, Zn, Cu, Fe and Mn nutrition of rice. *Plant Soil Environ.* 59:415-420.
- HAVLIN, J.L.; SOLTANPOUR, P.N. 1981. Evaluation of the NH_4HCO_3 -DTPA soil test for iron and zinc. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45:70-75.
- HAVLIN, J.L.; BEATON, J.D.; TISDALE, S.L.; NELSON, W.L. 2005. An introduction to nutrient Management. *Soil Fertility and Fertilizers*. Pearson. Prentice Hall (eds.) 7th ed. 503p.
- HOTZ, C.; BROWN, K.H. 2004. Assessment of the risk of zinc deficiency in populations and options for its control. *Food Nutr. Bull.* 25: 94-204.
- IMTIAZ, M.; RASHID, A.; PARVEZ KHAN, P.; MEMON, M.Y.; ASLAM, M. 2010. The role of micronutrients in crop production and human health. *Pak. J. Bot.* 42(4): 2565-2578.
- ISAAKS, E.H.; SRIVASTAVA, R.M. 1989. *An Introduction to Applied Geostatistics*. Oxford University Press, New York.
- JOBAGGY, E.G.; NOSETTO, M.D.; SANTONI, C.S.; BALDI, G. 2008. El desafío ecohidrológico de las transiciones entre sistemas leñosos y herbáceos en la llanura Chaco-Pampeana. *Ecología Austral*. 18:305-322.
- JOURNEL, A. J.; HUIJBRETS, C.J. 1978. *Mining geostatistics*. Academic Press, London.
- KANEVSKY, M.; MAIGNAN, M. 2004. *Analysis and Modeling of spatial Environmental Data*. Marcel Dekker, Inc.
- KROHLING, D.M. 1999. Sedimentological maps of the typical loessic units in North Pampa, Argentina. *Quatern. Int.* 62:49-55.

- LAVADO, R. 2006. La región Pampeana: Historia, características y usos de los suelos. En: Álvarez, R (ed). *Materia Orgánica, Valor agronómico y dinámica en suelos Pampeanos*. Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires. pp.1-12.
- LAVADO, R.S.; PORCELLI, C. 2000. Contents and main fractions of trace elements in Typic Argiudolls of the Argentinean Pampas. *Chem. Spec. Bioavailab.* 12(2): 67-70.
- LI, B.Y.; ZHOU, D.M.; CANG, L.; ZHANG, H.L.; FAN, X.H.; QIN, S.W. 2007. Soil micronutrient availability to crops as affected by long-term inorganic and organic fertilizer applications. *Soil Till. Res.* 96:166-173.
- LINDSAY, W.L. 1991. Inorganic equilibria affecting micronutrients in soils. In: J.J. Mortvedt et al., editors, *Micronutrients in Agriculture* 2nd ed. SSSA Book Series, Madison, WI. pp. 89-112
- LINDSAY W.L., NORVELL, W.A.1978. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 42:421-428.
- LONERAGAN, J.F.1975. The availability and absorption of trace elements in soil-plant systems and their relation to movement and concentrations of trace elements in plants. *In: Nicholas, D.J.D.; Egan, W.R.(ed.) Trace elements in soil plant-animal systems*. Academic Press, New York. pp. 109-133.
- MATHUR, S.P.; LEVESQUE, M.P. 1983. The effect of using copper for mitigation histosol subsidence: 2. The distribution of copper, manganese, zinc, and iron in an organic soil, mineral sublayers, and their mixtures in the context of setting a threshold of phytotoxic soil-copper. *Soil Sci.*135: 166-176.
- MIRETTI, M.C.; PILATTI, M.; LAVADO R.S.; IMHOFF, S.D.C. 2012. Historia de uso del suelo y contenido de micronutrientes en Argiudoles del centro de la provincia de Santa Fe. *Ciencia del Suelo.* 30(1): 67-73.
- MONTOYA, J.C.; BONO, A.A.; BARRACO, M.; DÍAS ZORITA, M. 2003. Boro, un nutriente que crea incertidumbre: experiencias de fertilización en la región Pampeana. EEA ANGUILO - INTA 30 p
- MORAGHAN, J.T.; MASCAGNI, J.R. 1991. Environmental and soils factors affecting micronutrient deficiencies and toxicities. In: Mortvedt, J.J, Cox F.R., Shuman L.M., Welch M.R. (Eds.). *Micronutrients in agriculture*. SSSA Madison, Winsconsin, USA. pp. 371-425.
- MORALEJO, M.P.; ACEBAL, S.G. 2010. Determinación de Cu y Zn en suelos del sudeste bonaerense. 22º Congreso Argentino de la Ciencia del Suelos. Rosario. 31 de mayo al 4 de junio. Actas en CD.
- MORRÁS, H.J.M. 1999. Geochemical differentiation of quaternary sediments from the Pampean region based on soil phosphorus contents as detected in the early 20th century. *Quatern. Int.* 62:57-67.

- Neilsen, G.H.; Neilsen D. 1994. Tree fruit Zn nutrition, 85-93. Peterson A.B. y Stevens GG. Tree fruit nutrition. Good Fruit Grower, Yakima, Washington, 211 p.
- OPLINGER, E.S.; OHLROGGE, S. 1974. Response of corn and soybeans to field applications of copper. Soil Sci. Soc. Amer. J. 66:568-571.
- PANIGATTI, J.L. 2010. Argentina: 200 años, 200 Suelos. Buenos Aires, Argentina: Ediciones INTA. 345p.
- PÉREZ-NOVO, C.; BERMÚDEZ COUSO A.; LÓPEZ PERIAGO E.; FERNÁNDEZ CALVIÑO D.; ARIAS-ESTÉVEZ, M. 2011. Zinc adsorption in acid soils Influence of phosphate. Geoderma. (162) 358-364.
- PICONE, L.I. 2015. El ambiente físico químico del suelo relacionado con la fertilidad. En: ECHEVERRÍA, HE; GARCIA, FO (eds.). Fertilidad de Suelos y Fertilización de Cultivos. 2ª. ed. Ediciones INTA, Buenos Aires, Argentina. pp.35-51
- PRASAD, A.S. 2007. Zinc: Mechanisms of host defense. J. Nut. 137:1345-1349.
- RATTO, S 2006. Los micronutrientes en el sistema productivo del área Pampeana. En: Vázquez, Mabel (eds.). Micronutrientes en la agricultura: diagnóstico y fertilización en Argentina: la experiencia Brasileña. Vol 1. 1ra edn. Asoc. Argentina de la ciencia del suelo. Argentina. pp. 79-111.
- RATTO DE MIGUEZ S.; FATTA, N. 1990. Disponibilidad de micronutrientes en suelos del área maicera núcleo. Ciencia del Suelo 8: 9-15.
- REUSSI CALVO. N.I.; ECHEVERRÍA, H.E.; SAINZ ROZAS, H.R. 2008. Usefulness of foliar Nitrogen-Sulfur ratio in spring red wheat. J. Plant. Nutr. 31:1612-1623.
- RICHARDS, J.R.; ZHANG, H.; SCHRODER, J.L.; HATTEY, J.A.; RAUN, W.R.; PAYTON, M.E. 2011. Micronutrient availability as affected by the long-term application of phosphorus fertilizer and organic amendments. Soil Sci. Soc. Am. J. 75:927-939.
- RIVERO, E.; CRUZATE G.A.; TURATI R.; BARBERO, D. 2007. Azufre, boro y zinc: mapas de disponibilidad y respuesta en suelos de la Región Pampeana. En: Actas 17º Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo, León, Guanajuato, México. 17-21 Oct. 2007. Resumen en actas. pp. 67.
- ROMHELD, V.; MARSCHENER, H. 1991. Function of Micronutrients in Plants. In: Mortvedt, J.J., Cox F.R., Shuman L.M., M.R. Welch (Eds.) Ed. SSSA Madison, Wisconsin, USA micronutrients in agriculture (Book series 4): pp.297-328.
- RUBIO, G.; CABELLO M.J.; GUTIERREZ BOEM, F.H.; MUNARO, E. 2008. Estimating Available Soil Phosphorus Increases after Phosphorus Additions in Mollisols. Soil Sci. Soc. Am. J. 72:1721-1727.
- SAINZ ROZAS, H.R.; ECHEVERRÍA, H.E.; CALVIÑO, P.A.; BARBIERI, P.A.; REDOLATTI, M. 2003. Respuesta del trigo al agregado de cinc y cobre en suelos del sudeste bonaerense. Ciencia del suelo 21:52-58.

- SAINZ ROZAS, H.R.; ECHEVERRÍA, H.E.; ANGELINI, H.P. 2011. Niveles de Carbono Orgánico y pH en suelos agrícolas de las regiones Pampeana y extraPampeana Argentina. *Ciencia del Suelo*. 29(1):29-37
- SAINZ ROZAS, H.R.; ECHEVERRIA H.E. & ANGELINI H., 2012. Fósforo disponible en suelos agrícolas de la región Pampeana y extraPampeana argentina. *Rev Innovaciones Agrop*. 38(1): 33-39.
- SAINZ ROZAS, H.R.; EYHERABIDE M.; ECHEVERRÍA, H.E.; BARBIERI, P.; ANGELINI, H.; LARREA, G.E.; FERRARIS, G.N.; BARRACO, M. 2013. ¿Cuál es el estado de la fertilidad de los suelos argentinos? *Nutrición de Cultivos para la Intensificación Productiva Sustentable*. Simposio Fertilidad. pp. 62-72.
- SAUVÉ, S.; M_C BRIDE, M.; NORVEL, W.A.; HENDERSHORT, W. 1997. Copper solubility and speciation of in situ contaminated soils: Effect of copper level, pH and organic matter. *Water Air Soil Poll*. 100:133-149
- SAYAGO, J.M. 1995. The argentine neotropical loess: an overview. *Quaternary Sci. Rev*. 14: 755-766.
- SINGH, H.J.; TAKKAR, P.N. 1981. Evaluation of efficient soil test methods for zn and their critical values in salt-affected soils for rice. *Commun. Soil Sci. Plant Anal*. 12: 383-406.
- SIX, J.; CONANT R.T.; PAUL E.A.; PAUSTIAN K. 2002. Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implication for C-saturation of soils. *Plant Soil*. 241:155-176
- SAS INSTITUTE INC. 1988. SAS/STAT Users Guide. Version 6.03 Edition. Cary, NC
- SHUMAN, L.M. 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil. Sci*. 140:11-22.
- SHUMAN, L.M. 1986. Effect of Liming on the Distribution of Manganese, Copper, Iron, and Zinc among Soil Fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J*. 50: 1236-1240.
- SHUMAN, L.M. 1988. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. *Soil Sci*. 146:192-198.
- SHUMAN, L.M. 1991. Chemical forms of micronutrients in Soils. En *micronutrients in agriculture (Book series 4)*. Mortvedt, J.J., Cox F.R., Shuman L.M., M.R. Welch (Eds.) Ed. SSSA Madison, Winsconsin, USA. pp. 113-144.
- SHUMAN, L.M.; HARGROVE W.L. 1985: Effect of tillage on the distribution of Manganese, Copper, Iron and Zinc in soil fractions. *Soil.Sci.Soc.Am.J*. 49:1117-1121.
- SIIA, 2015. Integrated agricultural information system. [en línea] <<http://www.siia.gob.ar/estimacionesAgricolas/estima2.php>> [consulta; 14 Sep. 2015].

- SILVA, A.P.; IMHOFF, S.; GIAROLA, N.F.B.; TORMENA, C.A. 2001. Análisis multivariado y univariado en la discriminación de sistemas de uso de suelos del Centro de Santa Fe. *Edafología (Madrid)*. 8:21-34.
- SILLANPAA, M.1982. Micronutrient and the nutrient status of soils a global study. *FAO Soils Bolletin*. Rome. 44 p.
- SIMS, J.T. 1986. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper, and zinc. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 367-373.
- SIMS, J.T.; JOHNSON, G.V. 1991. Micronutrient soil tests. In micronutrients. In: *Agriculture (Book series 4)*: Mortvedt, J.; Cox F.R.; Shuman L.M.; Welch, M.R.(Eds.). SSSA. Madison, Wisconsin, USA. pp. 427-476.
- SIX, J.; CONANT, R.T.; PAUL, E.A.; PAUSTIAN, K. 2002. Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils. *Plant Soil*. 241:155-176.
- SONAR, K.R.; GHUGARE, R.V.1982. Release of Fe, Mn and P in a calcareous Vertisol and yield of upland rice as influenced by presowing soil water treatment. *Plant Soil* 42: 49-64.
- STEVENSON, F.J. 1991. Organic matter-micronutrients reactions in soil. In *micronutrients in agriculture (Book series 4)*. Mortvedt, J.; Cox F.R.; Shuman L.M.; Welch, M.R.(Eds.), Madison, Wisconsin: SSSA. pp.371-425.
- STUDDERT, G.A.; ECHEVERRÍA, H.E.; CASANOVAS E.M. 1997. Crop-pasture rotation for sustaining the quality and productivity of a Typic Arguidoll. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61:1466-1472.
- STUDDERT, G.A.; ECHEVERRÍA, H.E. 2000. Crop Rotations and Nitrogen Fertilization to Manage Soil Organic Carbon Dynamics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64:1496-1503.
- TABATABAI, M.A. 1996. Soil organic matter testing: An overview. In: F Magdoff et al. (eds), *Soil Organic Matter: Analysis and Interpretation*. SSSA. American Society of Agronomy. Madison, WI. Spec. Pub. 46. pp.1-10.
- TERUGGI, M.E. 1957. The nature and origin of Argentine loess. *J. Sediment. Petrol.* 27, 322–332.
- TORRI, S.I.; URRICARIET, S.; LAVADO, R.S. 2011. Micronutrient availability in crop soils of the Pampas region, Argentina. En “Soil nutrients” M. Miransari (Ed) Cap. 13. Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, NY 11788.
- TORRI, S.L.; URRICARIET, S.; LAVADO, R.S. 2015. Micronutrientes y elementos traza. En: ECHEVERRÍA, HE; GARCÍA, FO (eds.). *Fertilidad de Suelos y Fertilización de Cultivos*. 2ª. ed. Editorial INTA, Buenos Aires, Argentina. pp. 357-378.

- URRICARIET, S.; LAVADO, R.S. 1999. Indicadores de deterioro en suelos de la Pampa Ondulada. *Ciencia del Suelo*. 17:37-44.
- VÁSQUEZ, M.E.; NOELLEMEYER, E.; COREMBERG, P. 1991. The dynamics of different organic and inorganic phosphorus fractions in soils from the south of Santa Fé province, Argentina. *Commun. Soil Scie. Plant Anal.* 22:1151-1163
- VÁZQUEZ, M.E. 2011. Causas de la acidificación en el ámbito templado argentino, consecuencias y avances para su diagnóstico. *Actas del Simposio Fertilidad 2011. "La Nutrición del cultivo integrada al Sistema de Producción"*. IPNI Cono Sur-Fertilizar Asociación Civil. pp 13-29.
- WALKLEY, A.; BLACK, I.A. 1934 An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37:29-38.
- WANG, J.J.; HARREL, D.L. 2005. Effect of Ammonium, Potassium, and Sodium Cations and Phosphate, Nitrate, and Chloride Anions on Zinc Sorption and Lability in Selected Acid and Calcareous Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69:1036–1046.
- XIAORONG, W.; MINGDE, H.; MINGAN, S.; WILLIAM, J. 2006. Changes in soil properties and the availability of soil micronutrients after 18 years of cropping and fertilization. *Soil Tillage Res.* 91:120–130
- ZÁRATE, M.A. 2003. Loess of southern South America. *Quaternary Sci. Rev.* 22:1987-2006