

# Valoración de la calidad de la materia orgánica de los suelos por el método de resonancia electronoparamagnética (REP)\*

\*\*V. P. TSIPLIONKOV  
y \*\*S. N. CHUKOV

**RESUMEN.** Junto a la señal a  $g=2,003$  de los centros paramagnéticos de los compuestos húmicos, por primera vez se detectaron señales a  $g=2,002$  y  $2,008$ . Se descubrieron por el método de resonancia electronoparamagnética en suelos gris forestal y chernoziom arados, en los suelos cespitoides-podzolizados se descubrieron en las variantes virgen y arado. Los datos demuestran la existencia en estos suelos de tres tipos diferentes de centros paramagnéticos.

## INTRODUCCION

El estudio de la actividad paramagnética orgánica de los suelos es posible gracias a que ésta posee centros paramagnéticos (CPM), los cuales tienen un gran peso en su actividad química (Steelink y Tollin, 1962; Komisarov y Loguinov, 1971; Babanin *et al.*, 1977; Schnitzer, 1982). Sin embargo, se debe señalar que casi todos los estudios realizados en esta dirección se han llevado a cabo con preparados de compuestos húmicos (ácidos húmicos y fúlvicos) extraídos y purificados por medio de métodos extremos (Steelink y Tollin, 1962; Komisarov y Loguinov, 1971; Schnitzer, 1982); pero, como conocemos, la extracción alcalina y los métodos químicos empleados para re-

ducir el contenido de cenizas, de los preparados de compuestos húmicos, alteran notablemente la estructura molecular, lo que se refleja en la alteración de sus propiedades fisicoquímicas. De acuerdo con nuestros datos (Tsiplionok y Chukov, 1984), en los preparados obtenidos con tales procedimientos ocurre un aumento notable de la actividad paramagnética, así como cambios en las propiedades ópticas, todo lo cual dificulta extrapolar los datos, obtenidos en los preparados extraídos y libres

\*Manuscrito aprobado en enero de 1992.

\*\*Cátedra de Edafología y Geografía de Los Suelos de la Universidad de Leningrado, Leningrado.

de cenizas, el verdadero humus del suelo, que existe en una muestra edáfica no alterada.

La alta sensibilidad del método de resonancia electronoparamagnética (REP), permite investigar los compuestos orgánicos directamente en la muestra edáfica sin alterarla; esto da la rara posibilidad de estudiar al suelo como un sistema heterose-

midisperso, sin utilizar extracciones previas de la materia orgánica en forma de alguna de sus fracciones.

Este tipo de determinación la realizamos en muestras de suelos chernoziom de la región de Belgorod, gris forestal y cespitoide-podzolizado de la región de Leningrado. Se tomaron suelos vírgenes y sus análogos laborados.

## RESULTADOS Y DISCUSION

El estudio de la poco extensa literatura sobre el análisis de muestras de suelos por el método REP, muestra que en la zona  $g=2,00$  sólo se descubre, en los preparados puros de compuestos húmicos, una señal estrecha a  $g=2,003$  (Steelink y Tollin, 1962; Bekova *et al.*, 1977). En las muestras analizadas por nosotros, en el horizonte  $A_1$  de un suelo gris forestal virgen apareció esa señal a  $g=2,003$  (Fig. 1); sin embargo, en los espectros REP del mismo suelo laborado, junto a la señal conocida se descubrieron por primera vez, otras dos a  $g=2,002$  y  $2,008$  (Fig. 1). Estas señales nunca antes habían sido vistas, ni en las muestras de suelo, ni en los preparados de sustancias húmicas. Este espectro REP puede ser un índice de la existencia de tres tipos distintos de CPM, en lugar de uno sólo como era conocido en la literatura.

La aparición de nuevos tipos de CPM en el horizonte húmico de los suelos laborados puede considerarse como producido por la influencia de la aradura, que provoca en estos horizontes la destrucción y mineralización parcial de la materia orgánica, lo cual se constata con los datos del carbono total (Tabla 1). Con el fin de confirmar esta proposición, se investigaron las propiedades paramagnéticas de otros suelos vírgenes y arados. Los datos que aparecen en la Tabla 1 muestran que ellos, al igual

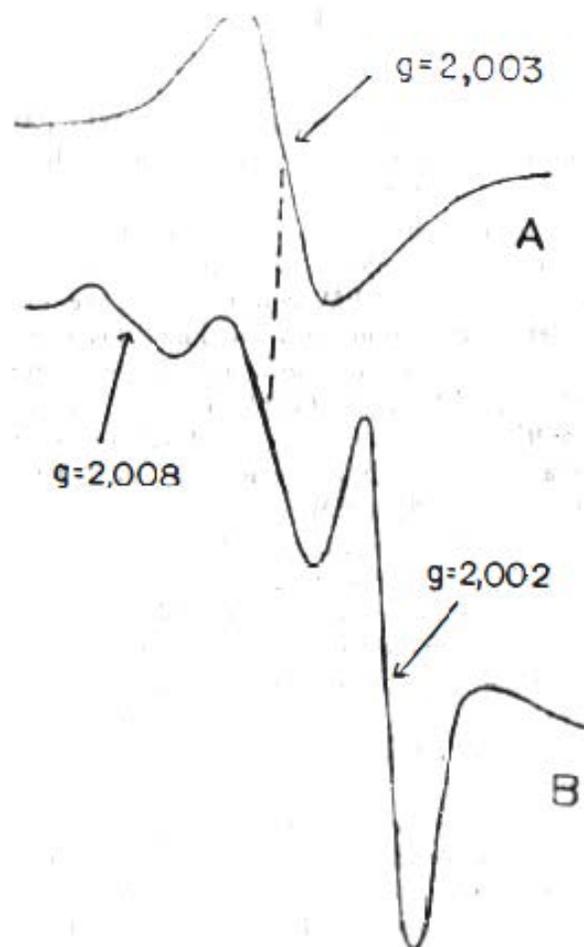


Fig. 1. Espectros REP de muestras no alteradas del horizonte húmico de un suelo gris forestal. A, suelo virgen; B, suelo arado.

TABLA 1. Características de los centros paramagnéticos de la materia orgánica de los suelos.

Nº	suelo	% C	CPM spin/g. 10 <sup>15</sup>	
			g=2,002	g=2,003
1	Chernoziom virgen	3,1		80,4
2	Chernoziom arado	2,3	traza	59,8
3	Gris forestal virgen	4,7		97,8
4	idem, después de extraer el humus	1,2	6,9	2,9
5	idem, arado	1,7	5,1	6,3
6	idem, paleosuelo	0,9	6,8	12,1
7	Cespitoide-podzolizado virgen (soddy podzólico)	4,7	2,7	26,4
8	idem, arado	3,1	8,1	8,3
9	loes	0,1	4,5	2,3

que en el gris forestal, la presencia del CPM con  $g=2,002$  se relaciona con la aradura y labores del suelo.

Con el fin de aclarar el grado en que los compuestos húmicos participan en la formación de los CPM con  $g=2,002$ , se extrajeron, con soluciones alcalinas, los compuestos húmicos del horizonte A<sub>1</sub> del suelo gris forestal virgen (Tabla 1, N° 4); como resultado, en el suelo casi desapareció la señal  $g=2,003$  y apareció una señal bastante fuerte de CPM con  $g=2,002$ .

El experimento anterior, así como los datos sobre los suelos vírgenes y arados, permiten proponer que los cambios de las condiciones biohidrotérmicas provocadas por la aradura favorecen la destrucción y mineralización parcial de la materia orgánica, como resultado de lo cual aparece la señal a  $g=2,002$ .

Esto también fue confirmado en otro experimento donde la muestra del suelo gris forestal virgen se procesó con concentraciones crecientes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con lo cual los espectros REP de las muestras tratadas demostraron que al aumentar la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con el consiguiente aumento de la destrucción oxidativa de los compuestos

húmicos, la cantidad de CPM con  $g=2,003$  disminuye bruscamente, al tiempo que la señal a  $g=2,002$  comienza a aparecer con cantidades pequeñas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para crecer rápidamente con concentraciones altas del oxidante. Lo mismo ocurrió al tratar las muestras con mezcla crómica; debe recordarse que estos oxidantes no son capaces de eliminar a toda la materia orgánica, como es capaz de hacerlo la acción térmica. La destrucción térmica en una atmósfera de oxígeno, a diferencia de lo visto anteriormente no provocó la aparición de nuevos CPM a  $g=2,002$ .

En las muestras de suelos arados, donde desde un inicio existían los dos tipos de CPM, bajo la acción térmica la dinámica de los CPM a  $g=2,002$  fue cercana a la de los CPM a  $g=2,003$ ; sin embargo, al calentar la muestra en atmósfera de argón, se obtuvo la dependencia que aparece en la Fig. 2. La relativa baja estabilidad térmica de los CPM a  $g=2,002$  indica que, al parecer, son compuestos de naturaleza orgánica; la baja temperatura de destrucción de los mismos, indirectamente señalan el bajo contenido de estructuras aromáticas condensadas que poseen.

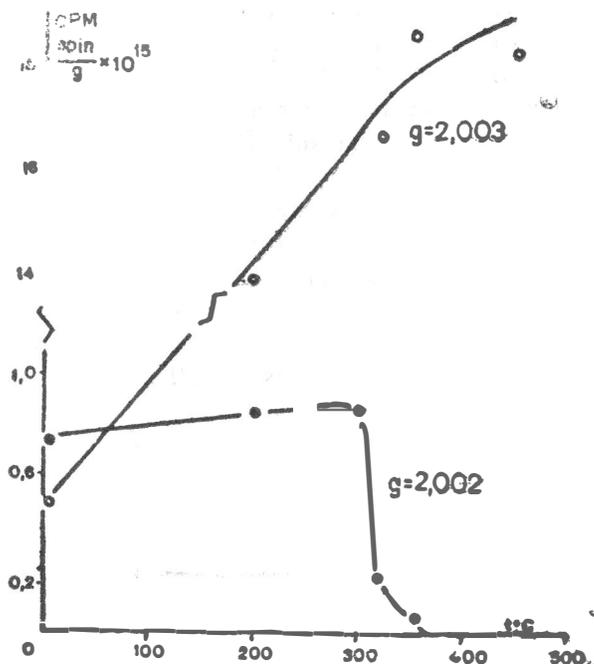


Fig. 2. Efecto de la destrucción térmica en atmósfera de argón sobre la actividad paramagnética de muestras inalteradas del horizonte húmico de un suelo gris forestal.

Los experimentos realizados para conocer las características relativas de ambas señales, demostraron que la señal con  $g=2,002$  se satura con facilidad al aumentar la potencia de la radiación de alta frecuencia en el espectrómetro de resonancia electronoparamagnética, lo cual es una propiedad de los CPM de naturaleza orgánica (Blumenfeld *et al.*, 1962).

El descubrimiento de este nuevo tipo de CPM obliga a analizar cómo éste aparece en el suelo. El estudio de una serie de rocas formadoras de suelos, demostró que a pesar de que poseían el carbono orgánico al nivel casi de trazas, ya presentaban estos CPM (Tabla 1, N° 9); pero, en los suelos hay más CPM a  $g=2,002$  que los que se pueden "heredar" de la roca madre; por consiguiente, existe algún otro factor

que facilita la acumulación en el suelo de compuestos portadores de tales CPM.

Para investigar la influencia de la actividad microbiológica sobre la actividad paramagnética de los suelos, —por ser el factor más importante en la mineralización de la materia orgánica en los suelos arados—, se incubaron muestras del horizonte húmico de un suelo cespitoide-podzolizado virgen en condiciones de humedad y temperatura óptimas por espacio de 30 días. La actividad microbiológica se provocó añadiendo una pequeña cantidad de glucosa a 0,01%.

Al finalizar la incubación, se observó la tendencia de cambio en la composición cualitativa de la materia orgánica. La concentración de los CPM a  $g=2,003$  se redujo en 48% y los CPM a  $g=2,002$  crecieron en 54%.

La destrucción microbiológica de la materia orgánica provoca el aumento de su estabilidad biotermodinámica y una humificación profunda, la cual puede diagnosticarse tanto por el aumento de la densidad óptica de las soluciones de compuestos húmicos, como por la disminución de la actividad paramagnética de los mismos. Si se toma en cuenta la dirección en que transforma la materia orgánica en el proceso de destrucción microbiana durante la incubación, se podría deducir que, si la experiencia se prolongara más, hasta que las pérdidas de carbono alcanzaran a ser una parte importante del contenido original, los cambios cualitativos que hubieran ocurrido en la materia orgánica hubieran sido aún más notables, lo cual hubiera provocado una elevación significativa de la concentración de los CPM a  $g=2,002$ .

El horizonte húmico de un paleosuelo gris forestal (Tabla 1, N° 6) puede utilizarse como modelo de un suelo que hubiera sufrido una incubación muy prolongada, o sea, donde han ocurrido prolongadas transformaciones microbianas de la materia orgánica, sin que casi recibieran nuevas can-

tidades de materia orgánica fresca. Al comparar este suelo con el mismo horizonte de un suelo gris forestal virgen, se ve que la señal de los CPM a  $g=2,003$  se ha debilitado considerablemente y que aparece una señal bastante intensa de CPM a  $g=2,002$ ; o sea, estos resultados permiten concluir que la destrucción microbiana de la materia orgánica del suelo es el factor principal que produce la aparición de los CPM a  $g=2,002$  en los suelos arados.

Se investigó la capacidad reactiva de estos CPM con los cationes, para esto se

escogió el horizonte húmico del suelo cespitoide-podzolizado arado, el cual tiene una cantidad similar de ambos tipos de CPM (Tabla 1, N° 8). En la Fig. 3 se muestran los resultados de la reacción de la muestra de suelo con una solución que contenía cationes de  $Fe^{III}$ ; los CPM a  $g=2,003$  mostraron una relativamente alta capacidad de reacción, mientras que los CPM a  $g=2,002$  tuvieron una inercia casi total, lo cual, al parecer, está motivado por la localización particular de estos CPM, que dificulta el contacto de los cationes con ellos.

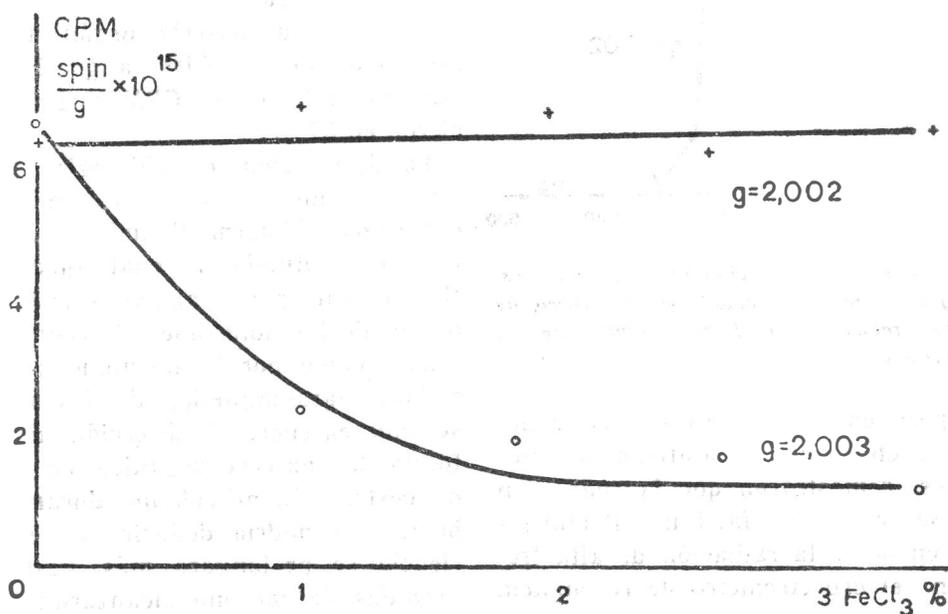


Fig. 3. Efecto del cloruro férrico sobre la actividad paramagnética de muestras inalteradas del horizonte húmico de un suelo cespitoide-podzolizado.

## CONCLUSIONES

Las señales a  $g=2,002$  descubiertas en los suelos, por primera vez por nosotros, son producidas por CPM que se encuentran en compuestos orgánicos inertes enlazados fuertemente a la parte mineral, lo cual puede explicar su alta estabilidad ante la oxida-

ción y destrucción y su baja capacidad reactiva.

El estudio de las rocas madres demostró que aún cuando sólo existen trazas de carbono orgánico, ellos contienen una cantidad significativa de CPM a  $g=2,002$ , lo cual

permite postular que los compuestos que presentan CPM a  $g=2,002$  son pioneros en la formación de las interacciones organominerales, y que ocupan las posiciones más estables en la superficie de las redes cristalinas de los minerales, a los que se unen de forma matricial (Fokin, 1974).

Si el proceso de acumulación de humus continúa, los CPM de esta matriz orgánica participarán en la consolidación y constitución de los compuestos húmicos de alto peso molecular.

Al ararse el suelo, o al sufrir otros cambios que alteren las condiciones biohidro-

térmicas de la humificación, comienzan a predominar los procesos destructivos, y como resultado se mineraliza parte de la materia orgánica; de esta forma, de nuevo aumenta relativamente el contenido de la parte inerte de la materia orgánica, enlazada estrechamente con la parte mineral del suelo, la cual contiene en su estructura CPM a  $g=2,002$ .

Consideramos que esta hipótesis de trabajo explica satisfactoriamente la naturaleza y la dinámica de los compuestos que contienen CPM a  $g=2,002$ , en las tierras vírgenes y cultivadas.

## REFERENCIAS

- Babanin, V. F., N. P. Ilin, D. S. Orlov, T. V. Fedotova, y O. P. Yablonskii (1977): Sobre la naturaleza de las líneas del espectro REP de los ácidos húmicos [en ruso]. *Pochvovedenie*, 1:65-72.
- Bekova, T. J., N. B. Kreslavskaya, y V. M. Leontev (1977): Características de los espectros de resonancia electronoparamagnéticas del suelo forestal crio-pratense [en ruso]. *Pochvovedenie*, 6:23-32.
- Bliumenfeld, L. A., V. V. Voevodskii, y A. G. Semionov (1962): *El empleo de la resonancia electronoparamagnética en la química* [en ruso]. Editorial de la Sección Siberiana de la Academia de Ciencias de la URSS, Novosibirsk, 240 pp.
- Fokin, A. D. (1974): La incorporación de los compuestos orgánicos y los productos de su descomposición en las sustancias húmicas [en ruso]. *Izv. TSJA*, 6:99-110.
- Komisarov, I. D., y L. F. Loguinov (1971): La resonancia electronoparamagnética en los ácidos húmicos [en ruso]. En *Preparados húmicos, Tr. Tium. S-J. In-ta.*, 14:99-115.
- Schnitzer, M. (1982): Recent advances in humic acid research. En *International Peat Symposium*, oct. 1981, *Proceeding*, Bemidji (Minnesota), pp. 17-43.
- Steelink, C., y G. Tollin (1962): Stable free radicals in soil humic acid. *Biochim. Biophys. Acta*, 52:25-33.
- Tsiplionkov, V. P., y S. N. Chukov (1984): Influencia de distintos métodos de purificación de los preparados de ácidos húmicos en sus propiedades fisicoquímicas [en ruso]. En *Desarrollo de investigaciones fundamentales y aplicadas*, LGU, Leningrado, pp. 132-137.

*Ciencias de la Tierra y del Espacio, 23-24, 1994*

SOIL'S ORGANIC MATTER VALUATION BY ELECTRON SPECTRE  
RESONANCE (ESR) METHOD

V. P. TSIPLIONKOV  
and S. N. CHUKOV

**ABSTRACT.** *Alongside with the earlier registered signal with  $g=2,003$  from the humus substances paramagnetic centers, two new signals with  $g=2,002$  and  $g=2,008$  have been obtained for the first time. The ESR have been investigated for the arable dark grey soil and chernoziom, as well as for a forest and plowed sod-podzolic soils. The data obtained prove the existence of three different types of paramagnetic centers in the soils under study.*