



ANALES DE EDAFOLOGIA Y AGROBIOLOGIA

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Anal. Edaf. Tomo XXX. Núms. 11-12. Págs. 1031-1198 Madrid, Noviembre-Diciembre 1971

SUMARIO

	Páginas
Mineralogía de arcillas y limos en algunos suelos volcánicos de Tenerife (Islas Canarias), por C. Rodríguez-Pascual, E. Fernández Caldas y A. Borges Pérez	1081
Algunos aspectos sobre la simazina, por J. de D. López González, C. Valenzuela Calahorra y M. Gaitán Perabad	1055
Reacción de óxidos de hierro y aluminio con fosfato monocálcico monohidrato, por P. de Arámbarri y L. Madrid	1071
Reacción de óxidos de hierro y aluminio con fosfato dicálcico dihidrato, por P. de Arámbarri y L. Madrid	1083
Procesos de movilización del hierro en algunos suelos de la región central española, por T. Aleixandre, J. Benayas y A. Guerra	1095
Influencia de la variedad en el balance nutriente de los citrus. I. Macronutrientes, por A. Ortuño, O. Carpena y C. Alcaras	1113
Nutrición y fertilización del fresón de la «Sierra de Francia». Campaña 1968-69. II. Diagnóstico foliar, por L. Sánchez de la Puente	1123
Aplicación de la espectroscopia infrarroja al estudio de la acción de los extractantes: hidróxido sódico y resina Lewatit-S-100 sobre la fracción humedificada de la materia orgánica, por V. Hernando, B. C. Ortega y C. Fortún	1137
Influjo de la irradiación con UV cercano sobre el crecimiento y metabolismo nitrogenado de <i>Nicotiana rustica</i> L., por M. Serrano, J. Barceló, P. Radua, C. Morales y M. ^a T. Piñol	1149
Influjo de la irradiación con UV cercano sobre el contenido de ADN y ARN de <i>Nicotiana rustica</i> L., por M. Serrano, C. Morales, J. Barceló, P. Radua y M. ^a T. Piñol	1163
Relaciones entre la composición y el crecimiento de dos cultivares de <i>Trifolium subterraneum</i> L., por A. Martín, T. Mendizábal y S. Oliver	1169
 NOTAS	
Don Adolfo Díaz Ambrona (†)	1183
Nuevos Procuradores en Cortes por el C. S. I. C.	1183
Don Federico Mayor Zaragoza, en los Organos de Gobierno de la División de Ciencias y de sus Patronatos	1184
Reestructuración del Instituto de Alimentación y Productividad Animal	1184
Misión Biológica de Galicia	1184
Convenio entre el Instituto Español de Oceanografía y el Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura	1185
Actividades del Dr. Guerra y el Sr. Gallardo en el International Training Centre de Enschede (Holanda)	1185
Centro de Edafología y Biología Aplicada de Salamanca	1186
Conferencia del Dr. D. F. Osbourn en la Facultad de Veterinaria de la Universidad Complutense	1186
Reuniones y Congresos	1188
Annual Reports in Analytical Spectroscopy	1188
Nuevo Presidente de la Asociación de Investigadores del C. S. I. C.	1188
The 5th International Colloquium «Plastics in Agriculture»	1189
Curso sobre Cromatografía de Gases	1189
Comisión de servicio del Profesor de Investigación don Juan José Alonso Pascual	1189
Invitaciones a profesores extranjeros	1190
Bibliografía	1191



MINERALOGIA DE ARCILLAS Y LIMOS EN ALGUNOS SUELOS VOLCANICOS DE TENERIFE (ISLAS CANARIAS)

por

C. RODRIGUEZ-PASCUAL, E. FERNANDEZ CALDAS y A. BORGES PEREZ

SUMMARY

THE CLAY AND SILT MINERALOGY OF SOME VOLCANIC SOILS FROM TENERIFE (CANARY ISLANDS)

The mineralogical composition of the clay and silt fractions from volcanic materials has been studied in some soils from Tenerife (Canary Islands).

The identification has been carried out by X-ray, infrared absorption and electron microscope techniques. In the clay fraction were found the following minerals: allophane, kaolinitic materials (mainly halloysite), micaceous minerals and sometimes montmorillonites, chlorite and interstratified minerals. As accessories, quartz, feldspar and α -cristobalite.

In the silt fraction were found: quartz, feldspar, kaolinitic and micaceous materials and sometimes haematites and amphiboles.

The general conclusions were that the clays from the north of Tenerife were more weathered and had greater proportion of montmorillonites and interstratified minerals

INTRODUCCIÓN

La arcilla de un suelo se compone de un conjunto de agregados de finas partículas de coloides minerales, algunas de las cuales tienen estructura y composición definida. Los trabajos de rayos X probaron que esta fracción contiene partículas cristalinas y amorfas. Ahora bien, las arcillas de los suelos derivados de materiales volcánicos suelen estar constituidas, en algunos casos, casi exclusivamente de coloides y minerales amorfos. Uno de los componentes principales de estos suelos es el alofán, silicato aluminico amorfo o casi amorfo, que contribuye en gran parte a las propiedades físico-químicas de estos suelos.

Durante los últimos quince años, un gran número de investigadores han puesto su atención en las arcillas de los suelos volcánicos. Hoy día

se conoce que en estos suelos el alofán encontrado posee una variación en cuanto a su composición química y diferentes grados de cristalinidad.

Investigadores en este campo tenemos principalmente en Japón (Aomine, 1955, 1957; Kanno et al., 1960; Wada, 1967; Kawasaki y Aomine, 1966; Uchiyama et al., 1968; Rusell, 1960), en Nueva Zelanda (Fielde, 1954, 1955), y en Chile y España (García Vicente et al., 1961).

Los estudios realizados hasta la fecha sobre los suelos de las Islas Canarias son limitados. Podríamos citar los trabajos de Müller (1930), que realizó el análisis químico de rocas de tipo basáltico y traquifonolítico de la isla de Gomera; Hoyos y Soler (1957), sobre tierras pardas y ranker canarios; Kubiena (1956), con una contribución al estudio de la formación de los suelos en las Islas Canarias Occidentales; Sánchez Calvo (1958, 1961), que estudia el braunlehm y las tendencias de su alteración en las Canarias Occidentales (Tenerife, Gomera), así como alofana y otros coloides en las arcillas de estos suelos, y el de Alexandre et al. (1962), que hace un estudio de la mineralogía de las arcillas de Gran Canaria.

Se ha puesto de manifiesto que la naturaleza mineralógica de la fracción arcilla de los suelos es de considerable valor para interpretar sus propiedades. De ahí nuestro interés en un mayor conocimiento de los minerales de las arcillas de los suelos de la isla de Tenerife.

Por ello, en el presente y sucesivos trabajos tratamos de determinar lo más detalladamente posible la constitución mineralógica de las arcillas de algunos suelos volcánicos de esta isla.

SUELOS EXAMINADOS

Las muestras estudiadas en este trabajo fueron tomadas a alturas inferiores a los 800 m., es decir, en cotas inferiores a la zona de las brumas, donde la humedad atmosférica es relativamente baja.

Se han estudiado 20 muestras de suelos, 11 de las cuales pertenecen a la región norte de la isla y 9 a la región sur; dentro de cada uno de los grupos hemos incluido suelos vírgenes y suelos cultivados.

Las muestras son las siguientes:

TENERIFE: norte		TENERIFE: sur	
Número	Localidad	Número	Localidad
1	«Garimba»	12	«Arico»
2	«Valle Guerra»	13	«Arona»
3	«Los Silos»	14	«Güimar»
4	«Icod»	15	«Granadilla»
5	«La Laguna»		
6	«Realejos»		
	} vírgenes		} vírgenes
7	1.584	16	1.549
8	1.625	17	1.600
9	16.328	18	1.649
10	16.335	19	1.655
11	16.487	20	15.897
	} cultivadas		} cultivadas

Todas las muestras fueron recogidas en el horizonte A. a una profundidad comprendida entre 0-20 cm.

PARTE EXPERIMENTAL

Las fracciones arcilla ($< 2 \mu$) y limo (partículas comprendidas entre 0,05-0,002 mm.) se obtuvieron por dispersión con «calgón» (hexametafosfato sódico) y sifonaciones sucesivas. Las suspensiones extraídas se filtraron por succión a través de una bujía Chamberland de porosidad L-3.

En la fracción arcilla de todas las muestras se eliminó la materia orgánica mediante tratamiento con peróxido de hidrógeno de 20 volúmenes; los óxidos de hierro siguiendo el método del hidrosulfito sódico (Mackenzie, 1954), y los carbonatos con ácido acético N/2 (en aquellas arcillas que los contenían).

En las muestras así preparadas se realizaron las siguientes determinaciones:

a) *Análisis por rayos X*

En la fracción arcilla se hicieron diagramas de difracción de rayos X en agregados orientados secos al aire o después de absorber glicerina.

Otra parte de la arcilla fue tratada con NaOH 0,5 N, agitada con ultrasonido durante dos-tres minutos, con objeto de eliminar los óxidos amorfos de aluminio (Hashimoto et al., 1960); a continuación de este

tratamiento se obtuvieron nuevos diagramas de difracción del agregado orientado seco al aire y después de adsorber etilenglicol.

En la fracción limo se realizó el análisis por rayos X, mediante la técnica del polvo.

b) *Espectros de absorción infrarroja*

Los espectros se registraron en el espectrofotómetro Perkin-Elmer 225, que cubre la región espectral entre 4.000 y 250 cm^{-1} . Los registros de todas las muestras se realizaron utilizando como célula de absorción comprimidos de BrK.

Las concentraciones empleadas en los comprimidos de BrK fueron de, aproximadamente, 0,3 por 100 de muestra.

c) *Observación al microscopio electrónico*

Las muestras fueron preparadas por dispersión en agua con ultrasonido y vistas al microscopio electrónico por transmisión directa, en un aparato Philips EM-300.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

a) *Análisis por rayos X*

Debido a la gran cantidad de material amorfo observado en los primeros diagramas de difracción de rayos X, fue necesario hacer en todas las muestras una previa extracción de geles, utilizando para ello el método del hidrosulfito (Mackenzie, 1954).

La fracción arcilla derivada de suelos procedentes de materiales volcánicos presentan la característica común de tener gran cantidad de geles (óxidos e hidróxidos de hierro), así como gran proporción de silicatos aluminicos amorfos o casi amorfos, como el alofana. Por ello los difractogramas de rayos X de la fracción arcilla, después de destruida a fondo la materia orgánica, dan, por lo general, efectos de difracción muy débiles y por consiguiente la identificación de minerales cristalinos es muy difícil y a veces casi imposible.

La extracción de geles es de absoluta necesidad, ya que en estas muestras no sólo son muy absorbentes sino que producen abundantes radiaciones de fluorescencia, por lo que ocasionan la aparición de un gran fondo, y debido a esto el diagrama pierde definición. La figura 1 muestra los difractogramas de una arcilla donde se pone de manifiesto el efecto producido en los mismos por la extracción de geles mediante el método del hidrosulfito. En el diagrama a), obtenido antes de haber

sidó destruidos los geles, no se puede apreciar con seguridad ningún mineral cristalizado de la arcilla, ya que los efectos de difracción que existen son muy débiles. En el diagrama b), obtenido después de eliminar los geles, se ven con claridad los efectos a 7,13 y 3,54 Å, entre otros, característicos de materiales caoliniticos (metahaloisita), puestos éstos de manifiesto por otras técnicas, tales como microscopía electrónica y espectroscopía de absorción infrarroja. Los efectos de difracción a 9,9, 3,32 y 2,58 Å son atribuibles a los minerales micáceos.

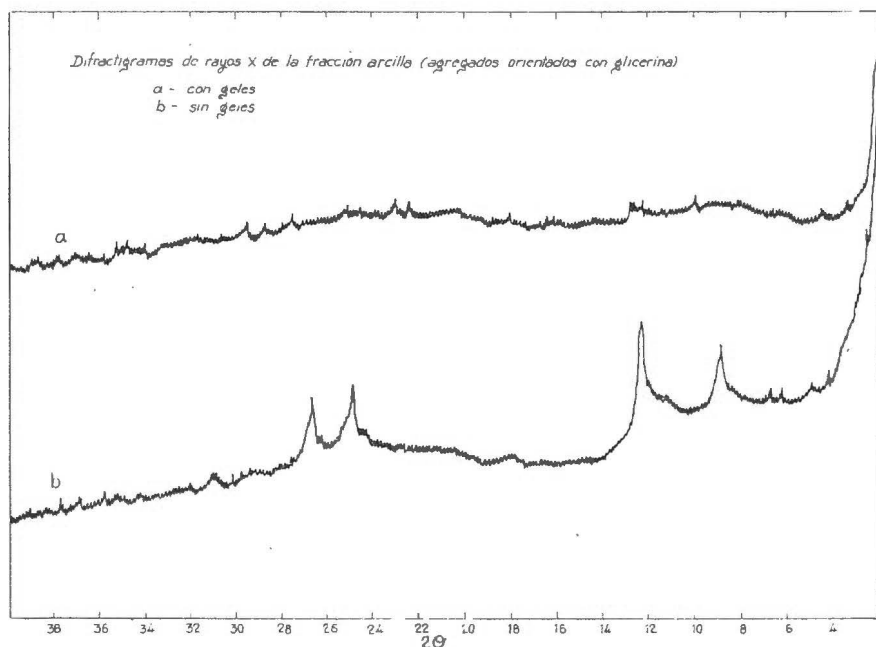


Fig. 1.—Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla (agregados orientados con glicerina): a, con geles; b, sin geles.

En la fracción arcilla de estos suelos, además de los filosilicatos caoliniticos y micáceos han sido frecuentemente encontrados minerales de 14 Å. Relativamente pocos datos precisos de análisis mineralógico pueden ser obtenidos del estudio de los diagramas de la fracción $< 2 \mu$ de estos suelos. El alofana es predominante, como se dijo anteriormente, en estos suelos y los minerales de la arcilla cristalinicos son más bien escasos. Por estas circunstancias, a pesar de quitar los geles, las intensidades de la reflexión de los filosilicatos por los rayos X son, en general, débiles y quedan enmascaradas por la gran cantidad de alofana. La técnica propuesta por Hashimoto y Jackson (1960) para quitar el alofana mejora en algunos casos las intensidades de las reflexiones debidas a los minerales cristalinicos de las arcillas. Sin embargo, este tratamiento, empleando NaOH 0,5 N, es demasiado drástico, y así lo

hemos comprobado en algunas de nuestras arcillas, ya que puede disolver o alterar a otros minerales existentes, aparte del alofana, cambiando como consecuencia las propiedades y composición mineralógica de la fracción arcilla.

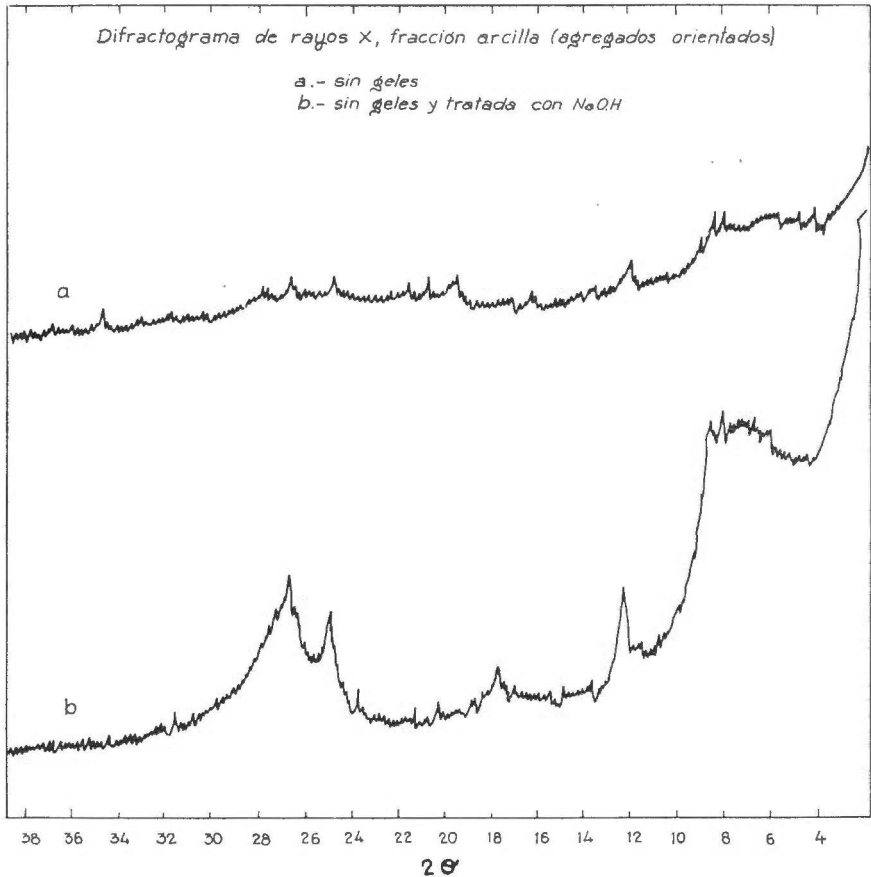


Fig. 2.—Diagrama de difracción de rayos X de la fracción arcilla (agregados orientados): a, sin geles; b, sin geles y tratadas con NaOH.

A pesar de ello, hemos tratado todas las muestras estudiadas con NaOH 0,5 N, obteniéndose diagramas de difracción que, en general, se intensifican, apareciendo inclusive algunas reflexiones que estaban enmascaradas por los geles de aluminio amorfos o casi amorfos y que pueden ayudar al estudio mineralógico de la fracción arcilla de los suelos de la isla de Tenerife. En la figura 2 se dan los difractogramas que ponen de manifiesto el efecto de dicho tratamiento; en el diagrama a) el alofana enmascara los efectos de difracción, siendo éstos débiles, mientras que en el b), obtenido después de destruir el alofana, se dan efectos de

difracción de mayor intensidad, con lo cual la identificación de los minerales es más fácil. Aparece una banda ancha que abarca valores 2θ comprendidos entre 5 y 8° ($17,6$ a 11 \AA), atribuible a minerales interstratificados. Las reflexiones a $7,1$ y $3,54 \text{ \AA}$ de minerales caoliníticos son

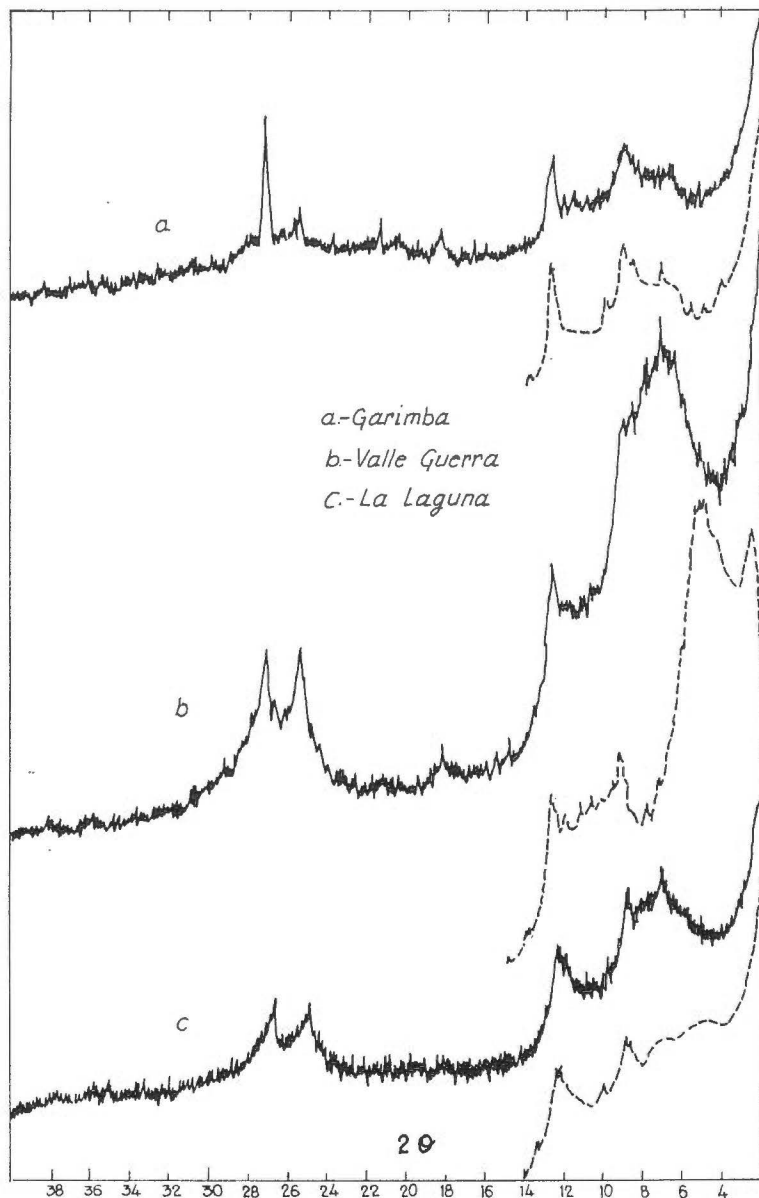


Fig. 3.—Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla sin geles: *a*, Garimba; *b*, Valle Guerra; *c*, La Laguna; — agregados orientados; - - - agregados orientados con glicerina.

también mucho más intensas, así como las de 9,9 y 3,32 Å de minerales micáceos.

Los diagramas de difracción de rayos X para las arcillas procedentes

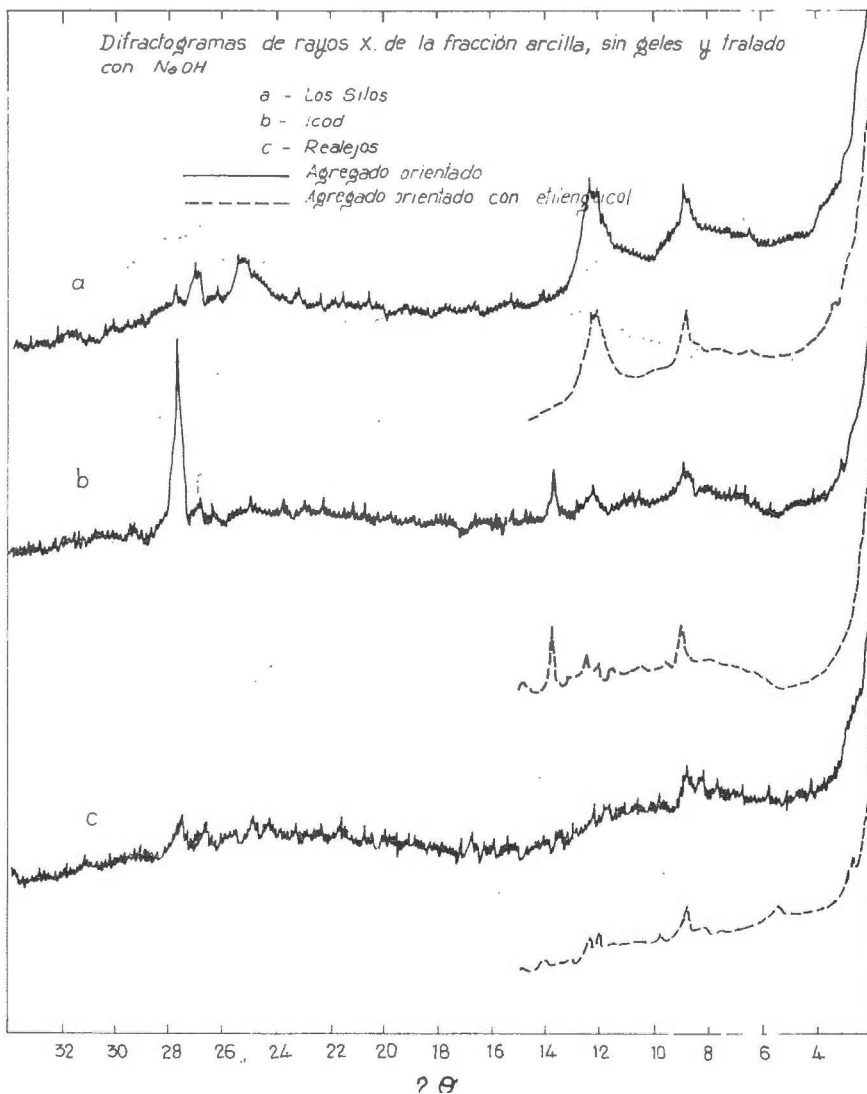


Fig. 4.—Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla sin geles y tratada con NaOH: a, Los Silos; b, Icod; c, Realejos; — agregados orientados; - - - agregados orientados con etilenglicol.

de los suelos vírgenes de la parte norte de la isla de Tenerife se dan en las figuras 3 y 4 (sólo se muestran aquéllos que hemos creído más significativos). De cada una de las muestras se han hecho varios diagramas:

sobre agregado seco al aire, saturado con glicerina, tratado con NaOH y este mismo con etilen-glicol.

Las muestras de Garimba, Valle Guerra, La Laguna tienen, a pesar de su naturaleza volcánica, una cristalinidad buena. En todos sus difractogramas se observan efectos de difracción de materiales caoliniticos, a 7,2, 3,54 y 2,38 Å; asimismo, éstos presentan las líneas correspondientes a minerales micáceos a 9,9, 4,98, 3,32 y 1,99 Å, entre otras; ahora bien, estas últimas líneas son anchas principalmente cuando la muestra se solvata con glicerina o etilen-glicol, lo cual hace suponer que estos filosilicatos se encuentran degradados.

Las muestras de Garimba y Valle Guerra contienen feldespatos puestos de manifiesto por los efectos a 3,24 y 3,18 Å; además, en la muestra de Garimba existe cuarzo: 4,26, 3,32 y 1,81 Å; y α -cristobalita 4,04 Å ($2\theta = 21,95^\circ$ C).

Todas ellas (Garimba, Valle-Guerra y La Laguna) muestran dos bandas anchas a 3,6 y 2,5 Å, que algunos autores atribuyen al alofana; asimismo contienen material de 14 Å, acompañados de minerales interestratificados. De las tres muestras, la que contiene mayor cantidad de montmorillonita es Valle Guerra, que se manifiesta por la aparición de una reflexión neta a 18,0 Å ($2\theta = 4,90^\circ$ C) tratando la muestra con glicerina. Los interestratificados presentes en las arcillas de Garimba y La Laguna no son expandibles por la solvatación con glicerina o etilen-glicol, lo que nos hace pensar en la existencia de clorita.

Estas tres muestras sufren una gran modificación con el tratamiento con NaOH, disolviéndose, en general, los minerales interestratificados junto con el alofana, e intensificándose las reflexiones debidas a los otros minerales caoliniticos, micáceos, feldespatos y cuarzo.

Las muestras procedentes de los suelos de Los Silos, Icod y Realejos son, con respecto a su composición mineralógica, bastante similares. Sus diagramas presentan efectos de difracción muy débiles; contienen alofana como dominante, bandas anchas a 3,6 y 2,5 Å, bastante material caolinitico 7,2, 4,44, 3,58 y 2,38 Å. Todas ellas presentan también minerales micáceos 10,0 y 3,34 Å, aunque en menor proporción que las muestras anteriores. Estas muestras contienen feldespatos 3,24 Å, y en el caso de Icod, en mayor proporción. Las arcillas de Los Silos, Icod y Realejos mejoran con el tratamiento con NaOH, dando efectos de difracción más intensos.

Existen también pequeñas cantidades de minerales de 14 Å que no sufren modificación con el tratamiento con glicerina o etilen-glicol, lo cual hace suponer la existencia de pequeñas cantidades de clorita.

Los difractogramas de las muestras procedentes de la zona norte de Tenerife, correspondientes a suelos cultivados (fig. 5), ponen de manifiesto que la cristalinidad es muy pobre; únicamente la muestra número 1.625 presenta efectos de difracción más pronunciados.

Los minerales identificados en todas estas muestras han sido: alo-

fana, minerales caolíníticos (metahaloisitas), minerales micáceos, en algunas de ellas minerales interstratificados (números. 1.625, 16.328 y 15.487); montmorillonoides (núm. 1.584, 1.625 y 16.328) y clori-

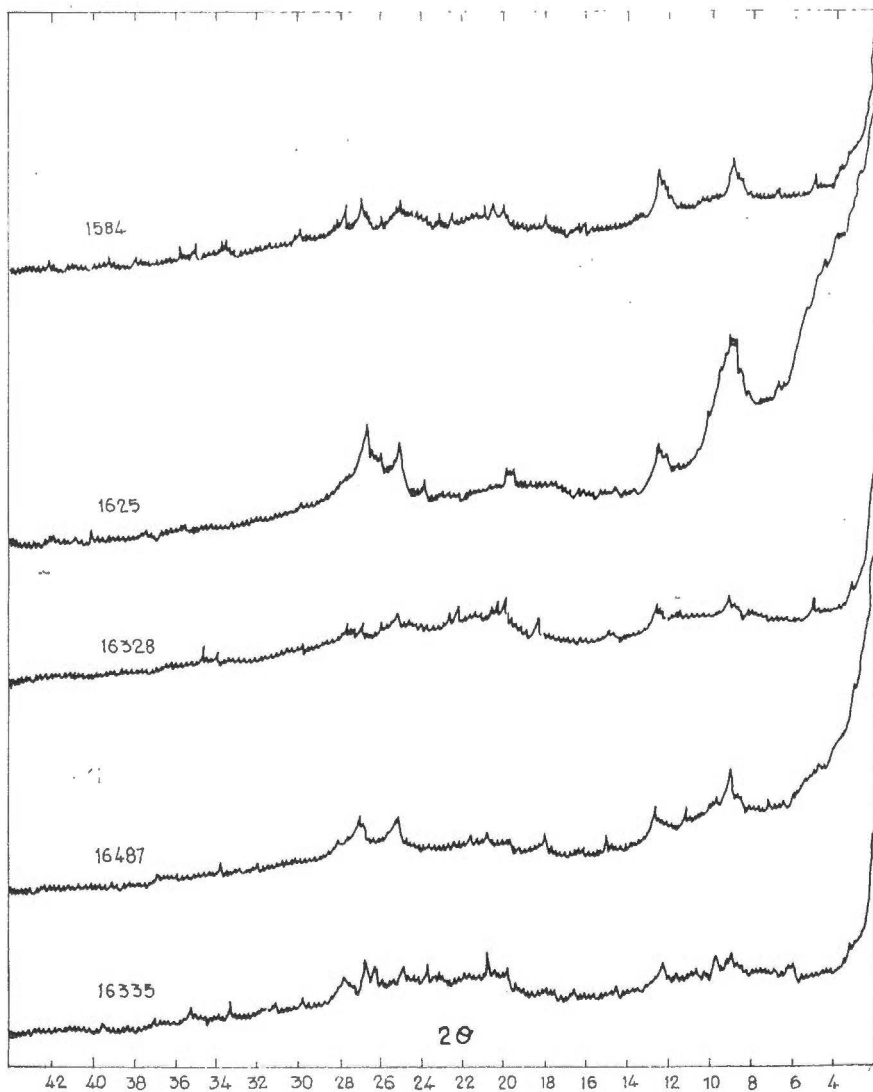


Fig. 5.—Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla sin geles (agregados orientados con glicerina).

ta (1.625 y 16.487); como minerales accesorios le acompañan cuarzo y generalmente feldespatos. Las muestras de arcilla números 1.584, 16.328 y 16.487 contienen α -cristobalita.

Según los difractogramas de rayos X, en las muestras de la zona

sur de Tenerife, nos encontramos con una cristalinidad media en las arcillas procedentes de Arona y Arico (fig. 6). Ambas tienen predominantemente minerales caoliníticos con efectos de difracción a 7,2; 2,58 y 2,38 Å entre otros; illita a 10,0, 4,98 y 3,32 Å, minerales interstratificados, montmorillonoides, cuarzo y feldespatos.

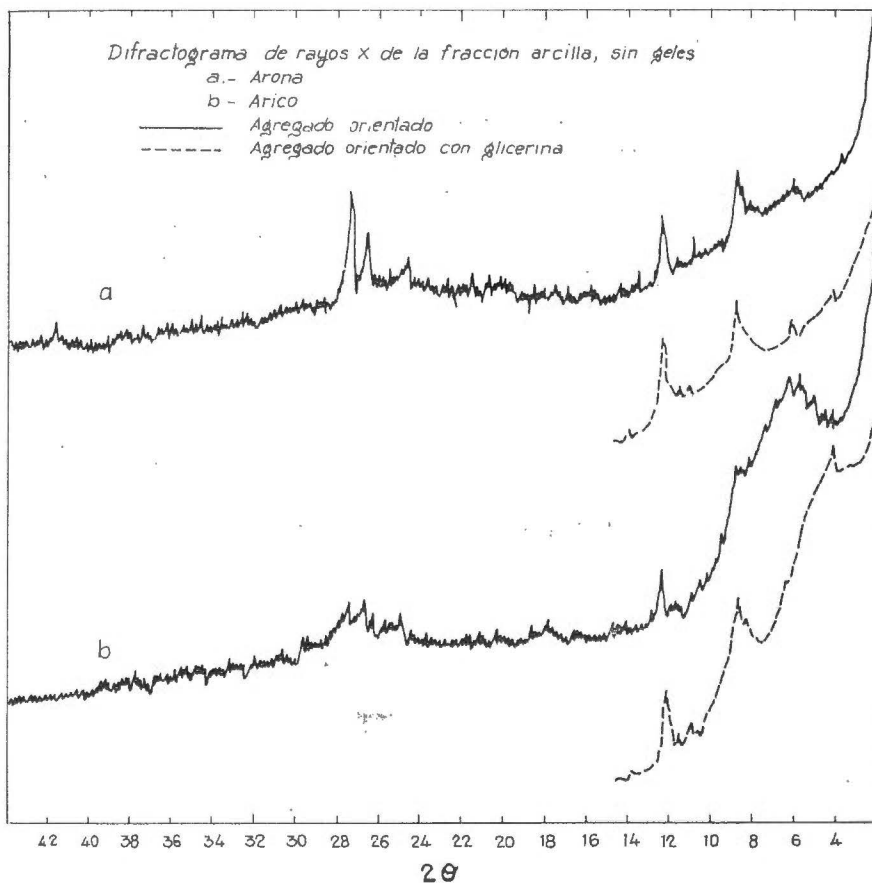


Fig. 6.—Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla sin geles: a, Arona; b, Arico; — agregados orientados; - - - agregados orientados con glicerina.

Las muestras de arcillas de Güimar y Granadilla (fig. 7), tienen peor cristalinidad que las anteriores y por consiguiente producen efectos de difracción más débiles; están también constituidas por alofana, minerales caoliníticos, minerales micáceos (en menor proporción en la muestra de Güimar), feldespatos y cuarzo.

Finalmente, los difractogramas de las arcillas procedentes de suelos volcánicos cultivados de Tenerife-sur (fig. 8), ponen de manifiesto que las muestras núm. 1.548 y 1.600 son las que tienen mejor grado de cris-

talinidad y como consecuencia tienen una composición mineralógica más análoga a las muestras de Arico y Arona. Estas arcillas están constituidas por alofana, minerales caoliníticos (haloisita), minerales micáceos en proporción media, minerales interestratificados, y como accesorios cuarzo y feldespatos.

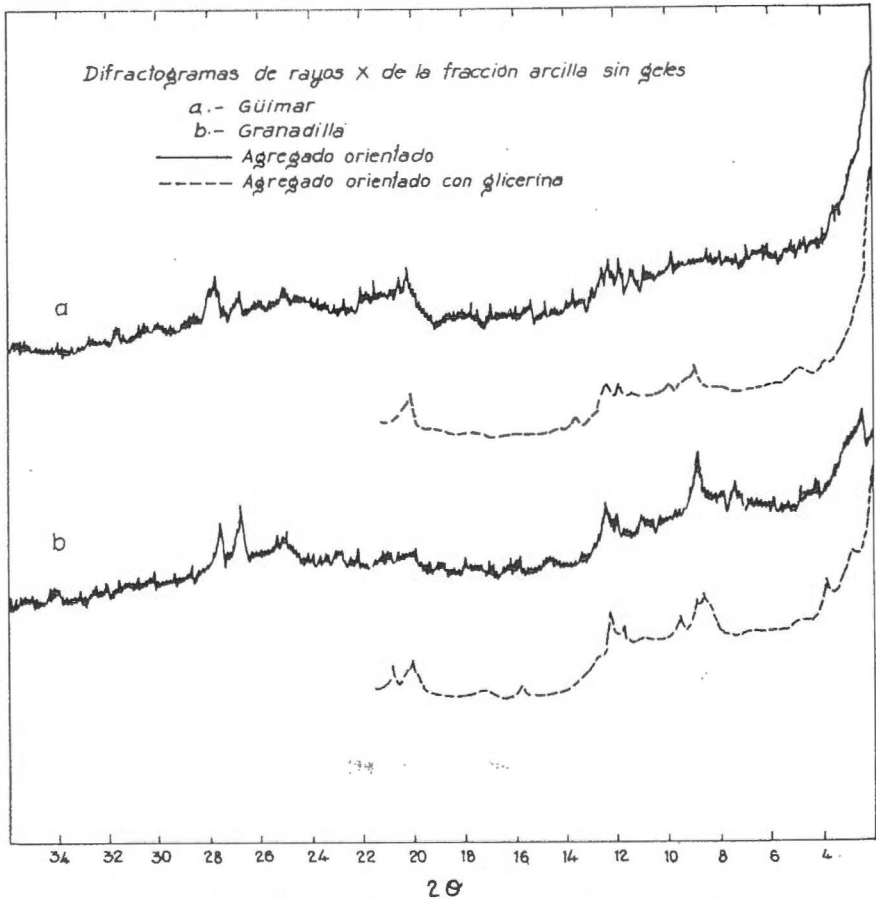


Fig. 7.—Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla sin geles: a, Güimar; b, Granadilla; — agregados orientados; - - - agregados orientados con etilenglicol.

En las muestras núms. 1.649, 1.655 y 15.897 la cristalinidad es baja dando difractogramas con efectos de difracción débiles, que mejoran con el tratamiento con NaOH por disolver el alofana.

La composición mineralógica de estas arcillas es similar a todas las estudiadas: alofana, minerales caoliníticos (haloisita), minerales interestratificados, minerales micáceos en menor proporción que en las muestras anteriores, procedentes de la parte sur y como minerales accesorios el cuarzo y los feldespatos, en pequeña cantidad.

Al comparar los minerales existentes en las diferentes arcillas de los suelos de Tenerife se observa una menor alteración en la región sur de la isla y como consecuencia una mayor proporción de minerales micá-

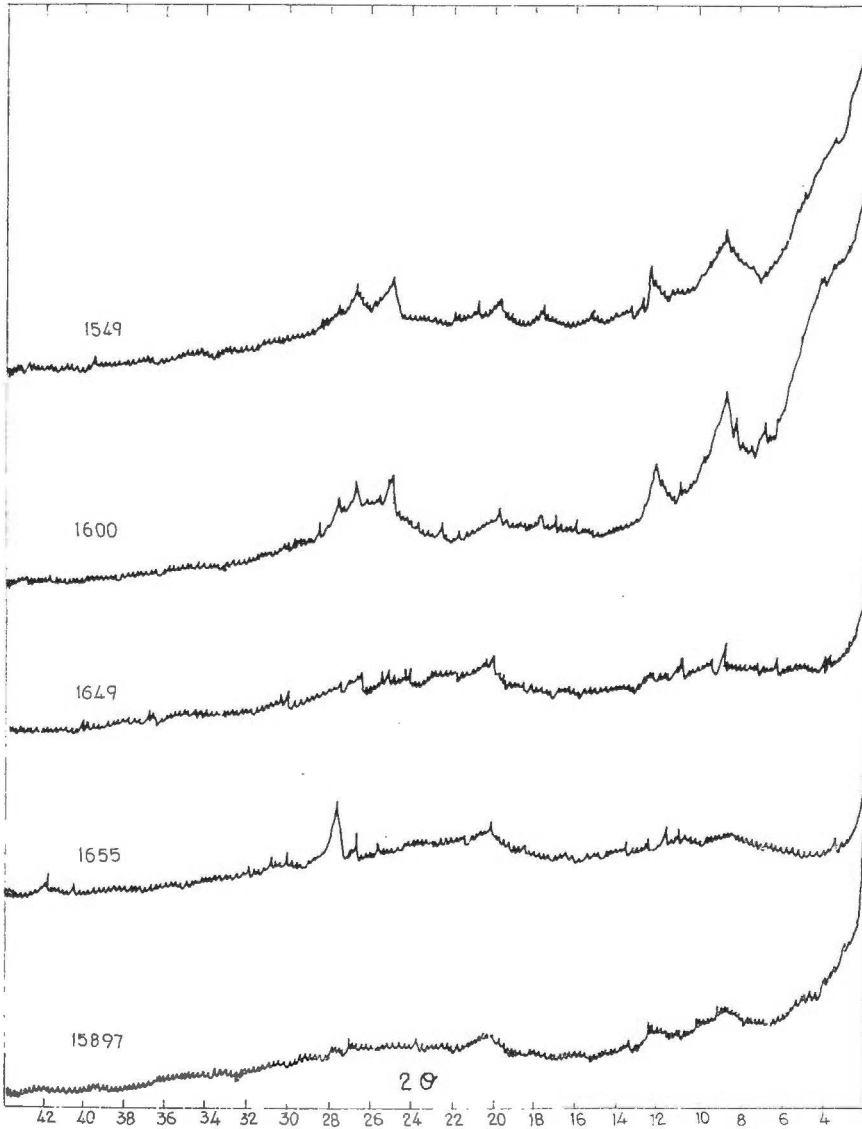


Fig. 8.—Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla sin geles (agregados orientados con glicerina).

ceos y cuarzo y menor cantidad de montmorillonoides, observándose, en general, ausencia de α -cristobalita.

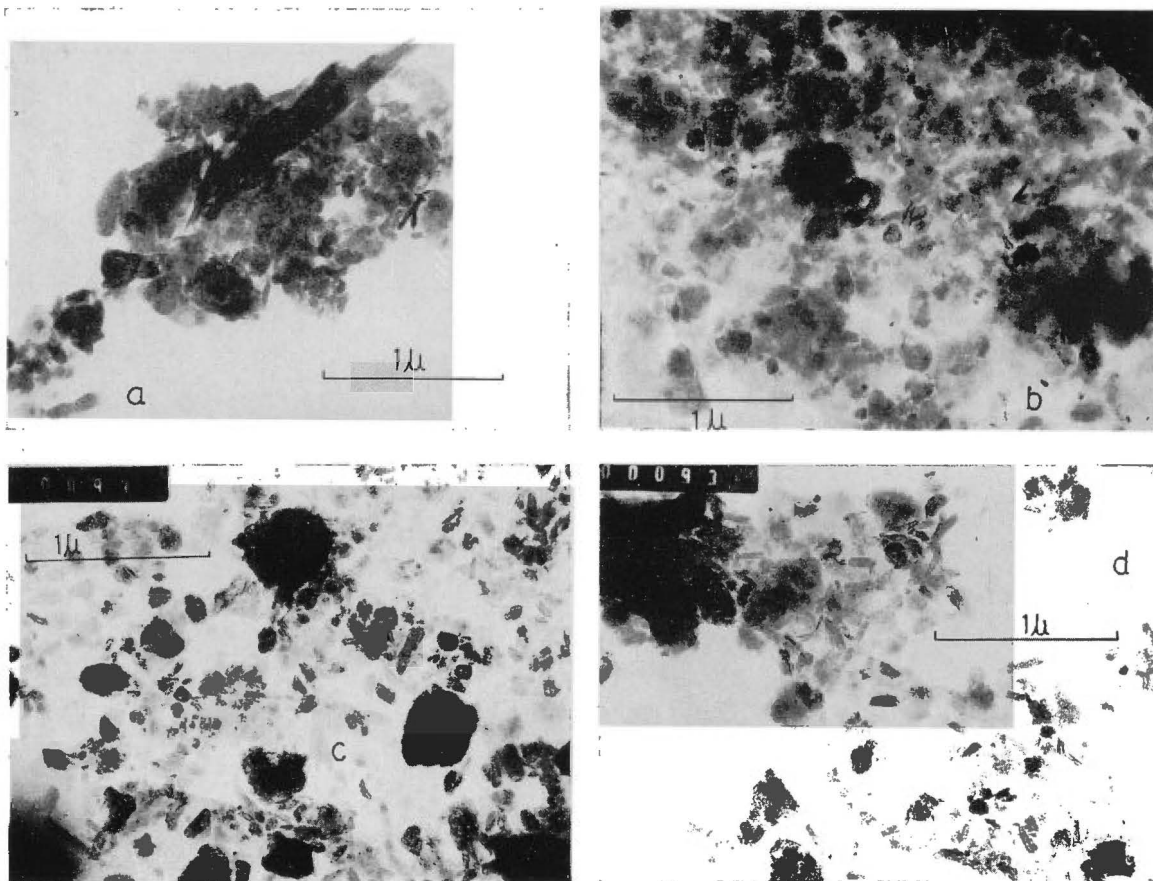


Fig. 9.—Microfotografías de la fracción arcilla de suelos de materiales volcánicos de Tenerife

a.—Garimba
b.—Valle Guerra

c.—Los Silos
d.—La Laguna

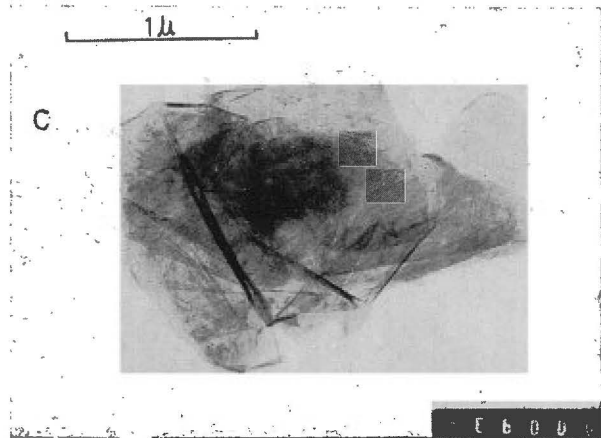
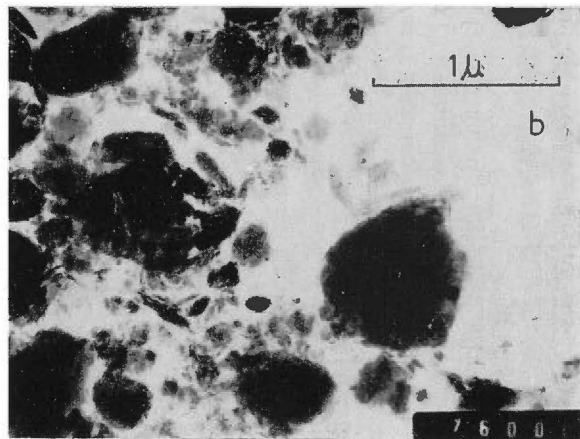
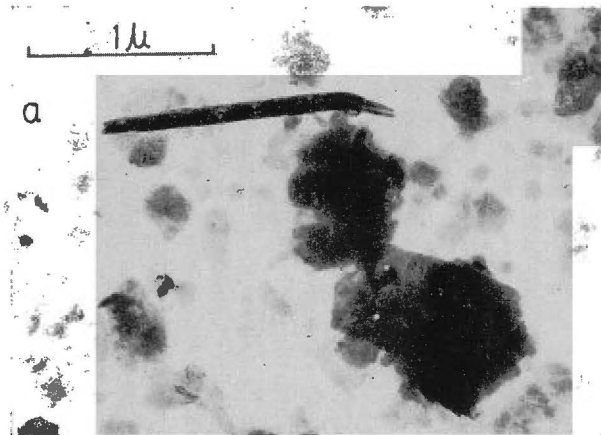


Fig. 10.—Microfotografías de la fracción arcilla de suelos de materiales volcánicos de Tenerife

- a.— Arico
- b.— Granadilla
- c.— Güimar

b) *Microscopio electrónico*

Se han seleccionado algunas de las microfotografías obtenidas de las muestras de arcilla procedentes de los suelos volcánicos de la isla de Tenerife y mostrándose éstas en las figuras 9 y 10.

En todas ellas se da, en general, evidencia de alofana como mineral predominante que aparece constituyendo grandes masas voluminosas típicas, micro-haloisita junto con haloisita que están formándose por arrollamiento de láminas; a veces se observan cristales pseudo hexagonales de caolinita, minerales micáceos y montmorillonita.

Todas las microfotografías correspondientes a las arcillas procedentes de la parte norte muestran tamaño de partícula más pequeño que las del Sur. Del mismo modo se observan grandes láminas de micas en las arcillas del sur, como se ve en la microfotografía de la muestra de Güimar.

c) *Espectros de absorción infrarroja*

Los espectros de absorción infrarroja de las muestras de arcillas procedentes de la zona norte de los suelos volcánicos de Tenerife (vírgenes) se representan en las figuras 11 y 12.

En todos los espectros correspondientes a estas arcillas se encuentran las bandas características de los minerales caoliníticos (haloisita) a 3695, 3620, 1112, 1035, 910, 750, 540, 465 y 430 cm^{-1} . Las dos primeras bandas a 3695 y 3620 cm^{-1} son originadas por las vibraciones de valencia de los grupos OH.

Es un hecho el que la banda a 1012 cm^{-1} de la haloisita típica no aparece, quedando reducida, en general, a un hombro y que las bandas a 910 y 540 cm^{-1} originadas por las vibraciones Al-OH son menos marcadas que las correspondientes a un mineral puro.

Las arcillas de estos suelos están formadas principalmente por minerales caoliníticos (haloisita), hecho que ha sido puesto de manifiesto por rayos X. Las microfotografías electrónicas también nos confirman la existencia de formas incipientes (láminas en arrollamiento) y tabulares tenues de haloisita, pudiendo apreciarse además por ellas que estamos ante minerales bastante alterados con corrosión marginal y observándose también presencia del alofana.

En la región de 600 a 400 cm^{-1} todos los espectros de estas muestras presentan un grupo de fuertes bandas de absorción que están situadas a 534, 465 y 430 cm^{-1} , características de silicatos aluminicos. Esto nos demuestra que todas las arcillas procedentes de estos suelos volcánicos son predominantemente de este tipo de filosilicatos con escasas sustituciones isomórficas de aluminio por magnesio y hierro, en la capa octaédrica.

Junto a las bandas características de los minerales caoliníticos aparece, en algunas muestras, un doblete bien definido, $798-778\text{ cm}^{-1}$, atribuible al cuarzo.

Los espectros de las arcillas de Icod y Realejos son los que están más influenciados por el alofana y montmorillonoides, así pues la banda a 910 cm^{-1} debida a la vibración Al-OH se debilita, apareciendo en el

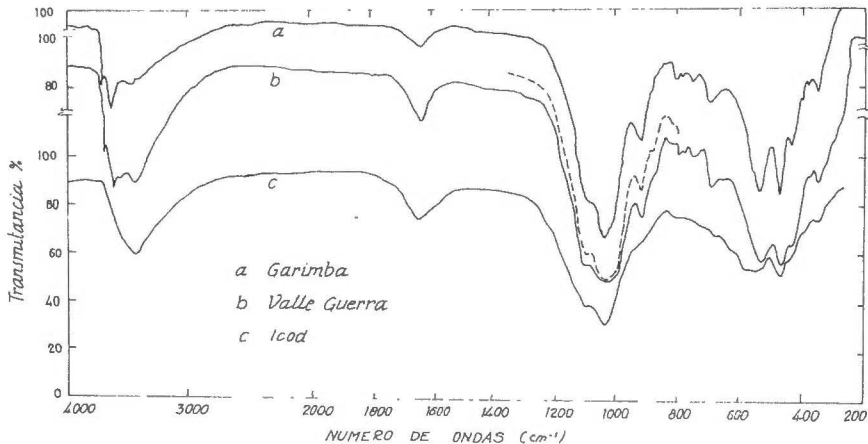


Fig. 11.—Espectros de absorción infrarroja entre $4.000-250\text{ cm}^{-1}$ de arcillas de suelos de «Garimba», «Valle Guerra» e «Icod».

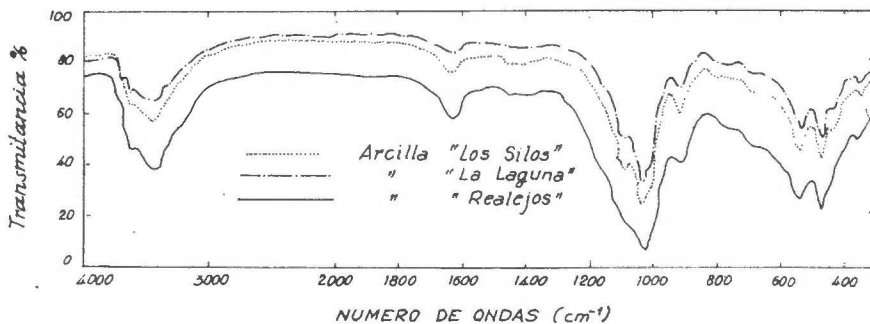


Fig. 12.—Espectros de absorción infrarroja entre $4.000-250\text{ cm}^{-1}$ de arcillas de suelos de «Los «Silos», «La Laguna» y «Realejos».

caso de la muestra de Icod en forma de hombro. La banda a 534 cm^{-1} en ambas se ensancha, haciéndose también menos intensa como consecuencia del mayor número de sustituciones isomórficas de aluminio por magnesio y hierro.

Algunos de los componentes de las arcillas determinados por otras técnicas (minerales micáceos, clorita, feldspatos, α -cristobalita) no han podido ser identificados por los espectros de absorción infrarroja debido

probablemente a que las bandas de los minerales caoliniticos enmascaran las absorciones características de estos minerales y además a que éstos se encuentran en menor proporción.

Los espectros de absorción infrarroja de las arcillas de los suelos de la zona norte de Tenerife (cultivados) se representan en las figuras 13 y 14, mostrando como los anteriores las bandas típicas de materiales caoliniticos a 3695, 3620, 1092, 1032, 910, 750, 534, 456 y 430 cm^{-1} .

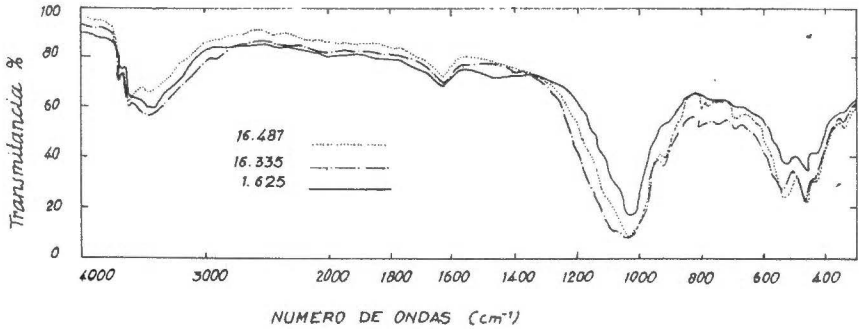


Fig. 13.—Espectros de absorción infrarroja entre 4.000—250 cm^{-1} de arcillas de suelos de Tenerife-norte.

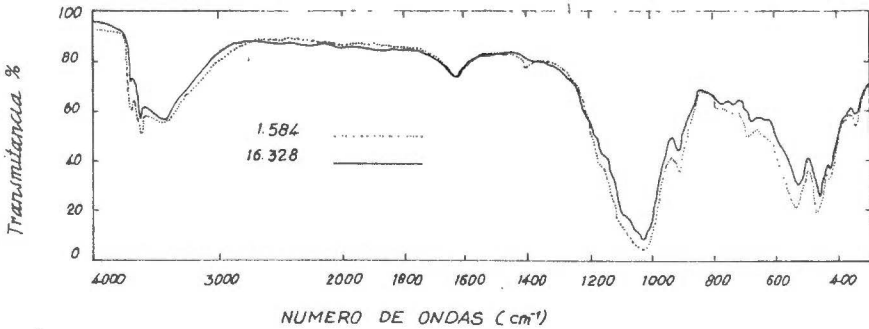


Fig. 14.—Espectros de absorción infrarroja entre 4.000—250 cm^{-1} de arcillas de suelos de Tenerife-norte.

Junto a las bandas características de los minerales caoliniticos aparece, en algunas muestras, un doblete bien definido, 798-778 cm^{-1} del cuarzo.

La arcilla núm. 1.625 presenta un espectro algo diferente. En él vemos que aparece una banda a 872 cm^{-1} originada por la vibración Fe-OH y observándose que las bandas a 910 y 534 cm^{-1} se atenúan como consecuencia del mayor número de sustituciones isomórficas, esto es debido como se ve por los diagramas de difracción de rayos X, a la mayor proporción de minerales interestratificados que contiene.

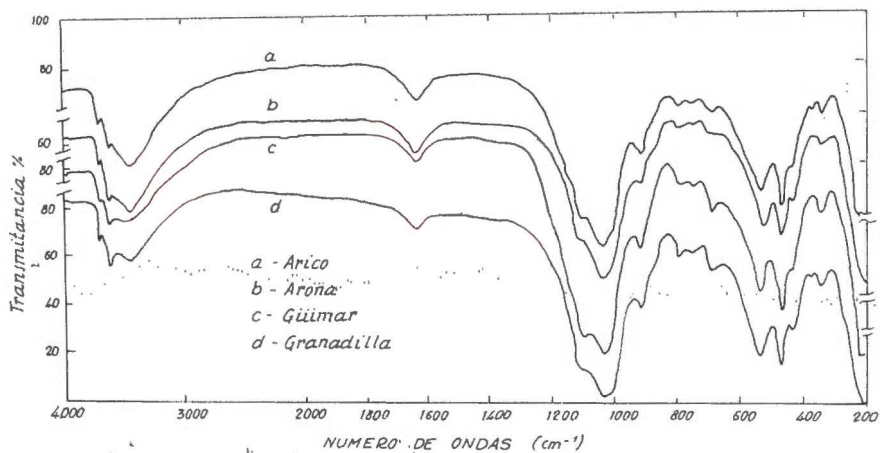


Fig. 15.—Espectros de absorción infrarroja entre 4.000—250 cm^{-1} de arcillas de suelos de «Arico», «Arona», «Güimar» y «Granadilla».

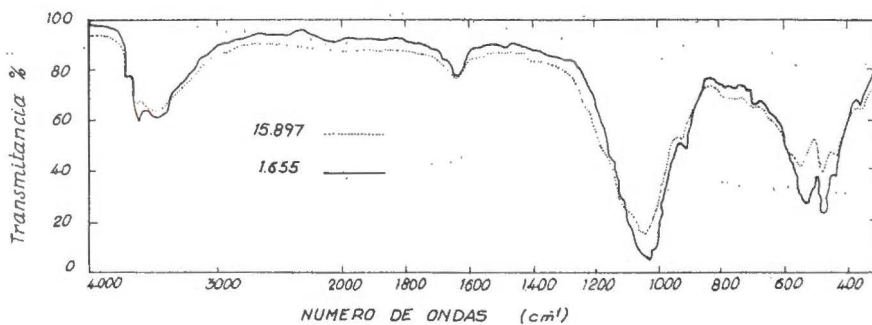


Fig. 16.—Espectros de absorción infrarroja entre 4.000—250 cm^{-1} de arcillas de suelos de Tenerife-sur.

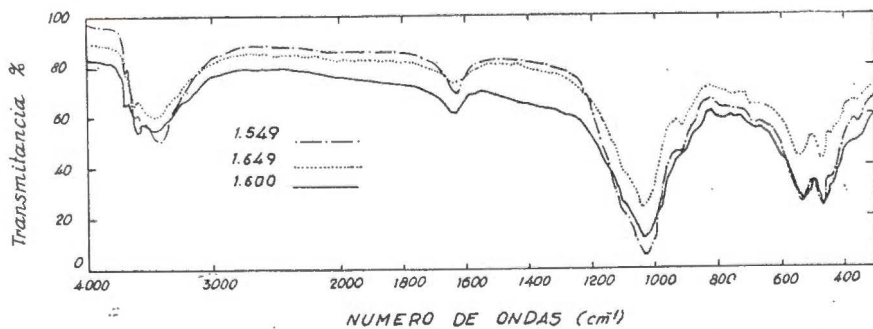


Fig. 17.—Espectros de absorción infrarroja entre 4.000—250 cm^{-1} de arcillas de suelos de Tenerife-sur.

Los espectros de absorción infrarroja de las arcillas de los suelos de la zona de Tenerife sur se representan en las figuras 15, 16 y 17. En todos se encuentran las bandas características de los minerales caoliníticos (ha-

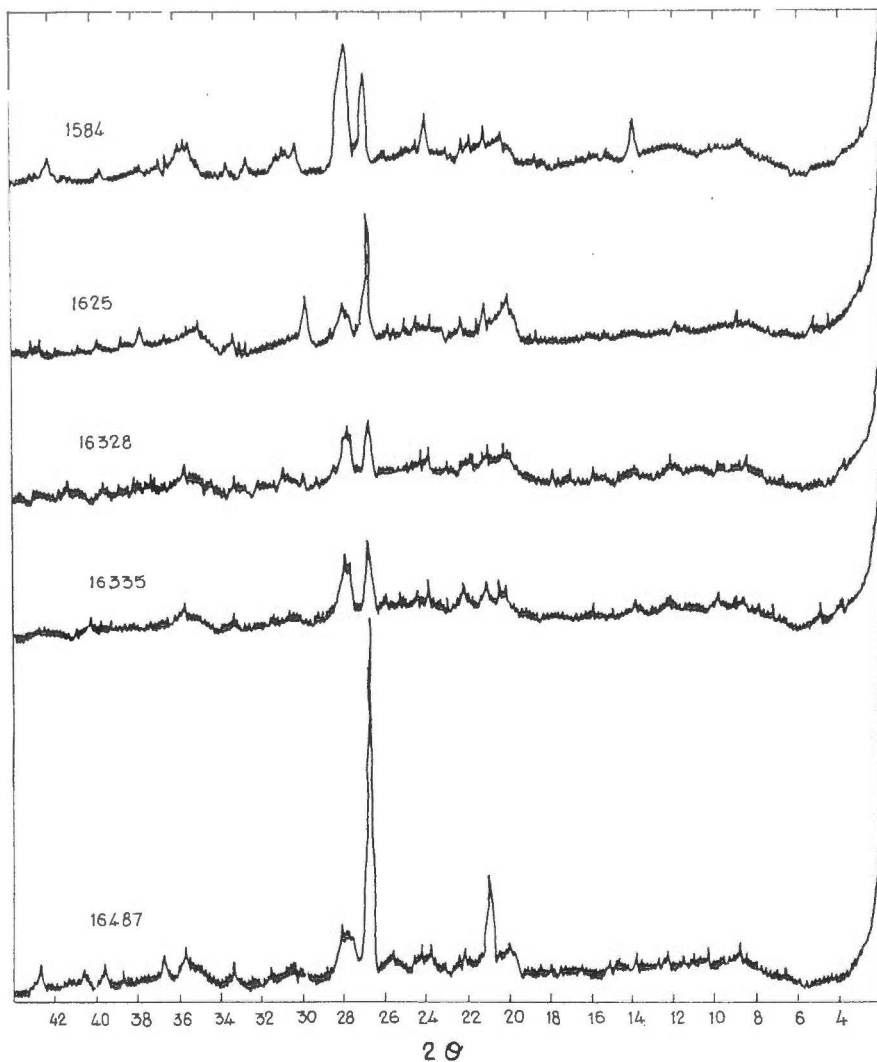


Fig. 18.—Diagramas de difracción de rayos X de la fracción limo de varios suelos de materiales volcánicos de Tenerife.

loisita) a 3695, 3620, 1112, 1035, 910, 750, 534, 465 y 430 cm^{-1} . A veces se observa que los espectros de absorción infrarroja están algo modificados, debido a que dichos minerales están en mezcla con otros minerales de las arcillas (alofana, minerales micáceos, montmorillonoides, et-

cétera), así la muestra de Güimar pone de manifiesto su carácter montmorillonítico. Aparece también el doblete a $798\text{-}778\text{ cm}^{-1}$ típico del cuarzo.

Los espectros de absorción infrarroja de estas arcillas están de acuerdo con los datos obtenidos por otras técnicas estudiadas.

* * *

Se han seleccionado algunos de los difractogramas obtenidos de la fracción limo de los suelos volcánicos de Tenerife, los cuales se representan en la figura 18.

En todos estos diagramas se observan los efectos de difracción a $4,24$, $3,33$ y $1,81\text{ \AA}$, característicos del cuarzo; asimismo $4,22$, $3,20$, $3,18$, $2,97$ y $2,52\text{ \AA}$ atribuibles a feldespatos, los de $7,2$ y $2,38\text{ \AA}$ de materiales caoliníticos; los de $10,0$, $4,98$ y $3,33\text{ \AA}$, debidos a minerales micáceos. En algunos de los diagramas aparecen efectos de difracción a $2,69$, $2,59$ y $1,96\text{ \AA}$, característicos de hematites y el de $8,48\text{ \AA}$ de anfíboles.

Como se ven los limos de estos suelos están formados por cuarzo, feldespatos, materiales caoliníticos y minerales micáceos, estos últimos en pequeña proporción dando como consecuencia efectos de difracción débiles. En algunos de los limos se observa presencia de hematites y anfíboles.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Todas las arcillas procedentes de suelos derivados de materiales volcánicos de la isla de Tenerife tienen la característica común de estar constituidos mineralógicamente por minerales caoliníticos, principalmente en forma de haloisita de pequeño tamaño y alofana; también se observa pequeña proporción de minerales micáceos, así como minerales de 14 \AA , que han sido identificados como montmorillonoides y en algunos casos como clorita. En algunas muestras se presenta una ancha banda a ángulos bajos, es decir, entre $2\theta = 8,8^\circ$ y $6,3^\circ$ C (10 y 14 \AA), que pone de manifiesto que estas arcillas contienen minerales interstratificados. Como en estos suelos la cantidad de minerales micáceos siempre es pequeña, pues incluso en las fracciones limo analizadas, por medio de difracción de rayos X, muestran efectos muy débiles, hace suponer que los minerales interstratificados, así como los de 14 \AA , proceden todos ellos de los piroxenos y anfíboles, muy abundantes en estas muestras, hecho que ha sido puesto de manifiesto mediante el análisis mineralógico de la fracción arena de estos suelos. Dichos materiales (minerales de 14 \AA e interstratificados) se han formado, según sugirieron Kawasaki y Aomine (1966), siguiendo el proceso de meteorización siguiente:

Piroxenos (anfíboles) → Mg-clorita → Montmorillonita → Interestratificados → Al-clorita.

Como minerales accesorios, en estas arcillas de suelos volcánicos de Tenerife aparecen, en general, y en pequeña proporción cuarzo, feldspatos y α -cristobalita.

Cuando se comparan las arcillas procedentes de la parte norte de la isla con las de la parte sur se aprecia, en general, menos alteración en estas últimas y como consecuencia todas estas muestras tienen mayor proporción de minerales micáceos, así como de cuarzo y feldspatos.

Las arcillas de la zona norte, que están más alteradas, tienen mayor proporción de minerales interestratificados y de 14 Å (montmorillonoides, clorita).

RESUMEN

Se estudia la composición mineralógica de las fracciones arcilla y limo procedentes de suelos formados a partir de materiales volcánicos en Tenerife (Islas Canarias).

La identificación se ha llevado a cabo mediante el empleo de las siguientes técnicas: análisis por difracción de rayos X, espectroscopía de absorción infrarroja y observación al microscopio electrónico. En fracción arcilla se ha comprobado la existencia de los siguientes minerales: alofana, minerales caolíniticos (principalmente haloisita), minerales micáceos y en algunos casos montmorillonoides, clorita y minerales interestratificados. Como accesorios, a veces, cuarzo, feldspatos y α -cristobalita.

La fracción limo está formada por cuarzo, feldspatos, materiales caolíniticos y micáceos, en algunos casos, hematites y anfíboles.

Se llega a la conclusión en el estudio realizado que las arcillas de la parte norte de la isla están más alteradas y contienen mayor proporción de montmorillonoides y minerales interestratificados que la parte sur.

AGRADECIMIENTO

Deseamos hacer constar nuestro agradecimiento al Dr. D. J. Alonso por la obtención de las microfotografías electrónicas.

*Instituto de Edafología y Biología Vegetal.—Madrid
Centro de Edafología y Biología Aplicada, Tenerife*

BIBLIOGRAFÍA

- ALEXANDRE, V., GARCÍA VICENTE, J. y ALEXANDRE, T. 1962. Estudio de la composición mineralógica de las arcillas de los suelos volcánicos españoles. An. Edaf. Agrob., 21, 117-158.
- AOMINE, S. and YOSHINAGA, N. 1955. Clay minerals of some well-drained volcanis-ash soils in Japan. Soil Sci., 79, 349-358.
- AOMINE, S. 1958. Allophane in soils. J. Sci. Soil Manure, Japan, 28, 508-516.

- FIELDS, M. and SWINDALE, L. D. 1954. Chemical weathering of silicates and soil formation. *N. Z. J. Sci. and Tech.*, **36**, 140-154.
- FIELDS, M. 1955. Clay mineralogy of New Zealand soils. Part II: Allophane and related mineral colloids. *N. Z. J. Sci. Tech.*, **37**, 336-350
- GARCÍA VICENTE, J. y BESOAIN, E. 1961. Mineralogía de las arcillas de algunos suelos volcánicos de Chile. *An. Edaf. Agrob.*, **20**, 497-550.
- HASHIMOTO, I. and JACKSON, M. L. 1960. Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. *Clay Minerals*, 7th. Natl. Conf. on Clays and Clay Minerals, 102-113.
- HOYOS, A. y SOLER, V. 1957. Estudio de tierras pardas y ranker canarios, en relación con la naturaleza de la roca madre. *An. Inst. Edaf.*, **16**, 297-386.
- KUBIENA, W. L. 1956. Material zur Geschichte der Bodenbildung auf den Westemcaren (unter Einschuluss von Gran Canaria). VI Congres International de la Science du Sol. Paris. V. E., 241-246.
- KANNO, I., KUWANO, Y. and HONJO, Y. 1960. Clay minerals of gel-like substances in pumice bed. *Adv. Clay Sci. (Japan)*, **2**, 355-365.
- KAWASAKI, A. and AOMINE, S. 1966. So-called 14 Å clay minerals in some ando soils. *Soil Sci. Plant Nutr. (Tokyo)*, **12**, 144-150.
- MACKENZIE, R. C. (MITCHELL, B. D.). 1954. Removal of free iron oxide from clays. *Soil Sci.*, **77**, 173-184.
- MÜLLER, W. 1930. Untersuchungen über das Grundgebirge der Insel. La Gomera (Canaren). *Chemie der Erde*. IV, 369-394.
- RUSELL, J. D., McHARDY, W. J. and FRASER, A. R. 1939. Imogolite: a unique aluminosilicate. *Clay Minerals*, **8**, 87-99.
- SÁNCHEZ CALVO, M. C. 1958. El braunlehm y las tendencias de su alteración en las Canarias Occidentales. I. *An. Edaf. Fisiol. Veg.*, **17**, 407-437.
- SÁNCHEZ CALVO, M. C. 1961. Alofana y otros coloides en las arcillas de braunlehm y sus alteraciones en las Canarias Occidentales. *An. Edaf. Agrob.*, **20**, 189-208.
- UCHIYAME, N., MASUI, J. and SHOJI, S. 1968. Crystalline clay minerals of the soils derived from recent volcanic ashes in Hokkaido. Japan. *Soil Sci. Plant Nutr. (Tokyo)*, **14**, 133-140.
- WADA, K. 1967. A structural scheme of soil allophane. *Amer. Mineral*, **52**, 690-708.

Recibido para publicación: 26-IX-70

ALGUNOS ASPECTOS SOBRE LA SIMAZINA *

por

J. de D. LOPEZ GONZALEZ, C. VALENZUELA CALAHORRO
y M. GAITAN PERABAD

SUMMARY

SOME ASPECTS ABOUT SIMAZINE

A bibliographical survey of the applications and use of simazine [2, Chlorine-4, 6 bis (ethylamino)-s-Triazine] is shown, including the historical development, synthesis, chemical and physical properties, and the analytical methods and toxicity.

Besides, this paper encloses a set of new data concerning the solubility, stability of solutions and nature of the interactions of the molecules of simazine in contact with the surface of some active solids.

1. INTRODUCCIÓN

En sus intentos para la erradicación de las «hierbas perjudiciales» el hombre ha utilizado diferentes métodos, que se inician con la escarda a mano, a los que sigue la propia escarda más o menos mecanizada y, por fin, los actuales medios de escarda química, mediante el uso de ciertos plaguicidas conocidos con el nombre de herbicidas. La expresión «hierba perjudicial» o «planta perjudicial» es un término relativo. Cuando decimos «planta perjudicial» expresamos un punto de vista humano: plantas que por sus efectos o su excesiva abundancia perjudican al desarrollo de aquellas otras plantas que el hombre cultiva con un fin determinado.

Se designa como «herbicida» a toda sustancia química que puede matar una planta. Siguiendo a L. Detroux (1), conviene tener en cuenta, primero, que no hay ningún herbicida totalmente selectivo, es decir, total y absolutamente inocuo para la planta cultivada; y, segundo, que las hierbas perjudiciales son sensibles al tratamiento con el herbicida

(*) Dado el gran interés que presenta la Simazina, uno de los herbicidas de mayor uso en la actualidad, hemos creído de interés efectuar una recopilación de datos referentes a ella, añadiendo algunos obtenidos por nosotros.

nada más que en un momento bien preciso de su ciclo vegetativo (1). No obstante, atendiendo al efecto conseguido, los herbicidas se suelen clasificar en herbicidas totales (si destruyen todas las plantas sin distinción alguna) o selectivos (si sólo destruyen determinadas especies). Estos términos, sin embargo, no se pueden tomar en un sentido absoluto, no sólo por las razones antes indicadas sino también porque el que un herbicida sea total o selectivo dependerá de la dosis de aplicación.

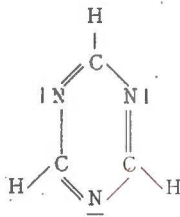
En segundo lugar, si se atiende al modo de acción, los herbicidas pueden ser de contacto (si destruyen sólo aquellas partes de la planta sobre las que se aplica) o de translocación o de acción interna (si el herbicida migra a través de la planta para ejercer sus efectos tóxicos en otras partes vitales de la misma).

En tercer lugar, atendiendo a su selectividad, pueden clasificarse en herbicidas de selectividad física y de selectividad fisiológica, según que su acción esté condicionada por la naturaleza anatómica de la planta, o sus efectos tóxicos dependan de la naturaleza molecular del herbicida y de la naturaleza de los procesos de nutrición de la planta (1, 2).

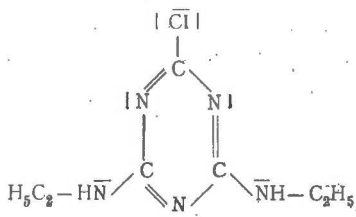
Por último, atendiendo al momento de su aplicación podrán ser herbicidas de pre-plantación, herbicidas de pre-emergencia y herbicidas de post-emergencia.

Nuestro objetivo es el ocuparnos de la simazina, que es uno de los herbicidas más utilizados actualmente en la agricultura moderna.

Como resultado de las investigaciones llevadas a cabo en los laboratorios «J. R. Geigy, S. A.», en Basilea (Suiza), hacia 1952 se sintetizaron diversas sustancias derivadas de la triazina (4, 5):



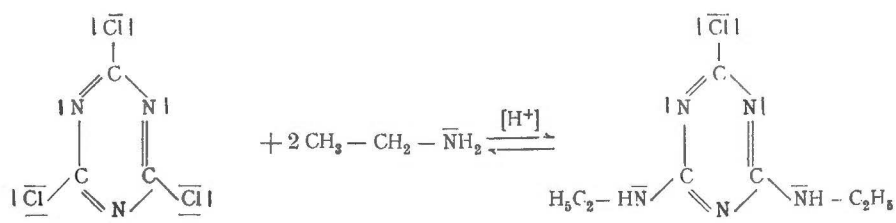
En 1955 Knüsli y Gysin ponen de manifiesto las propiedades herbicidas y proponen varios métodos de síntesis (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) de un derivado de la triazina conocido ya en el siglo pasado (11), el 2-cloro-4,6-bis (etilamino)-S-triazina:



Este producto, designado por la casa Geigy como G-27.692 (5, 9), y comúnmente conocido como simazina, fue patentado en Suiza en 1955 (patentes números 329.227 y 342.784) (9), y en los Estados Unidos de Norteamérica en 1958 (patente número 2.891.855) (7). La simazina comercial ha recibido nombres diversos: Primatol S, Gesatop, Vorox, Domatol, etc. (7, 9, 12).

2. SÍNTESIS DE LA SIMAZINA

Gysin y Knüsli sintetizaron la simazina haciendo reaccionar el cloruro cianúrico con etilamina en medio ácido (4, 7, 9). Al parecer, el medio ácido no es imprescindible, pues esta misma reacción ha sido realizada por Koopman en 1957, en medio ácido débil (13), y por Mel'Nikov, en 1961, en medio fuertemente básico (14). En los tres casos, la reacción de síntesis puede escribirse esquemáticamente de la forma siguiente:



El cloruro cianúrico se puede considerar como un triple imido-cloruro—resultado de la polimerización del cloruro de cianógeno ($\text{N} \equiv \text{C}-\text{Cl}$)—, cuyos átomos de cloro son altamente reaccionables, y que pueden ser sustituidos fácilmente, a la temperatura de 20 a 50° C, por radicales alcohólicos, fenólicos, tioenólicos y aminos (4, 15, 16).

Las condiciones óptimas para preparar la simazina con un rendimiento del 95 por 100, son las siguientes: se añade etilamina a una suspensión acuosa de cloruro cianúrico con pequeñas cantidades de un emulsionante, y se mantiene la temperatura de la reacción a 10° C, aproximadamente. A continuación se añade una disolución acuosa de NaOH, manteniendo la temperatura a 15° C. Hecho esto se eleva la temperatura hasta los 50° C, manteniéndola así durante una o dos horas. Un enfriamiento posterior hasta 20° C hace precipitar la simazina, la cual se separa por filtración o centrifugación. El producto obtenido se lava con agua y se seca a 130° C (14).

3. PROPIEDADES FÍSICAS

Químicamente pura, la simazina se suele presentar en forma cristalizada incolora (5, 9) o cristalina blanca (7, 17).

A la simazina, de fórmula molecular $C_7H_{12}ClN_3$, le corresponde una masa molecular de 201.66.

En la bibliografía se da como punto de fusión de la simazina la temperatura de 225-27° C (5, 7, 9, 17, 18). Dicho P. F. hemos podido comprobar que corresponde a una simazina del 99,8 por 100 de pureza. Utilizando diversas muestras de simazina purificadas y recristalizadas por nosotros sucesivas veces, en etanol, hemos realizado varias determinaciones del punto de fusión. En todos los casos hemos obtenido el valor de 232-33° C, que consideramos como más correcto para la simazina pura.

La simazina, a pesar de su elevada masa molecular, es una sustancia relativamente volátil (9, 19, 20, 21, 22), según puede deducirse de los datos de presión de vapor que a continuación se indican:

Temperatura en °C	mm. de Hg
10	$9,2 \times 10^{-10}$
20	$6,1 \times 10^{-9}$
30	$3,6 \times 10^{-8}$
50	$9,0 \times 10^{-7}$

La simazina es muy poco soluble en agua (7, 16, 17, 23) y en hidrocarburos de cadena lineal (4, 5). Las solubilidades de la simazina, para varios disolventes, aparecen en la tabla I (1, 5, 7, 9, 18).

Hemos de hacer constar que las solubilidades indicadas en la tabla I no se alcanzan al disolver, a la temperatura allí indicada, cristales de simazina en el correspondiente disolvente. En general, a esas temperaturas la velocidad de disolución de los cristales de simazina es extremadamente lenta, tanto que, en ocasiones, aun después de varios días, no se alcanzan en el disolvente concentraciones detectables de simazina. Por ello, dichas solubilidades se han determinado por enfriamiento de una disolución saturada de simazina —preparada por ebullición a reflujo—, en contacto con simazina sólida.

Por otra parte, es posible preparar, por el procedimiento antes indicado, disoluciones sobresaturadas de simazina, las cuales son estables durante un intervalo apreciable de tiempo (25).

La simazina, en condiciones adecuadas, puede ser fijada en la superficie de ciertos minerales constituyentes de la fracción arcilla del suelo, ocupando aquellas zonas superficiales de mayor actividad.

TABLA I

Solubilidad de la simazina

DISOLVENTE	Temperatura (°C)	Solubilidad (ppm)
Agua	0	2,0
»	20	5,0
»	85	84,0
Metanol	20	400,0
Cloroformo	20	900,0
n-pentano	25	3,0
Eter de petróleo	20	2,0
Eter etílico	25	300,0
Ciclohexano (*)	10	2,6
»	15	3,5
»	20	3,8
»	25	6,1
»	30	8,9
»	35	15,2

(*) La solubilidad de la simazina en ciclohexano ha sido determinada por nosotros siguiendo un método analítico espectrofotométrico que ha sido publicado con anterioridad (24).

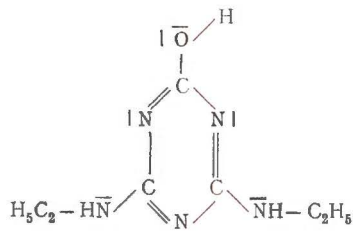
El área cubierta por cada molécula de simazina retenida en la superficie de un sólido es de $55,3 \text{ \AA}^2$ (18).

En investigaciones anteriores hemos podido comprobar que para bajas concentraciones relativas de equilibrio de simazina, las fuerzas de retención de las moléculas de simazina sobre las zonas de mayor actividad de la superficie parecen ser del tipo de las que corresponden a la quimisorción, mientras que para las zonas menos energéticas (que se ocupan a presiones de equilibrio superiores) la fijación parece tener lugar mediante fuerzas del rango de las correspondientes a la adsorción física (25).

4. PROPIEDADES QUÍMICAS

La simazina es una sustancia química considerada como muy estable. Es inflamable, no corrosiva y no combustible (5, 7, 9). A temperatura ambiente permanece inalterable tanto si el medio es débilmente ácido como si se trata de un medio ligeramente alcalino (5, 9). Sin embargo, a temperatura elevada o en medio fuertemente básico o ácido (especial-

mente ácido) el átomo de cloro de la molécula de simazina puede ser reemplazado por un grupo hidróxilo, dando lugar a la formación de una sustancia totalmente carente de propiedades herbicidas, el 2-hidroxi-4, 6-bis (etilamino)-s-triazina, más conocida como hidroxisimazina (4, 5, 9).



Este compuesto, de fórmula $C_7H_{13}O N_5$, y masa molecular 183,21, funde, con descomposición, por encima de los $250^\circ C$ (9). A $25^\circ C$, su solubilidad en agua, es de 4 ppm.; en metanol, de 11 ppm., y, en cloroformo, de 0,3 ppm. (9). A esta misma temperatura puede considerarse como totalmente insoluble en ciclohexano, según hemos podido deducir de diversas experiencias realizadas por nosotros.

También el agua actúa sobre la simazina disuelta en ella, hidrolizándola. El pK en dicho sistema, a $20^\circ C$, es 1,65 (9, 16, 18, 26).

Las radiaciones ultravioletas actúan sobre la simazina de forma que, en condiciones adecuadas, su exposición prolongada a dichas radiaciones da lugar a la descomposición parcial de la misma (7, 27, 28, 29). Tal fotodescomposición progresa más o menos dependiendo de la intensidad de la radiación, la humedad y la temperatura del medio. Bajo las condiciones normales de los suelos de cultivo puede decirse que la descomposición de la simazina por acción de la radiación ultravioleta es prácticamente despreciable.

La descomposición de la simazina en los suelos de cultivo (30, 31, 32) parece ser debida, predominantemente, a la acción de microorganismos (4, 5, 7, 33, 34, 35, 36) y de los ácidos húmicos (37, 38, 39), respondiendo dicha descomposición a un proceso de orden uno (40). El citado proceso de descomposición viene influenciado sensiblemente por la temperatura; a $8,5^\circ C$ la magnitud de la descomposición de la simazina es 6/7 de la que, en idénticas condiciones, tiene lugar a $25^\circ C$ (40).

También ciertas plantas, tales como centeno y otras plantas gramíneas (7, 41, 42, 43, 44, 45, 46), actúan sobre la simazina, 2-cloro-4, 6-bis (etilamino)-S-triazina, transformándola en 2-hidroxi-4, 6-bis(etilamino)-S-triazina(hidroxisimazina), 2-hidroxi-4, 6-diamino-S-triazina y 2-hidroxi-4-etilamino-6-amino-S-triazina; al parecer, tal degradación es debida a enzimas del tipo de la peroxidasa (47). A veces, la degradación de la simazina progresa, dando lugar a una ruptura del anillo de la triazina, liberando dióxido de carbono, según puede comprobarse utilizando simazina marcada ^{14}C (4, 48, 49, 50).

De acuerdo con cuanto acabamos de indicar, cabe señalar que el hecho de que ciertas plantas aparezcan como inmunes a la simazina no significa que ésta no actúe sobre ellas, sino que las plantas producen la degradación antes citada (51).

5. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA SIMAZINA

La mayoría de los métodos utilizados para la determinación de simazina, y que a continuación señalamos, son métodos generales de análisis de plaguicidas (52). Dichos métodos los clasificaremos en dos grupos, según que sean útiles para el análisis técnico o para la determinación de trazas de simazina.

5.1. *Métodos técnicos de análisis de simazina*

Estos métodos se basan en:

a) *Valoración del átomo de Cloro de la Simazina (53)*

Dada la gran movilidad que tiene el átomo de cloro en la molécula de simazina, éste puede ser desplazado por ebullición de dicha sustancia con morfolina (oxiazina, 1, 4) en exceso. La disolución clorhídrica resultante se valora a continuación con disolución alcohólica de hidróxido potásico (4, 54), usando timoftaleína como indicador. Esta valoración puede llevarse a cabo también potenciométricamente con nitrato de plata (9, 55).

Dado que este método determina el cloro presente es obvio señalar la interferencia de todas aquellas sustancias que contengan dicho elemento. Al parecer, la principal interferencia es la del 2-cloro-4, 6-diamino-S-triazina (9). La sensibilidad del método es de $\pm 0,5$ por 100 (9).

b) *Valoración de un grupo amino (53)*

La simazina se extrae del producto comercial con acetona. Se realiza un cambio de disolvente sustituyendo la acetona por una mezcla de acetónitrilo y anhídrido acético glacial. La simazina disuelta en este medio se valora potenciométricamente con ácido perclórico (4, 9, 54).

Dado que este método de análisis es específico de los grupos aminos de los derivados de la S-triazina que los poseen en las posiciones 4, 6 (9), todos aquellos derivados de la S-triazina que posean grupos aminos en las posiciones citadas interferirán en la determinación de la simazina, dando lugar a errores por exceso. La sensibilidad de este método no viene influenciada por la presencia de derivados de la S-triazina que posean un solo grupo amino. La sensibilidad de este método es de ± 5 por 100 (9).

5.2. *Métodos analíticos para la determinación de trazas de simazina*

Los principales métodos utilizados para la determinación de trazas de simazina son de dos tipos: físico-químicos y biológicos (4, 9, 56, 57).

5.2.1. *Métodos físico-químicos*

La utilización de estos métodos requiere, en primer lugar, la extracción de la simazina del medio en que se halla. Dicha extracción suele efectuarse con cloroformo (4, 7, 9, 58), diclorometano (9, 59), dioxano (9, 60), etanol (61) o metanol (18). A veces, a continuación, se somete el extraído a procesos de purificación adecuados, con el fin de eliminar otras sustancias que puedan interferir en el análisis de la simazina (9, 58). Por último, la simazina, como tal o después de ser transformada en hidroxisimazina, es determinada por diferentes métodos.

a) *Análisis espectrofotométrico U. V.*—La simazina puede determinarse como tal, sin transformación alguna, o bien, después de transformarla en hidroxisimazina. En el primer caso, una vez disuelta en metanol (18) o en agua (18) o en etanol (61), se mide la adsorbancia a 221 m μ o a 220 m μ , respectivamente. A partir de los datos de adsorbancia y utilizando el correspondiente coeficiente de extinción previamente determinado, se calcula la concentración de simazina en la disolución.

Estos métodos presentan, en general, el inconveniente de que la hidroxisimazina puede interferir. Dicha interferencia ha sido eliminada por nosotros al utilizar ciclohexano como disolvente (24). El máximo de adsorbancia de la simazina en disoluciones ciclohexánicas se presenta a $\lambda = 218,5$ m μ . Este método presenta óptima aplicabilidad en el intervalo de concentraciones 1,5 ppm. a 4,8 ppm. (24). Dicho método ha sido aplicado por nosotros al estudio del proceso de retención de la simazina sobre gel de sílice y sobre bentonitas y vermiculitas homioónicas, obteniendo resultados muy satisfactorios (25).

Más abundantes que los métodos de determinación de la simazina como tal son aquellos otros que requieren la previa transformación en hidroxisimazina. Dicha transformación se suele realizar mediante hidrólisis ácida de la simazina en disoluciones acuosas de ácido sulfúrico al 50 por 100. En estas condiciones el producto de la hidrólisis, hidroxisimazina, presenta el máximo de absorción a 240 m μ (4, 7, 9, 62, 63).

b) *Análisis espectrofotométrico I. R.*—La espectrofotometría I. R. ha sido también utilizada con éxito para el análisis cuantitativo de la simazina, y de otros herbicidas, sin necesidad de separación previa (64). El método propuesto, bastante sensible, tiene el inconveniente de ser excesivamente laborioso.

c) *Análisis colorimétrico*.—Se ha desarrollado un método colorimétrico basado en la medida de la absorbancia del producto que resulta al hacer reaccionar la simazina con piridina o hidróxido potásico (9). El fundamento de dicho método es la reacción que tiene lugar entre el átomo de cloro de la simazina y los reactivos citados (4, 60). El mecanismo de la reacción es análogo al descrito por Zincke (65) para la reacción correspondiente al 1-cloro-2, 4-dinitrobenceno.

Este método es, en definitiva, una modificación del método analítico colorimétrico propuesto por Burchfield y Storrs para el 2, 4-dicloro-6 (o-cloro-anilino)-S-triazina (66, 67). Modificaciones de este método han sido utilizadas por diversos autores (68, 69, 70, 71, 72).

d) *Métodos cromatográficos*.—Las técnicas cromatográficas han sido ampliamente utilizadas para la determinación de la simazina y de sus metabolitos (73), los cuales podrían interferir en la determinación de aquella, caso de emplear otros métodos.

Son muy abundantes los métodos analíticos por cromatografía en papel (74, 75, 76), en capa fina (77), y en fase vapor (78, 79, 80, 81, 82, 83). Asimismo aparecen descritos en la bibliografía métodos radiocromatográficos de análisis de simazina (44, 51, 84, 85, 86).

Estos métodos permiten determinar cantidades superiores a 5-10 μg .

5.2.2. *Métodos biológicos*

Estos métodos aplicados «in situ» pueden ser de gran valor a la hora de determinar la tolerancia a la simazina (4, 9, 87) de una cierta planta cultivada. En general, estos métodos se basan en el hecho de que ciertas plantas presentan un límite fijo de tolerancia de la simazina (4, 87). Es obvio señalar que, por su propia naturaleza, estos métodos no permiten la determinación exacta de la simazina presente en el suelo. No obstante, si se hace un calibrado previo, es posible obtener resultados relativamente satisfactorios.

6. TOXICIDAD

Las investigaciones llevadas a cabo hasta la fecha a fin de determinar los efectos tóxicos de la simazina han llevado a la conclusión de que dichos efectos varían sensiblemente, dependiendo del tipo de animales y de la forma en que se administra (88).

En lo referente a los mamíferos, en experiencias realizadas en animales de experimentación de laboratorio, se ha observado una elevada toxicidad cuando la simazina es aplicada por vía oral, mientras que en el caso de aplicaciones cutáneas dicha toxicidad es prácticamente despreciable (5, 7). Por vía oral, la dosis letal (LD_{50}) es de unos 5 gr/kg. de peso

(1, 4, 5, 7, 9, 17, 18), dosis que como puede observarse es bastante elevada; por ello creemos que los efectos tóxicos de la simazina pueden ser prácticamente despreciables, si nos referimos a absorción cutánea o a posibilidad de una ingestión aislada. Sin embargo, creemos que el máximo peligro para las personas que manipulan la simazina es debido a la ingestión continuada de dosis relativamente pequeñas, pues en experiencias realizadas en ratas se ha podido comprobar que una dosis diaria de 200 mg/kg. de peso produce la muerte del total de la población de experimentación en unos ciento veinticinco días (5, 89).

Los signos de envenenamiento por simazina son ataxia, disnea y convulsiones (5); estos síntomas han sido apreciados en mamíferos de experimentación. En el hombre no se ha registrado caso grave alguno conocido de intoxicación aguda por simazina. En el caso de que accidentalmente se ingiriese simazina no se posee ningún antídoto específico. No habría más que un tratamiento emético o un lavado de estómago, y el consiguiente tratamiento terapéutico (7).

En los mamíferos se han realizado también experiencias encaminadas a determinar la toxicidad de la simazina actuando por vía cutánea. De los resultados obtenidos se deduce que aun cuando los tratamientos cutáneos de la simazina sean muy prolongados, los efectos tóxicos a que dan lugar parecen carecer de importancia (5, 7, 9).

En cuanto a las aves se refiere, la simazina parece ser totalmente inocua (5, 7).

Puesto que la simazina es también empleada para hierbas acuáticas, se han realizado experiencias encaminadas a determinar los efectos tóxicos de este herbicida sobre los peces. Dichas experiencias se han realizado utilizando carpas y truchas, a las que se sometió a la acción de suspensiones acuosas conteniendo de 10 a 1.000 mg/l. (5). Prácticamente las carpas no han mostrado señal alguna de intoxicación; sólo en algún caso se observó una deficiencia temporal de oxigenación, y para las dosis más elevadas de simazina una ligera decoloración. En las truchas no se observó en ningún caso acción tóxica alguna (5, 7, 9). Si se tiene en cuenta que las dosis que se administran para destruir las hierbas acuáticas perjudiciales suelen ser inferiores a las ensayadas en las experiencias de laboratorio antes citadas cabría pensar que la simazina como herbicida acuático no es peligroso para los peces.

7. APLICACIONES Y MODO DE ACCIÓN

La simazina presenta propiedades herbicidas (4, 90, 91) análogas a las de los derivados de la urea (92), pero con la ventaja de que su persistencia en el suelo es más duradera (1, 4, 16, 93, 94, 95).

La simazina puede ser utilizada como herbicida total cuando se quiere limpiar de maleza campos que se van a dedicar después al cultivo. En estos casos las dosis óptimas a aplicar varían desde 5 hasta 10 kg. por hectá-

rea (1, 5, 7, 9, 96, 97). También puede ser utilizada como herbicida selectivo de pre-emergencia si se usa en proporciones de 0,25 a 1 kg/ha. (1, 5).

La simazina se ha mostrado eficaz como herbicida selectivo de pre-emergencia (16, 98, 99) en el control y eliminación de las hierbas adventicias que aparecen en los cultivos de trigo y otros cereales (89, 100, 101, 102, 103), así como en los viñedos y en los cultivos de espárragos, guisantes, habas, habichuelas, tabaco, alfalfa, y en las plantaciones de caña, azúcar, piña, algodón, caucho, té, café, cocoteros, etc., e incluso en jardinería, en el cuidado de las rosas y de los gladiolos, entre otras plantas ornamentales (1, 4, 5, 7, 9, 104, 105, 106).

En el cultivo de los maíces de todos los tipos podemos decir que el problema de la erradicación de las hierbas perjudiciales se ha resuelto prácticamente con la aplicación de la simazina primero, en el año 1955, y de la atrazina (2-cloro-4-etil-6-amino-s-triazina) después, en el año 1958 (5, 107, 108).

La simazina también se utiliza con gran éxito como herbicida total para eliminar la maleza en los campos no cultivados (109). Dado que en esos casos es necesario destruir muy diferentes tipos de hierbas y arbustos, cuyo ciclo vegetativo es muy distinto entre sí, se requiere un herbicida persistente y de amplio campo de acción. La simazina ha demostrado ser el producto requerido, por su alta estabilidad química, por su baja solubilidad en agua —esto último disminuye las pérdidas por disolución y arrastre— y por su persistencia (5, 7).

Otro aspecto en el que la simazina se ha mostrado como un producto de gran eficacia es en el de la limpieza de las zonas lacustres de algas y plantas acuáticas (5, 7). Teniendo en cuenta experiencias realizadas, citadas anteriormente, que han demostrado que la toxicidad sobre los peces es despreciable, y que la solubilidad de la simazina en agua es muy baja, se comprende fácilmente que este herbicida ha de ser muy eficaz para la eliminación de las plantas acuáticas perjudiciales.

Al parecer, la simazina es adsorbida casi exclusivamente a través de las raíces de las plantas (110), siendo despreciable la absorción foliar (4, 5, 7). A través de las raíces, la simazina absorbida entra en el torrente circulatorio de la savia llegando hasta las partes verdes de la planta; este movimiento viene favorecido también por las corrientes originadas a causa de la transpiración (4). Por esta razón, es evidente que la mejor época de aplicación de la simazina coincide con la de crecimiento (111) de las plantas cuando la elevación de sustancias nutritivas es más apreciable. Una vez absorbida, al parecer, la simazina se acumula preferentemente en los meristemos terminales (66), actuando, desde aquí, contra la planta (7, 112, 113, 114).

Al parecer, el efecto primordial de la simazina sobre las plantas se manifiesta dando lugar a la inhibición de la fotosíntesis (5, 7, 9, 115), suprimiendo la asimilación del carbono (5, 116), función decisiva para el sustento y la vida de las plantas. Por esta razón la primera señal indica-

tiva de la acción de la simazina es el amarilleamiento de las hojas, al que sigue el marchitarse de las ramitas terminales y, finalmente, la muerte de la planta (5, 7, 117). Según Gast (118), esta inhibición de la fotosíntesis y la consiguiente interferencia en la asimilación del CO_2 (119) está causada por la clorosis que se dice produce la simazina (7, 120). Exer (121, 122) y otros autores explican esta inhibición de la fotosíntesis como causada por la interferencia de la simazina sobre la reacción de Hill (4, 123, 124, 125, 126). Como es sabido, Hill (127) encontró que los cloroplastos en presencia de la luz y sales de hierro son capaces de descomponer el agua en sus componentes. El hidrógeno es aprovechado para sintetizar hidratos de carbono y el oxígeno es desprendido.

Al parecer (128), la simazina puede actuar también en ciertos casos dando lugar a transformaciones genéticas más o menos profundas, incluso sobre las plantas que son consideradas como no sensibles a la acción de este herbicida. Es obvio resaltar la importancia de este hecho, pues aun cuando la magnitud de la transformación sea pequeña, a largo plazo puede dar lugar a importantes transformaciones de las especies afectadas. Los efectos de tales transformaciones de las especies afectadas son, por el momento, imprevisibles.

Por último, conviene señalar el hecho de que la simazina pueda ser utilizada no sólo como herbicida total sino como herbicida selectivo, lo que unido a su notable persistencia en los suelos de cultivo hace —junto con los derivados polihalogenados del ácido fenoxiacético— que sea uno de los herbicidas más utilizados en la actualidad.

RESUMEN

Se hace una revisión bibliográfica de la historia, síntesis, propiedades físicas y químicas, métodos analíticos, toxicidad, aplicaciones y modo de empleo de la Simazina [2, cloro-4, 6 bis (etilamino)-S-triazina]. Se dan algunos datos originales acerca de la solubilidad, estabilidad de disoluciones y naturaleza de las interacciones de las moléculas de simazina con la superficie de algunos sólidos activos.

*Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias
de la Universidad de Granada y Sección de Química Inorgánica
del C. S. I. C., en Granada.*

BIBLIOGRAFÍA

- (1) DETROUX, L. 1960. Les herbicides et leur emploi, Gembloux.
- (2) CRAFTS, A. S. 1957. Advances in Pest Control Research, I, 39.
- (3) WIEBE, G. 1961. Kali-Briefe Fachgeb, 12 (núm. 5), 1.
- (4) GYSIN, H y KNÜSLI, E. 1960. Advances in Pest Control Research, III, 289.
- (5) GEIGY, J. R., S. A. 1963. Boletín Informativo (Basilea).
- (6) GAST, A., KNÜSLI, E. y GYSIN, H. 1955. Experientia, 11, 107.
- (7) WEED SOCIETY OF AMERICA. 1967. Herbicide Handbook of the Weed Society of America, 42, New York.
- (8) GEIGY, J. R., S. A. 1956. Proc. 15th Western Weed Control Conf., 79 (Basilea).

- (9) KNÜSLI, E., BURCHFIELD, H. P. y STORRS, E. E. 1964. Analytical Methods for Pesticides Plant Growth Regulators and Food Additives, IV (23), 213.
- (10) GAST, A., KNÜSLI, E. y GYSIN, H. 1956. *Experientia*, 12 (4), 146.
- (11) 1885. *Chem. Ber.*, XVIII (2), 2775, Berlín.
- (12) GRANCINI, P. 1961. *Maydica*, 6, 4.
- (13) KOOPMAN, H., UILENEROEC, J. H. y DEAMS, J. 1957. *Nature*, 180, 147.
- (14) MEL'NIKOV, N. N., KUKALENKO, S. S., VARSHAVSKII, S. L., KOFMAN, L. P. y BELOV, M. D. 1961. *Khim. Prom.*, 703.
- (15) SCHULZ, H. y HUEMER, H. 1953. Review in *Degussa Festschrift aus Forschung und Production*, Frankfurt am Main.
- (16) KNÜSLI, E. 1958. *Phytat.-Phytopharm.*, 7, 81.
- (17) BARTLEY, C. E. 1956. *Proc. N. Central Weed Control Conf.*, 13th Meeting, 57.
- (18) BAILEY, G. W. y WHITE, J. L. 1965. *Residue Reviews*, 10, 97.
- (19) FOY, C. L. 1963. *Res. Progr. Rept. Western Weed Control Conf.*, 81.
- (20) FOY, C. L. 1964. *Weeds*, 12, 103.
- (21) KEARNEY, P. C., SHEETS, T. J. y SMITH, J. W. 1964. *Weeds*, 12, 83.
- (22) GAST, A. 1962. *Mededel. Landbonwhogeschool. Opzoekingste, Staat Gent.*, 27 (3), 1252.
- (23) FRIEDRICH, K. y STAMMBACH, J. 1964. *J. Chromatograph.*, 16 (1), 22.
- (24) VALENZUELA CALAHORRO, C., BAREA CUESTA, E., GAITÁN PERABAD, M., NAVARRETE GUIJOSA, A. y LÓPEZ GONZÁLEZ, J. D. 1970. *Anales de Química*, 66 (2), 149.
- (25) GAITÁN PERABAD, M. 1970. Estudio de la retención de la simazina sobre algunos minerales homoiónicos de la arcilla, tesis doctoral, Facultad de Ciencias, Granada.
- (26) VELNICE-RIU, A., GARAT, L. y TINEN, L. 1962. *Rev. Chim. (Bucharest)*, 13, 513.
- (27) JORDAN, L. S., DAY, B. E. y CLEREX, W. A. 1964. *Weeds*, 12, 5.
- (28) JORDAN, L. S., MANN, J. D. y DAY, B. E. 1965. *Weeds*, 13 (1), 43.
- (29) MITCHEL, L. C. 1961. *J. Assoc. Offic. Agri. Chemist.*, 44, 643.
- (30) MENN, J. y MISKUS, R. P. 1967. Analytical Methods for Pesticides Plant Growth Regulators and Food Additives, V (5), 115.
- (31) TALBERT, R. E. y FLETCHALL, O. H. 1964. *Weeds*, 12, 33.
- (32) HARRIS, C. I. y SHEETS, T. J. 1965. *Weeds*, 13 (3), 215.
- (33) HARRIS, C. I. 1967. *J. of Agr. and Food Chem.*, 15 (1), 157.
- (34) BRYANT, J. B. 1963. Tesis doctoral, Pennsylvania State University.
- (35) KEARNEY, P. C., KAUFMAN, D. D. y SHEETS, T. J. 1965. *J. of Agr. and Food Chem.*, 13 (4), 369.
- (36) FARMER, F. H., BENOIT, R. E. y CHAPPELL, W. E. 1965. *Proc. Northeast. Weed Control Conf.*, 19, 350.
- (37) GROVER, R. 1966. *Weeds*, 14 (2), 148.
- (38) KAUFMAN, D. D., KEARNEY, P. C. y SHEETS, T. J. 1965. *J. of Agr. and Food Chem.*, 13 (3), 238.
- (39) KAUFMAN, D. D., KEARNEY, P. P. y SHEETS, T. J. 1963. *Science*, 142 (3597), 405.
- (40) BURSHEL, P. 1961. *Weed Research*, 1, 131.
- (41) KRARKAI, I. y MARTON, G. 1964. *Agrartud. Egeget. Mezogozd. Karanak. Kozlennen Godoll.*, 145.
- (42) HURTER, J. 1966. *Experientia*. 22 (11), 741.
- (43) HAMILTON, R. H. y MORELAND, D. E. 1961. *Science*, 135, 373.
- (44) HAMILTON, R. H. 1964. *J. of Agr. and Food Chem.*, 12 (1), 14.
- (45) MONTGOMERY, M. L. y FREED, V. H. 1964. *J. of Agr. and Food Chem.*, 12, 11.
- (46) KNÜSLI, E. 1961. *Comptes rendus des journées d'études sur les herbicides*, 40, París.
- (47) CASTELFRANCO, P., FOY, C. L. y DEUTSCH, D. B. 1961. *Weeds*, 9, 580.
- (48) FUNDERBURK, H. H. y DAVIS, D. E. 1963. *Weeds*, 11, 101.
- (49) RAGAB, M. T. H. y MCCOLLUM, J. P. 1961. *Weeds*, 9, 72.
- (50) LEONARD, O. A. y LIDER, L. A. 1961. *Am. J. Enol. Viticult.*, 12, 37.
- (51) PLAISED, P. H. y THORNTON, M. L. 1964. *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 22, 399.

- (52) GUNTHER, F. A. 1962. *Advances in Pest Control Research*, V, 191.
- (53) SUTER, R. 1955-58. *Analytical Lab. J. R. Geigy, S. A., Basel*, trabajos no publicados.
- (54) MEYER, R. y SUTER, R. 1959. *Analytical Lab., J. R. Geigy, S. A. Basel*, trabajo no publicado.
- (55) KNEWALD, J., MILDNER, P. y MARKOVIC, T. 1965. *Archiv. Technol.*, 3 (1), 15.
- (56) MEYER, R. y DELLEY, R. 1960. *Analytical Lab., J. R. Geigy, S. A., Basel*, trabajo no publicado.
- (57) GIGGER, R. P., MATTSON, A. y HAMALA, P. 1960. *Analytical Lab., Geigy Chem. Co. Ardsley N. Y.*, trabajo no publicado.
- (58) DELLEY, R. 1956. *Anal. Lab., J. R. Geigy, S. A., Basel*, trabajo no publicado.
- (59) STORRS, E. E. y BURCHFIELD, H. P. 1960. *Anal. Lab., J. R. Geigy, S. A., Basel*, trabajo no publicado.
- (60) FREED, V. H. Oregon State University, Corballis, trabajo no publicado.
- (61) ADAMS, R. S. (Jr.) 1966. *Soil Science Society of America Proceedings*, 30 (6), 159.
- (62) PETUNOVA, A. A. y SABUROVA, P. V. 1966. *Metody. Opsed. Regul. Rosta Gerbits.* Akad. Nauk SSSR, *Inst. Fiziol. Rast.*, 139.
- (63) PETUNOVA, A. A. y MARTINSON, E. E. 1963. *Fiziol. Rast.*, 10 (6), 729.
- (64) YAKUTIN, V. I., MAKAROVA, N. P. y DUBOC, S. S. 1965. *Zavodsk. Lab.*, 31 (5), 564.
- (65) ZINCKE, T. 1904 *Ann.*, 330, 361.
- (66) BURCHFIELD, H. P. y STORRS, E. E. 1956. *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 18, 319.
- (67) BURCHFIELD, H. P. y SCHULDT, P. H. 1958. *J. of Agr. and Food Chem.*, 6, 106.
- (68) GAVRILOVA, L. I. 1962. *Gigiena i Toksikol. Novykh Pestitsidov i klinihka otravlenii*, Dokl. 2-oi[Vtroi] Vses. Konf., 112.
- (69) GROU, E. 1965. *Rev. Chim.*, 16 (7), 316.
- (70) NEUBERT, P. y MEITRODT, G. 1966. *Arch. Pflanzenschutz*, 2 (3), 174.
- (71) RAGAB, M. T. H. 1966. Tesis doctoral. Univ. of Illinois.
- (72) RAGAB, M. T. H. y MCCOLLUM, J. P. 1968. *J. of Agr. and Food Chem.*, 16 (numero 2), 284.
- (73) LEGRADI, L. y HUSZAR, J. 1965. *Magy. Kem. Folyirat*, 71 (7), 304.
- (74) MEYER, R., STAMMBACH, K. y SZEKELY, G. 1965. *Analytical Lab., J. R. Geigy, S. A., Basel*, trabajo no publicado.
- (75) MITCHELL, L. C. 1961. *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 44, 720.
- (76) GIGGER, R. P. y HALOMA, P. 1965. *Analytical Lab. Geigy Chem. Co. Ardsley N. Y.*, trabajo no publicado.
- (77) PETROWITZ, J. 1961. *Chemiker-Ztg.*, 85, 867.
- (78) CAMPBELL, J. E. 1964. *Dairy Sci. Abstr.*, 26 (4), 1169.
- (79) BURCHFIELD, H. P., RHOADES, J. W. y WHEELER, R. J. 1965. *J. of Agr. and Food Chem.*, 13 (6), 511.
- (80) CHILWELL, E. D. y HEGHES, D. 1962. *J. Sci. Food Agr.*, 8, 425.
- (81) HAMENCE, J. H., HALL, P. S. y CAVERLY, D. J. 1965. *Analyst.*, 90 (1075), 649.
- (82) PRESS, J. M. 1959. *Bull. World Health Organization*, 20, 153.
- (83) MATTSON, A. M., KAHR, R. A. y SCHNELLER, J. 1965. *J. of Agr. and Food Chem.*, 13 (2), 120.
- (84) FREED, V. H. J. 1953. *J. of Agr. and Food Chem.*, 1, 49.
- (85) ROGERS, B. J. 1960. Purdue University, Lafayette, trabajo no publicado.
- (86) SMITH, G. N., LUDWIG, P. D., WRIGHT, K. C. y BAURIEDL, K. C. 1964. *J. of Agr. and Food Chem.*, 12 (2), 172.
- (87) ZWEEP, W. VAN DER. 1958. *Mededel. Landbouwhogeschool, en Opzoekingestus Staat Gent.*, 23, 1000.
- (88) KOVALENKO, A. V. y SVYATOSLAVOVA, V. V. 1963. *Gigiena Truda i Prof. Zabolevaniya*, 7 (5), 54.
- (89) SHILLINGER, Y. I., VAVILINA, G. P. y KUKEL, Y. P. 1962. *Gigiena i Sanit.*, 27 (8), 22.
- (90) TSVETKOVA, S. D. 1966. *Vestn. Sel'Skokhoz. Nanki*, 11 (2), 125.
- (91) ZAVARZIN, V. I. 1966. *Agrokhimiya*, 4, 121.

- (92) SHEETS, T. J. 1959. Weeds, 7, 189.
- (93) HARTMAIR, V. y HOBL, H. 1966. Mitt. Rebe Wein, Obstbau Fruechteverwertung, 16 (1), 45.
- (94) HOLLY, K. y ROBERTS, H. A. 1963. Weeds Res., 3, 1.
- (95) ORTH, H. 1964. Z. Pflanzenkrankh, Pflanzenschutz. Sanderh., 2, 136.
- (96) CIFKA, V. 1960. Vestnik Ceskolov. Akad. zenidelskikh ved., 7, 523.
- (97) STRYCKERS, J. 1957. Mededel. Landbonwhogeschool en Opzoekiesstas. Staat Gent., 22, 580.
- (98) DAY, B. E. y McCARTY, C. D. 1958. Calif. Citograph, 43 (150), 174.
- (99) WURGLER, W. 1957. Rev. Romande Agr. viticult. et arboricult., 13, 9.
- (100) FRANS, R. E. 1960. Proc. Southern Weed Conf., 13th, 32.
- (101) FROLISEK, M. 1960. Za. Socialist. zemedelstvi, 10, 1090.
- (102) LONGCHAMP, R. y FAIVRE-DU-PAIGRE, R. 1958. Ann. Inst. Natl. recherche agron., Ser. A. Agron., Physiol vegetal., 9, 171.
- (103) RIES, S. K. y GAST, A. 1965. Weeds, 13 (3), 272.
- (104) FLANAGAN, H. 1959. Proc. Northeast Weed Control Conf., 232.
- (105) KAMILOVA, R. y KIRILLOVA, N. M. 1961. Khlopkovodstvo, 11 (núm. 4), 44.
- (106) KNÜSL, E. 1961. Comptes rendus des journées d'études sur les herbicides, 46, Paris.
- (107) CHESNEAU, J. C. y LABORDE, A. 1961. Comptes rendus des journées d'études sur les herbicides, 326, Paris.
- (108) ROTH, W. 1957. Compt. Rend., 245, 942.
- (109) VOLK, G. M. y ENO, C. F. 1962. Florida Soils and Crop Sci. Soc., 22, 49.
- (110) SHKLYAR, M. Z., VOEVODIN, A. V. y BESHANOV, A. V. 1961. Agrobiologiya, 2, 222.
- (111) ADAMS, R. S. (Jr.). 1965. Weeds., 13 (2), 113.
- (112) HILTON, J. L., JANSEN, L. L. y HULL, H. M. 1963. Ann. Rev. Plant. Physiol., 14, 353.
- (113) PIL'NIK, V. I. y TARASOV, A. V. 1964. Agrokimiya, 9, 93.
- (114) VOROB'EB, F. K. y JU-PI CH'A. 1960. Doklody Moskov. Sel'Skokhoz Akad. im K. A. Timiryazevs, 57, 63.
- (115) VOLOVIK, O. I., KALININ, F. L. y PONOMAREV, G. S. 1965. Fotosintez i Pigmenty kak Faktory Urozhaya, Akad. Nank. Ukr. S. S. S. R., 123.
- (116) PIL'NIK, V. I. y TARASOV, A. V. 1965. Vestn. Sel'skokhoz. Nanki, Min. Sel' Skokhoz, S. S. S. R., 10, 42.
- (117) KUNERT, G. 1959. Naturwissenschaften, 46, 603.
- (118) GAST, A. 1958. Experientia, 14, 134.
- (119) ASHTON, F. M., ZWEIG, G. y MASON, G. W. 1960. Weeds, 8, 443.
- (120) DETROUX, L. 1957. Parasitica, 13, 144.
- (121) EXER, B. 1958. Experientia, 14, 136.
- (122) EXER, B. 1961. Weed Res., 1, 233.
- (123) SCHNEIDER, E. O. 1959. Proc. Northeast Weed Control Conf., 416.
- (124) MORELAND, D. E., GENTNER, W. A., HILTON, J. L. y HILL, K. L. 1959. Plant Physiol., 34, 432.
- (125) MASHTAKOV, S. M. y PROKHORCHIK, R. A. 1964. Vesti Akad. Navuk Belarusk. SSSR. Ser. Biyal. Navuk., 3, 46.
- (126) CHANDRA SINGH, D. J. 1965. Andhra Agr. J., 12 (6), 220.
- (127) HILL, R. 1940. Nature, 139, 881 (1937) y 146, 61.
- (128) WU, F. D. y GRANT, W. F. 1966. Can. J. Genet. Cytol., 8 (3), 471.

Recibido para publicación: 10-XII-70

REACCION DE OXIDOS DE HIERRO Y ALUMINIO CON FOSFATO MONOCALCICO MONOHIDRATO

por

P. DE ARAMBARRI y L. MADRID

SUMMARY

REACTION OF IRON AND ALUMINUM OXIDES WITH MONOCALCIUM PHOSPHATE MONOHYDRATE

Monocalcium phosphate monohydrate (MCPM) in contact with its saturated solution and with aluminum or iron oxides rapidly transforms into dicalcium phosphate dihydrate (DCPD). As specific surface of oxides is large enough, a decrease of H^+ concentration can be originated near the surfaces, which become positively charged, so that pH diminishes in the vicinity of such surfaces. In these conditions, the solution cannot maintain its Ca and P concentrations, and a phosphate with composition approaching DCPD is precipitated.

Instead, if the surface is small, the phenomenon can initially consist of an adsorption of Ca^{++} ions by surface groups, due to a disproportion between Ca^{++} and H^+ concentrations in the medium, after which phosphorus is slowly adsorbed until a monolayer is formed on the surface.

INTRODUCCIÓN

Warington demostró en 1868 la gran importancia de los coloides de hierro y aluminio del suelo en la retención de fosfatos. La mayoría de los trabajos realizados desde entonces hasta fechas recientes han estudiado la reacción de óxidos de hierro y aluminio con soluciones más o menos concentradas de fosfatos, generalmente con pH fuertemente ácidos (14, 18, 19, 20). En estas condiciones una gran parte de los óxidos se disuelven, y de las soluciones resultantes precipitan una serie de compuestos altamente insolubles, del tipo de la variscita y strengita o sales dobles o triples de potasio, calcio y aluminio o hierro. En estos casos no se excluye la posibilidad de la subsecuente hidrólisis de los productos resultantes, por lo que la composición de la solución no refleja necesariamente el producto de solubilidad del sólido precipitado. Esta posibilidad fue sugerida por Bache (2) para la variscita y strengita.

En los últimos años, la atención de los investigadores se ha centrado en la influencia que puede tener la clase de superficies de los óxidos que reaccionan con soluciones no muy concentradas de fósforo. En este aspecto pueden citarse los trabajos de Gastuche y col. (8), Bache (3), Hsu (10, 11) y Muljadi y col. (16). En la mayoría de estos trabajos no se ha prestado suficiente atención a la influencia que el desarrollo superficial del óxido y la presencia de fosfatos sólidos pueden tener en los resultados obtenidos, al menos en dos aspectos: a) La variación de la concentración del fósforo, en presencia de óxidos cuyas superficies poseen propiedades adsorbentes, puede quedar tamponada por el paso de nuevos iones a la solución desde el fosfato sólido presente. b) Si se trata de un fosfato cálcico que se disuelve no congruentemente en medio acuoso (14), variarán tanto la concentración como el pH de las soluciones, influyendo consecuentemente sobre el mecanismo y la intensidad de la reacción entre los iones fosfato y las superficies.

En el trabajo que sigue se ha intentado tener en cuenta todos estos factores en la interacción de óxidos de hierro y aluminio con fosfatos sólidos en los suelos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se eligieron tres óxidos de aluminio y cuatro de hierro, sintetizados en su mayoría en estos laboratorios, caracterizándose todos ellos por rayos X, y además por análisis químico y A. T. D. cuando se consideró necesario. A continuación se describe brevemente cada muestra utilizada, reseñando tras el nombre de cada una las iniciales con que se designarán en el resto del trabajo.

Gibbsita (GB): $\gamma\text{-Al(OH)}_3$

Suministrada por Reynolds Metals Co. Bauxita natural impurificada con cerca del 10 por 100 de caolinita y aproximadamente un 2 por 100 de óxido de hierro, probablemente en forma de hematites. Superficie específica 16,9 m²/g.

Boehmita (BM): $\gamma\text{-AlOOH}$

Suministrada por British Aluminium Co. con el nombre comercial «Cera Hydrate». Material muy puro y muy bien cristalizado, con superficie específica 2,9 m²/g.

Corindón (CR): $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Obtenido por calcinación de hidróxido de aluminio Schuchardt, a 1.200° C durante veinticuatro horas. Contiene pequeñas cantidades de $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, y tiene una superficie específica de 6,0 m²/g.

Goetita (GT): α -FeOOH

Obtenida por el método dado por Taylor y col. (20). Material de gran pureza y aceptable cristalinidad. Superficie específica, 73,9 m²/g.

Lepidocrocita (LP): γ -FeOOH

Obtenida por el método descrito por Brauer (5). El producto, muy finamente dividido, tenía una cristalinidad aceptable, y su superficie específica fue de 108,0 m²/g.

Hematites (HT): α -Fe₂O₃

Se obtuvo por descomposición de goethita a 600° C en aire, y el producto resultó muy puro y bien cristalizado. Superficie específica, 24,5 m²/g.

Magemita (MM): γ -Fe₂O₃

Se preparó por descomposición de lepidocrocita a 285-295° C durante una hora, cuidando no sobrepasar los 300° C para evitar el tránsito a la forma alfa. A pesar de ello, el producto tenía una pobre cristalinidad y gran cantidad de hematites, aunque su fuerte ferromagnetismo indicaba una alta proporción de magemita. Superficie específica, 89,3 m²/g.

Todos los óxidos se molieron y se hicieron pasar por un tamiz de 0,08 mm. de malla. A partir de las muestras tamizadas se realizó la determinación de su superficie específica por el método de Brunauer, Emmett y Teller (6), utilizando nitrógeno como adsorbido.

El fosfato monocálcico monohidrato utilizado se obtuvo por el método descrito en Inorganic Syntheses (4), demostrándose por rayos X su pureza. De ahora en adelante este fosfato será designado como MCPM.

El método de reacción entre los óxidos y el fosfato fue fundamentalmente el descrito por Arambarri y col. (1), si bien variaron las cantidades de sólidos utilizadas. En el presente trabajo, los «sistemas problema» contenían 1 g. de óxido y 0,75 g. de fosfato por cada 100 ml. de solución saturada de MCPM; los «sistemas de control» contenían únicamente 0,75 g. de fosfato por 100 ml. de solución saturada de MCPM. Los fosfatos se encerraron, en ambos sistemas, en bolsas de diálisis que demostraron en experimentos previos ser transparentes al paso de todos los iones que intervienen en la reacción.

Los experimentos se realizaron en baño termostataado a 30° C, con agitación continuada durante tiempos que oscilaron entre una y setecientas veinte horas. Seguidamente se separaron las fases reaccionantes;

extrayendo primero el saco con el fosfato sólido remanente y centrifugando después a 15.000 r. p. m. la suspensión, tras lo cual los óxidos se lavaron con agua, se secaron y se almacenaron para posteriores determinaciones. Los fosfatos sólidos remanentes se sacaron de los sacos de diálisis, se lavaron con acetona, se secaron y se almacenaron como los anteriores.

En todas las soluciones se determinaron los contenidos en P (12), Ca (21) y Al (13) o Fe (17). El pH de las suspensiones se midió antes de centrifugarlas.

El fósforo depositado durante la reacción sobre los óxidos se analizó por el método de Hanson (9). Para determinar el calcio sobre los óxidos se siguió un método indirecto: conociendo el fósforo total presente en cada sistema y el fósforo depositado sobre el óxido, el fósforo en el saco de diálisis, en forma de fosfato sólido, pudo calcularse según la relación

$$P_{\text{saco}} = P_{\text{total}} - P_{\text{óxido}} - P_{\text{solución}} \quad [1]$$

Una vez conocida la naturaleza, por rayos X, del fosfato sólido del saco, pudo calcularse la cantidad de calcio, Ca_{saco} , correspondiente al P_{saco} de la expresión (1). Conocidos Ca_{total} y $Ca_{\text{solución}}$, el calcio sobre el óxido, $Ca_{\text{óxido}}$, pudo derivarse de la expresión

$$Ca_{\text{óxido}} = Ca_{\text{total}} - Ca_{\text{saco}} - Ca_{\text{solución}} \quad [2]$$

Este método puede contener errores considerables, por lo que el valor de $Ca_{\text{óxido}}$ será utilizado sólo semicuantitativamente y con efectos comparativos.

Para los estudios por rayos X se utilizó un difractómetro Philips PW 1051, y técnica de polvo. Para los fosfatos y óxidos de aluminio se utilizó radiación Cu K α con filtro de níquel, y para los óxidos de hierro radiación Cr K α con filtro de vanadio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figuras 1 y 2 se muestra la variación con el tiempo del pH y del Ca y P en solución de cada uno de los sistemas de control (líneas de puntos) y de los sistemas problemas (líneas continuas), para los óxidos de aluminio y de hierro, respectivamente.

En los sistemas de control aparece en las primeras horas de reacción un descenso del pH y un aumento de las concentraciones de fósforo y calcio, debidas a la disolución no congruente del MCPM, con formación de fosfato dicálcico dihidratado (DCPD), hecho éste último comprobado en todos los casos por rayos X. Si bien los resultados varían ligeramente de unas a otras series de control, en conjunto puede deducirse que antes de veinticuatro horas de reacción todo el MCPM puesto inicial-

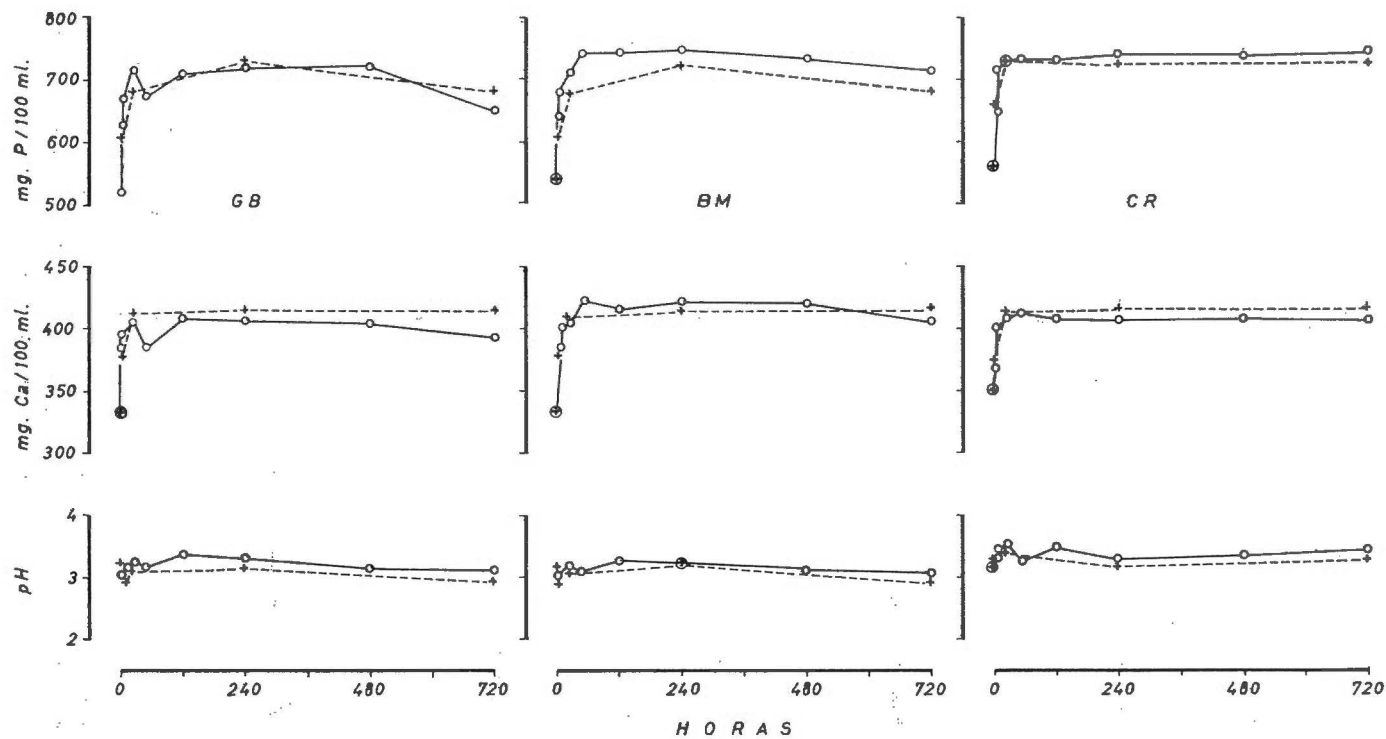


Fig. 1.—Variación con el tiempo del pH y de las concentraciones de P y Ca en los sistemas de control (líneas de puntos) y en los sistemas problemas con óxidos de aluminio (líneas continuas).

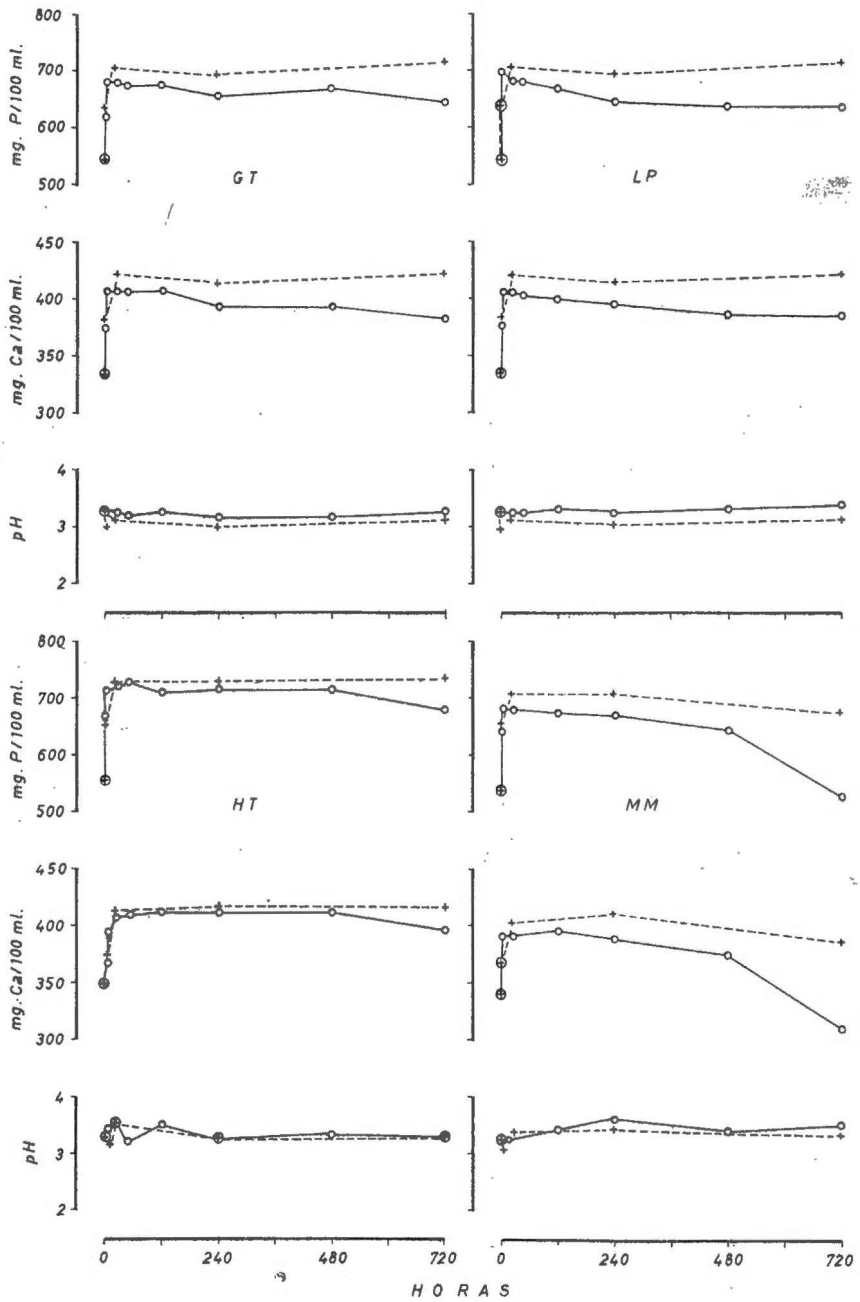


Fig. 2.—Variación con el tiempo del pH y de las concentraciones de P y Ca en los sistemas de control (líneas de puntos) y en los sistemas problemas con óxidos de hierro (líneas continuas).

mente en el saco de diálisis se ha transformado en DCPD o se ha disuelto debido al aumento de la acidez del medio provocado por la aparición de ácido fosfórico (14). Por tanto, en todos los casos y sin gran error, puede considerarse el fosfato sólido del saco como DCPD, para los efectos del cálculo del calcio sobre el óxido (ecuaciones 1 y 2).

Las concentraciones de P y Ca en solución son afectadas apreciablemente por la presencia de los óxidos, especialmente en el caso de los óxidos de hierro, de mayor superficie específica. La mayor alteración de las concentraciones se produce entre cuatrocientas ochenta y setecientas veinte horas, y el hecho de que la diferencia entre las concentraciones de ambos elementos en controles y problemas corresponde a cantidades aproximadamente equimoleculares de Ca y P hace pensar que en estos experimentos debe producirse la precipitación de un fosfato cálcico, próximo en composición al DCPD.

Los contenidos en P y Ca de los óxidos después de cada tiempo de reacción aparecen en la tabla I.

TABLA I

Cantidades de P y Ca retenidas por cada óxido a diferentes tiempos de reacción, en mg/g óxido

Oxido	Tiempo horas	P	Ca	Oxido	Tiempo horas	P	Ca
GB	3	3,1	13	GT	3	15,7	4
	48	5,8	36		48	21,2	1
	240	9,2	47		240	23,3	—
	720	13,4	16		720	72,2	56
BM	3	0,18	15	LP	3	23,2	37
		0,22	27		48	33,2	29
		0,23	35		240	47,9	13
		0,28	31	HT	3	3,4	43
		0,33	43		48	3,3	53
GR	3	0,49	39	MM	3	21,6	43
		0,58	52		24	20,2	38
		0,63	57		240	44,9	60
		0,90	63		720	100,0	31

De estos resultados puede deducirse que la cantidad de fósforo retenido a treinta días aumenta al aumentar la superficie del óxido presente. La relación, sin embargo, no es lineal: admitiendo que cada grupo fosfato ocupa una superficie de 50 Å² (7, 15), puede calcularse la cantidad necesaria para formar una monocapa sobre cada óxido,

$$\text{mg P/monocapa} = \frac{\text{S. E.} \times 10^{20} \times 31 \times 10^3}{50 \times 6,023 \times 10^{23}} \quad [3]$$

donde S. E. es la superficie específica de cada óxido en m²/g.

De este valor se puede calcular el número de monocapas formadas sobre cada óxido (tabla II). En esta tabla puede apreciarse que mientras los óxidos de baja superficie (BM y CR) contienen aproximadamente una monocapa de grupos PO₄, los demás tendrían de 5 a 11 monocapas, si todo el fósforo presente junto al óxido está depositado sobre su superficie.

TABLA II

Fósforo/monocapa y número de monocapas sobre cada óxido a 30 días de reacción

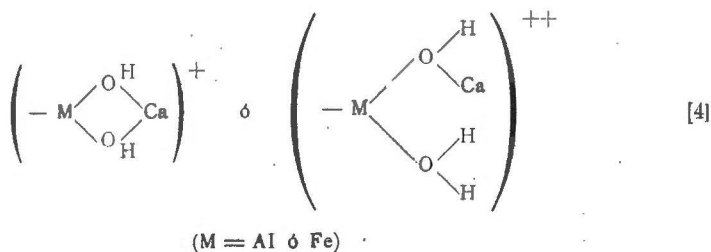
Oxido	Superficie específica (m ² /g.)	P/monocapa (mg.)	Núm. monocapas
GB.....	16,9	1,7	8
BM.....	2,9	0,3	1
CR.....	6,0	0,6	1,5
GT.....	73,9	7,6	9
LP.....	108,0	11,1	7
HT.....	24,5	2,5	5
MM.....	89,3	9,2	11

Tal resultado parece excluir la adsorción como único proceso responsable de la retención de fósforo, aunque algunos autores deduzcan que el mecanismo es el de una adsorción en multicapas (3). En el presente caso la correspondencia que se observa entre el calcio y el fósforo sobre los óxidos con gran superficie impone la conclusión de la existencia de cationes intercalados entre las diferentes capas de iones fosfato. Este hecho impide admitir la adsorción en multicapas, y conduce necesariamente a postular la formación de un precipitado. Los estudios por rayos X de los óxidos después de cada tratamiento no mostraron la formación de ningún compuesto, lo que muestra solamente que el producto formado

no tenía cristalinidad apreciable, ya que la existencia de tal compuesto, cristalino o no, se demostró sin lugar a dudas por análisis químico.

La causa de esta precipitación debe buscarse en el incremento de pH que se debe producir en las proximidades de las superficies de los óxidos, debido a la adsorción por éstos de iones H⁺ al ser puestos en contacto con medios ácidos. Efectivamente el pH observado es ligeramente mayor en los sistemas problema que en los correspondientes sistemas de control, aunque no se sobrepase nunca el valor 3,52, en cualquier caso próximo a 4, pH óptimo para la precipitación del DCPD. Por otra parte, la diferencia entre los pH de los controles y problemas es siempre pequeña; este hecho es explicable teniendo en cuenta que la precipitación debe influir sobre la concentración de hidrogeniones en sentido inverso a la adsorción de dichos iones por la superficie. De esa forma, en la medida del pH se superimponen ambas causas, enmascarándose una a otra.

Resulta evidente de los resultados de las tablas I y II que los óxidos con pequeña cantidad de fósforo adsorbido por unidad de superficie (BM y CR) contienen, en cambio, cantidades relativamente altas de calcio desde los tiempos cortos de reacción. Este fenómeno es en sí mismo difícilmente explicable, ya que al ser positivas las superficies a los pH de estas experiencias (pH próximo a 3), y al ser el Ca⁺⁺ un ácido mucho más débil, en el concepto Lewis, que el H⁺, sólo teniendo en cuenta la gran diferencia de concentraciones de ambos cationes en el medio (la concentración del ión calcio es unas 100 veces mayor que la del ión H⁺) puede admitirse la posibilidad de un mecanismo que conduzca a agrupaciones del tipo



que justifiquen los valores observados de Ca_{óxido} para la BM y CR.

Por último, la adsorción de calcio por las superficies y el consiguiente empobrecimiento en Ca⁺⁺ de la solución debe provocar la disolución de parte del fosfato sólido del saco, lo que explica que en las curvas de la figura 1 P_{solución} en los problemas con BM y CR sea mayor que P_{solución} de los correspondientes sistemas de control.

RESUMEN

El fosfato monocálcico monohidrato (MCPM) se transforma rápidamente, en contacto con cualquier óxido de aluminio o hierro a través de la solución saturada de dicho fosfato, en fosfato dicálcico dihidrato (DCPD). Cuando la superficie del óxido es suficientemente grande, puede originarse un empobrecimiento de iones H^+ cerca de las superficies, las cuales se cargan positivamente, dando lugar a un descenso del pH en la inmediata vecindad de dichas superficies. En estas condiciones la solución no puede mantener las concentraciones de P y Ca, precipitándose un fosfato de composición próxima al DCPD.

En cambio, si la superficie es pequeña el fenómeno puede consistir inicialmente en la adsorción de iones calcio por los grupos superficiales, debido a la desproporción de las concentraciones de Ca^{++} y H^+ , tras lo cual el fósforo es adsorbido lentamente hasta formar una monocapa sobre la superficie.

Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto (Sevilla).

BIBLIOGRAFÍA

- (1) ARAMBARRI, P. DE, GONZÁLEZ GARCÍA, F. y GARCÍA DE LEÁNIZ, J. 1969. Interacción de cuatro minerales de la arcilla con ortofosfato monocálcico monohidrato. An. Edaf. Agrob., XXVIII, 881-894.
- (2) BACHE, B. W. 1963. Aluminum and iron phosphate studies relating to soils: I. Solution and hydrolysis of variscite and strengite. J. Soil Sci., 14, 113-123.
- (3) BACHE, B. W. 1964. Aluminum and iron phosphate studies relating to soils: II. Reactions between phosphate and hydrous oxides. J. Soil Sci., 15, 110-116.
- (4) BAILAR, J. E. (Editor.) 1953. Inorganic Syntheses. Vol. IV. McGraw-Hill, New York.
- (5) BRAUER, G. 1958. Química Inorgánica Preparativa. Reverté, S. A. Barcelona.
- (6) BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. y TELLER, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Amer. Chem. Soc., 60, 309-319.
- (7) FLAIG-BAUMANN, R., HERRMANN, M. y BOEHM, H. P. 1970. Über die Chemie der Oberfläche des Titandioxids. III. Reaktionen der basischen Hydroxylgruppen auf der Oberfläche. Z. Anorg. Allgem. Chem., 372, 296-307.
- (8) GASTUCHE, M. C., FRIPIAT, J. J. y SOKOLSKI, S. 1963. Fixation du phosphore par les hydroxydes de fer et d'aluminium amorphes et cristallisés. Pedologie, 13, 155-180.
- (9) HANSON, W. C. 1950. The photometric determination of phosphorus in fertilizers with the phospho-vanado-molybdate complex. J. Soil Food Agric., 1, 172-173.
- (10) HSU, P. H. 1964. Adsorption of phosphate by aluminum and iron in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 28, 474-478.
- (11) HSU, P. H. 1965. Fixation of phosphate by aluminum and iron in acidic soils. Soil Sci., 99, 398-402.
- (12) JACKSON, M. L. 1958. Soil Chemical Analysis. Constable & Co. Ltd. London.
- (13) JONES, L. H., y THURMAN, D. A. 1957. The determination of aluminum in soil ash and plant materials using eriochrome cyanine. R. A. Plant & Soil IX, 131-142.
- (14) LINDSAY, W. L., y STEPHENSON, H. F. 1959. Nature of the reactions of monocalcium phosphate monohydrate in soils. I y II. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 23, 12-22.

- (15) MADRID, L. 1970. Interacción de ortofosfatos cálcicos con óxidos de hierro y aluminio. Tesis doctoral. Sevilla.
- (16) MULJADI, D., POSNER, A. M. y QUIRK, J. P. 1966. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite, I, II y III. *J. Soil Sci.*, 17, 212-247.
- (17) SANDELL, E. B. 1950. *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. Intersc. Pub. New York.
- (18) TAMIMI, Y. N., KANEHIRO, Y. y SHERMAN, G. D. 1964. Reaction of ammonium phosphate with gibbsite and with montmorillonitic and kaolinitic soils. *Soil Sci.*, 98, 249-255.
- (19) TAYLOR, A. W. y GURNEY, E. L. 1965. Precipitation of phosphate by iron oxide and aluminum hydroxide from solutions contain calcium and potassium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, 18-22.
- (20) TAYLOR, A. W., GURNEY, E. L. y MORENO, E. C. 1964. Precipitation of phosphate from calcium phosphate solutions by iron oxide and aluminum hydroxide. *Soil Sci. Amer. Proc.*, 28, 48-52.
- (21) TUCKER, B. M. 1957. Calcein as an indicator for the titration of calcium with ethylen-diamine-tetra-acetate. *Analyst*, 82, 284-285.

Recibido para publicación: 19-XII-70

REACCION DE OXIDOS DE HIERRO Y ALUMINIO CON FOSFATO DICALCICO DIHIDRATO

por

P. DE ARAMBARRI y L. MADRID

SUMMARY

REACTION OF IRON AND ALUMINUM OXIDES WITH DICALCIUM PHOSPHATE DIHYDRATE

Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) in contact with its saturated solution and with aluminum or iron oxides slowly transforms into octacalcium phosphate (OCP). The transformation always originates a mixture of both phosphates DCPD and OCP, in equilibrium with the solution. The existence of the triple point between these two phosphates, already studied by other workers, is so confirmed, and the approximate values of 2.83×10^{-3} M and 1.55×10^{-3} M for P and Ca concentrations in the solution are given for such triple point at 30° C.

Adsorption of phosphate ions by the oxide surfaces is in close correspondence with the surface area of the oxides, and a value of 55 Å² is calculated for the surface occupied by each adsorbed phosphate ion.

For oxides with similar crystal structure, aluminum is twice as much active as iron. The relative activities of different iron oxides for phosphorus fixation are calculated.

INTRODUCCIÓN

Muchos investigadores han prestado atención a la influencia de los geles de hierro y aluminio en la llamada fijación de fósforo por los suelos (9). No obstante, la influencia que sobre los resultados tienen la superficie específica de los óxidos y la presencia de fosfato sólido en los medios de reacción ha sido poco estudiada. En un trabajo anterior (2) se ha prestado atención a dicha influencia cuando el fosfato sólido inicial presente es el fosfato monocálcico monohidrato (MCPM), fosfato que origina soluciones con pH del orden de 3 y concentraciones 0,2 M en P. El anión fosfato dominante en tales medios será, por tanto, el PO₄H₂.

En el presente trabajo se estudia la influencia que sobre el fenómeno de retención de fósforo por los óxidos de hierro y aluminio tiene la presencia de fosfato dicálcico dihidrato (DCPD). Este fosfato proporciona a la solución una concentración de P del orden de 100 veces menor que

el anterior, con un pH cercano a 7, por lo que el anión dominante es el PO_4H^- . Por otra parte, los óxidos más o menos hidratados de hierro y aluminio se encuentran, a este pH, muy alejados de sus puntos isoeléctricos y sus superficies presentan carga neta negativa. Esta situación es la que se da normalmente en la inmensa mayoría de la masa de un suelo de labor, por lo que su estudio es de gran interés. Un precedente es el trabajo de Arambarri y col. (1), que tratan diferentes minerales de la arcilla con DCPD sólido a través de la solución saturada de este fosfato y demuestran que en tales condiciones el DCPD sufre una disolución no congruente y origina fosfato octocálcico $(\text{PO}_4)_3\text{HCa}_4$, (OCP).

MATERIALES Y MÉTODOS

Para el presente trabajo se han utilizado una serie de óxidos de aluminio y hierro obtenidos según se describió en otro lugar (2), y cuyas estructuras, grupos espaciales y superficies específicas aparecen en la tabla I. El DCPD utilizado se obtuvo por el método propuesto en Inorganic Syntheses (3), demostrándose su pureza por rayos X.

TABLA I

Características de los óxidos utilizados

O X I D O	Símbolo empleado	Fórmula	Estructura	Grupo espacial	Superficie específica (m ² /g.)
Gibbsita.....	GB	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	Monoclínica	P2 ₁ /c	16,9
Boemita.....	BM	$\gamma\text{-AlOOH}$	Ortorrónica	Cm cm	2,9
Corindón.....	CR	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal romboédrica	$\bar{R}3c$	6,0
Goetita.....	GT	$\alpha\text{-FeOOH}$	Ortorrónica	Pbnm	73,9
Lepidrocrocita.....	LP	$\gamma\text{-FeOOH}$	Ortorrónica	Cm cm	108,0
Hematites... ..	HT	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hexagonal romboédrica	$\bar{R}3c$	24,5
Magemita.....	MM	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cúbica	Fd3m	89,3

Para la reacción entre los óxidos y el fosfato se siguió el mismo método, temperatura y tiempos de reacción que los utilizados en el trabajo anterior ya citado (2). En el presente, los sistemas de control están formados por 0,2 g. de DCPD, encerrados en bolsas de diálisis, por cada 100 ml. de solución saturada, y los sistemas problema contenían además 1 g. de óxido por cada 100 ml. de solución.

Después de cada tiempo de reacción se extrajeron los sacos de diálisis

y se centrifugaron las suspensiones de los sistemas problemas, almacenándose ambas fases sólidas para su estudio.

En las soluciones se determinaron los contenidos en P (7), Ca (13) y Al (8) o Fe (12). Los pH se determinaron en las soluciones de los sistemas de control y en las suspensiones de los sistemas problema.

El fósforo depositado durante la reacción sobre los óxidos se analizó por el método de Hanson (5). Para determinar el calcio depositado sobre los óxidos se siguió un método indirecto similar al utilizado en la primera parte de este trabajo (2). A partir de los datos analíticos P_{total} , $P_{solución}$ y $P_{óxido}$ se determinó por diferencia la cantidad de P remanente en los sacos de diálisis al finalizar cada tiempo de reacción. A esta cantidad se la llama P_{saco} . El estudio por rayos X de los fosfatos remanentes en cada saco de diálisis demostró que se trata en todos los casos de mezclas del fosfato dicálcico inicial, DCPD, con cantidades que pueden ser muy abundantes de fosfato octocálcico, OCP. Al no conocerse exactamente la proporción de DCPD y OCP en cada saco se han calculado dos valores de Ca_{saco} partir de P_{saco} , suponiendo que en un caso el saco de diálisis contiene DCPD sin alterar, y en el otro extremo, que todo el fosfato del saco se ha transformado en OCP.

A partir de estos dos resultados de Ca_{saco} se llega a dos valores diferentes para el calcio retenido por el óxido, $Ca_{óxido}$, calculados por la expresión

$$Ca_{óxido} = Ca_{total} - Ca_{saco} - Ca_{solución} \quad [1]$$

El valor real de $Ca_{óxido}$ será, por tanto, intermedio entre los dos resultados calculados de esta forma, y para su estimación sirven de ayuda los diagramas de rayos X de los fosfatos remanentes en los sacos de diálisis, según se verá más adelante.

Los estudios por rayos X se realizaron con un equipo de difracción Philips PW 1051, utilizando radiación Cu K α y filtro de níquel para los fosfatos y para los óxidos de aluminio, y Cr K α con filtro de vanadio para los óxidos de hierro.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figuras 1 y 2 se muestra la variación con el tiempo del pH y del Ca y P en solución de cada uno de los sistemas de control (líneas de puntos) y de los sistemas problemas (líneas continuas), para los óxidos de aluminio y hierro, respectivamente.

En los sistemas de control aparece un descenso de pH y un aumento de las concentraciones de fósforo y calcio, al menos durante los primeros diez días de reacción, que se explican por la disolución no congruente de parte del DCPD, con formación de OCP, cuya presencia se demostró por rayos X en todos los casos a partir del primer día de reacción

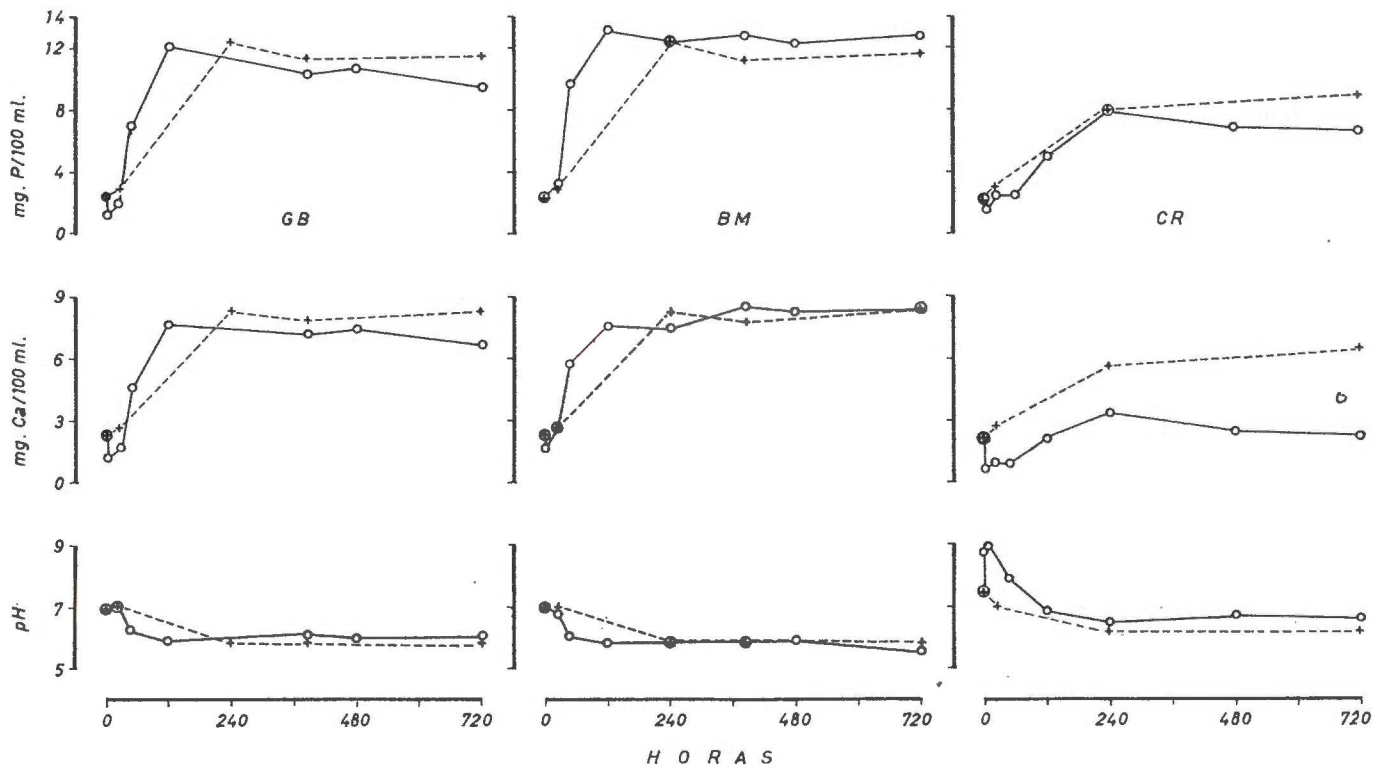


Fig. 1.—Variación con el tiempo del pH y de las concentraciones de P y Ca en los sistemas de control (líneas de puntos) y en los sistemas problema con óxidos de aluminio (líneas continuas):

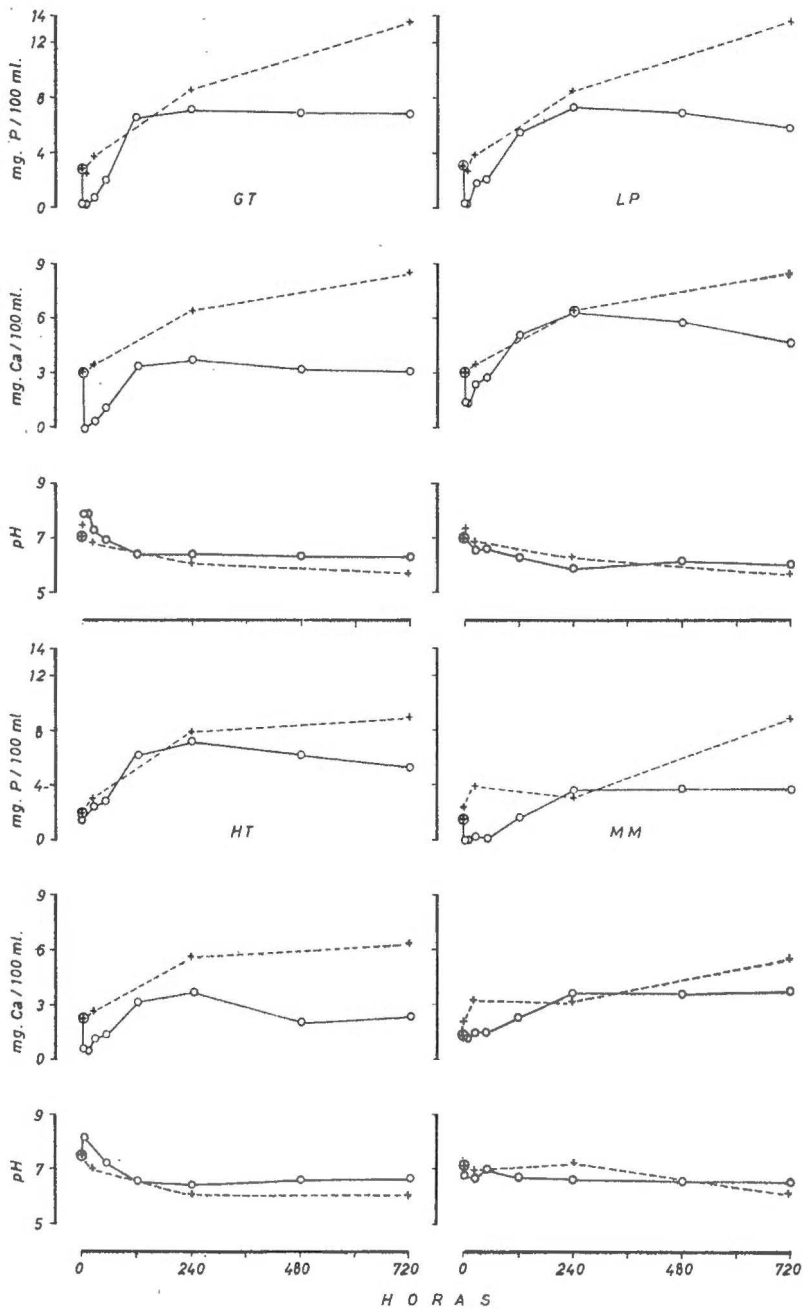


Fig. 2.—Variación con el tiempo del pH y de las concentraciones de P y Ca en los sistemas de control (líneas de puntos) y en los sistemas problema con óxidos de hierro (líneas continuas).

en los sacos de diálisis. En algunas series de control se observó por rayos X una composición prácticamente constante de la mezcla DCPD-OCP, presente en el fosfato sólido desde los diez días de reacción, y en estos casos se observó también una constancia de la composición de la solución en contacto con dicha mezcla. Esta observación demuestra que el OCP tiene una zona de estabilidad en el diagrama de fases P_2O_5 -CaO- H_2O (14) análoga a las ya conocidas para otros fosfatos cálcicos (MCPM, DCPD, los correspondientes anhidros y el hidroxilapatito) con un *punto triple* en el que dicha zona de estabilidad se une a la de existencia del DCPD. La composición de este punto triple o *invariante* fue ya calculada por Moreno y col. (10), a temperatura distinta de la empleada en este caso.

La transformación de DCPD en OCP, en contacto con la solución saturada del primero, fue puesta de manifiesto por Arambarri y col. (1), quienes proponen la ecuación de transformación siguiente:



Esta transformación implica la liberación de ácido fosfórico, que forzará la disolución de parte del DCPD no transformado, mucho más soluble que el OCP formado. Por medio de esta ecuación, conociendo el enriquecimiento de las soluciones en P y Ca desde el momento inicial, puede deducirse que el sólido remanente, después de treinta días, contiene de un 40 a un 75 por 100 de OCP, variando de unas a otras series de control. En los sistemas problema, la presencia de los óxidos afecta el pH de la suspensión y la concentración iónica de la solución, por lo que la composición del fosfato sólido resultante sufre algunas variaciones. Los casos extremos de la composición del fosfato de los sacos se muestran en las figuras 3 y 4. El diagrama de rayos X de la figura 3 corresponde al fosfato de cualquiera de las series de control después de treinta días de reacción, y es comparable al que resulta con los sistemas problema de cualquiera de los óxidos GB, BM, CR, HT o MM. El diagrama de la figura 4, en el que se aprecia una gran predominancia del OCP, procede de los fosfatos en contacto con GT o LP después de treinta días de reacción. La diferencia que se acusa en los experimentos con estos dos óxidos parece deberse a que tanto la GT como la LP retiran de la solución mayor cantidad de iones H^+ (de 8 a 11×10^{-7} moles/l.) que los demás óxidos (del orden de 4×10^{-7} moles/l.), como puede deducirse de las medidas de pH. La alcalinización del medio por la GT y LP favorece la transformación de DCPD en OCP liberando ácido.

En las soluciones en que P y Ca se mantienen constantes se llega a concentraciones de $2,83 \times 10^{-3}$ M en P y $1,55 \times 10^{-3}$ M en Ca, similares a las dadas por Moreno y col. (10) para 25° C, y se estima que dichas concentraciones deben ser cercanas a las correspondientes al punto triple, a 30° C, citado. Sin embargo, para deducir la composición exacta de

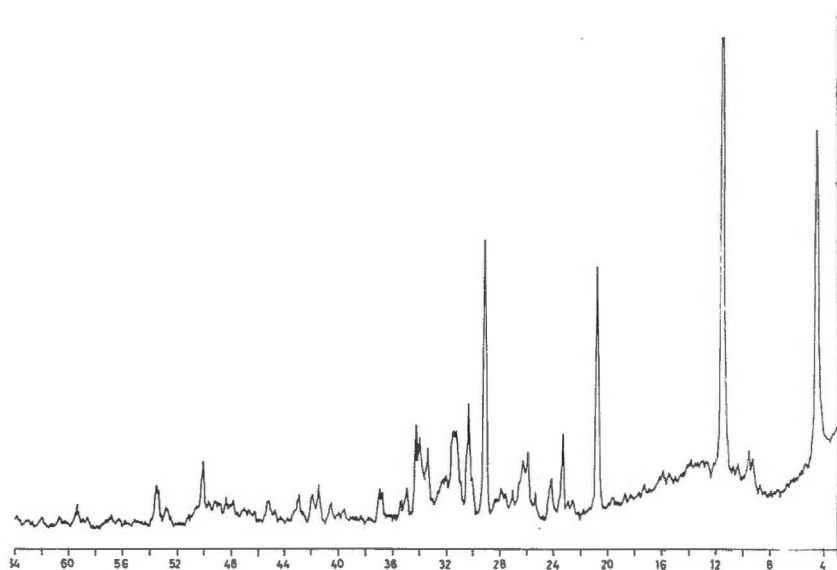


Fig. 3.—Diagrama de rayos X de la mezcla de DCPD y OCP en equilibrio con su solución saturada (sistemas de control después de treinta días de reacción).

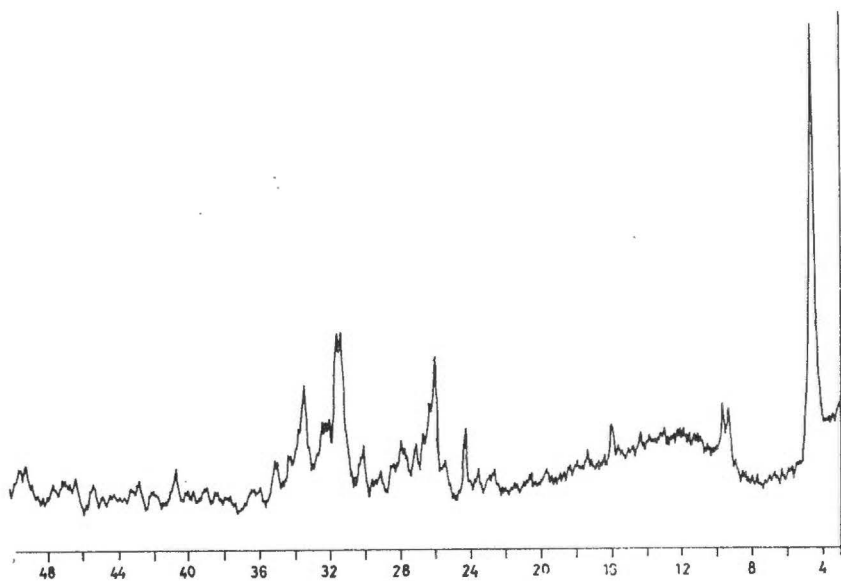


Fig. 4.—Diagramas de rayos X del fosfato sólido en equilibrio con suspensión de GT o LP.

este punto triple es necesario extrapolar a sistemas en ausencia de fosfato sólido, lo que no es posible hacer con los datos disponibles, y será objeto de un próximo trabajo.

Los contenidos en P y Ca de los óxidos después de cada tiempo de reacción aparecen en la tabla II. En ella se dan dos columnas para Ca óxido por las razones antes aducidas. En la tabla II, la columna (a) corresponde a valores calculados, suponiendo que el fosfato es DCPD en su totalidad, y la (b) comprende los valores de Ca óxido que resultan si se supone que el fosfato sólido es OCP. Todos los resultados se expresan en mg/g. óxido.

TABLA II

Cantidades de P y de Ca retenidas por cada óxido a diferentes tiempos de reacción. en mg/g. óxido

Óxido	Tiempo horas	P	Ca		Óxido	Tiempo horas	P	Ca	
			(a)	(b)				(a)	(b)
GB	3	1,1	1,3	—	GT	3	2,7	3,1	—
	120	3,1	11,2	1,3		48	6,3	7,8	—
	480	4,3	11,4	1,4		240	8,2	15,3	5,1
	720	5,3	11,5	1,4		720	9,5	17,2	7,5
BM	3	—	1,1	—	LP	3	2,3	1,2	—
	48	0,07	6,0	—		48	5,0	5,6	—
	120	0,07	8,8	—		240	8,2	13,1	3,1
	240	0,20	8,0	—		720	10,1	15,4	5,6
	720	0,58	8,0	—	HT	3	0,7	2,0	—
CR	3	0,18	1,3	—		48	1,0	3,3	—
	48	1,01	3,5	—		240	1,7	7,7	—
	240	1,21	8,2	—	720	2,2	7,4	—	
	720	0,98	6,8	—	MM	3	1,9	0,8	—
MM	48	4,0	3,4	—		48	4,0	3,4	—
	240	7,5	10,3	—		240	7,5	10,3	—
	720	9,3	12,6	2,1		720	9,3	12,6	2,1

Se observa inmediatamente que existe una relación entre el fósforo retenido a treinta días en cada sistema problema y los desarrollos superficiales de los óxidos empleados (tabla I). Si se representa uno respecto al otro (fig. 5) se encuentra que la correspondiente recta de regresión tiene un coeficiente de correlación superior a 0,9. La pendiente de la

recta obtenida en la figura 5 es 0,0949 mg. P/m², y de ella se deduce por un sencillo cálculo que el número de grupos PO₄ depositados por unidad de área superficial sobre un «óxido medio» es 1,8 × 10⁻² grupos PO₄/A². El recíproco de este valor muestra que la superficie ocupada por cada grupo fosfato es de 55 A². Este valor está en consonancia con el encontrado en un trabajo reciente, que adsorbe fosfatos sobre una

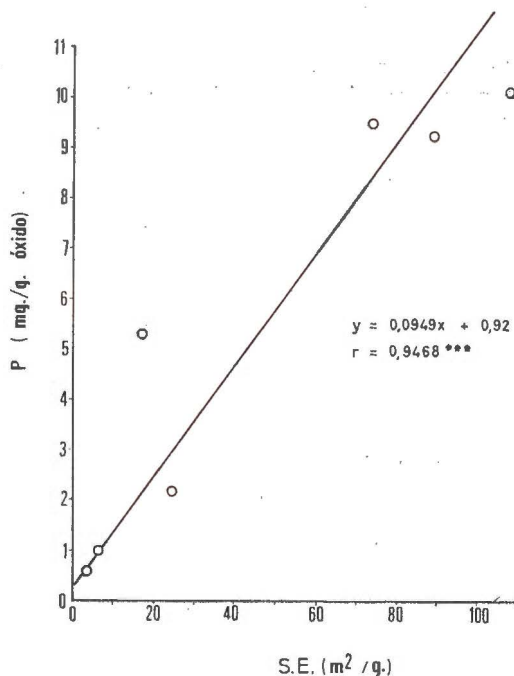
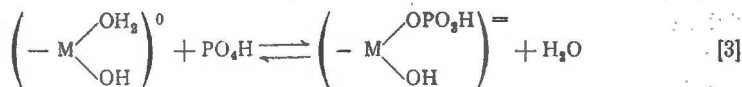


Fig. 5.—Relación entre el fósforo adsorbido por los óxidos y el desarrollo superficial de éstos.

anatasa (4). La correspondencia entre el fósforo adsorbido y la superficie específica concuerda con el mecanismo admitido actualmente para la adsorción específica de aniones fosfato en medios neutros, en los que la carga superficial es cero o débilmente negativa (6, 11):



en que M es Al⁺³ o Fe⁺³.

Según esta ecuación, la cantidad de P adsorbida por unidad de superficie vendrá determinada por el número de sitios M(OH)(OH₂)⁰ en la superficie (el cual dependerá de la estructura cristalina del óxido para un pH dado) y por la energía del enlace M-OH₂, y en consecuencia por

la facilidad con que se realice el cambio de OH_2 por PO_4H^- , dependiente a su vez de la naturaleza del catión M.

Matemáticamente, la relación entre estos factores puede ser expresada de la forma:

$$\left(\frac{P_{\text{óxido}}}{\text{S.E.}} \right)_x = K \cdot e_x \cdot a_x \quad [4]$$

donde $P_{\text{óxido}}$ indica el fósforo adsorbido por el óxido a treinta días, S. E. representa la superficie específica de dicho óxido x , e_x es un factor que expresa la densidad de grupos activos superficiales, que depende de la estructura cristalina, y a_x representa la influencia de la naturaleza del catión metálico en la facilidad del desplazamiento del grupo OH_2 por el PO_4 . K es una constante de proporcionalidad.

En la tabla III se dan los valores del primer miembro de la ecuación (4) para los distintos óxidos.

T A B L A III

*Densidad de grupos PO_4 por A^2
a 30 días de reacción para cada
óxido*

Oxido	$P_{\text{óxido}}/\text{S. E.} \times 10^3$
GB	6,97
BM	3,87
CR	3,16
GT	2,48
LP	1,81
HT	1,75
MM	2,01

Si se comparan la BM y LP, ambos con igual estructura y fórmula, debe existir el mismo número de grupos activos por unidad de superficie (factor e_x), siendo el factor a_x , influencia del catión metálico, diferente. Lo mismo ocurrirá al comparar el CR y la HT. Podrá escribirse, por tanto:

$$\frac{(P_{\text{óxido}}/\text{S.E.})_{\text{BM}}}{(P_{\text{óxido}}/\text{S.E.})_{\text{LP}}} = \frac{a_{\text{BM}}}{a_{\text{LP}}} = \frac{3,16 \cdot 10^{-2}}{1,81 \cdot 10^{-2}} = 2,1$$

Y para el par CR-HT,

$$\frac{a_{\text{CR}}}{a_{\text{HT}}} = \frac{3,16 \cdot 10^{+2}}{1,75 \cdot 10^{-2}} = 1,8$$

de donde resulta que:

$$\begin{aligned} a_{\text{BM}} &= 2,1 a_{\text{LP}} \\ a_{\text{CR}} &= 1,8 a_{\text{IG}} \end{aligned} \quad [5]$$

Es decir, cualquiera que sea la estructura del óxido, el aluminio es unas dos veces más activo para la retención de fósforo que el hierro.

Si se comparan óxidos del mismo metal y composición y con diferente estructura, como la GT y LP o MM y HT, el factor a_x resulta idéntico, variando el e_x :

$$\frac{e_{\text{GT}}}{e_{\text{LP}}} = \frac{2,48}{1,81} = 1,41; \quad \frac{e_{\text{MM}}}{e_{\text{HT}}} = \frac{2,01}{1,71} = 1,2. \quad [6]$$

De esta forma se puede obtener una comparación entre la actividad fijadora de diferentes estructuras de los óxidos de un metal: en este caso, las estructuras de la GT y de la MM resultan más activas que las de las LP y HT, respectivamente.

Este camino, extendido a un mayor número y variedad de óxidos, podría arrojar mucha luz sobre el mecanismo de retención de iones fosfato (o de cualquier otro anión adsorbido específicamente) por las superficies de los óxidos metálicos.

Suponiendo que el fosfato sólido remanente en el saco de diálisis está formado por cantidades aproximadamente equivalentes de DCPD y OCP, el calcio sobre el óxido, $\text{Ca}_{\text{óxido}}$, será cercano a la media aritmética de las dos columnas (a) y (b) de la tabla II. Se observa así que la razón molar $\text{Ca}_{\text{óxido}}/\text{P}_{\text{óxido}}$ es cercana a la unidad. Este resultado está de acuerdo con el mecanismo dado para la adsorción de iones fosfato, pues tal mecanismo implicaría un aumento de la carga negativa de la superficie (6, 11), por lo que tras la adsorción específica de los iones fosfato los iones calcio serán atraídos por la superficie en cantidades aproximadamente equivalentes al exceso de carga negativa creada, la cual depende, a su vez, de la cantidad de fósforo adsorbido.

RESUMEN

El fosfato dicálcico dihidrato (DCPD) se transforma lentamente, en contacto con cualquier óxido de aluminio o hierro a través de la solución saturada de dicho fosfato, en fosfato octocálcico (OCP). La transformación conduce siempre a una mezcla de ambos fosfatos en equilibrio con la solución. Se comprueba la existencia del *punto triple*

entre ambos fosfatos, ya observado por otros autores, y se dan los valores aproximados de $2,83 \times 10^{-3}$ M y $1,55 \times 10^{-3}$ M para las concentraciones de P y Ca, respectivamente, en solución para dicho punto triple a 30° C.

La adsorción de iones fosfato por las superficies de los óxidos guarda una estrecha relación con la superficie específica de éstos, proponiéndose que los iones fosfato adsorbidos ocupan por término medio una superficie de 55 Å².

Para igualdad de estructura cristalina, el aluminio es dos veces más activo en la retención de fósforo que el hierro. Se calcula la actividad relativa en la retención de fósforo de los diferentes óxidos de hierro utilizados.

Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto (Sevilla).

BIBLIOGRAFÍA

- (1) ARÁMBARRI, P. DE, GONZÁLEZ GARCÍA, F. y GARCÍA DE LEANIZ, J. 1970. Interacción de cuatro minerales de arcilla como ortofosfato dicálcico dihidrato. An. Edaf. Agrobiol., XXIX, 147-162.
- (2) ARÁMBARRI, P. DE y MADRID, L. 1971. Reacción de óxidos de hierro y aluminio con fosfato monocálcico monohidrato. An. Edaf. Agrobiol. (en prensa).
- (3) BAILAR, J. E. (editor). 1953. Inorganic Syntheses. Vol. IV. McGraw-Hill, New York.
- (4) FLAIG-BAUMANN, R., HERRMANN, M. y BOEHM, H. P. 1970. Über die Chemie der Oberfläche des Titandioxids. III. Reaktionen der basischen Hydroxylgruppen auf der Oberfläche. Z. Anorg. Allgem. Chem., 372, 296-307.
- (5) HANSON, W. C. 1950. The photometric determination of phosphorus in fertilizers with the phospho-vanado-molybdate complex. J. Soil Food Agric., 1, 172-173.
- (6) HINGSTON, F. J., ATKINSON, R. J., POSNER, A. M. y QUIRK, J. P. 1967. Specific adsorption of anions. Nature, 215, 1459-1461.
- (7) JACKSON, M. L. 1958. Soil Chemical Analysis. Constable & Co. Ltd. London.
- (8) JONES, L. H. y THURMAN, D. A. 1957. The determination of aluminum in soils ash and plant materials using eriochrome cyanine R. A. Plant & Soil, IX 131-142.
- (9) LARSEN, S. 1967. Soil phosphorus. Adv. Agron. 19, 151-210.
- (10) MORENO, E. C., BROWN, W. E. y OSBORN, G. 1960. Stability of dicalcium phosphate dihydrate in aqueous solutions and solubility of octacalcium phosphate. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 24, 99-102.
- (11) OBIHARA, C. C. H. 1969. Interaction between soluble silica and phosphate in soils. Ph. D. Thesis. Univ. Reading.
- (12) SANDELL, E. B. 1950. Colorimetric determination of traces of metals. Intersc. Pub. New York.
- (13) TUCKER, B. M. 1957. Calcéin as an indicator for the titration of calcium with ethylen-diamine-tetra-acetate. Analyst, 82, 284-285.
- (14) WAZER, J. R. VAN. 1958. Phosphorus and its compounds. Vol. I. Intersc. Pub. Ltd. London.

Recibido para publicación: 19-XII-70

PROCESOS DE MOVILIZACION DEL HIERRO EN ALGUNOS SUELOS DE LA REGION CENTRAL ESPAÑOLA

por

T. ALEIXANDRE, J. BENAYAS y A. GUERRA (*)

SUMMARY

PHENOMENA OF IRON MOBILIZATION IN SOME SOILS OF THE CENTRAL REGION OF SPAIN

A sedimentary section in the north central region of Spain is described. A buried Haploxeralf on Pliocene arkosic sands is overlain by Quaternary fluvial sands which exhibit phenomena of iron mobilization and precipitation as lamellar bands, mottles and ortstein. It is suggested that these are due to past conditions of pseudogleyization and not associated with illuviated organic matter.

Al Norte del Sistema Central, y formando parte de la Submeseta castellana, se presenta una extensa formación sedimentaria constituida por un delgado manto de arenas diluviales que ocupan una superficie total de unas 200.000 has. Pertenecen a la Cuenca hidrográfica del río Duero, constituye una llanura con una altitud media de 820 metros, que está atravesada por dos ríos principales, el Eresma y Cega, y numerosos arroyos que yacen en la vertiente norte de la Sierra de Guadarrama; son, por tanto, de curso rápido, al menos en la primera mitad de su recorrido.

El problema de la génesis de estas arenas viene definido por la presencia de formaciones que ya de por sí tenían bancos de arena o arenisca en su estratigrafía, y por ello, aunque el origen primitivo de todas ellas deba ser atribuido a las formaciones graníticas y néisicas que se pueden observar al sur de la provincia, es muy posible que las que nos ocupan procedan de la destrucción del Cretácico y el Mioceno continental.

No existen apenas datos geológicos acerca de la edad de estas arenas (Hernández-Pacheco, F., 1923; Royo Gómez, J., 1933), aunque indudablemente son cuaternarias.

El clima actual está caracterizado por un marcado carácter xerofítico, la estación seca estival se prolonga durante tres meses, la pluviosidad anual es del orden de 480 mm. y la temperatura media anual de 12° C.

(*) Un avance de este trabajo se presentó en el *Symposium on the Age of Parent Materials and Soils*, Amsterdam, agosto 1970.

La vegetación está constituida por extensos bosques de *Pinus Pinaster*, aunque anteriormente existiesen *Quercus Ilex* y *Quercus Suber*, demostrado por la persistencia de enclaves de matorral de estas especies. La mayor rentabilidad del *Pinus Pinaster* fue la razón de la transformación forestal acaecida hace más de doscientos años.

Como consecuencia de la colmatación del valle existe en la actualidad cierto carácter endorreico que se manifiesta por la presencia de numerosas lagunas, la mayoría desecadas por la acción humana. Se ha hecho mediante fotografía aérea el estudio fotointerpretativo de la red de drenaje; pertenece al tipo «shallow hole», consecuencia de la gran permeabilidad del sedimento.

SUELOS

En la figura 1 puede verse el corte vertical de la zona. El examen del perfil lo haremos de abajo hacia arriba, es decir según el orden cro-

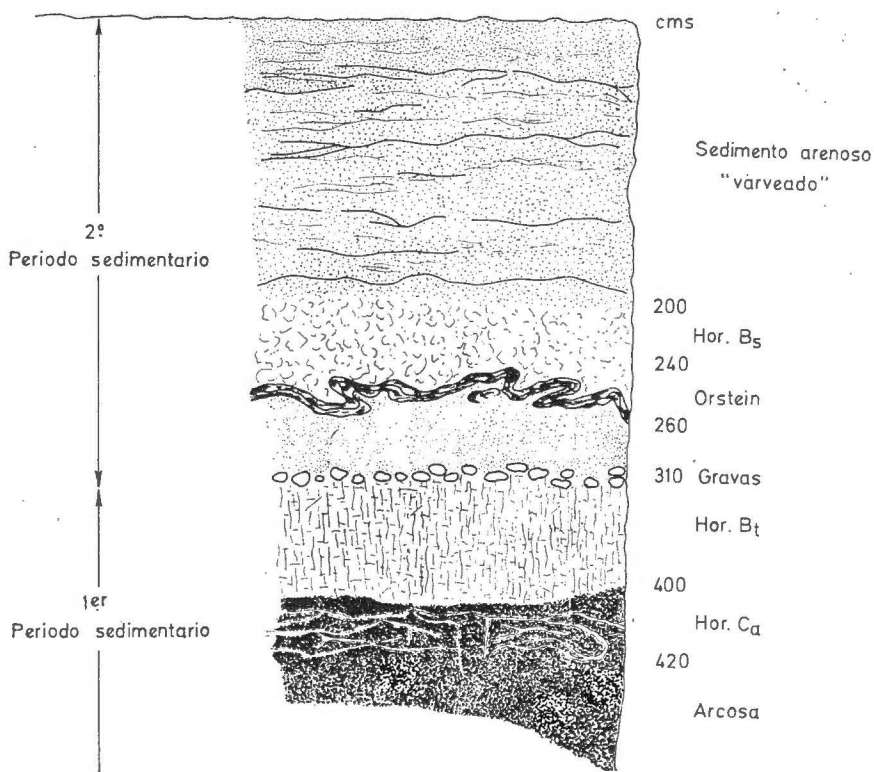


Fig. 1

nológico decreciente de edad de los sedimentos. Son dos series sedimentarias superpuestas, la primera está constituida por arcosas pliocenas sobre las que se desarrolló un suelo que fue fosilizado por la serie segunda, constituida por las arenas diluviales. A continuación se hará una descripción por separado de cada una de estas series.

Serie primera

Es una formación sedimentaria muy extendida al N. y S. de la Sierra del Guadarrama. Consiste en sedimentos detríticos de naturaleza arcósica muy profundos, de grano grueso, procedentes de la destrucción de los granitos y neises de esta sierra. La edad de estos sedimentos en un principio fue asignada al Mioceno, aunque estudios más recientes han permitido precisar que son más modernos e indudablemente del Plioceno.

Sobre estos materiales, y fosilizados por las arenas diluviales, se observa el siguiente suelo:

Profundidad cms.	Horizonte	Descripción
0- 25	A ₁	Pardo amarillento claro (10 YR 6/4, arenolimoso grueso. Muy pobre en materia orgánica. Estructura poliédrica, media y poco desarrollada, consistencia media y buena permeabilidad. La transición es abrupta.
25- 80	B _t	Horizonte textural pardo-amarillento (10 YR 5/6), areno arcilloso, prismático grueso, muy desarrollado, que se agrieta en seco; casi impenetrable a las raíces, y lo hacen únicamente entre los prismas. Transición difusa.
80-110	B/C	Horizonte estructural de transición, pardo amarillento (10 YR 5/8). Menos consistente que el anterior y con muy poco desarrollo de estructura.
+ 110	C ₁ ca	Horizonte arcósico físicamente desintegrado, muestra varios horizontes de acumulación de carbonatos en bandas delgadas. Estos horizontes Ca son generales en toda la región.

Análisis mecánico y materia orgánica (‰)

Profundidad cms.	Arena gruesa	Arena fina	Limo	Arcilla	M. O.	N	C/N	CO ₂ ≡
0 - 25	36,00	31,20	14,00	18,40	0,65	0,059	7,0	—
25 - 80	35,30	27,70	12,00	24,60	0,38	0,042	—	—
80 - 110	41,60	31,00	10,90	16,40	0,14	0,029	—	—
+ 110	56,00	25,70	9,30	9,20	0,08	0,014	—	2,80

Reacción y cationes de cambio

Profundidad cms.	pH		Bases de cambio % meq.				S	T	V%
	H ₂ O	ClK	Ca	Mg	Na ⁺	K			
0 — 25	6,90	5,90	14,8	0,60	0,20	0,30	16,10	25,12	64,00
25 — 80	6,50	5,40	14,2	0,50	0,30	0,30	15,30	29,28	65,50
80 — 110	6,70	5,30	13,2	0,60	0,30	0,30	14,30	21,00	67,00
+ 110	7,7	6,6	—	—	—	—	—	—	—

Estudio microscópico del corte delgado ()*

Horizonte A₁₁ (2-6 cm.). Distribución granular. Los granos del esqueleto son cristales angulares de cuarzo, feldspatos y micas.

Horizonte A₁₂ (15-20 cm.). Distribución porfiroesquelética con algunas separaciones de plasma tapizando los huecos, que son escasos; hay grietas y cavidades, estas últimas contienen restos vegetales. Los granos del esqueleto son los mismos a lo largo del perfil, pero a esta profundidad hay un predominio de láminas muy pequeñas de biotita. (Fig. 1, lámina 1).

Horizonte B_t (30-35 cm.). Las mismas características que la muestra anterior. Se observan zonas decoloradas.

Horizonte B/C (120-124 cm.). Distribución granular con numerosos huecos de empaquetamiento. Hay cutan de iluviación, de color amarillo, que rodea los granos minerales y presenta fuerte birrefringencia.

Horizonte C_{1ca} (+ 150 cm.). La heterometría de los granos del esqueleto es muy pronunciada, huecos apenas se encuentran y la meteorización química es ligera. El carbonato cálcico sólo se observa en los bordes, en forma de microcristales incoloros de calcita.

Análisis mineralógico de la fracción arena

El análisis mineralógico de la fracción ligera arenosa indica para el cuarzo valores del 70 por 100, siendo el resto feldspatos, predominando los potásicos sobre los calco-sódicos. En la fracción pesada los minerales en orden decreciente son: Circón, 46 por 100; epidota, 27 por 100; turmalina, 7 por 100; andalucita y distena, 5 por 100; anataza, 4 por 100, y granate y turmalina, 2 por 100.

La arcilla está constituida por un predominio de montmorillonita, seguida de illita y caolinita.

El estudio edáfico de este suelo fósil, y por analogía con otros formados sobre el mismo material geológico, nos muestra que se ha desarro-

(*) La nomenclatura usada es según R. Brewer, 1964.

hado bajo unas condiciones climáticas muy parecidas a las actuales. En este caso lo clasificaremos como «Vertic Haploxeralf».

Serie segunda

Está constituida por el sedimento arenoso que fosilizó por completo el suelo anterior. El espesor del sedimento es muy variable, porque la parte superior está eolizada y al haber formación de dunas el transporte por el viento ha alterado considerablemente la antigua superficie topográfica. La discontinuidad sedimentaria es muy marcada, y el cambio de facies ha ocasionado una delgada capa de gravas de cuarcita, muy redondeadas y discontinua. Las raíces de las plantas y árboles no penetran en la serie primera.

En este sedimento se han observado fenómenos generales de movilización y acumulación de sexquíóxidos, principalmente de hierro, que se atribuyeron en un principio a fenómenos de paleo-podzolización. La descripción del perfil es la siguiente:

Profundidad cms.	D e s c r i p c i ó n
0- 40	Capa alóctona arenosa de grano muy fino, sin estructura, englobando cantos angulosos de cuarzo cuyo grosor varía entre los 3 y 30 milímetros y en una proporción de un 3 a un 7 por 100. Las raíces son frecuentes. El límite con el horizonte inferior es neto y ondulado; posee escasa materia orgánica y su color es gris-pardo claro (2,5 Y 6/2).
40- 80	Horizonte de color gris claro (2,5 Y 7/2), arenoso y de grano muy fino, sin estructura y con cantos de cuarzo más abundantes que en la capa superior. Pocas raíces. Este horizonte tiene unas vetas de color grisáceo negruzco, alternantes con capas de arena igual a la que presenta este horizonte. En estas capas se observa una estructura en bloques subangulares de tamaño mediano a grueso y extremadamente duros.
80-105	Horizonte de color blanco (2,5 Y 8/2). De textura arenosa muy fina, forma agregados sin estructura.
105-140	Primer horizonte Es, de textura arenosa. Es un horizonte algo abigarrado predominando el color pardo oscuro (7,5 Y 5/6). Estructura no tiene. No hay cutanes, raíces, ni pedregosidad alguna. Límites difusos y ondulados.
140-165	Horizonte de textura arenosa y de grano muy fino. Colores blancos y grises, predominando el blanco (2,5 Y 8/2). No hay cutanes ni raíces y está moteado en un 40 por 100 aproximadamente con manchas grandes y destacadas.
165-210	Segundo horizonte Bs. Tiene la textura arenosa muy fina, de color abigarrado que varía entre el ocre y el rojo. No tiene estructura, es blando de consistencia. Está moteado entre un 30 y 40 por 100 con manchas grandes y destacadas.

Análisis mecánico

Profundidad cms.	Arena muy gruesa 2 - 1 mm.	Arena gruesa 1 - 0,5 mm.	Arena media 0,5 - 0,2 mm.	Arena fina 0,2 - 0,05 mm.	< de 0,05 mm.
0 - 40	1,30	8,1	46,1	40,2	2,5
40 - 80	5,5	26,5	54,8	11,2	1,9
80 - 105	1,3	9,4	45,5	34,4	7,4
105 - 140	1,5	20,2	50,1	25,0	2,3
140 - 165	0,44	6,0	48,6	42,7	2,3
165 - 210	0,58	10,4	70,4	15,5	2,1

Reacción y cationes de cambio

Profundidad cms.	pH		Bases de cambio % meq. 100 grs.					T	V %
	H ₂ O	ClK	Ca	Mg	Na	K	H		
0 - 40	7,2	6,3	0,8	0,4	0,01	0,08	2,5	3,7	34,8
40 - 80	7,7	6,7	0,8	0,3	0,03	0,14	2,0	3,1	40,9
80 - 105	7,6	6,5	0,7	0,3	0,04	0,09	2,5	3,6	31,0
105 - 140	7,5	6,7	1,1	0,4	0,02	0,04	2,5	4,1	38,0
140 - 165	7,5	6,4	0,6	0,4	0,01	0,07	2,0	3,2	33,7

Materia orgánica y Fe₂O₃ ()*

Profundidad cms.	M. O. %	Fe ₂ O ₃		
		Total %	Libre %	Libre/total %
0 - 40	0,15	0,32	0,13	40,6
40 - 80	0,03	0,31	0,13	41,9
80 - 105	0,03	0,37	0,14	37,8
105 - 140	0,05	1,07	0,93	86,9
140 - 165	0,00	0,34	0,15	44,1
165 - 210	0,00	0,90	0,70	77,7

(*) El análisis de hierro ha sido hecho por la doctora J. Rodríguez Sanchidrián.



Fig. 1.—Distribución porfiroesquelética con granos angulares de cuarzo y feldspatos. Corte delgado, Hor. A₁₂ (15—20 cms). Primera serie sedimentaria, $\times 45$

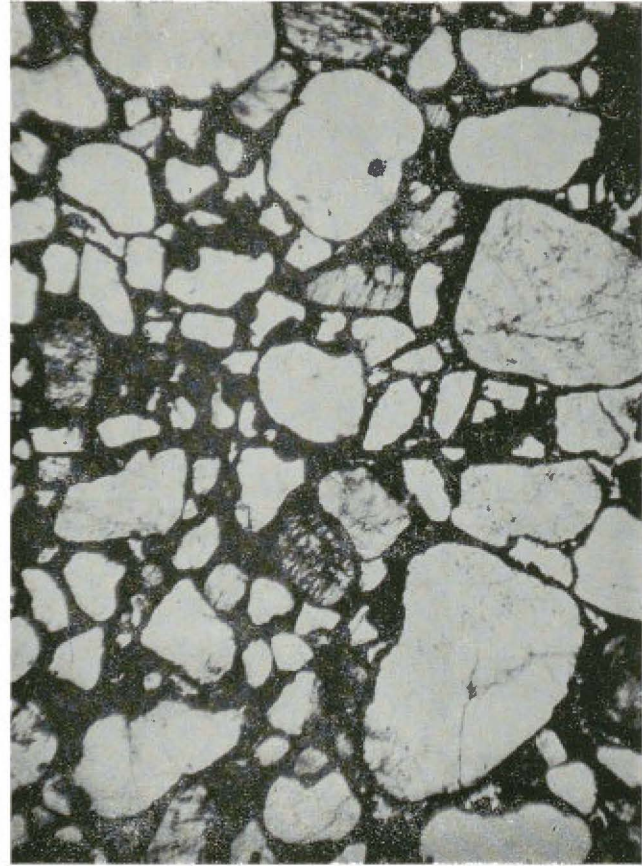


Fig. 2.—Distribución granular con granos minerales sub-redondeados. Corte delgado, Horizonte B_s. Segunda serie sedimentación, $\times 45$

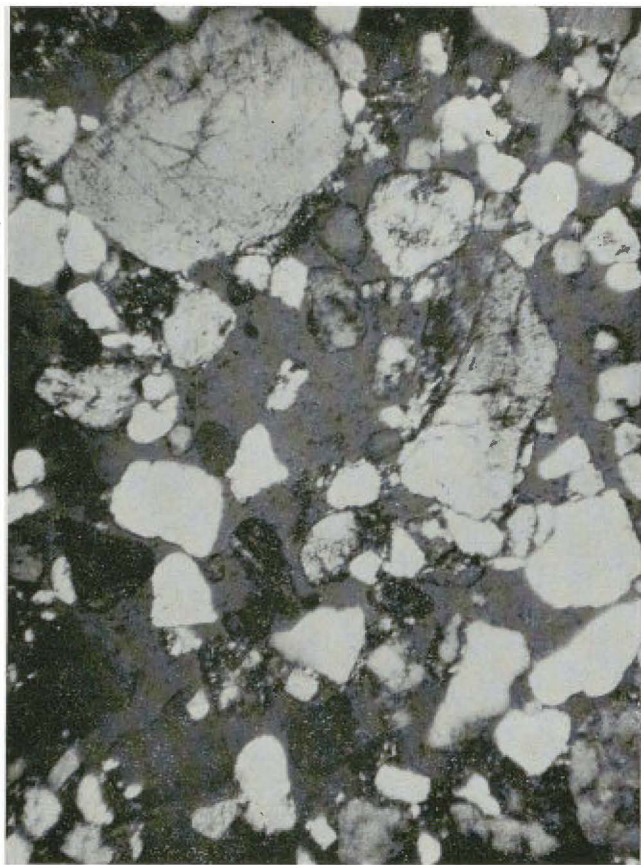
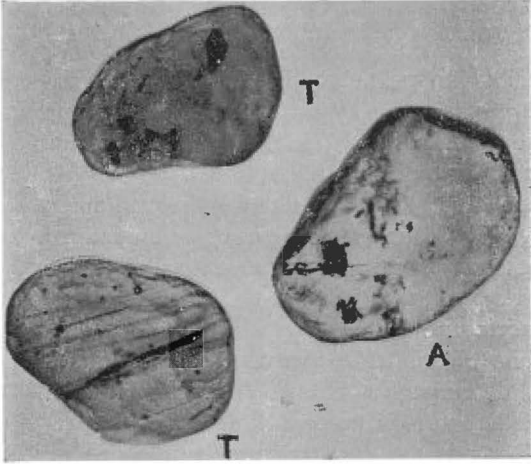


Fig. 3. -Distribución granular, prácticamente no hay plasma. Corte delgado con nicoles parcialmente cruzados. Segunda serie, sedimentaria, $\times 45$

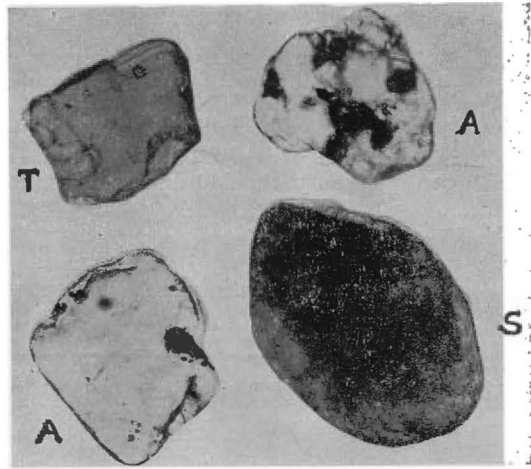


Fig. 4.—Distribución granular, el cutan es de color pardo y tiene buena birrefringencia. Corte delgado de las «fibras» oscuras. Segunda serie sedimentaria, $\times 110$

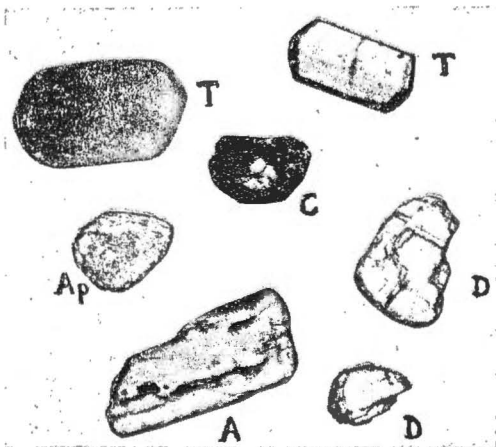
LÁMINA II.—MICROFOTOGRAFÍAS DE LA FRACCIÓN ARENA



Microfotografía 1.—Granos redondeados de turmalina (T) y andalucita (A).
Fracción 0,5—0,2 mm. (× 80)



Microfotografía 2.—Granos redondeados, prismáticos y subangulares de silimanita (S), turmalina (T) y andalucita (A).
Fracciones 0,5—0,2 mm. (× 80)



Microfotografía 3.—Granos prismáticos de turmalina (T), con otros de andalucita (A), distena (D), circón (C) y apatito (Ap).
Fracción 0,2—0,05 mm. (× 80)

Estudio microscópico del corte delgado

El horizonte Bs presenta distribución granular. Predominan los cristales subredondeados de cuarzo y feldespatos, y el material que rellena los espacios intergranulares es de color rojo y generalmente opaco, los huecos son escasos (fig. II, lám. 1).

Muestras representativas de los otros horizontes se han seleccionado para su observación en corte delgado; se ha hecho un estudio cuidadoso en los horizontes de color blanco-gris claro y en las bandas delgadas y discontinuas de color negro-grisáceo. Los graños del esqueleto son similares a los indicados en el horizonte Bs.

Las zonas claras presentan una distribución granular, el plasma es muy escaso y abundan los huecos de empaquetamiento (fig. III, lám. 1).

Las bandas oscuras difieren del resto, en corte delgado, por la presencia de cutan de color pardo, con buena birrefringencia que rellena parcialmente algunos de los huecos de empaquetamiento (fig. IV, lám. 1).

Análisis mineralógico de la fracción arena

Al tener este perfil un carácter principalmente arenoso, se ha hecho un detallado análisis mineralógico y morfooscópico de la arena. Se ha subdividido ésta en las dimensiones 0,5-0,2 mm. y 0,2-0,05 mm. En ambas, la fracción pesada no llega al 1 por 100, salvo en las profundidades 80-105 centímetros y 105-140 cms., del tamaño más pequeño.

Fracción ligera (p. e. < 2,9)

Damos a continuación los porcentajes de los minerales que la integran.

Profundidad cms.	Dimensión mm.	Cuarzo %	Feld.-K %	Feld.-Ca-Na %	Micas %	Alteritas %
0 — 40	0,5—0,2	58	28	13	—	1
40 — 80	»	59	31	9	—	1
80 — 105	»	58	28	13	—	1
105 — 140	»	61	23	13	—	3
140 — 165	»	59	32	5	—	4
165 — 210	»	64	33	3	—	—
0 — 40	0,2 0,05	64	26	7	1	2
40 — 80	»	63	30	7	—	—
80 — 105	»	64	30	5	—	1
105 — 140	»	59	30	7	1	3
140 — 165	»	56	37	4	1	2
165 — 210	»	66	29	4	—	1

Morfología

Dominan las formas subredondeadas y redondeadas de cuarzo; son raras las formas subangulares. En general, son cuarzos límpidos y sin muchas inclusiones opacas y cristalinas. Algunos cuarzos son lechosos.

Los feldespatos se presentan con igual morfología, identificándose también algún cristal prismático de aristas redondeadas y alguna forma subangular. Unos están bien conservados y otros tienen alteración química más o menos acentuada.

Morfometría

Con el fin de no hacer extenso el trabajo, suprimimos la tabla con los valores de tamaño de grano. Únicamente diremos que el cuarzo es más heterométrico que los feldespatos, siendo esta variación más acusada en la dimensión 0,5-0,2 mm. También, a medida que descendemos en el perfil, el tamaño de grano sufre un ligero incremento en los dos minerales citados.

Morfoscopia

a) Coeficiente de redondeamiento: ρ

Se ha hallado el % de ρ en las fracciones siguientes: 1-0,5 mm., 0,5-0,2 mm. y 0,2-0,05 mm., no habiéndose podido hallar en la más gruesa por la escasez de granos.

Los resultados obtenidos para el cuarzo vienen indicados para cada muestra en estas tres fracciones, en las gráficas correspondientes: curvas morfoscópicas (fig. 2).

También hemos hallado este coeficiente en los feldespatos, y vemos que decrece al hacerse menor el tamaño de grano, al igual que pasa con el cuarzo. Los valores obtenidos para ρ son algo superiores en los feldespatos, debido a la menor resistencia a la erosión de éstos.

Halladas las medias de % ρ para estos minerales, obtenemos los siguientes valores:

	1 - 0,5 mm. %	0,5 - 0,2 mm. %	0,2 - 0,05 mm. %
Cuarzo.....	64,3	59,8	54,3
Feldespatos	75,0	70,6	64,6

CURVAS MORFOSCÓPICAS PARA EL CUARZO

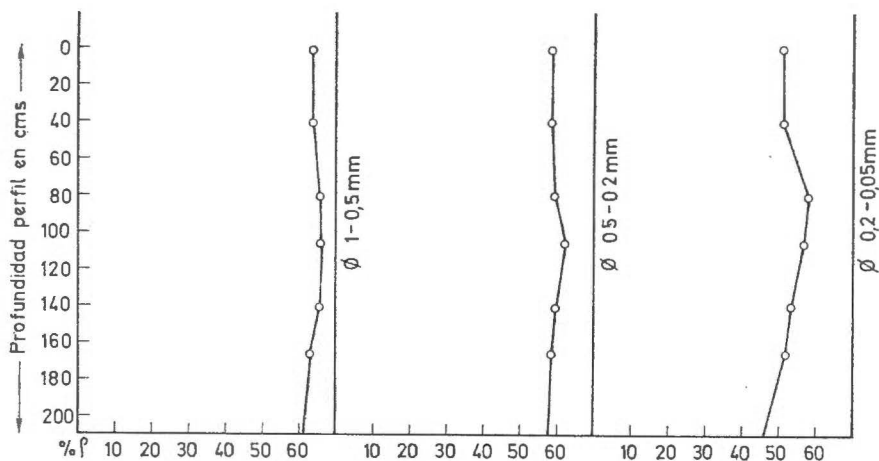


Fig. 2

b) % de cuarzoescolizados

Damos a continuación el porcentaje de granos de cuarzoescolizados correspondientes a 100 granos de cuarzo.

Profundidad cms.	1 - 0,5 mm. %	0,5 - 0,2 mm. %	0,2 - 0,05 mm. %
0 - 40	42	30	7
40 - 80	38	28	4
80 - 105	24	26	3
105 - 140	21	20	2
140 - 165	13	16	1
165 - 210	18	11	1

Como vemos, el porcentaje mayor de granos escolizados lo encontramos en la fracción de tamaño mayor, que es la más idónea para adquirir la erosión eólica, según Cailleux (1959). En ésta, como en las dimensiones menores, hay granos que presentan una parte de los mismos con aspecto deslustrado y el picoteado característico de la erosión eólica, y el resto brillante, con caras lisas, y a veces estrías propias del transporte por el agua. Por último, en la fracción más fina no hay casi granos eólicos, y las formas observadas son algo más angulosas.

Por la morfología de este material y aspecto del mismo, deducimos que estas arenas han sufrido un transporte fluvial, y teniendo en cuenta que el porcentaje de granos eólicos encontrados decrece en profundidad, la influencia eólica ha debido ser posterior a dicho transporte.

Fracción pesada (p. e. > 2,9)

En la tabla siguiente damos los resultados obtenidos en el estudio de la fracción pesada, con sus porcentajes.

La asociación mineralógica fundamental es: turmalina-andalucita-granate, viéndose que a lo largo de todo el perfil hay las mismas especies mineralógicas, aunque variando sus porcentajes, debido a la clasificación que ha habido por tamaños. Así, el circón y apatito se han acumulado en la fracción más fina; lo mismo podemos decir para el granate y el grupo epidota-zoisita.

Citamos las especies mineralógicas más frecuentes:

De turmalina predomina la var. ferromagnesiana, y son raras las azuladas y bicolores.

Identificamos granates incoloros: grosularia, rosados: almandino, y algunos amarillentos: espartina.

Hay granos de andalucita con inclusiones carbonosas abundantes.

Los opacos naturales identificados son: ilmenita y magnetita, siendo los de alteración leucoxenos en su mayoría, y escasos hidróxidos de hierro (limonita, goethita).

Morfología

El conjunto de los granos minerales tiende al redondeamiento, y son raros los fragmentos.

Morfometría

Omitimos asimismo la tabla con las mediciones de las principales especies mineralógicas. Se observa que los tamaños son más homométricos que los correspondientes de la fracción ligera, así como más pequeños.

Consideraciones sobre el estudio de la fracción arena

1. No observamos ninguna diferencia en la composición mineralógica en todo el perfil, tanto en lo que se refiere a la fracción ligera y pesada; tampoco vemos que haya disparidad ni en forma ni en tamaño.

ANÁLISIS MINERALÓGICO.

Fracción 0,5-0,2 mm. Profundidad cms.	Opacos naturales....	Opacos de alteración.	PORCENTAJE DE MINERALES DENSOS TRANSPARENTES ENTRE SI											Alteritas	Observaciones	
			Turmalina....	Circón	Granate	Rutilo	Estauroilita	Dixitena	Andalucita	Silimanita	Epidota Zoisita	Apatito	Micas			Cloritas
0 — 40	9	22	52	1	17	1	3	—	17	4	2	—	3	—	8	
40 — 80	15	13	51	—	19	—	2	1	16	6	4	1	1	—	12	
80 — 105	7	12	58	—	4	—	2	—	14	9	4	—	9	—	5	
105 — 140	1	6	54	—	3	—	—	—	15	8	4	—	5	—	13	Escasez minerales pesados trans.
140 — 165	1	6	13	1	1	—	—	—	3	9	—	—	18	1	7	» »
165 — 210	3	8	39	—	—	—	—	—	21	2	—	—	2	—	6	» »
Fracción 0,2-0,05 mm Profundidad cms.																
0 — 40	39	10	31	10	38	1	1	1	9	1	7	2	—	1	6	
40 — 80	45	12	36	4	23	—	2	1	18	2	8	1	3	—	6	
80 — 105	6	6	47	2	20	1	1	1	12	1	11	1	1	—	5	
105 — 140	3	3	43	3	19	1	1	2	10	2	12	6	1	—	2	
140 — 165	4	9	47	2	8	—	1	—	21	6	8	4	2	—	6	
165 — 210	9	7	44	3	15	—	3	2	12	2	13	3	2	1	6	

2. El origen de estos sedimentos podemos atribuirlo al conjunto de la Sierra de Guadarrama y al de Santa M.^a de Nieva, provenientes de la desagregación de los granitos y neises, cornubianitas, etc., que los integran.

3. La morfología y morfoscopia indican que se trata de arenas que han sufrido un transporte fluvial, con un posterior retoque eólico, al decrecer el número de granos eolizados, según profundizamos en el perfil.

4. Los minerales considerados como inestables, como son andalucita, epidota, apatito, biotita y feldespatos, son abundantes en estos materiales, y esto unido a que el número de opacos por alteración es escaso, así como el de las alteritas, indica poca alteración química, aunque ésta es algo más acusada en los horizontes superiores.

5. Parece ser que en el horizonte correspondiente a la profundidad 140-165 cms. ha habido un acúmulo de biotita, únicamente en la fracción más gruesa, aunque no podemos asegurarlo con certeza, debido a que este horizonte contiene escasos minerales en dicha fracción.

6. Pensamos que los minerales resistentes encontrados con formas que tienden al redondeamiento deben haber sufrido varios ciclos de sedimentación. Como los minerales inestables que los acompañan tienen el mismo origen que los resistentes, y también sus formas tienden al redondeamiento, parece ser lógico que las especies mineralógicas más lábiles hayan sido depositadas más recientemente.

DISCUSIÓN GENERAL

Existen dos series sedimentarias, la primera, muy antigua, constituida por areniscas de tipo arcósico, que ha sido datada en numerosos estudios como pertenecientes al Plioceno. Esta arcosa se formó a fines del Terciario a partir de materiales procedentes de la destrucción de los granitos y gneiss de la Sierra del Guadarrama, mezclados con otros materiales metamórficos. Sobre este material se desarrolló un alfisuelo bajo un clima en el que había cambios estacionales de pluviosidad y sequía, no muy distintos de los actuales. Los procesos edáficos más importantes que tuvieron lugar fueron los siguientes: pequeña alteración química de los feldespatos calco-alcalinos de la arcosa con formación de carbonato cálcico, lixiviación del carbonato cálcico, formación de un horizonte B textural juntamente con la de la montmorillonita, que comunicó a este horizonte una estructura prismática muy desarrollada. La alteración química no fue muy grande. La génesis de este suelo fue de carácter regional, porque suelos de idénticas características se encuentran muy extendidos por la región central de España, a ambos lados del Guadarrama; en general se han considerado siempre como paleosuelos y clasifica-

dos por Kubiena como sedimentos de Braunlehm decolorado (Kubiena, 1952). Con frecuencia se les ha encontrado fosilizados por el mismo sedimento arcósico; se observan a veces dos y tres horizontes B₁ enterrados.

La segunda serie sedimentaria está constituida por arenas fluviales, de varios metros de espesor, eolizadas en su parte superior, que se depositaron sobre la serie anterior durante el Cuaternario. No se tiene datos suficientes para la datación exacta de este sedimento, aunque por ciertas consideraciones edáficas las atribuimos al Cuaternario medio. La composición mineralógica de estas arenas muestra una riqueza extraordinaria en feldespatos potásicos y calcosódicos. Este sedimento arenoso fosilizó de una manera desigual el suelo anterior, unas veces lo truncó por completo y otras se conserva el suelo casi en su totalidad.

La gran influencia eólica en los granos de arena de la capa superior demuestra que pasó por períodos secos, desprovistos de vegetación, que alternaría con otros húmedos para que el hierro pudiera movilizarse. Tanto el pH como la riqueza en plagioclasa demuestra la escasa alteración química, y este factor, juntamente con la ausencia total de materia orgánica en el horizonte de orstein, excluye un proceso normal de podzolización. Los granos minerales en el horizonte B₁ están frescos y no cubiertos por cutanes de sexquióxidos.

Al excluirse la posibilidad de una podzolización, la movilización y precipitación del hierro será debido a condiciones antiguas de pseudogleyización, condiciones que aunque muy atenuadas persisten todavía favorecidas por cierta impermeabilidad del suelo de la serie primera. En cualquier caso la formación de orstein, muy endurecido y cementado en la base de esta serie sedimentaria, indica fenómenos antiguos de movilización y precipitación del hierro no asociado a la materia orgánica, como lo demuestra la casi total ausencia de carbono orgánico en el horizonte de acumulación de hierro. La liberación del hierro es difícil de explicar, particularmente su exclusividad, ya que no va acompañada de un aumento apreciable de la acidez del medio. La selectividad en la liberación del hierro y de su precipitación indica que ha sido un proceso en el que ha intervenido fundamentalmente el potencial red-ox del suelo.

RESUMEN

En este trabajo se describen diversos procesos edáficos ocurridos en una serie sedimentaria de la región central española. Sobre arcosas del Plioceno se desarrolló un haploxeralf que posteriormente fue fosilizado por arenas fluviales durante el Cuaternario; en estas arenas se pueden observar fenómenos de movilización del hierro y precipitación del mismo formando capas de orstein, manchas y bandas laminares («varveados»). Se sugiere que se deben a una pseudogleyización en el pasado y que no están asociadas con materia orgánica de iluviación. Se hace una correlación cronológica de estos fenómenos.

Instituto de Edafología y Biología Vegetal, Madrid.

BIBLIOGRAFÍA

- BREWER, R. 1964. *Fabric and Mineral Analysis of Soils*. John Wiley & Sons, Inc., 470 pp. New York.
- CAILLEUX, A. y TRICART, J. 1959. *Initiation a l'étude des sables et des galets*. T. I. C. D. U. París.
- HERNÁNDEZ-PACHECO, F. 1923. Las arenas voladoras de la provincia de Segovia. *Bol. R. Soc. Hist. Nat.*, 22.
- KUBIENA, W. L. 1952. *Claves sistemáticas de suelos*. Trad. por A. Hoyos de Castro. C. S. I. C. 388 págs. Madrid.
- PÉREZ MATEOS, J. 1965. *Análisis mineralógico de arenas. Métodos de estudio*. *Manuales de Ciencia Actual*, 1. C. S. I. C. Madrid.
- ROYO GÓMEZ, J. 1933. Sobre el mal llamado diluvial de la cuenca del Duero. *Bol. R. Soc. Hist. Nat.*, 33.

Recibido para publicación: 21-XII-70

INFLUENCIA DE LA VARIEDAD EN EL BALANCE NUTRIENTE DE LOS CITRUS

I. MACRONUTRIENTES

por

A. ORTUÑO, O. CARPEÑA y C. ALCARAZ

SUMMARY

INFLUENCE OF THE VARIETY ON THE NUTRIENT BALANCE OF CITRUS. I. MAJOR NUTRIENTS

The importance that the nutritional unbalances have on the production indexes of Citrus —quality and crop— makes necessary one review about the behaviour of bioelements in citrus plants.

In this paper is stated one activity, absolutely defined, of the different studied varieties, as well as the requirements and times of optimal demand, about some essential major nutrients with definition of the differences which exist, related to such important physiological processes as flowering, fructification and the ripeness period of the fruit.

Finally, it is made evident that the nutrients' functions need to be studied in several varieties, so that it could be stated with an exact scientific basis, the correct forms of fertilisation and culture.

INTRODUCCIÓN

Se acepta de modo general que la producción más rentable, según los dos factores principales —calidad y cantidad—, depende decisivamente de la consecución del balance nutritivo óptimo, frecuentemente alterado tanto por circunstancias inherentes a la misma planta como al medio externo. Y es notorio, en este sentido, cuánto abundan los desequilibrios con repercusiones graves en el rendimiento de los cultivos. Evidentemente, la nutrición vegetal es una función muy compleja, cuyas variables principales son los bioelementos esenciales, y se ha intentado muchas veces la determinación de los estados nutricionales óptimos para toda clase de plantas.

En especies del género Citrus son muchos los investigadores que han tratado de delimitar los estados de normalidad, deficiencia y exceso, mediante el establecimiento de cifras absolutas, sin tener en cuenta el

carácter eminentemente dinámico de los nutrientes en la hoja (8, 9, 10, 14, 21, 22, 23, 24).

Ya en 1964, Ortuño y col. (16, 17) demuestran que los contenidos foliares de nitrógeno y fósforo, en Citrus, evolucionan de forma bien definida durante el proceso fisiológico de la floración primaveral. Pero es en 1966 cuando se establecen nuevos criterios en la diferenciación de los distintos estados fisiológicos, basados en las evoluciones foliares a lo largo del ciclo vegetativo (3), confirmados rotundamente en experiencias posteriores (1, 12).

Más tarde, Miliella (14) abunda en esta necesidad, al estudiar los contenidos de nitrógeno, fósforo y potasio en naranjo. En esta época, Carpena y col. (4) concluyen que, en plantas de constante renovación foliar, únicamente el estudio del balance nutriente, en forma de evolución, puede dar luz sobre los problemas que plantea la dinámica de los bioelementos, lo que se ratifica, de manera indirecta, en trabajos posteriores (2).

Simultáneamente, Ortuño y col. (18) ponen de manifiesto los comportamientos evolutivos de los macronutrientes, al estudiar su dinámica durante el crecimiento de la hoja.

Todo lo expuesto pone en evidencia la necesidad de utilizar las evoluciones foliares durante ciclos anuales completos, para profundizar en el estudio de la dinámica de los nutrientes en plantas de interés agrícola. No obstante, en comunicaciones recientes (7, 13, 19, 20, 21) se pone de manifiesto que, en las distintas variedades de Citrus, el comportamiento fisiológico de bioelementos no es el mismo para todas ellas. Estos hechos nos han inducido a estudiar en el presente trabajo la influencia de la variedad en la dinámica de nutrientes del género considerado.

MATERIAL Y MÉTODOS

Las experiencias se llevan a cabo en una zona típicamente citrícola del Sureste español, como es Santomera (Murcia).

Las variedades cítricas escogidas para la experimentación son: limoneros Verna y Primofiore; naranjos Verna y Salustiano. Todos ellos vegetan sobre suelos de características edafológicas semejantes, sometidos a idénticos sistemas de cultivo y condiciones climáticas.

En cada parcela de árboles, fisiológicamente normales e injertados sobre naranjo amargo, de unos quince-veinte años de edad, escogimos al azar 15 individuos, a los que se les toman muestras mensuales de hoja, de acuerdo con las normas establecidas en el Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura (5, 6).

Las muestras foliares, una vez en el laboratorio, se tratan según las normas vigentes en el citado Centro, para mineralización y determinación de los contenidos minerales.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos se especifican en las tablas I, II, III y IV. Cada valor expuesto es la media de cuarenta y cinco determinaciones duplicadas, que se realizaron a lo largo de tres años consecutivos —quin-

TABLA I

Evolución de los contenidos medios mensuales de nutrientes en limonero Verna

M E S E S	N %	P ‰	K %	Ca %	Mg %
Enero	2,64	1,16	0,89	4,13	0,43
Febrero	2,69	1,10	0,77	4,29	0,40
Marzo	2,34	0,95	0,63	4,70	0,44
Abril	2,18	0,90	0,71	4,02	0,47
Mayo	2,25	0,99	0,78	4,58	0,44
Junio	2,53	1,19	0,84	5,14	0,43
Julio	2,54	1,24	0,88	3,94	0,43
Agosto... ..	2,64	1,00	0,76	4,26	0,39
Septiembre... ..	2,71	1,11	0,84	4,61	0,45
Octubre... ..	2,52	1,21	0,89	4,82	0,37
Noviembre... ..	2,73	1,29	1,04	4,98	0,38
Diciembre... ..	2,81	1,20	0,93	4,12	0,37

TABLA II

Evolución de los contenidos medios mensuales de nutrientes en limonero Primofiore

M E S E S	N %	P ‰	K %	Ca %	Mg %
Enero	2,25	1,25	1,03	3,77	0,45
Febrero	2,17	1,14	0,80	4,20	0,51
Marzo	2,00	1,04	0,62	4,48	0,47
Abril	1,88	0,93	0,68	4,82	0,44
Mayo	1,98	1,04	0,90	5,00	0,55
Junio	2,18	1,13	0,96	4,91	0,44
Julio	2,24	1,12	1,06	3,97	0,47
Agosto... ..	2,43	1,15	1,10	4,28	0,49
Septiembre... ..	2,57	1,18	1,04	4,72	0,42
Octubre... ..	2,65	1,22	1,01	4,92	0,46
Noviembre... ..	2,74	1,27	1,13	4,30	0,45
Diciembre... ..	2,58	1,32	1,14	4,74	0,48

TABLA III

Evolución de los contenidos medios mensuales de nutrientes en naranjo Verna

M E S E S	N %	P ‰	K %	Ca %	Mg %
Enero	2,64	1,36	0,85	4,98	0,53
Febrero	2,65	1,22	0,70	5,12	0,49
Marzo	2,29	1,13	0,56	5,38	0,42
Abril	2,08	0,97	0,52	5,48	0,44
Mayo	2,18	1,11	0,73	5,01	0,49
Junio	2,43	1,32	0,84	5,66	0,39
Julio	2,48	1,29	1,04	4,60	0,42
Agosto	2,52	1,31	0,89	4,78	0,44
Septiembre	2,61	1,36	0,94	4,96	0,48
Octubre	2,75	1,41	0,97	5,38	0,42
Noviembre	2,81	1,57	1,06	5,83	0,43
Diciembre	2,74	1,44	0,91	4,75	0,49

TABLA IV

Evolución de los contenidos medios mensuales de nutrientes en naranjo Salustiano

M E S E S	N %	P ‰	K %	Ca %	Mg %
Enero	2,58	1,24	1,19	5,26	0,51
Febrero	2,41	1,13	1,05	5,36	0,44
Marzo	2,07	1,08	0,65	5,53	0,40
Abril	2,00	0,81	0,72	5,87	0,46
Mayo	1,96	0,98	0,89	6,10	0,52
Junio	2,05	1,37	1,15	6,40	0,42
Julio	2,37	1,26	1,39	5,11	0,45
Agosto	2,54	1,24	1,46	5,24	0,48
Septiembre	2,59	1,23	1,12	5,47	0,40
Octubre	2,85	1,30	1,14	5,83	0,46
Noviembre	2,77	1,45	1,35	4,79	0,45
Diciembre	2,66	1,35	1,38	5,16	0,49

ce árboles en cada año—, por lo que los niveles presentados se pueden considerar como totalmente representativos, sobre todo al considerar que el coeficiente de variación para los cinco nutrientes estudiados —nitrógeno, fósforo, potasio, calcio y magnesio— en ningún caso fue superior al 10 por 100.

DISCUSIÓN

Merece destacarse, en primer lugar, que la forma de evolucionar los bioelementos, en líneas generales, es bastante similar para las cuatro variedades. No obstante, de la comparación entre las correspondientes tablas se deducen diferencias sensibles, en determinados momentos del ciclo anual.

Es general la disminución de los valores al comienzo del período primaveral, motivada por las necesidades fisiológicas de las plantas en esta época de máxima actividad vegetativa, con las importantes demandas producidas por la floración y brotación, están de acuerdo con las conclusiones obtenidas en comunicaciones anteriores (16, 17).

Únicamente el calcio, elemento acumulativo por excelencia, se desvía de este comportamiento fisiológico general. Sin embargo, la intensidad del descenso presenta diferentes magnitudes, según el elemento y la variedad considerada. Así, mientras que para nitrógeno y potasio esta demanda es notablemente superior en variedades de maduración temprana —limonero Primofiore y naranjo Salustiano—, la correspondiente al fósforo es de mayor intensidad para ambas variedades de naranjo. No está clara, sin embargo, la actuación del magnesio, que parece no obstante indicar una independencia total frente al comportamiento fisiológico de las respectivas plantas.

Con respecto al calcio, la evidencia más destacada consiste en la mayor concentración de este bioelemento en hojas de naranjo, frente a las correspondientes de limonero.

El estudio de la tabla V, que representa los grados de significación de las diferencias entre los niveles mensuales, obtenidas mediante el correspondiente estudio estadístico, permite la discusión con el mayor grado de objetividad.

Se puede observar cómo en el caso del nitrógeno y potasio es más determinante la época de maduración del fruto que las características dependientes de las respectivas especies. Sin embargo, las actuaciones de calcio y fósforo llevan otra dirección, ya que están más influenciados por las características de la especie.

Asimismo, se pone de manifiesto que los períodos invernal y estival son aquellos en que las diferencias consideradas se presentan más acusadas; por tanto, los más idóneos para una diferenciación clara mediante análisis foliar.

En resumen, de los hechos expuestos se deduce el diferente comportamiento de los nutrientes en las distintas variedades. Está claro que, dentro del género *Citrus*, no podemos considerar que los bioelementos actúen de forma paralela en cada variedad, con las importantes consecuencias de toda índole a que nos llevan estos resultados, y de las que no es la menor su incidencia en los sistemas de fertilización.

No cabe duda que las funciones de los nutrientes son las mismas para

TABLA V

Significación de las diferencias entre los niveles medios mensuales de nutrientes

Elemento	Variedades comparadas	M E S E S											
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
NITROGENO	L. V. - L. P.	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	o	+++
	L. V. - N. V.	o	o	o	o	o	o	o	o	o	++	o	o
	L. V. - N. S.	o	+++	+++	++	+++	+++	++	+	+	+++	o	+++
	L. P. - N. V.	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	o	o	o	o	+++
	L. P. - N. S.	++	+++	o	o	o	o	o	o	o	+	o	o
	N. V. - N. S.	o	+++	+++	o	+++	+++	o	o	o	o	o	o
FOSFORO	L. V. - L. P.	o	o	o	o	o	o	+	+	o	o	o	+++
	L. V. - N. V.	+++	++	++	o	+	+	o	+++	+++	+++	+++	+++
	L. V. - N. S.	+++	o	++	+	o	++	o	+++	++	+	+++	+++
	L. P. - N. V.	+++	+	o	o	o	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++
	L. P. - N. S.	o	o	o	++	o	+++	++	+	+++	o	+++	o
	N. V. - N. S.	o	o	o	o	+	o	o	o	++	++	+++	+
POTASIO	L. V. - L. P.	+++	o	o	o	++	++	++	+++	+++	++	o	+++
	L. V. - N. V.	o	o	o	++	o	o	++	++	+	o	o	o
	L. V. - N. S.	+++	+++	o	o	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
	L. P. - N. V.	+++	++	o	++	+	++	o	+++	+	o	o	+++
	L. P. - N. S.	+++	+++	o	o	o	++	+++	+++	o	o	++	+++
	N. V. - N. S.	+++	+++	o	++	+	+++	+++	+++	+	+	+++	+++
CALCIO	L. V. - L. P.	+	o	+	+++	+	o	o	o	o	o	+++	+++
	L. V. - N. V.	+++	+++	+++	+++	++	++	++	++	+	++	+++	+++
	L. V. - N. S.	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	o	+++
	L. P. - N. V.	+++	+++	+++	+++	o	+++	+++	++	o	+	+++	o
	L. P. - N. S.	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	o	+++
	N. V. - N. S.	o	o	o	o	+++	+++	++	++	++	++	+++	++
MAGNESIO	L. V. - L. P.	o	+	o	o	++	o	o	+	o	+	+	+++
	L. V. - N. V.	+++	++	++	o	+	o	o	+	o	+	+	+++
	L. V. - N. S.	++	o	o	o	++	o	o	+	+	+	+	+++
	L. P. - N. V.	++	o	+	o	+	+	+	+	+	o	o	o
	L. P. - N. S.	+	+	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	N. V. - N. S.	o	+	o	o	o	o	o	o	++	o	o	o

Clave: L. V. Limonero Verna
 L. P. Limonero Primifiore
 N. V. Naranjo Verna
 N. S. Naranjo Salustiano

+++ Significación al nivel 0,1 %
 ++ Significación al nivel 1 %
 + Significación al nivel 5 %
 o Sin significación a nivel suficiente

cada especie, pero la época de actuación y los requerimientos de la planta son, desde nuestro punto de vista, los que motivan los distintos comportamientos.

C O N C L U S I O N E S

1.^a En especies del género *Citrus* se advierte una demanda intensa, en el período primaveral, para nitrógeno, fósforo y potasio, lo que determina fuertes descensos de sus niveles foliares.

2.^a La intensidad de la disminución de los niveles es diferente para cada nutriente y variedad.

3.^a Elementos como nitrógeno y potasio están más influenciados por las épocas en que tienen lugar los procesos fisiológicos principales —fructificación, floración y maduración del fruto— que por las características debidas a la especie vegetal.

4.^a Por el contrario, la especie determina en mayor grado el comportamiento fisiológico de fósforo y calcio.

5.^a Los períodos de latencia —diciembre, enero y febrero— y estival —junio, julio y agosto— son los de más clara diferenciación, siendo por ello las épocas más apropiadas de muestreo, a fines de diagnóstico y determinación de diferencias de comportamiento entre variedades.

6.^a Es imprescindible el estudio de las funciones de los bioelementos en los *Citrus*, dentro de cada variedad, así como de las correspondientes intensidades de demanda, a fin de poder asegurar un programa racional de fertilización y cultivo.

Los autores agradecen al Plan Nacional de Formación de Personal Investigador la ayuda concedida al doctor Alcaraz para la realización del presente trabajo.

R E S U M E N

La importancia que los desequilibrios nutritivos ejercen sobre los índices de producción de los agrios —calidad y cantidad— hace necesaria una revisión del comportamiento de los bioelementos en las especies vegetales del género *Citrus*.

En este trabajo se pone de manifiesto una acción, totalmente definida, de las variedades estudiadas, así como las necesidades y momentos de máxima demanda sobre algunos macronutrientes esenciales, especificando las diferencias existentes en relación con procesos fisiológicos tan decisivos como floración, fructificación y período de maduración del fruto.

Por último, se evidencia la necesidad del estudio de las funciones de los nutrientes en las distintas variedades, a fin de poder determinar, con bases científicas precisas, formas racionales de fertilización y cultivo.

*Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura.
Departamento de Biología, Murcia.*

BIBLIOGRAFÍA

- (1) ALCARAZ, C. 1968. Relaciones nutritivas en Citrus. Ed. I. O. A. T. S. Murcia.
- (2) ALCARAZ, C., LLORENTE, S., LEÓN, A., CARPENA, O. 1970. Effects of foliar levels of some bioelements on Verna lemon tree fruiting. Proceeding of the XVIIIth International Horticultural Congress. Paper 373.
- (3) CARPENA, O. 1966. Contribución al conocimiento de la clorosis férrica en Citrus. Ed. I. O. A. T. S. Murcia.
- (4) CARPENA, O., ALCARAZ, C., LEÓN, A. 1968. Balance nutriente del limonero Verna. En «Control de la fertilización de las plantas cultivadas». Ed. C. E. B. A. C. Sevilla, 423-33.
- (5) CARPENA, O., MONLLOR, E., HELLÍN, E. 1966. Análisis foliar. I. Técnica de muestreo en Citrus. Limonero. Agr. Tec. Al., 6, 459-67.
- (6) CARPENA, O., MONLLOR, E., HELLÍN, E. 1967. Análisis foliar. II. Técnica de muestreo en Citrus. Naranja. Agr. Tec. Al., 7, 91-97.
- (7) CARPENA, O., LLORENTE, S., ALCARAZ, C. 1969. Influencia de la variedad de Citrus en la evolución foliar NPK. Anal. Edaf. Agrob., 28, 725-34.
- (8) CHAPMAN, H. D., BROWN, S. M. 1950. Analysis of orange leaves diagnosing nutrient status with reference to potassium. Hilgardia, 19, 501-40.
- (9) CHAPMAN, H. D. 1961. The status of present criteria for the diagnosing on nutrient conditions in Citrus. Plant Analysis and Fertilizer Problems. W. Reuther, Ed., 75-106.
- (10) DEVILLIERS, J. I., LANGENEGGER, W., NAUDE, C. J., OBERHOLZER, P. C. J. 1958. Report of the Citrus Soils and Nutrition sub-committee on Citrus soils and nutrition. Union of S. Africa. Mimeo, report.
- (11) KOO, R. C. J., SITES, J. W. 1956. Mineral composition of Citrus leaves and fruit as associated with position on the tree. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci., 68, 245-52.
- (12) LLORENTE, S. 1966. Influencia del hierro en el balance nutriente del limonero Verna. Ed. I. O. A. T. S. Murcia.
- (13) LLORENTE, S., EGEA, L., ALCARAZ, C., CARPENA, O. 1970. Evolution du fer et manganèse dans les variétés de Citrus. Proceedings of the XVIIIth International Horticultural Congress. Paper 368.
- (14) MILIELLA, A. 1968. Variazioni annuali dell'azoto, fosforo e potasio nelle foglie di arancio. En «Control de la fertilización de las plantas cultivadas». Ed. C.E.B.A.C. Sevilla, 449-60.
- (15) OPPENHEIMER, H. R. 1945. Leaf analysis on Shamouti oranges. Palestine Jour. Bot. Rehovot Serv., 5, 86-95.
- (16) ORTUÑO, A., PARRA, M., ALCARAZ, C. 1964. Evolución de los niveles de nitrógeno en órganos de Citrus durante la floración primaveral. Anal. Edaf. Agrob., 23, 743-53.
- (17) ORTUÑO, A., PARRA, M., ALCARAZ, C. 1965. Evolución de los niveles de fósforo en órganos de Citrus durante la floración primaveral. Anal. Edaf. Agrob., 24, 215-26.
- (18) ORTUÑO, A., CARPENA, O., HERNANSÁEZ, A. 1968. Nuevas orientaciones en las evoluciones del hierro durante el desarrollo de la hoja del limonero. En «Control de la fertilización de las plantas cultivadas». Ed. C. E. B. A. C. Sevilla, 519-29.
- (19) ORTUÑO, A., HERNANSÁEZ, A., PARRA, M., CARPENA, O. 1970. Evolutions de bioelement pendant le developpement de la feuille d'oranger sous l'influence de la salinité. 6th International Colloquium on Plant Analysis and Fertilizer Problems. Session V. Paper 4.

- (20) ORTUÑO, A., CARPENA, O., HERNANSÁEZ, A., PARRA, M. 1970. Influence de la salinité dans les rapports parmi les éléments nutritifs pendant la croissance et le développement de la feuille de Citrus. Proceedings of the XVIIIth International Horticultural Congress. Paper 260.
- (21) ORTUÑO, A., PARRA, M., HERNANSÁEZ, A., CARPENA, O. 1970. Rapports parmi les constituants minéraux pendant la croissance et le développement de la feuille de Citrus et Prunus. Proceedings of the XVIIIth International Horticultural Congress. Paper 293.
- (22) REUTHER, W., EMBLETON, T. W., JONES, W. W. 1958. Mineral nutrition of tree crops. *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 9, 175-206.
- (23) RODNEY, D. R., SHARPLES, G. C. 1961. Responses of Lisbon lemon tree to applications of nitrogen, phosphate, and manure. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 78, 181-89.
- (24) SATO, K., ISHIHARA, M., HARADA, R. 1952. Studies of leaf analysis of fruit trees. *Bull. Nat'l. Inst. Agr. Sci., Series E. (Hort.)*, 1, Hiratsuka, Kamagawa, Japan.

Recibido para publicación: 15-I-71

NUTRICION Y FERTILIZACION DEL FRESON DE LA «SIERRA DE FRANCIA». CAMPAÑA 1968-69

II. DIAGNOSTICO FOLIAR

por

L. SANCHEZ DE LA PUENTE

S U M M A R Y

NUTRITION AND FERTILIZATION OF THE STRAWBERRY OF «SIERRA DE FRANCIA». AGRICULTURAL YEAR 1968-69. II. FOLIAR DIAGNOSTIC

A study on the foliar diagnostic in two experimental plots of strawberry has been made. From a statistic analysis by regression it is concluded that:

Plants growing on a sandy soil of low organic matter content showed potassium deficiency which could be corrected by adding nitrogen.

Plants growing on a loam-sandy soil, low in available phosphorus showed deficiency in that element which could not be corrected by adding superphosphate. It is suggested that a foliar spray with phosphorus would recover the plant from that deficiency.

I N T R O D U C C I Ó N

En la Nota I (9) se estudiaron los resultados de seis campos de experimentación de fresa desde un punto de vista global y comparativo, analizando la calidad de los suelos, las particularidades climáticas y la composición química de las hojas. El estado de nutrición y la influencia que sobre el mismo ha ejercido un determinado tipo de fertilización no se definen, sin embargo, mediante los estudios mencionados; el diagnóstico foliar exige siempre conocer las relaciones entre la producción y los niveles de los nutrientes en esta parte de la planta.

Observaciones más o menos prolongadas en el tiempo, en zonas de cultivo relativamente homogéneas, permiten definir «niveles de suficiencia» que, si bien en las relaciones con el rendimiento presentan gran libertad, tienen, por otra parte, una extensa aplicabilidad. No obstante, aun en zonas de análogas características climatológicas, cada tipo de suelo, cada variedad de planta y otras circunstancias deben incidir en la nutrición, pudiendo dar lugar a situaciones completamente distintas. Este es el caso en dos campos de experimentación de los presentados en la Nota I, cuyos resultados se exponen en el presente trabajo.

EXPERIMENTACIÓN Y RESULTADOS

Se describen en (9), donde se encuentran los datos del análisis químico y mecánico de los suelos, la climatología, la fertilización, los rendimientos obtenidos y el análisis químico de las hojas. Los dos campos de experimentación donde se realiza el diagnóstico foliar son el número 5 (Linares de Riofrío) y el número 6 (Navarredonda de la Rinconada).

MÉTODO DE ANÁLISIS DE RELACIONES

Los niveles de los nutrientes, nitrógeno (X_1), fósforo (X_2), potasio (X_3), calcio (X_4) y magnesio (X_5), de hojas completa y recientemente extendidas, tomadas del centro de la planta en la floración (1), se han expresado, por un lado, en porcentaje de materia seca, y por otro, en forma de «equilibrios ternarios» (porcentaje de cada uno en la suma de tres), considerando indiscriminadamente todas las combinaciones ternarias posibles de los citados cinco elementos. Se aplica, para ambas formas de expresión, el análisis estadístico por regresión en su relación con el rendimiento (Y_0). Se obtienen los siguientes cuadros de coeficientes de correlación:

CUADRO N.º 1

Nutrientes en porcentaje de materia seca

CORRELACIONES			
SIMPLES	PARCIALES		MÚLTIPLES
	Dos variables	Tres variables	Dos variables
<i>Campo n.º 5</i>			
$r_{03} = 0,565^*$	$r_{03.1} = -0,224$	$r_{03.12} = -0,194$	$R_{0.23} = 0,633^*$
	$r_{03.2} = 0,607^*$	$r_{03.24} = 0,602^*$	
	$r_{03.4} = 0,549^*$	$r_{03.25} = 0,515$	
	$r_{03.5} = 0,460$		
<i>Campo n.º 6</i>			
$r_{03} = -0,464$	$r_{03.1} = -0,500$	$r_{03.12} = -0,572^*$	
	$r_{03.2} = -0,543^*$	$r_{03.24} = -0,536$	
	$r_{03.4} = -0,465$	$r_{03.25} = -0,525$	
	$r_{03.5} = -0,441$		

* Significativos.

CUADRO N.º 2

Nutrientes en forma de «equilibrios ternarios»

Equilibrios	CORRELACIONES	
	PARCIALES	MÚLTIPLES
	Tres variables	Tres variables
<i>Campo n.º 5</i>		
N K Ca	$r_{01.34} = 0,769^{**}$	$R_{0.184} = 0,827^{**}$
	$r_{08.14} = 0,787^{**}$	
	$r_{04.13} = 0,770^{**}$	
N K Mg	$r_{01.35} = 0,591^*$	$R_{0.185} = 0,682^x$
	$r_{08.15} = 0,602^*$	
	$r_{05.13} = 0,570^*$	
P K Ca	$r_{02.34} = 0,622^*$	$R_{0.284} = 0,688^x$
	$r_{08.24} = 0,667^*$	
	$r_{04.23} = 0,653^*$	
<i>Campo n.º 6</i>		
P K Mg	$r_{02.25} = -0,657^*$	$R_{0.285} = 0,766^*$
	$r_{08.25} = -0,665^*$	
	$r_{05.23} = -0,660^*$	

** Muy significativos.

* Significativos.

x Cerca de la significación.

RELACIONES OBTENIDAS

a) *Campo de experimentación de Linares de Riofrío (núm. 5)*

El potasio en el interior de la hoja

La cantidad de potasio de la hoja (X_3), expresada en porcentaje de materia seca, se encuentra ligada con la producción (y_0), según la siguiente relación simple significativa:

$$y_0 = 2.380 X_3^{1,07} \quad [I]$$

casi una proporción directa entre el nutriente y los rendimientos, es decir, a mayor contenido potásico, mayor producción.

Esta relación se obtiene incluyendo las influencias del nitrógeno y magnesio foliar y es independiente, por otra parte, de los niveles de fósforo y de calcio.

El potasio y el fósforo de la hoja

Si se consideran dos factores reguladores del rendimiento se obtiene la relación,

$$y_0 = \frac{1.833 X_3^{1,14}}{X_2^{0,519}} \quad [II]$$

con el potasio (X_3) y el fósforo (X_2) de la hoja (expresados en porcentaje de materia seca), dentro de los márgenes significativos, relación que no se diferencia en mayor cuantía de la anterior (I), pero que expresa con toda claridad la mayor influencia del potasio en la consecución del rendimiento.

Equilibrio «nitrógeno-potasio-calcio» foliar

Si se suman las concentraciones de los nutrientes que se consideren y se calcula el porcentaje de cada uno de ellos en aquella suma, los números obtenidos reciben conjuntamente el nombre de «equilibrio nutritivo», expresión muy utilizada en trabajos de nutrición (8).

Pues bien, cuando se utilizan tres variables el equilibrio mencionado es el mejor índice de la producción, por su máxima correlación, que es altamente significativa,

$$y_0 = 9,59 \cdot 10^{-110} X_1^{27,6} X_3^{29,3} X_4^{16,6} \quad [III]$$

En esta expresión, como en las dos anteriores, figura el potasio como el elemento de mayor significación e influencia, aunque muy seguido por el nitrógeno.

Otros equilibrios

Aunque no significativos, sí muy cerca de la significación aparecen los equilibrios «nitrógeno-potasio-magnesio» y «fósforo-potasio-calcio»,

en los que, además de figurar el potasio, destaca nuevamente como el elemento más ligado a la producción,

b) *Campo de experimentación de Navarredonda de la Rinconada* (núm. 6)

El potasio de la hoja

Este elemento (en porcentaje de materia seca) se encuentra relacionado con el rendimiento, cuando se separa la influencia del fósforo o las influencias conjuntas de nitrógeno y fósforo. El estado de nutrición de las plantas se define, principalmente, por los niveles de potasio y fósforo.

La correlación parcial citada es, por otra parte, inversa, que indica concentración potásica por exceso, contrariamente al campo de Linares, no obstante ser análogos en ambos ensayos los niveles del elemento en la hoja.

Equilibrio «fósforo-potasio-magnesio» en la hoja

Es el mejor índice del estado de nutrición, por su proximidad a la alta significación en su relación con el rendimiento. El potasio es el más significativo e influyente en la consecución del rendimiento, seguido del fósforo y, posteriormente, el magnesio.

La función de relación es:

$$y_0 = 3,75 \cdot 10^{-12} X_2^{2,41} X_3^{5,22} X_5^{1,57} \quad \text{[IV]}$$

donde X_2 , X_3 y X_5 , representan respectivamente al fósforo, potasio y magnesio e y_0 el rendimiento.

DISCUSIÓN

Linares de Riofrío

Si el equilibrio «nitrógeno-potasio-calcio» define mejor el estado de nutrición, deberá explicar con mayor confianza los hechos encontrados.

La ecuación (III) permite calcular el valor del equilibrio de máximo rendimiento o equilibrio óptimo (8):

$$N = 37,6 \%$$

$$K_2O = 39,9 \%$$

$$CaO = 22,5 \%$$

que conseguiría 7.089 Kg./Ha. de fruto, al que corresponden las siguientes concentraciones de los nutrientes, para un valor medio de $N + K_2O + CaO = 6,24$.

$N = 2,35 \%$ de materia seca

$K_2O = 2,49 \%$ » » »

$CaO = 1,40 \%$ » » »

La figura 1 es una expresión clara del efecto que valores distintos del equilibrio en el interior del vegetal tienen sobre el rendimiento. En ella se han señalado el punto óptimo y dos «curvas de nivel», con rendimientos mayores a medida que se acercan al óptimo.

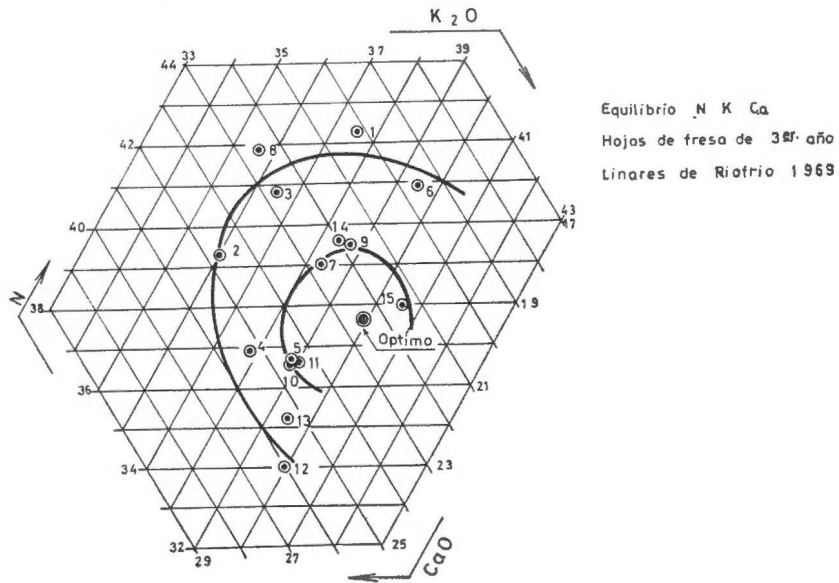


Fig. 1

TABLA I

	Rendimiento medio Kg./Ha.)
Curva exterior.....	5.568
Curva interior.....	6.660

La primera observación que puede hacerse es que, generalmente, todos los tratamientos presentan déficit de potasio, siendo ésta la razón

de las reiteradas relaciones encontradas con este elemento. El contenido nitrogenado y el de calcio aparecen por encima y por debajo del valor óptimo.

También puede observarse cómo equilibrios muy diversos pueden corresponder al mismo rendimiento. Análogamente, tratamientos de fertilización muy diferentes pueden dar rendimientos muy similares.

Las relaciones entre la fertilización y el estado de nutrición, definido por el equilibrio «nitrógeno-potasio-calcio» del vegetal, son difíciles de observar por su propia naturaleza. Sin embargo, pueden comentarse diversos hechos, suficientes para comprender el problema desde el punto de vista práctico.

Si se calculan los valores medios de los contenidos de nitrógeno, potasio y calcio —y los equilibrios correspondientes—, según la proporción de cada nutriente en el fertilizante, se obtiene la tabla II. La variación del equilibrio, expresado en la última columna, se representa en la figura 2.

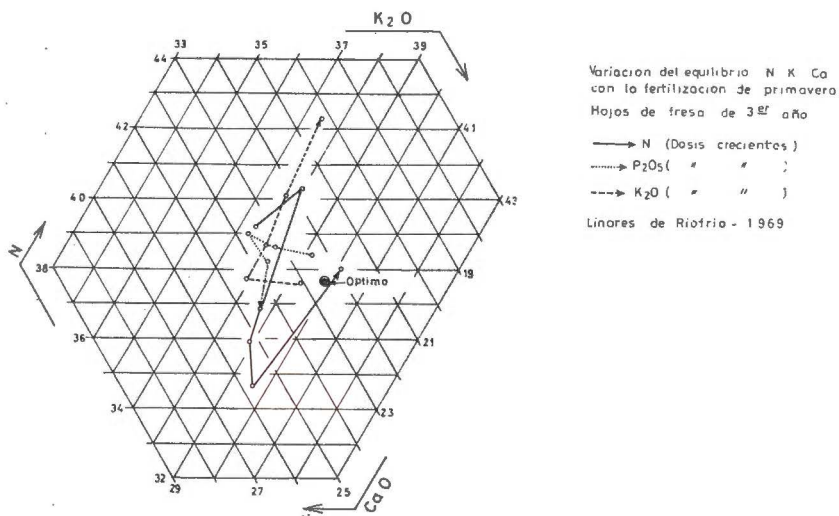


Fig. 2

En la figura 2 puede observarse el efecto que el incremento de cada nutriente en el fertilizante tiene sobre el equilibrio «nitrógeno-potasio-calcio».

Aumentos del nitrógeno añadido afectan al equilibrio incrementando la proporción potásica y, como consecuencia, acercándolo al óptimo. Existe sinergismo del nitrógeno añadido sobre el potasio del vegetal.

La variación del fósforo añadido mantiene el equilibrio no muy alejado del óptimo, pero tiende a separarse al aumentar la dosis.

El antagonismo del potasio adicionado sobre el calcio de la planta (2,

4 y 6) se observa claramente en la figura 2, alejándose el equilibrio para dosis crecientes del nutriente.

Por tanto, el déficit general de potasio en la planta se corrige, no mediante la adición de potasio al suelo, sino por la incorporación de nitrógeno. Los rendimientos menores se obtienen con bajas proporciones de nitrógeno y fósforo en el fertilizante, aumentando hacia proporción alta del nitrógeno y para nitrógeno constante hacia proporción alta de fósforo.

TABLA II

Valores medios de los contenidos de N, K_2O y CaO y equilibrios, según los tratamientos de fertilización

Fertilización con	Tratamientos números	Valores medios (hojas)			
		N %	K_2O %	CaO %	Equil. NKCa
8 % de N	1, 2, 3, 4 y 5	2,36	2,25	1,41	39,2 - 37,4 - 23,4
27 % de N	6, 7, 8 y 9	2,52	2,38	1,36	40,3 - 38,0 - 21,7
46 % de N	10, 11 y 12	2,26	2,46	1,59	35,9 - 38,9 - 25,2
65 % de N	13 y 14	2,23	2,55	1,66	34,6 - 39,6 - 25,8
84 % de N	15	2,45	2,61	1,38	38,0 - 40,5 - 21,5
8 % de P_2O_5	1, 6, 10, 13 y 15	2,38	2,43	1,39	38,1 - 39,2 - 22,4
27 % de P_2O_5	2, 7, 11 y 14	2,47	2,43	1,50	38,6 - 38,0 - 23,4
46 % de P_2O_5	3, 8 y 12	2,44	2,34	1,49	39,0 - 37,3 - 23,7
65 % de P_2O_5	4 y 9	2,32	2,32	1,43	38,2 - 38,2 - 23,6
84 % de P_2O_5	5	2,26	2,39	1,51	36,8 - 38,7 - 24,5
8 % de K_2O	5, 9, 12, 14 y 15	2,38	2,40	1,47	37,5 - 39,3 - 23,2
27 % de K_2O	4, 8, 11 y 13	2,38	2,40	1,54	37,7 - 37,9 - 24,4
46 % de K_2O	3, 7 y 10	2,44	2,39	1,47	38,7 - 37,9 - 23,4
65 % de K_2O	2 y 6	2,41	2,27	1,34	40,1 - 37,7 - 22,2
84 % de K_2O	1	2,45	2,17	1,17	42,3 - 37,5 - 20,2

Navarredonda de la Rinconada

El equilibrio «fósforo-potasio-magnesio» es el de mayor significación en su relación con el rendimiento. A él debe referirse la discusión de los resultados.

Las proporciones óptimas calculadas de la ecuación (IV) son:

$$P_2O_5 = 26,2\%$$

$$K_2O = 56,8\%$$

$$MgO = 17,0\%$$

con las que, teóricamente, se obtendría un rendimiento máximo, de 12 000 kilos/hectárea de fruto, valor más alejado del máximo experimental que en el caso del campo de Linares de Riofrío. Los defectos nutricionales de este campo son, por tanto, mayores que en el anterior y, desde luego, muy diferentes.

Para un valor medio de 3,42 para la suma $P_2O_5 + K_2O + MgO$, las concentraciones óptimas, expresadas en porcentaje de materia seca, serían:

$$P_2O_5 \text{ } \%/_0 = 0,89$$

$$K_2O \text{ } \%/_0 = 1,95$$

$$MgO \text{ } \%/_0 = 0,58$$

que supone para nuestros resultados defecto de fósforo y magnesio y exceso de potasio.

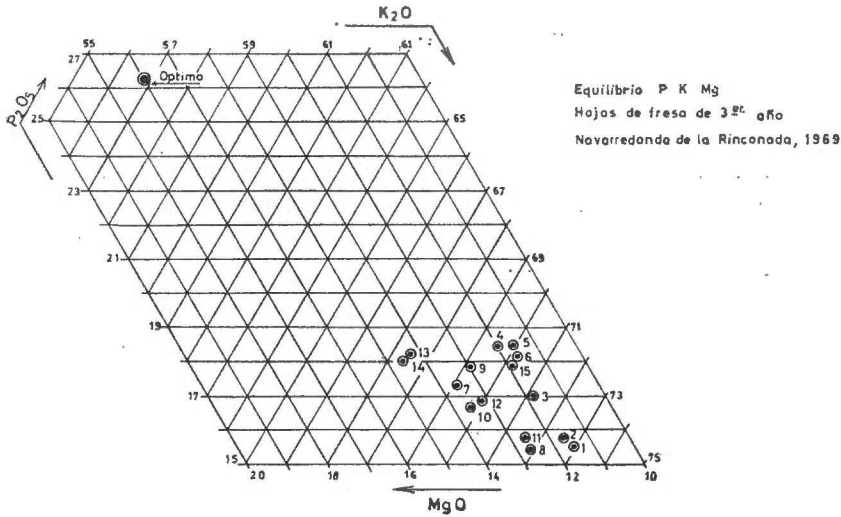


Fig. 3

Las concentraciones relativas son, sin embargo, las referencias de confianza, ya que con ellas se ha obtenido la correlación. Por ello, se han representado en la figura 3 las distintas posiciones de los tratamientos del ensayo, para estudiarlas comparativamente con la posición del óptimo calculado de la ecuación (IV).

La principal característica de esta figura es que todos los tratamientos son fuertemente deficientes en fósforo, deficientes en magnesio y tienen exceso de potasio. La disminución de la proporción de potasio dirige los tratamientos hacia el óptimo y lleva emparejados los aumentos de fósforo y magnesio. De ahí la importancia de la concentración potá-

sica y su relación inversa con la producción. El rendimiento, en términos generales, se hace mayor al acercarse al valor del equilibrio óptimo. Podemos considerar, ya que se trata de concentraciones relativas, que la deficiencia de fósforo (que lleva consigo exceso de potasio) es la principal causa de perturbación en la nutrición de estos ensayos. Esto queda patente si se separan los tratamientos en dos grupos, formando parte del primero aquellos que presentan una proporción de fósforo mayor del 17 por 100 y componiendo el segundo los restantes. La producción media de los primeros es de 9.045 Kg/Ha., mientras que la de los segundos es solamente 7.216.

El efecto de la fertilización en el equilibrio se observa mediante los valores medios de los contenidos de fósforo, potasio y magnesio, según el tratamiento y calculando después los equilibrios correspondientes, como se indica en la tabla III. El desplazamiento del equilibrio, a medida que la proporción de cada nutriente aumenta en la fertilización, se representa en la figura 4.

TABLA III

Valores medios de los contenidos de P_2O_5 , K_2O y MgO y equilibrios, según los tratamientos de fertilización

Fertilización con	Tratamientos números	Valores medios (hojas)			
		P_2O_5 ‰	K_2O ‰	MgO ‰	Equilibrio PKMg
8 % de N	1, 2, 3, 4 y 5	0,62	2,58	0,43	17,1 - 71,1 - 11,8
27 % de N	6, 7, 8 y 9	0,58	2,36	0,43	17,2 - 70,0 - 12,8
46 % de N	10, 11 y 12	0,55	2,36	0,44	16,4 - 70,5 - 13,1
65 % de N	13 y 14	0,58	2,17	0,47	18,0 - 67,4 - 14,6
84 % de N	15	0,59	2,31	0,39	17,9 - 70,3 - 11,8
8 % de P_2O_5	1, 6, 10, 13 y 15	0,58	2,36	0,42	17,3 - 70,2 - 12,5
27 % de P_2O_5	2, 7, 11 y 14	0,56	2,37	0,44	16,7 - 70,2 - 13,1
46 % de P_2O_5	3, 8 y 12	0,57	2,45	0,44	16,5 - 70,8 - 12,7
65 % de P_2O_5	4 y 9	0,64	2,44	0,44	18,2 - 69,3 - 12,5
84 % de P_2O_5	5	0,68	2,59	0,43	18,4 - 70,0 - 11,6
8 % de K_2O	5, 9, 12, 14 y 15	0,60	2,36	0,44	17,6 - 69,5 - 12,9
27 % de K_2O	4, 8, 11 y 13	0,57	2,36	0,44	16,9 - 70,0 - 13,1
46 % de K_2O	3, 7 y 10	0,56	2,41	0,45	16,4 - 70,4 - 13,2
65 % de K_2O	2 y 6	0,59	2,50	0,41	16,9 - 71,4 - 11,7
84 % de K_2O	1	0,55	2,60	0,41	15,4 - 73,1 - 11,5

La adición de nitrógeno (exceptuando el tratamiento número 15) dirige el equilibrio hacia el óptimo, teniendo acción sinérgica sobre el fósforo y el magnesio de la planta y antagónica sobre el potasio.

El fósforo del fertilizante también presenta cierto sinergismo sobre

el de la planta; el potasio añadido aumenta la proporción de este nutriente a costa principalmente del fósforo.

En cualquier caso, ningún tratamiento de fertilización de los empleados aproxima el equilibrio al punto óptimo, por lo que la absorción del fósforo parece entorpecida.

La fertilización aconsejable ha de ser, pues, alta de nitrógeno y fósforo (en forma asimilable) y baja de potasio.

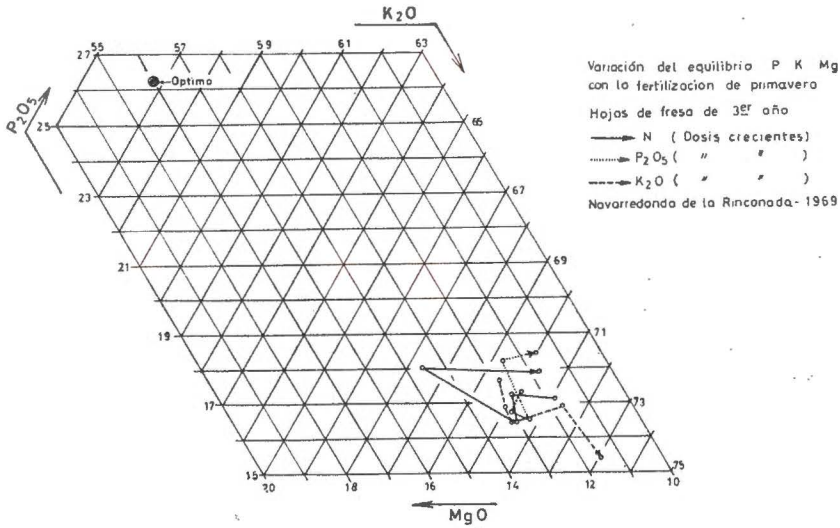


Fig. 4

CONSECUENCIAS

En Linares de Riofrío la fertilización aconsejable, dentro del método utilizado de las «Variantes Sistemáticas» (5), ha de ser, pues, de alta proporción en nitrógeno y baja en fósforo y potasio. Este resultado va unido a todas las condiciones que ha tenido el ensayo. Así, por ejemplo, en invierno recibió fertilización de fondo fosfo-potásica. Las lluvias de enero, febrero y marzo fueron abundantes cuando se añadieron los fertilizantes. El suelo es arenoso y de fácil drenaje, estando recomendada la adición de nitrógeno en primavera (2) y más aún si, como en el presente caso, es de bajo contenido en materia orgánica. El desarrollo radicular es fuerte en esta época y se estimula por la adición de nitrógeno (3), lo que favorece la asimilación del potasio, como se ha visto. El pH y el contenido en calcio del suelo, unido al calcio que lleva incorporado el fertilizante nitrogenado, ratifica la importancia de la nutrición cálcica y el antagonismo potasio-calcio, de tanta significación en la evolución del rendimiento.

En Navarredonda de la Rinconada los resultados expuestos también

tienen íntima relación con las condiciones del cultivo. Como en el campo anterior, hubo fertilización del fondo fosfo-potásica en invierno. La climatología también fue análoga, con precipitaciones abundantes en enero, febrero y marzo. El suelo, en cambio, es muy distinto, de textura limo-arenosa, con un contenido en fracciones finas del 47,6 por 100 y muy pobre en fósforo asimilable. A ello puede deberse la baja absorción de fósforo, pobremente estimulada por su adición, ya que puede fijarse al suelo, sin detrimento de una buena absorción potásica, aunque el potasio asimilable sea bajo. La comprobación de lo que antecede requeriría estudios más profundos, en los que la mineralogía de las fracciones finas, los factores físicos del suelo y la participación de la materia orgánica en el suministro de fósforo a la planta desempeñaría un papel importante. La aspersión foliar de fósforo (T) pudiera también tener efectos beneficiosos, así como también la adición de magnesio.

Agradecimiento

El autor agradece la colaboración de don Dionisio González de Dios, por el cálculo de las regresiones realizado con la máquina «Olivetti Programa 101».

RESUMEN

Del estudio realizado del diagnóstico foliar en dos campos de experimentación de fresa, mediante el análisis estadístico por regresión, se deducen:

Trastornos nutricionales por defecto de potasio en un suelo arenoso de pobre contenido en materia orgánica, corregibles mediante la adición de nitrógeno.

Deficiencia de fósforo en un suelo limo-arenoso, pobre en fósforo asimilable, no corregible mediante la adición de superfosfato, señalándose la posibilidad de la aspersión foliar.

Centro de Edafología y Biología Aplicada de Salamanca.

BIBLIOGRAFÍA.

- (1) BOULD, C., BRADFIELD, E. G. and CLARKE, G. M. 1960. Leaf analysis as a guide to the nutrition of fruit crops. I. General principles, sampling techniques and analytical methods. *J. Sci. Fd. Agric.*, 11, 229.
- (2) BOYCE, B. R. and MATLOCK, D. L. 1966. Strawberry nutrition. Ch. XV in «Fruit Nutrition» by N. F. CHILDERS, Ed. Horticultural Publications Rutgers-The State University. New Brunswick, New Jersey, U. S. A., 529 y 540.
- (3) DARROW, G. M. 1966. The strawberry. History, breeding and physiology. Ho't. Rinehart and Winston, New York, 316.
- (4) HOLEVAS, D. C. 1968. Response of strawberry plants to N and K supply in relation to their stage of growth and nutrient status. II Coloquio europeo y mediterráneo sobre el control de la fertilización de las plantas cultivadas. Sevilla (España), 701.
- (5) HOMES, M. V. 1953. L'alimentation minerale des plantes et le probleme des engrais chimiques. Masson et Cie. París,

- (6) NAUMAN, W. D. 1964. The nutrient levels of young fruit trees and strawberries as influenced by carbonates. I Coll. eur. controle nutr. miner. fertil. cult. mediterr. Montpellier, 130.
- (7) NORTON, R. A. and WITWER, S. H. 1963. Foliar and root absorption and distribution of phosphorus and calcium in the strawberry. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci., 82, 277.
- (8) SÁNCHEZ DE LA PUENTE, L. y LOBATO BERCIANO, M.* P. 1970. Nutrición mineral de la avena sativa. I. Relaciones «rendimiento-peso de la hoja nutrientes». An. Edaf., 29, 209.
- (9) SÁNCHEZ DE LA PUENTE, L., SÁNCHEZ SANTOS, L. y MARTÍN CEA, M. 1971. Nutrición y fertilización del fresón de la «Sierra de Francia». Campaña 1968-69. I. Estudio comparativo. An. Edaf. 30. (En prensa.)

Recibido para publicación: 24-II-71

APLICACION DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA AL ESTUDIO DE LA ACCION DE LOS EXTRACTANTES: HIDROXIDO SODICO Y RESINA LEWATIT-100 SOBRE LA FRACCION HUMIDIFICADA DE LA MATERIA ORGANICA

por

V. HERNANDO, B. C. ORTEGA y C. FORTUN

SUMMARY

APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY TO THE STUDY OF THE ACTION OF EXTRACTIVE AGENTS SODIUM HIDROXIDE AND LEWATIT-S-100 RESIN ON THE HUMIFIED FRACTION OF ORGANIC MATTER

In the present paper, we study the different behaviour of the extractive agents: NaOH 0,1 N and cationic resin Lewatit-S-100 on the humic fraction of a farm manure and a peat.

The study and comparison of humic and hylatomelanic acids has been made by means of chemical groups analysis and infrared spectroscopy resulting the same differences in each of them, based chiefly upon carboxylic, phenolic and quinonic groups and also $-\text{CH}_2-$ groups.

INTRODUCCIÓN

La extracción de la materia orgánica humificada de un estiércol o de una turba requiere el tratamiento de estas sustancias con agentes por lo general alcalinos a pH elevados. En estos medios alcalinos es muy probable que se verifiquen reacciones secundarias que afecten a las sustancias húmicas extraídas. La finalidad de este trabajo está dirigida en el sentido de poder encontrar un extractante cuya influencia sobre la fracción extraída sea nula o al menos mínima.

En este trabajo comparamos los ácidos húmicos e hylatomelánicos extraídos de un estiércol y una turba, empleando para su extracción el método clásico del NaOH 0,1 N y otro que utiliza como agente extractante la resina catiónica Lewatit-S-100.

Realizamos este experimento con turba y estiércol porque, tanto el grado de humificación como las sustancias húmicas que contienen ambos productos, son diferentes, y hemos pensado que la acción de los extractantes ha de ser distinta en ambos casos.

Creemos que la diferente acción de ambos extractantes pueda quedar reflejada tanto en el contenido de grupos funcionales por las fracciones húmicas como en la posible transformación físico-química de estos grupos y de sus posiciones en las moléculas, ocasionadas por la acción drástica de la NaOH.

Las técnicas utilizadas en el estudio y comparación de las sustancias extraídas han sido, por una parte, un método analítico cuantitativo para la determinación de grupos tan fundamentales y característicos de los compuestos húmicos como son los carboxílicos y fenólicos, y, por otra parte, la espectroscopía infrarroja nos permitió encontrar diferencias tanto cuali como cuantitativas entre los distintos grupos funcionales de las moléculas de las sustancias húmicas extraídas.

PARTE EXPERIMENTAL

a) *Extracción y purificación*

Cien gramos de estiércol o turba se agitan en un recipiente de vidrio con 500 c. c. de NaOH 0,1 N durante noventa minutos. El extracto obtenido se centrifuga a 3.000 r. p. m. durante veinte minutos y se precipitan los ácidos húmicos con SO_4H_2 2 N hasta $\text{pH} = 1$. El precipitado se centrifugó a 4.000 r. p. m. durante veinte minutos. Se lavó varias veces con agua destilada y a continuación se introdujo en bolsas de colodion para dializarlos.

Una vez purificado el ácido húmico, se puso en placas Petri y se secaron al vacío a la temperatura de 35°C .

El mismo proceso se siguió para hacer las extracciones con resina Lewatit-S-100, utilizando en este caso 100 gr. de estiércol o de turba y 100 gr. de resina con 500 c. c. de agua destilada, así como también variando el tiempo de agitación, que fue de seis horas. Los ácidos himatomelánicos se separaron de los húmicos con etanol mediante un proceso de reciclado con soxhlet. El alcohol se evaporó a vacío a la temperatura de 35°C .

b) *Determinación de grupos funcionales*

Para la determinación de los grupos carboxílicos e hidroxil-fenólicos hemos seguido el método de Dragunov (4).

Los resultados obtenidos para los ácidos húmicos e himatomelánicos expresados en meq./100 gr. de muestra, los representamos en los cuadros siguientes. Estos valores son la media de cuatro repeticiones.

CUADRO N.º 1

Determinación de grupos carboxílicos y fenólicos de ácidos húmicos de estiércol y de turba extraídos con NaOH 0.1 N y Resina, expresados en meq/100 gr.

Substancias empleadas	Extractantes	Grupos carboxílicos	Grupos fenólicos
Estiércol	NaOH 0.1 N	114.2	153.5
	Resina	123.8	189.4
Turba	NaOH 0.1 N	169.3	274.7
	Resina	112.4	175.6

CUADRO N.º 2

Determinación de grupos carboxílicos y fenólicos de ácidos himatomelánicos de estiércol y de turba extraídos con NaOH 0.1 N y Resina, expresados en meq/100 gr.

Sustancias empleadas	Extrantantes	Grupos carboxílicos	Grupos fenólicos
Estiércol	NaOH 0.1 N	211.6	192.4
	Resina	216.5	167.5
Turba	NaOH 0.1 N	259.4	291.1
	Resina	159.2	244.8

c) *Relación entre el pH de los extractos obtenidos con NaOH 0,1 N y resina Lewatit-S-100*

Como ya hemos indicado anteriormente, uno de los factores que puede tener más influencia en las transformaciones verificadas en las moléculas orgánicas humificadas es precisamente el pH tan elevado que poseen los extractantes alcalinos generalmente empleados.

Como podemos observar en la tabla III, los extractos realizados con NaOH 0,1 N elevan el pH, en el caso del estiércol, de 6,90 a 12,5, y en el de la turba de 3,80 a 8,90.

Sin embargo, en el caso de las extracciones hechas con resina vemos

como el pH prácticamente no varía, de 6,90 a 6,78 para el estiércol y de 3,80 a 4,75 para la turba.

CUADRO N.º 3

pH de los extractos, según el extractante empleado NaOH 0.1 N o Resina catiónica

Substancias empleadas	pH	Extractantes	pH del extracto
Estiercol.	6.90	NaOH 0.1 N	12.50
		Resina	6.78
Turba	3.80	NaOH 0.1 N	8.90
		Resina	4.75

d) *Espectros de absorción infrarroja*

La espectroscopía infrarroja permite la determinación de grupos funcionales. En el caso de moléculas sencillas, los espectros de absorción infrarroja dan una idea de sus grupos de una forma cualitativa y de una manera aproximada también cuantitativa. Con los datos obtenidos mediante el análisis por espectrofotometría infrarroja, y conociendo bien el peso molecular o la fórmula empírica de la molécula en cuestión, podremos llegar a saber de qué compuesto se trata. Cuando la molécula es muy compleja, como es, por ejemplo, la de los ácidos húmicos, los espectros de absorción infrarroja tan sólo nos pueden dar una idea de los grupos funcionales que dicha molécula posee y la información obtenida mediante esta técnica se limitará a confirmarnos los resultados obtenidos mediante técnicas analíticas.

Se obtuvieron los espectros infrarrojos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 225 entre 4.000 y 200 cm^{-1} . Se utilizó la técnica de los comprimidos de BrK (300 mg. de BrK y 2 mg. de muestra).

En la figura 1 se dan los espectros correspondientes a los ácidos húmicos de un estiércol, extraídos con NaOH 0,1 N y resina Lewatit-S-100, respectivamente. La figura 2 corresponde a los espectros de absorción infrarroja de los mismos ácidos que el caso anterior, pero extraídos de una turba.

A continuación damos las asignaciones más probables de las bandas de absorción infrarroja (5, 6, 2, 8, 3).

3.690.—Vibraciones de valencia de los grupos OH de arcillas.

3.400.—Vibraciones de valencia de los grupos OH asociados (alcoholes, fenoles) y H_2O .

- 2.970, 1.460, 1.370.—Vibraciones de valencia y deformación de los CH_3 alifáticos.
 2.923, 2.850, 1.460.—Vibraciones de valencia y deformación del CH_2 alifático.
 1.600, 1.540, 1.504.—Bandas que nos determinan el anillo aromático.
 1.715, 1.416, 1.248, 910.—Bandas que nos identifican el grupo ácido.
 3.400, 1.120, 1.090.—Alcoholes secundarios y vibración de C-O de éteres alifáticos. La banda 3.400 también hay que considerarla como una de las del H_2O .

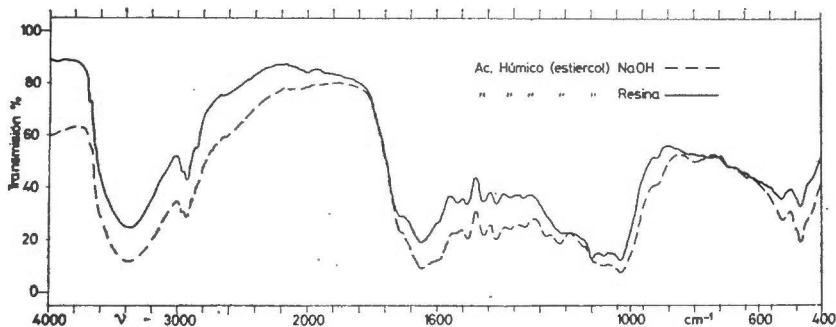


Fig. 1.—Espectros de absorción infrarroja de ácidos húmicos extraídos de un estiércol con NaOH y resina Lewatit-S-100.

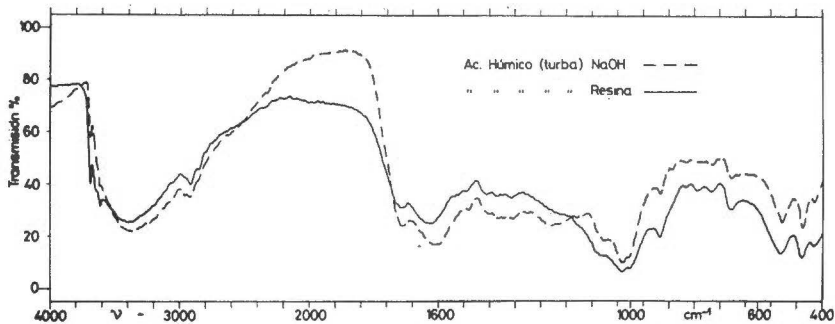


Fig. 2.—Espectro de absorción infrarroja de ácido húmico extraído de una turba con NaOH 0,1 N y resina Lewatit-S-100.

- 3.400, 1.216, 1.164.—Bandas que nos identifican la presencia de fenoles (como en el caso anterior, la de 3.400 puede ser de H_2O).
 1.650, 1.624.—Vibración de los enlaces $\text{C} = \text{C}$ y $\text{C} = \text{O}$ de quinonas, ácidos con asociación intramolecular, H_2O y vibración del enlace $\text{C} = \text{N}$.
 1.028, 688, 525, 466.—Vibración del enlace $\text{Si} - \text{O}$ de arcillas.
 768, 780, 793.—Vibración fuera del plano del $\text{C} - \text{H}$ del anillo.

Las figuras 3 y 4, respectivamente, nos muestran los espectros de absorción infrarroja de ácidos himatomelánicos de un estiércol (3) y de una turba (4), extraídos con NaOH 0,1 N y Lewatit-S-100.

Observamos en los espectros de estos ácidos la mayor intensidad de las bandas de CH_2 respecto a la de los ácidos húmicos, así como también son más claras las bandas del grupo ácido.

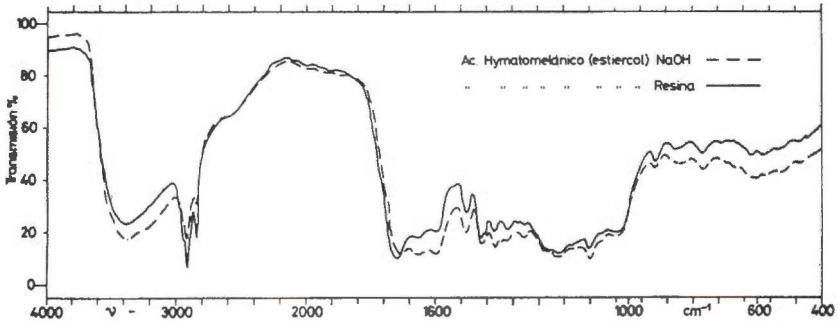


Fig. 3.—Espectros de absorción infrarroja de ácidos himatomelánicos extraídos de un estiércol con NaOH 0,1 N y resina Lewatit-S-100.

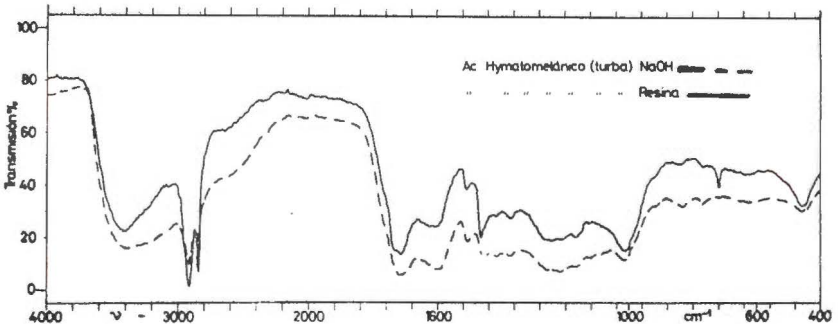


Fig. 4.—Espectros de absorción infrarroja de ácidos himatomelánicos extraídos con una turba con NaOH 0,1 N y resina Lewatit-S-100.

De igual manera que en el caso anterior, damos las asignaciones más posibles de las bandas de absorción infrarroja.

3.400.— H_2O y vibración del OH asociado de alcoholes y fenoles (asociación intermolecular).

2.980, 2.950, 1.375.—Vibración de la valencia y deformación de los CH_3 alifáticos.

2.920, 2.850, 1.460.—Vibración de valencia y deformación de los CH_2 alifáticos.

1.600, 1.504.—Vibraciones del anillo aromático.

1.712, 1.416, 1.240, 920.—Bandas que nos identifican el grupo COO^- .

- 3.400, 1.220.—Bandas que caracterizan los fenoles. La de 3.400 también puede atribuirse al H_2O .
- 1.264, 1.240.—Vibraciones del enlace C — O de éteres aromáticos.
- 3.400, 1.125.—Alcoholes secundarios y vibración del C — O de éteres alifáticos.
- 1.650.—Vibración de los enlaces C = C y del C = O de quinonas, grupos ácidos con asociación intramolecular, vibración del enlace C = N y H_2O .
- 848, 832, 768, 720.—Vibración de C — H del anillo fuera del plano.
- 1.028, 668, 620, 578, 528, 464.—Bandas que se pueden atribuir a los silicatos.

DISCUSIÓN

Al observar las tablas I y II de las figuras 1, 2, 3 y 4, vemos como tanto los análisis de grupos funcionales como ciertas bandas de los espectros de absorción infrarroja son diferentes en todos los casos. Esto nos demuestra que existe una acción por parte del extractante sobre la fracción húmica extraída.

Al comparar el ácido húmico extraído de un estiércol con NaOH y resina (tabla I, fig. 1) observamos lo siguiente: el análisis de grupos funcionales (tabla I) nos muestra que los ácidos húmicos extraídos con resina de un estiércol presentan una mayor proporción de grupos hidroxil-fenólicos y una ligera mayor proporción de grupos carboxílicos que los extraídos con NaOH.

Por otro lado, al comparar los espectros de absorción infrarroja de estos mismos ácidos (fig. 1) se observa que las bandas de 3.400 y 1.200 que nos determinan los grupos fenólicos son más intensas (*) en el caso del ácido húmico extraído con resina, hecho que nos confirma el análisis de grupos funcionales.

Hay que tener en cuenta que la estimación cuantitativa que nos dan los espectros de absorción infrarroja es sólo aproximada, y la consideramos solo como una confirmación de la bondad de los datos analíticos en los que nos basamos.

Por otra parte, también estos análisis de grupos funcionales nos confirman el hecho de que las bandas que nos determinan los grupos ácidos no presentan diferencias apreciables.

En cuanto a las bandas que determinan los anillos aromáticos, los CH_2 y CH_3 alifáticos, los alcoholes secundarios y C — O de éteres alifáticos, no presentan diferencias sensibles.

En lo que se refiere a la banda 1.652, que corresponde a la vibración del C = O de quinonas y de H_2O , se observan que es más intensa en el caso de ácido húmico extraído con NaOH, hecho que puede ser debido

(*) La intensidad de las bandas se da en absorbancia ($A = \log I_0/I$), siendo $A =$ absorbancia, $I_0 =$ intensidad inicial, $I =$ intensidad final.

a una oxidación, por parte de la NaOH, de fenoles a quinonas, lo cual está dentro de lo posible.

En cuanto a los ácidos húmicos de turbas extraídos con NaOH y resina, hemos de tener en cuenta que la naturaleza de la turba es fundamentalmente distinta a la del estiércol, con una más completa humificación y con un pH más ácido.

Según el análisis de grupos funcionales hay una mayor proporción de grupos carboxílicos e hidroxil-fenólicos, en el caso de los ácidos húmicos extraídos con NaOH.

Aparecen en estos ácidos húmicos de turba bandas que no aparecen en el caso del estiércol, como son las de 3.684 y 3.620 que corresponden a los OH libres que pueden ser de los silicatos. Parece lógico pensar que en el caso de la turba los silicatos son, en parte, de naturaleza distinta a los que hay en el estiércol, hecho debido al tipo de suelos donde se ha formado la turba.

Las bandas de 3.400 (también de agua) y 1.248 son algo más intensas en el caso del ácido húmico de una turba extraído con NaOH, lo que nos indica que hay una mayor proporción de fenoles, hecho que está de acuerdo con el análisis de grupos funcionales.

De un modo similar, las bandas 1.712, 1.416, 1.248, 908 también nos indican que hay una mayor proporción de grupos carboxílicos en el ácido húmico extraído con NaOH, lo que también está de acuerdo con el análisis de grupos funcionales.

De igual forma las bandas que identifican los silicatos 1.024, 688, 528, 460 también son más intensas en el caso del ácido húmico extraído con NaOH.

En el resto de las bandas no se ven diferencias apreciables.

Vamos a estudiar a continuación las diferencias existentes entre los ácidos himatomelánicos de un estiércol extraídos con NaOH y resina, respectivamente (tabla II, fig. 3).

En el análisis de grupos funcionales observamos que, mientras en grupos fenólicos de los ácidos himatomelánicos de extracto de NaOH se presenta una mayor proporción, en grupos ácidos apenas se ven diferencias apreciables. Esto queda confirmado con los espectros de absorción infrarroja, en los que la banda de 1.220 es más intensa en el caso del extraído con NaOH que en el de resina. Las bandas que nos determinan el grupo ácido no presentan muchas diferencias, si bien son ligeramente más intensas las de los ácidos himatomelánicos extraídos con resina.

De acuerdo con las bandas 2.980, 1.375; la proporción de CH_3 en el de resina es algo superior a las del NaOH, y desde luego se ven diferencias apreciables en las bandas correspondientes al CH_2 (2.920, 2.850, 1.460), que son bastante más intensas en el extraído con resina.

Tampoco se observan diferencias apreciables en el resto de las bandas; tan solo la banda 1.125, que junto con la de 3.400 puede ser de

alcoholes secundarios o terciarios y que es algo más intensa en los extraídos con resina.

Con respecto a los ácidos himatomelánicos de turba extraídos con NaOH y resina (tabla II, fig. 4), el análisis de grupos funcionales nos muestran que hay mayor proporción de grupos carboxílicos e hidroxil-fenólicos en el caso de los extraídos con NaOH.

Las bandas de 3.400 y 1.200 nos indican que hay una menor proporción de grupos fenólicos en el caso del ácido himatomelánico extraído con NaOH, hecho que queda confirmado por el análisis de estos grupos por el método de Dragunov.

En el caso de los extraídos con resinas, las bandas de 2.920, 2.840, 1.464, que son las de los CH_2 , son mucho más intensas, lo que nos indica que hay una mayor proporción de estos grupos.

La banda 1.712 es más intensa en el ácido himatomelánico extraído con NaOH, por lo que parece lógico pensar que hay mayor proporción de grupos carboxílicos (en este caso hecho confirmado por el análisis de grupos funcionales).

La finalidad de este trabajo ha sido la de aportar nueva información sobre la naturaleza y efectos del extractante empleado para separar los ácidos húmicos de la materia orgánica humificada. En estos últimos años muchos investigadores han estudiado este problema y han utilizado diversos extractantes para realizar este estudio. Ultimamente Bremner (1), en 1966, y Lovesque y Schnitzer (7), en 1967, hicieron una extracción con resina Dowex-A-1, basándose para ello en la teoría de Bremner, que aseguraba que la materia orgánica se alteraba menos cuando se extraía con resina que cuando se extraía con álcali, y que el extracto no se contaminaba por el extractante cuando se usaba resina. Lovesque y Schnitzer (7) llegaron a la conclusión de que la relación C ácido húmico/C ácido fúlvico es mayor cuando se empleaba resina como extractante que cuando se empleaba NaOH, lo que se podría interpretar como que el ácido húmico extraído con resina tiene un peso molecular más alto que el extraído con NaOH.

De acuerdo con estas conclusiones y con nuestros resultados, cabe pensar que el hecho de que la materia orgánica humificada se altere menos al ser extraído con resina que con NaOH sea debido a que al estar unidas entre sí las moléculas de los ácidos húmicos por puentes de cationes, cuando se utilizan resinas catiónicas como extractantes, hay un intercambio de cationes Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , etc.; principalmente, cambiándose estos cationes-puente por iones H^+ , los cuales ya no pueden formar puentes de unión entre las moléculas del ácido húmico, con lo que éstos se separan entre sí y pasan a la solución sin experimentar cambio alguno en su constitución físico-química, mientras que en el caso de utilizar NaOH 0,1 N pueden tener lugar reacciones químicas que modifiquen tanto los grupos funcionales como la longitud de las cadenas de los compuestos heteropolicondensados que constituyen los ácidos húmi-

cos, con lo cual se extraen con sensibles alteraciones tanto funcionales como estructurales.

Esto es una confirmación de la conclusión sacada por Lovesque y Schnitzer (7), de la que el ácido húmico extraído con resinas tenía un peso molecular más alto que el extraído con NaOH, ya que al no haber experimentado modificación el pH no ha habido una variación en la estructura que tenía antes de ser extraído.

Y, en efecto, como puede apreciarse en nuestros resultados, y al menos en el caso del estiércol, la NaOH 0,1 N ha ejercido una acción un tanto destructiva, y ha dado lugar a transformaciones de la molécula de ácido húmico, pudiendo incluso, como dicen Lovesque y Schnitzer, haberse reducido su peso molecular.

CONCLUSIONES

Los ácidos húmicos extraídos de un estiércol con NaOH contienen una menor cantidad de fenoles y mayor de quinonas que los extraídos con resina; luego, en presencia de NaOH, se verifica una oxidación de fenoles a quinonas.

Los ácidos húmicos de estiércol y turba extraídos con NaOH 0,1 N contienen una mayor proporción de silicatos que los extraídos con resinas.

Los ácidos húmicos de turba, extraídos con NaOH 0,1 N, contienen mayor proporción de grupos fenólicos y ácidos que los extraídos con resinas.

Los ácidos himatomelánicos extraídos de un estiércol con resina contienen mayor cantidad de grupos $-\text{CH}_2-$ y menor de grupos alcohólicos secundarios y terciarios que los extraídos con NaOH 0,1 N; luego en los ácidos himatomelánicos extraídos con NaOH ha habido una transformación de los grupos CH_2 en alcoholes secundarios y terciarios.

Los ácidos himatomelánicos extraídos de una turba con NaOH 0,1 N presentan una mayor proporción de grupos carboxílicos y fenólicos que los extraídos con resina.

Los ácidos hematmelánicos extraídos de una turba con NaOH presentan menor proporción de grupos $-\text{CH}_2-$ y mayor de alcoholes secundarios que los extraídos con resina; por tanto, ha habido una transformación de grupos $-\text{CH}_2-$ a alcoholes secundarios.

RESUMEN

En este trabajo se demuestra, mediante el análisis de grupos carboxílicos y fenólicos y mediante la comparación de sus espectros de absorción infrarroja, la distinta naturaleza de las fracciones húmicas extraídas con NaOH 0,1 N y resina.

Para ello se extrajeron los ácidos húmicos e himatomelánicos de un estiércol y de una turba con NaOH 0,1 N y resina Lewatit-S-100.

Se purificaron y se separaron los ácidos himatomelánicos y húmicos con alcohol.

Se hicieron análisis de grupos carboxílicos y fenólicos por el método de Dragunov y se obtuvieron espectros de absorción infrarroja en un aparato Perkin-Elmer 225.

Posteriormente se hizo un estudio e interpretación de las bandas de dichos espectros y se sacaron como conclusiones que en los ácidos húmicos de un estiércol, el extraído con NaOH presenta una menor proporción de fenoles y mayor de quinonas, lo que indica una oxidación de fenoles a quinonas.

En el caso de los ácidos húmicos de una turba, las diferencias que se aprecian están en los grupos carbóxilos e hidroxil-fenólicos, que se presentan en mayor proporción en los extraídos con NaOH.

En lo que se refiere a los ácidos himatomelánicos extraídos de un estiércol y de una turba con NaOH presentan una transformación de los grupos CH_2 en alcoholes secundarios, y por otro lado, los ácidos himatomelánicos extraídos de una turba con NaOH presentan una mayor proporción de grupos carboxílicos y fenólicos que los extraídos con resinas.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) BREMNER, J. M. and C. LIN HO. (1961). *Agrom. Abst.*, 15.
- (2) DORMAAR, J. F. (1967). Infrared spectra of humic acids from soils formed under grass or trees, 37-45. Infrared absorption spectra of mineral matter derived from electro dialysed humic acids, 131-139. *Geoderma*, 1.
- (3) DORMAAR, J. F. and LUTWICK (1968). Infrared spectrum of humic acids. *Can. Abs.*, 29.
- (4) KONONOVA, M. M. (1966). *Soil Organic Matter*. Pergamon Press., 410.
- (5) KONONOVA, M. M. (1966). *Soil Organic Matter*. Pergamon Press., 418, 67-68.
- (6) KUMADA, K. and AIZAWA, K. (1967). The infrared spectra of humic acids. *Soil Plant. Fd.*, 3, 152.
- (7) LOVESQUE, M. and SCHNITZER, M. (1967). The extraction of soil organic matter by base and chelating resin. *Can. Jour of Soil Sci.*, 47, 76.
- (8) SCHNITZER, M., SHEARER, D. and WRIGHT, J. R. (1959). A study in the infrared of high molecular weight organic matter extracted by various reagents from a podzolic B horizon. *Soil. Sci.*, 87, 252.

Recibido para publicación: 26-II-71

INFLUJO DE LA IRRADIACION CON UV CERCANO SOBRE EL CRECIMIENTO Y METABOLISMO NITROGENADO DE *NICOTIANA RUSTICA* L. (*)

por

M. SERRANO, J. BARCELO, P. RADUA, C. MORALES y M.^a T. PINOL

SUMMARY

INFLUENCE OF NEAR UV RADIATION ON THE GROWTH AND NITROGEN METABOLISM OF «*NICOTIANA RUSTICA*» L.

It may be inferred that irradiation with UV of 3000-4000 Å, at the used doses, has performed on *Nicotiana rustica* L. a stimulating effect for the longitudinal growing and flowering process, as well as the nutrition and metabolism of the nitrogen has been activated. From all this, higher levels in most of the nitrogenous fractions have resulted. A brief hypothesis to explain the possible causes of the nicotine increasing in aerial organs is proposed.

INTRODUCCIÓN

Al estudiar el efecto de la luz UV sobre el desarrollo y el metabolismo nitrogenado de *Nicotiana rustica* L. es necesario tener en cuenta la longitud de onda y la dosis de la irradiación utilizada. El UV cercano, es decir, de longitud de onda superior a 3000 Å está comprendido en la zona de irradiación denominada fotobiológica (17); bajo su efecto las plantas no sólo desarrollan una fotomorfogénesis y metabolismo normales (2,8), sino que, frecuentemente, son estimuladas, como hemos podido apreciar en el presente trabajo. Por el contrario, las radiaciones UV de longitud de onda inferior a 3000 Å provocan fotorreacciones incompatibles con la ordenada existencia de las grandes moléculas altamente organizadas, como las de proteínas y ácidos nucleicos (17). Las fotorreacciones más energéticas o lesivas suelen ser ocasionadas por aquellas radiaciones más fuertemente absorbidas (14). En efecto, la primera ley de la fotoquímica (ley de Grotthus-Draper) establece que la luz tie-

(*) Este trabajo ha sido realizado con ayuda del Fomento de la Investigación en la Universidad.

ne que ser absorbida por una molécula para que su acción se traduzca en una reacción fotoquímica (14). Así se ha observado, por ejemplo, con la radiación de 2600 Å y las moléculas de ácidos nucleicos y de proteínas (10), o en las comprendidas entre 1800 y 1900 Å para el enlace peptídico (14). A pesar de todo, la absorción de una radiación no tiene que traducirse necesariamente en una reacción fotoquímica.

En el presente trabajo nos hemos limitado a estudiar la radiación UV de 3000-4000 Å con el máximo de emisión de 3550 Å, es decir, UV cercano, cuyo efecto sobre el desarrollo y el metabolismo de las fracciones nitrogenadas más importantes se ha revelado como estimulante.

PARTE EXPERIMENTAL

Condiciones del cultivo y de la irradiación

Los experimentos se han realizado con *Nicotiana rustica* L, por ser una planta fácil de cultivar y por contener alcaloides. Las semillas, después de bien lavadas con agua destilada, a fin de eliminar posibles sustancias inhibitoras hidrosolubles, localizadas en los tegumentos, se sembraron (3 de marzo de 1970) en tierra de buena clase, en macetas. Estas se dividieron en cuatro lotes, tres de ellos para ser irradiados con diferentes dosis de luz ultravioleta y uno que se dejó como control. Cinco-seis días después (8-9 de marzo) una buena parte de las semillas habían iniciado la germinación. Las macetas se dejaron en el invernadero, en las condiciones de temperatura que se indican en la tabla I.

T A B L A I

Valores medios (grados centígrados) de las temperaturas máximas y mínimas diarias durante los meses que duró el ciclo vegetativo de las plantas

M E S	Máxima	Mínima
Marzo	24,03	9,62
Abril	25,66	11,60
Mayo	28,67	11,93
Junio	32,60	19,66

El porcentaje de humedad se mantuvo relativamente alto y constante, dadas las condiciones del invernadero. Además de los riegos diarios con agua, las plantas recibieron otros, periódicos, con disolución nutri-

tiva completa. De este modo no se manifestó, durante el ciclo de cultivo, ningún síntoma externo debido a deficiencias minerales.

La irradiación se efectuó con tubos Philips «TL» 20 W/08, que emiten entre 3.000 y 4.000 Å, con el máximo en los 3.550 Å. Los tubos, en número de ocho, estaban situados en un plafón en el que ocupaban un área de 60 cm. (longitud del tubo) por 39,5 cm., superior a la ocupada por las plantas. La irradiación global emitida por estos tubos representaba $17,6 \times 10^7$ ergios (*).

La irradiación se inició cuando las plántulas tenían dos-tres días de edad y se prosiguió en días alternos, según se indica seguidamente:

Lote I	37 días	1 minuto	
	15 días	2 minutos	Total 67 minutos
Lote II	37 días	2 minutos	
	15 días	4 minutos	Total 134 minutos
Lote III	37 días	3 minutos	
	15 días	6 minutos	Total 201 minutos

En los primeros treinta y siete días de irradiación, correspondientes a setenta y tres días de ciclo vegetativo, no se apreció ningún síntoma externo digno de atención. Por ello, en un segundo período de quince días se duplicó la dosis de irradiación suministrada a cada uno de los lotes de plantas. La distancia a la que se efectuó la irradiación fue de 40 centímetros al principio, cuando las plantas eran pequeñas, y de 10 centímetros a las partes altas de las plantas, al final del ciclo de desarrollo.

El tiempo, en minutos, de irradiación que habían recibido las plantas de cada muestra recolectada fue el siguiente:

Muestra	Lote I	Lote II	Lote III
1. ^a	45	90	135
2. ^a	58	106	159
3. ^a	59	118	177
4. ^a	67	134	201

Preparación del material vegetal para el análisis

Las muestras se tomaron durante el período de floración. Recién recolectadas las plantas, se separan y pesan por separado, en fresco, hojas e inflorescencias, por un lado, y tallos por otro. Seguidamente

(*) Dadas las condiciones experimentales en que hemos trabajado, se puede admitir que existe una proporcionalidad entre las tres dosis de energía recibidas por las plantas, pero no pueden establecerse con exactitud las cantidades absolutas.

se sumergen, también por separado, en alcohol de 96 por 100 hirviendo. Todas estas operaciones se efectuaron en el tiempo más breve posible. Se dejan las plantas, con el alcohol utilizado para su estabilización, en frigorífico a -10°C , durante veinticuatro horas.

Hojas más inflorescencias, por un lado, y tallos por otro, se homogenizan en un homogenizador Servall Omni-mixer, manteniendo el recipiente de homogenización sumergido en un baño de metanol a -15°C . Se lleva el homogenizado a volumen conocido. Las fracciones nitrogenadas analizadas han sido las siguientes:

N-proteico, N- α -amino, N-amido, N-amónico y nicotina.

Peso seco

Para la determinación del peso seco se ha procedido con una fracción del homogenizado. Esta fracción se desecó a 105°C hasta peso constante.

Nitrógeno proteico

El sedimento resultante de la centrifugación del homogeneizado se trata con ácido tricloroacético al 10 por 100, durante dieciséis horas, a 2°C . Se centrifuga, y el residuo se vuelve a tratar con ácido tricloroacético al 5 por 100 durante veinte minutos en baño de agua a 90°C . Se vuelve a centrifugar y a lavar con ácido tricloroacético al 5 por 100. En este último residuo de «solo proteína» se determina el nitrógeno por el método de Kjeldahl. La digestión se ha efectuado según Lang (5), y la destilación por el procedimiento de Official Agricultural Chemists (11). El destilado se recoge en una disolución de ácido bórico al 1 por 100 y se titula con ácido sulfúrico N/70, utilizando como indicador una mezcla de rojo de metilo y azul de metileno.

Nitrógeno α -amino

El sobrenadante obtenido por centrifugación del homogenizado, junto con los líquidos del lavado del residuo, se evaporan a 35° a presión reducida. Se recoge el residuo con 50 ml. de agua destilada caliente. En una parte se determinan el N- α -amino por el método de Yemm y Cocking (18).

Nitrógeno-amido

Veinte ml. del extracto acuoso preparado para la determinación de aminoácidos se hidrolizan con 4 ml. de ácido sulfúrico al 30 por 100. Se

refrigerera, se alcaliniza con lejía de sosa al 30 por 100 y destila el amoniaco en un aparato de Kjeldahl, durante quince minutos, recogiendo el destilado en disolución de ácido bórico al 1 por 100. Se titula con ácido sulfúrico N/70. El valor obtenido corresponde a la suma N-amido más N-amónico, por lo que hay que restarle el correspondiente a este último (4, 13, 9).

Nitrógeno-amónico

Veinte ml. del extracto acuoso, obtenido según se indica en la determinación de N- α -amino, se alcalinizan con 20 ml. de disolución de NaOH N/5. Se destila en corriente de vapor, en aparato de Kjeldahl, durante diez minutos, recogiendo el destilado en disolución de ácido bórico al 1 por 100. Se titula con ácido sulfúrico N/70, como en los casos anteriores (9).

Nicotina

Para la determinación de la nicotina se ha procedido con una parte del homogeneizado. Este, después de acidificado con ácido clorhídrico, para evitar cualquier posible pérdida de alcaloide, se concentra en baño de agua. En la papilla resultante se determina la nicotina por el método gravimétrico, basado en su precipitación con ácido silicowolfrámico (12).

RESULTADOS

Además de los valores parciales hemos introducido en los cuadros de resultados un valor global. Este valor representa la suma de los valores parciales correspondientes a las cuatro muestras de plantas tomadas de cada lote de plantas irradiadas (I, II, III) y del control.

Los efectos sobre el crecimiento y metabolismo nitrogenado observados en plantas de *Nicotiana rustica* L. expuestas a las dosis de irradiación ensayadas en este trabajo son los siguientes:

a) Estímulo del crecimiento longitudinal (tabla II). Este estímulo es mayor a las dosis más bajas de irradiación.

b) No se aprecia estímulo en el peso seco (tabla III), siendo los valores en las plantas irradiadas iguales o inferiores que en las control. Se comprende fácilmente que un mayor crecimiento longitudinal de las plantas, causadas por un estímulo externo, no se traduzca en un aumento de peso.

c) Se observa un ligero estímulo sobre la floración y fructificación (tabla IV). Probablemente, la irradiación actúa sobre la yema terminal, induciendo en ella actividad mitótica que se traduce al mismo tiempo en un estímulo de la floración y del crecimiento longitudinal.

TABLA II

Crecimiento del tallo en longitud, expresado en centímetros

Ensayo	MUESTRAS				Valor global
	1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
Control	41,9	54,6	71,0	73,3	240,8
I	54,6	62,4	78,5	84,9	280,4
II	49,1	60,5	76,9	77,0	263,5
III	42,8	59,8	76,1	78,9	257,6

TABLA III

Peso seco expresado en gramos

Ensayo	Parte de la planta	Muestras				Valor global
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
C	Hojas inflorescencia...	5,35	6,60	9,05	10,57	31,57
	Tallo	2,78	3,49	3,96	4,81	15,04
	Parte aérea total	8,13	10,09	13,01	15,38	46,61
I	Hojas inflorescencia...	5,66	6,54	9,00	10,50	31,70
	Tallo	3,28	3,32	3,64	4,88	15,12
	Parte aérea total	8,94	9,86	12,64	15,38	46,82
II	Hojas inflorescencia...	4,19	6,71	9,06	9,79	29,75
	Tallo	2,15	3,16	3,75	4,05	13,11
	Parte aérea total	6,34	9,87	12,81	13,84	42,86
III	Hojas inflorescencia...	4,50	5,60	9,45	9,30	28,85
	Tallo	2,58	2,53	3,80	4,16	13,07
	Parte aérea total	7,08	8,13	13,25	13,46	41,92

d) Estímulo de la síntesis proteica en hojas + inflorescencia (tabla V), sobre todo en las plantas que recibieron las dosis más bajas. Este fenómeno se observa lo mismo si el nitrógeno proteico se refiere a hoja + inflorescencia total (tabla V) o como porcentaje de peso seco (tabla VI). En la tercera muestra de todos los ensayos (I, II, III y control) disminuyen los valores de proteína para volver a aumentar en la

TABLA IV

Estado vegetativo de las plantas

Ensayo	Estado vegetativo	Muestras				Valor global
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
C	Fructificación... ..	—	5	23	23	51
	Floración	1	13	—	—	14
	Floración incipiente ...	15	2	—	—	17
	Prefloral... ..	16	10	4	1	31
I	Fructificación... ..	—	4	25	24	53
	Floración	2	15	—	—	17
	Floración incipiente ...	10	8	—	—	18
	Prefloral... ..	21	3	2	—	26
II	Fructificación... ..	—	9	22	24	55
	Floración	7	9	—	—	16
	Floración incipiente ...	13	6	—	—	19
	Prefloral... ..	13	6	5	—	24
III	Fructificación... ..	—	4	25	24	53
	Floración	3	15	—	—	18
	Floración incipiente ...	5	3	—	—	8
	Prefloral... ..	25	8	2	—	34

cuarta muestra. La explicación para este fenómeno podría ser la siguiente: en primer lugar la proteína en la hoja no es un material estable que una vez formado no intervenga en el metabolismo (3, 15, 1). Además, a medida que las plantas se aproximan al final de su ciclo vegetativo, una parte importante de las hojas entran en senescencia, con la consiguiente disminución de su contenido proteico por hidrólisis y translocación (6). En efecto, justamente en esta muestra se observa un aumento del N-amido (tablas VII y VIII), constituido principalmente por los ácidos aspártico y glutámico, que (junto con la asparraguina y glutamina) son las formas de movilización del nitrógeno en las plantas. En la cuarta muestra se observa, en relación con la muestra anterior, un aumento en el contenido de proteína en hojas + inflorescencia, que puede atribuirse al proceso de desarrollo y maduración de las semillas (7, 16).

e) Los valores correspondientes a aminoácidos no permiten una clara interpretación. Quizá podría indicarse un ligero, aunque incierto, estímulo por la acción de la irradiación UV (tablas IX y X). En todo caso, la fracción aminoácido es muy inestable, ya que puede estar constituida por aminoácidos de degradación y de síntesis, ambas fácilmente variables.

f) No se observa ningún influjo de la irradiación sobre la fracción

TABLA V

Nitrógeno proteico por parte de planta ensayada, expresado en miligramos

Ensayo	Parte de la planta	Muestras				Valor global
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
C	Hojas inflorescencia...	56,0	121,0	101,0	150,0	428,0
	Tallo	16,0	24,0	25,5	18,0	83,5
	Parte aérea total	72,0	145,0	126,5	168,0	511,5
I	Hojas inflorescencia...	72,0	148,0	109,0	225,0	554,0
	Tallo	11,0	13,0	33,5	28,0	85,5
	Parte aérea total	83,0	161,0	142,5	253,0	649,5
II	Hojas inflorescencia...	84,3	176,0	104,0	209,0	573,3
	Tallo	10,0	26,0	33,0	20,0	89,0
	Parte aérea total	94,3	202,0	137,0	229,0	662,3
III	Hojas inflorescencia...	68,0	141,0	103,0	228,0	540,0
	Tallo	20,0	17,0	25,8	24,0	86,8
	Parte aérea total	88,0	158,0	128,8	252,0	626,8

TABLA VI

Nitrógeno proteico por parte de planta ensayada, expresado en porcentaje de peso seco

Ensayo	Parte de la planta	Muestras				Valor global
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
C	Hojas inflorescencia...	1,04	1,83	1,11	1,42	5,40
	Tallo	0,37	0,68	0,64	0,37	2,26
	Parte aérea total	0,88	1,43	0,97	1,09	4,37
I	Hojas inflorescencia...	1,27	2,26	1,21	1,90	6,88
	Tallo	0,33	0,39	0,92	0,47	2,11
	Parte aérea total	0,92	1,63	1,13	1,51	5,19
II	Hojas inflorescencia...	2,01	2,20	1,14	2,13	7,48
	Tallo	0,46	0,82	0,88	0,49	2,65
	Parte aérea total	1,48	2,04	1,07	1,64	6,23
III	Hojas inflorescencia...	1,51	2,51	1,09	2,45	7,56
	Tallo	0,77	0,67	0,68	0,57	2,69
	Parte aérea total	1,24	1,94	0,97	1,85	6,00

TABLA VII

Nitrógeno amido por parte de planta ensayada, expresado en miligramos

Ensayo	Parte de la planta	Muestras				Valor global
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
C	Hojas inflorescencia...	2,29	4,89	10,29	8,75	27,47
	Tallo	0,40	0,96	1,30	0,77	4,33
	Parte aérea total	2,69	5,85	11,59	9,52	31,80
I	Hojas inflorescencia...	2,75	5,72	10,11	9,00	27,75
	Tallo	0,63	0,86	1,60	0,87	4,67
	Parte aérea total	3,38	6,58	11,71	9,87	33,44
II	Hojas inflorescencia...	2,66	6,72	10,50	8,60	29,52
	Tallo	0,47	1,20	1,28	0,70	4,47
	Parte aérea total	3,13	7,92	11,78	9,30	33,99
III	Hojas inflorescencia...	3,75	5,62	9,11	7,60	27,33
	Tallo	0,38	1,04	1,20	0,76	4,35
	Parte aérea total	4,13	6,66	10,31	8,36	31,68

TABLA VIII

Nitrógeno amido por parte de planta ensayada, expresado en porcentaje de peso seco

Ensayo	Parte de la planta	Muestras				Valor global
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
C	Hojas inflorescencia...	0,042	0,074	0,113	0,082	0,311
	Tallo	0,014	0,028	0,033	0,015	0,090
	Parte aérea total	0,033	0,057	0,096	0,061	0,247
I	Hojas inflorescencia...	0,048	0,087	0,152	0,085	0,372
	Tallo	0,019	0,025	0,043	0,018	0,105
	Parte aérea total	0,037	0,066	0,114	0,064	0,281
II	Hojas inflorescencia...	0,063	0,100	0,104	0,087	0,354
	Tallo	0,021	0,037	0,026	0,017	0,101
	Parte aérea total	0,049	0,080	0,084	0,067	0,280
III	Hojas inflorescencia...	0,083	0,100	0,096	0,081	0,360
	Tallo	0,014	0,041	0,025	0,018	0,098
	Parte aérea total	0,058	0,081	0,071	0,062	0,272

T A B L A I X

α-aminoácidos por parte de planta ensayada, expresado en miligramos

Ensayo	Parte de la planta	M u e s t r a s				Valor global
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
C	Hojas inflorescencia...	36,91	60,30	81,20	80,23	258,64
	Tallo	10,45	15,98	16,98	21,55	64,96
	Parte aérea total	47,36	76,28	98,14	101,78	318,56
I	Hojas inflorescencia...	42,78	77,34	84,90	91,88	296,90
	Tallo	17,58	27,36	25,30	36,35	106,59
	Parte aérea total	60,36	104,70	110,20	128,23	403,49
II	Hojas inflorescencia...	54,67	70,10	77,27	79,60	281,54
	Tallo	10,76	20,98	20,61	29,51	81,86
	Parte aérea total	65,43	91,08	99,88	109,11	365,50
III	Hojas inflorescencia...	44,84	41,79	79,60	79,05	245,28
	Tallo	16,06	18,88	18,95	28,37	82,26
	Parte aérea total	60,89	60,67	98,55	107,42	327,53

T A B L A X

α-aminoácidos por parte de planta ensayada, expresado en porcentaje de peso seco

Ensayo	Parte de la planta	M u e s t r a s				Valor global
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
C	Hojas inflorescencia...	0,69	0,91	1,01	0,75	3,26
	Tallo	0,37	0,46	0,48	0,44	1,75
	Parte aérea total	0,58	0,75	0,71	0,66	2,70
I	Hojas inflorescencia...	0,75	1,18	0,94	0,74	3,61
	Tallo	0,53	0,82	0,69	0,53	2,57
	Parte aérea total	0,67	1,06	0,87	0,64	3,24
II	Hojas inflorescencia...	1,30	1,35	0,85	0,81	4,31
	Tallo	0,50	0,66	0,55	0,72	2,43
	Parte aérea total	1,03	0,92	0,77	0,80	3,52
III	Hojas inflorescencia...	0,99	0,71	0,83	0,85	3,41
	Tallo	0,62	0,74	0,49	0,68	2,53
	Parte aérea total	0,86	0,74	0,74	0,79	3,13

TABLA XI

Nitrógeno amónico por parte de planta ensayada, expresado en miligramos

Ensayo	Parte de la planta	Muestras				Valor global
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
C	Hojas inflorescencia...	2,29	4,30	5,12	4,10	16,81
	Tallo	0,40	0,33	1,06	0,43	2,22
	Parte aérea total	2,69	4,63	6,18	4,53	18,03
I	Hojas inflorescencia...	2,50	6,25	6,00	4,50	19,25
	Tallo	0,50	0,40	0,93	0,46	2,39
	Parte aérea total	3,00	6,65	6,93	4,96	21,54
II	Hojas inflorescencia...	2,75	5,30	4,80	3,60	16,45
	Tallo	0,63	0,67	1,05	0,41	2,76
	Parte aérea total	3,38	5,97	5,85	4,01	19,21
III	Hojas inflorescencia...	1,87	4,13	4,50	5,00	15,50
	Tallo	0,53	0,63	1,04	0,39	2,59
	Parte aérea total	2,40	4,76	5,54	5,39	18,09

TABLA XII

Nitrógeno amónico por parte de planta ensayada, expresado en porcentaje de peso seco

Ensayo	Parte de la planta	Muestras				Valor global
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
C	Hojas inflorescencia...	0,042	0,065	0,061	0,038	0,206
	Tallo	0,014	0,009	0,026	0,009	0,058
	Parte aérea total	0,033	0,045	0,051	0,028	0,157
I	Hojas inflorescencia...	0,044	0,095	0,090	0,034	0,263
	Tallo	0,015	0,012	0,025	0,006	0,058
	Parte aérea total	0,033	0,067	0,067	0,025	0,192
II	Hojas inflorescencia...	0,065	0,075	0,051	0,036	0,227
	Tallo	0,029	0,021	0,021	0,010	0,081
	Parte aérea total	0,053	0,060	0,041	0,029	0,183
III	Hojas inflorescencia...	0,041	0,073	0,045	0,053	0,212
	Tallo	0,020	0,025	0,029	0,009	0,083
	Parte aérea total	0,033	0,058	0,038	0,040	0,169

TABLA XIII

Nicotina por parte de planta ensayada, expresado en miligramos

Ensayo	Parte de la planta	Muestras				Valor global
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
C	Hojas inflorescencia...	28,6	41,7	42,1	49,4	161,8
	Tallo	3,9	6,6	9,0	10,0	29,5
	Parte aérea total	32,5	48,3	51,1	59,4	191,3
I	Hojas inflorescencia...	26,3	44,5	42,6	60,0	173,4
	Tallo	2,2	11,1	12,0	14,1	39,4
	Parte aérea total	28,5	55,6	54,6	74,1	212,8
II	Hojas inflorescencia...	23,8	45,5	56,3	48,6	174,2
	Tallo	2,5	9,3	16,6	10,6	39,0
	Parte aérea total	26,3	54,8	72,9	59,2	213,2
III	Hojas inflorescencia...	26,1	33,5	55,4	50,9	165,9
	Tallo	3,1	5,5	12,0	11,3	31,9
	Parte aérea total	29,2	39,0	67,4	62,2	197,8

TABLA XIV

Nicotina por parte de planta ensayada, expresado en porcentaje de peso seco

Ensayo	Parte de la planta	Muestras				Valor global
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
C	Hojas inflorescencia...	0,53	0,68	0,47	0,47	2,15
	Tallo	0,14	0,19	0,23	0,21	0,77
	Parte aérea total	0,40	0,48	0,38	0,39	1,65
I	Hojas inflorescencia...	0,46	0,68	0,47	0,57	2,18
	Tallo	0,07	0,33	0,33	0,29	1,02
	Parte aérea total	0,32	0,56	0,43	0,50	1,81
II	Hojas inflorescencia...	0,50	0,68	0,62	0,70	2,50
	Tallo	0,12	0,20	0,44	0,27	1,12
	Parte aérea total	0,41	0,55	0,57	0,43	1,90
III	Hojas inflorescencia...	0,58	0,60	0,59	0,55	2,32
	Tallo	0,12	0,22	0,32	0,27	0,93
	Parte aérea total	0,41	0,48	0,51	0,46	1,86

de nitrógeno amónico (tablas XI y XII). Lo mismo en las plantas irradiadas que en las de control, en las muestras segunda y tercera se observó un mayor valor de la fracción nitrógeno amónico en hojas + inflorescencia y en tallo, lo mismo si se refiere al total de planta que a porcentaje de peso seco.

g) La irradiación ha ejercido un estímulo sobre la formación de nicotina (tablas XIII y XIV). Este fenómeno es notable porque la nicotina se forma en la raíz mientras que la irradiación ha actuado sobre los órganos aéreos. Por ello habría que pensar en que la irradiación ha provocado la translocación desde las hojas a la raíz de precursores de la nicotina, o de sistemas enzimáticos o reguladores de su formación.

En definitiva, la irradiación con UV de 3.000-4.000 Å a las dosis aplicadas en nuestros experimentos, ha ejercido un efecto estimulante sobre el crecimiento en longitud y sobre el tiempo de floración, y activado la nutrición y el metabolismo nitrogenado, como puede deducirse de los niveles alcanzados por la mayoría de las fracciones nitrogenadas.

RESUMEN

Se podría deducir que la irradiación con UV de 3.000-4.000 Å, a las dosis utilizadas, ha ejercido sobre *Nicotiana rustica* L un efecto estimulante del crecimiento longitudinal y del proceso de floración, y activado la nutrición y metabolismo del nitrógeno, lo que se ha traducido en unos niveles más altos en la mayoría de las fracciones nitrogenadas. Se propone una breve hipótesis para explicar las posibles causas del aumento de nicotina en los órganos aéreos.

Laboratorio de Fisiología Vegetal. Facultad de Farmacia. Barcelona.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) CHIBNALL, A. C. and WILTSHIRE, G. H. 1954. A study with isotopic nitrogen of protein metabolism in detached runner-bean leaves. *New Phytologist*, 53, 38.
- (2) DERTINGER, H. and JUNG, H. 1970. *Molecular radiation biology*. Springer-Verlag, 185, 204.
- (3) HEVESY, G., LINDERSTROM, K., RESTON, A. S. and OLSEN, C. 1940. Exchange of nitrogen atoms in the leaves of the sunflower. *C. r. Trav. Labor. Carlsberg*, 23, 213 (En: *Handbuch der Pflanzenphysiologie*. Band VIII. Springer-Verlag (1958), 516).
- (4) KLEIN, G. 1933. *Handbuch der Pflanzenanalyse*. IV/2, III. Springer-Verlag, 1379.
- (5) LANG, C. A. 1958. *Analytical Chemistry*, 30, 1692.
- (6) MCKEE, H. S. 1958. Nitrogen Metabolism in leaves. *Handbuch der Pflanzenanalyse*, Band VIII. Springer-Verlag, 528-530.
- (7) MCKEE, H. S. 1958. Protein metabolism in ripening and dormant seeds and fruits. *Handbuch der Pflanzenanalyse*. Band VIII. Springer-Verlag, 582.
- (8) MOHR, H. 1969. *Lehrbuch der Pflanzenphysiologie*. Springer-Verlag, 206.
- (9) NEBOT, R. 1959. Contribución al estudio de la formación de nicotina en «*Nicotiana rustica*» L. Tesis, 47-49.
- (10) NOUGARÈDE, A. 1969. *Biologie végétale*. Citologie. I. Masson et Cie. Editeurs, 27.

- (11) Of. Meth. of Anal. of the Ass. Agric. Chem., 1950. 7.^a edic., 13.
- (12) Of. Meth. of Anal. of the Ass. Agric. Chem., 10th Printing., 1965, 4 y 106.
- (13) SCHMID, H. 1948. Über die Nikotinbildung in Tabakpflanze. Ber. d. Schweiz. Bot. Ges., 58, 17.
- (14) SMITH, K. C. and HANAWALT, PH. C. 1969. Molecular Photobiology. Academic Press., 5, 86.
- (15) TURCHIN, F. V., GUMINSKAYA, M. A. and PLYSHEVSKAYA, E. G. 1953. The rate of renewal of protein and chlorophyll in higher plants. Bull. Acad. Sci. URSS, 6, 66. (En: Handbuch der Pflanzenphysiologie. 1953. Band VIII, Springer-Verlag, 553.
- (16) VLADESCU, I. D. 1938. Verteilung der Nährstoffe im Tabak. Z. Unters. Lebensmitt., 75, 340. (En: Handbuch der Pflanzenanalyse. 1958. Band VIII. Springer-Verlag, 587.
- (17) WALD, G. 1959. Life and Light. Reprinted from Scientific American, October 2.
- (18) YEMM, E. W. and COCKING, E. C. 1955 The Analyst, 80, 209-13.

Recibido para publicación: 30-III-71

INFLUJO DE LA IRRADIACION CON UV CERCANO SOBRE EL CONTENIDO DE ADN Y ARN DE *NICOTIANA RUSTICA* L. (*)

por

M. SERRANO, C. MORALES, J. BARCELO, P. RADUA y M.^a T. PIÑOL

SUMMARY

INFLUENCE OF NEAR UV-RADIATION ON THE DNA AND RNA CONTENTS IN «*NICOTIANA RUSTICA*» L.

The effect of the near UV-radiation (3000-4000 Å) on DNA and RNA contents in the aerial organs of *Nicotiana rustica* L. plants has been studied.

The radiated plants had higher levels of DNA and RNA. This phenomenon has been attributed to the stimulus which these radiations exert on the flowering.

INTRODUCCIÓN

En un trabajo anterior (6) nos hemos referido a la acción de las radiaciones UV sobre el crecimiento y el metabolismo nitrogenado de plantas de *Nicotiana rustica* L. Las radiaciones UV de longitud de onda comprendida entre 2000 y 3000 Å ejercen un efecto inactivante o lesivo sobre los sistemas biológicos (3,7) a causa de perturbaciones producidas en las macromoléculas, particularmente en las de ADN y ARN; acerca de la acción de estas radiaciones sobre los organismos vivos existen numerosas referencias bibliográficas. Por el contrario, aquellas otras radiaciones de longitud de onda comprendida entre 3000 y 4000 Å intervienen en las reacciones fotoquímicas normales (3, 7, 8), e incluso ejercen un efecto estimulante sobre el crecimiento y metabolismo nitrogenado de las plantas, siendo mucho menos numerosa la bibliografía a ellas concerniente. En el presente trabajo estudiaremos el efecto de estas últimas radiaciones sobre los niveles de ADN y ARN en los órganos aéreos de *Nicotiana rustica* L.

(*) Este trabajo ha sido realizado con ayuda del Fomento de la Investigación en la Universidad.

PARTE EXPERIMENTAL

Las condiciones para el cultivo e irradiación han sido las mismas que se indican en una publicación anterior (6).

Preparación del material para el análisis

Las muestras se tomaron durante el período de floración y fructificación. Hojas e inflorescencias, por un lado, y tallos por otro, se sumergen en alcohol de 96° hirviendo. Se dejan en frigorífico veinticuatro horas. Se homogenizan en un homogenizador Servall Omni-mixer, manteniendo el recipiente de homogenización sumergido en un baño de metanol a -15° C.

Acidos nucleicos

Para la extracción del ADN y ARN se ha seguido el método de Mayer y Poljakoff-Mayber (2). Como se parte de un homogenizado en alcohol, se trata una porción de él con otra igual de ácido tricloroacético 2 M para que la concentración final de este ácido sea 1 M, que es la aconsejada por Mayer y Poljakoff-Mayber. Se completa el proceso de extracción y purificación según el procedimiento propuesto por estos autores. El ADN se ha determinado por el método de Schneider (5), modificado por Burton (1) y el ARN por el de Ogur y Rosen (4).

RESULTADOS

Del examen de las tablas I-VI se deduce que la irradiación con UV de 3000-4000 Å, con el máximo de emisión a 3550 angstroms, a las dosis aplicadas en nuestro trabajo *, estimulan la formación de ADN y ARN en los órganos aéreos de *Nicotiana rustica* L. Estos resultados se aprecian mejor en el valor global: suma de los valores parciales correspondientes a las cuatro muestras de plantas para cada dosis de irradiación y para el control. El fenómeno se manifiesta lo mismo si se refiere a órgano total (hojas + inflorescencia y tallo), que a porcentaje de peso seco. El estímulo es más acusado en las plantas que recibieron la menor dosis de irradiación. El aumento en el contenido de ADN y ARN puede atribuirse a un influjo directo sobre el metabolismo de estas macromoléculas o al ligero estímulo que ejerce la irradiación sobre la floración y la fructificación (véase 6). La disminución o la estabilización en el contenido de ADN y ARN que puede producirse en las hojas

(*) Estas dosis se hallan detalladamente reseñadas en un trabajo anterior (6).

TABLA I

ADN en los órganos aéreos, expresado en miligramos por parte de planta ensayada

Ensayo	Parte de la planta	Muestras				Valor global
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
C	Hojas inflorescencia...	19,33	18,66	25,99	27,34	91,32
	Tallo	4,00	5,00	5,73	6,66	21,39
	Parte aérea total	23,33	23,66	31,72	34,01	112,71
I	Hojas inflorescencia...	19,33	25,33	25,33	28,00	97,98
	Tallo	5,00	6,00	5,90	6,90	23,80
	Parte aérea total	24,33	31,33	31,20	34,90	121,76
II	Hojas inflorescencia...	15,60	22,66	26,65	28,66	93,57
	Tallo	3,66	6,64	6,40	7,33	24,03
	Parte aérea total	19,26	29,30	33,05	35,99	117,60
III	Hojas inflorescencia...	18,00	22,66	27,32	26,66	94,64
	Tallo	3,66	5,00	4,90	6,66	20,22
	Parte aérea total	21,66	27,66	32,22	33,32	114,86

TABLA II

ADN en los órganos aéreos, expresado en porcentaje en peso seco

Ensayo	Parte de la planta	Muestras				Valor global
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
C	Hojas inflorescencia...	0,36	0,28	0,32	0,26	1,23
	Tallo	0,14	0,14	0,14	0,14	0,56
	Parte aérea total	0,29	0,23	0,26	0,22	1,00
I	Hojas inflorescencia...	0,34	0,39	0,39	0,22	1,33
	Tallo	0,15	0,18	0,16	0,14	0,63
	Parte aérea total	0,27	0,32	0,25	0,22	1,06
II	Hojas inflorescencia...	0,37	0,34	0,29	0,29	1,29
	Tallo	0,17	0,21	0,17	0,18	0,73
	Parte aérea total	0,30	0,29	0,26	0,22	1,07
III	Hojas inflorescencia...	0,40	0,40	0,29	0,29	1,38
	Tallo	0,14	0,20	0,12	0,12	0,58
	Parte aérea total	0,30	0,34	0,25	0,23	1,22

T A B L A I I I

ARN en los órganos aéreos, expresado en miligramos por parte de planta ensayada

Ensayo	Parte de la planta	M u e s t r a s				Valor global
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
C	Hojas inflorescencia...	23,07	24,23	35,41	41,20	124,18
	Tallo	6,00	6,40	9,10	10,00	31,50
	Parte aérea total	29,07	30,63	44,51	51,20	155,61
I	Hojas inflorescencia...	32,80	34,28	41,87	42,93	151,89
	Tallo	9,18	8,00	10,60	10,10	48,20
	Parte aérea total	41,98	42,28	52,47	53,03	189,76
II	Hojas inflorescencia...	33,14	36,94	37,74	46,13	153,96
	Tallo	6,98	9,70	9,20	10,80	52,86
	Parte aérea total	40,12	46,64	46,94	56,93	190,63
III	Hojas inflorescencia...	33,20	37,34	36,28	41,20	148,02
	Tallo	8,54	9,00	8,00	8,40	48,25
	Parte aérea total	41,74	46,34	44,28	49,60	181,96

T A B L A I V

ARN en los órganos aéreos, expresado en porcentaje de peso seco

Ensayo	Parte de la planta	M u e s t r a s				Valor global
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
C	Hojas inflorescencia...	0,43	0,37	0,39	0,39	1,58
	Tallo	0,21	0,18	0,22	0,20	0,81
	Parte aérea total	0,35	0,30	0,34	0,33	1,32
I	Hojas inflorescencia...	0,58	0,52	0,46	0,41	1,97
	Tallo	0,28	0,24	0,29	0,21	1,02
	Parte aérea total	0,47	0,42	0,41	0,34	1,64
II	Hojas inflorescencia...	0,79	0,55	0,42	0,47	2,23
	Tallo	0,31	0,26	0,24	0,26	1,61
	Parte aérea total	0,63	0,47	0,30	0,41	1,81
III	Hojas inflorescencia...	0,71	0,67	0,38	0,38	2,14
	Tallo	0,33	0,35	0,21	0,20	1,41
	Parte aérea total	0,59	0,56	0,33	0,37	1,81

TABLA V

ADN + ARN en los órganos aéreos, expresado en miligramos por parte de planta ensayada

Ensayo	Parte de la planta	Muestras				Valor global
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
C	Hojas inflorescencia...	42,40	42,89	61,40	68,54	215,50
	Tallo	10,00	11,40	14,83	16,66	52,89
	Parte aérea total	52,40	54,29	76,23	85,20	268,39
I	Hojas inflorescencia...	52,13	59,61	67,20	70,93	249,87
	Tallo	14,18	14,00	16,50	17,00	72,00
	Parte aérea total	66,31	73,61	83,70	87,93	321,87
II	Hojas inflorescencia...	48,74	59,60	64,39	74,79	247,53
	Tallo	10,64	16,34	15,60	18,13	76,89
	Parte aérea total	59,38	75,94	79,99	102,92	324,42
III	Hojas inflorescencia...	51,20	60,00	63,60	67,86	242,66
	Tallo	12,20	14,00	12,90	15,06	68,47
	Parte aérea total	63,40	74,00	76,50	82,92	311,13

TABLA VI

ADN + ARN en los órganos aéreos, expresado en porcentaje de peso seco

Ensayo	Parte de la planta	Muestras				Valor global
		1. ^a	2. ^a	3. ^a	4. ^a	
C	Hojas inflorescencia...	0,79	0,65	0,71	0,65	2,80
	Tallo	0,35	0,32	0,36	0,34	1,37
	Parte aérea total	0,64	0,53	0,60	0,55	2,32
I	Hojas inflorescencia...	0,92	0,91	0,85	0,73	3,31
	Tallo	0,43	0,42	0,45	0,35	1,65
	Parte aérea total	0,74	0,74	0,66	0,56	2,70
II	Hojas inflorescencia...	1,16	0,89	0,71	0,76	3,52
	Tallo	0,48	0,47	0,41	0,44	1,80
	Parte aérea total	0,98	0,76	0,56	0,63	2,88
III	Hojas inflorescencia...	1,11	1,07	0,67	0,67	3,52
	Tallo	0,47	0,55	0,33	0,32	1,67
	Parte aérea total	0,89	0,90	0,58	0,60	2,97

hacia el final del ciclo vegetativo de la planta sería contrarrestada por la implantación de semillas, que ocasionaría un aumento en el nivel de los referidos ácidos nucleicos. El aumento más fuerte se produce en el ensayo control, de la 2.^a a la 3.^a muestra y algo adelantado, es decir, de la 1.^a a la 2.^a muestra en las irradiadas, coincidiendo, lógicamente, con el adelanto de la floración y fructificación, y la consiguiente implantación de semillas.

Se observan en las plantas irradiadas tres hechos que pueden estar relacionados entre sí: estímulo del crecimiento longitudinal, estímulo de la floración y fructificación, y aumento en el contenido de ADN y ARN. En efecto, el estímulo de la yema terminal, al pasar del estado vegetativo al floral se traduce en un aumento en el nivel de ADN (3).

RESUMEN

Se ha estudiado el efecto de la irradiación con UV cercano (3.000-4.000 Å) sobre el contenido de ADN y ARN de los órganos aéreos de plantas de *Nicotiana rustica* L. Las plantas irradiadas tenían más altos niveles de ADN y ARN. Atribuimos el fenómeno al estímulo que estas radiaciones ejercen sobre la floración y fructificación.

Laboratorio de Fisiología Vegetal. Facultad de Farmacia. Barcelona.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) BURTON, K. 1956. A study of the conditions and mechanism of the diphenylamine reaction for the colorimetric estimation of deoxyribonucleic acid. *Biochem. J.*, 62, 315.
- (2) MAYER, A. M. and POLJAKOFF-MAYBER, A. 1962. Quantitative changes in nucleic acids during germination of lettuce. *Physiologia Plantarum*, 15, 283.
- (3) MOHR, H. 1969. *Lehrbuch der Pflanzenphysiologie*. Springer-Verlag, 203.
- (4) OGUR, M. and ROSEN, G. 1950. The nucleic acids of plant tissues. I the extraction and estimation of deoxypentose nucleic acid and pentose nucleic acid. *Arch. Biochem.*, 25, 262.
- (5) SCHNEIDER, W. C. 1945. Phosphorus compounds in animal tissues. I. Extraction and estimation of deoxypentose nucleic acid and of pentose nucleic acid. *J. Biol. Chem.*, 161, 293-303.
- (6) SERRANO, M., BARCELÓ, J., RADUÁ, P., MORALES, C. y PIÑOL, M.^a T. Influjos de la irradiación con UV cercano sobre el crecimiento y metabolismo nitrogenado de «*Nicotiana rustica*» L. *Anales de Edafología y Agrobiología*. 1149-1162.
- (7) SMITH, RENDRIC, C. and HANAWALT, PHILIP, C. 1969. *Molecular Photobiology*. Academic Press., 2-4, 17.
- (8) WALD, G. 1962. *Life and Light*. Reprinted from. *Scientific American*, 2.

Recibido para publicación: 30-III-71

RELACIONES ENTRE LA COMPOSICIÓN Y EL CRECIMIENTO DE DOS CULTIVARES DE *TRIFOLIUM SUBTERRANEUM* L.

p o r

A. MARTIN, T. MENDIZABAI y S. OLIVER

S U M M A R Y

RELATIONSHIPS BETWEEN COMPOSITION AND GROWTH FOR TWO CULTIVARS OF *TRIFOLIUM SUBTERRANEUM* L.

In this paper we studied:

a) The growth characters of two cultivars of *Trifolium subterraneum* L. (Clare and Bacchus Marsh): dry weight per plant, number of main branches, their average length, number of leaves and number of floral heads per 10 plants, along the growth cycle.

The variance analysis showed that the most representative growth characters as a function of cultivars and time of harvest are the dry weight and the average length of the main branches, followed at a less significant level by the number of leaves.

The regression equations between the dry weight and the growth indexes show that the best correlations are the ones of the dry weight as a function of the average length of the main branches, and as function of this and their number.

b) The Ca and NO_3^- content and the balances of absorption (a_e) and assimilation (a_i) are larger for the Bacchus Marsh cultivar, the K content is larger for the Clare cultivar, and the Mg and PO_4H_2^- content and the balance of absorption-assimilation (a_i) are very similar for both of them.

The correlations between the NO_3^- content and a_e and a_i give r coefficients significant at the 1 % level.

c) The relationships between growth (expressed in dry weight per plant) and chemical composition, by means of linear regressions.

The influence of K and NO_3^- on growth is increased when both of them are considered together. However, in a regression with three independent variables (K, NO_3^- and PO_4H_2^-), the K decreases the influence of the other two.

When we observe all the calculated regressions we see that the more significant influence on growth corresponds to the NO_3^- and PO_4H_2^- contents considered together (1 % level).

I N T R O D U C C I Ó N

Encontramos que se ha prestado poca atención a las bases fisiológicas de las plantas que determinan la producción, debido al mayor énfasis puesto en el estudio de la relación producción-medio ambiente.

Para algunos autores el análisis de los componentes de la producción había sido descorazonador y pensaron que las posibles causas de aquellas diferencias en la producción se encontraban en los procesos metabólicos tales como: absorción, asimilación, transpiración, etc.

Vose (17) señala que la mayoría de las diferencias varietales en la nutrición de la planta se reflejan finalmente en la respuesta diferencial a la producción. Siendo los trabajos sobre absorción diferencial de nutrientes muy numerosos, son, sin embargo, escasos aquellos en los que se relaciona la concentración de un elemento en las hojas u otra parte de las plantas con las diferencias varietales en la producción.

Algunos investigadores intentaron relacionar la composición química de la planta con su producción en diferentes especies vegetales, encontrando resultados significativos.

De Wit y col. (9) han estudiado las tasas de crecimiento y composición química de cebada cultivada en invernadero con altas dosis de fertilizantes y señalaron que uno de los factores que regulan la tasa de crecimiento es la concentración de aniones orgánicos en el tejido vegetal.

Noggle (5) estudió la relación entre la concentración de anión orgánico y el crecimiento vegetativo de 16 especies vegetales cultivadas con dosis relativamente altas de fertilizantes. Variando la dosis de $\text{SO}_4^{=}$ y Cl^- del sustrato, encontró que la producción más baja de cada especie estaba asociada con la concentración más alta de anión inorgánico total y con un menor contenido de anión de ácido orgánico.

Kirkby (1) estudió el efecto de la forma de nutrición nitrogenada sobre las producciones comparativas de las hojas de diferentes especies vegetales, encontrando que, en general, al decrecer la producción de materia seca disminuye la acumulación de anión de ácido orgánico en las plantas y los contenidos de cationes inorgánicas.

Martín y Oliver (3), llevando a cabo un cultivo de 9 variedades de *Avena sativa* en campo en idénticas condiciones climáticas y edáficas (igual abonado), han estudiado las diferencias del contenido de anión de ácido orgánico (a_i) debidas a la variedad y a la edad, y correlacionado éstas con el crecimiento vegetativo de la parte aérea y raíz, así como con la producción en grano de dichas variedades.

Encontraron que las producciones están asociadas con el contenido de anión de ácido orgánico (a_i), siendo el signo de las pendientes de las rectas de regresión negativo, lo que indica que las mayores producciones están asociadas con los contenidos de carboxilatos más bajos, en contraste con la opinión de que las producciones bajas estaban asociadas con bajos contenidos de aniones de ácidos orgánicos.

Asimismo, obtuvieron una alta correlación negativa entre la altura y el contenido de anión de ácido orgánico en la parte aérea. El momento de toma (edad) influye sobre dicha relación en todas las variedades. La variedad influye solamente en la toma de encañado y tomas que siguen a la floración.

El coeficiente de correlación entre el rendimiento en grano y el contenido de anión de ácido orgánico (a_i) de la parte aérea en la fase de madurez es también significativo.

En este trabajo trataremos de contribuir a un mejor conocimiento del crecimiento de las plantas en función de los constituyentes químicos, considerándolos individualmente o bien expresados por sus balances iónicos, con objeto de saber cuál de los constituyentes es el más útil como indicador del crecimiento.

Desarrollaremos en este estudio tres partes: a) caracteres indicativos de las respuestas diferenciales del crecimiento de dos subespecies de *Trifolium subterraneum* L. en tres fases de su ciclo vegetativo. b) Estudio de los constituyentes minerales, balances iónicos: balance de absorción (a_e), balance de asimilación (a_t) y balance de absorción-asimilación (a_i); y relación de éstos con el N. c) Relación entre el crecimiento y los constituyentes de la parte aérea.

PARTE EXPERIMENTAL

Se trabajó con dos cultivares australianos de *Trifolium subterraneum* L., el cultivar Clare, perteneciente a la subespecie *brachycalycinum*, y el cultivar Bacchus Marsh, perteneciente a la subespecie *subterraneum*. La razón de elegir estos dos cultivares fue la de tener ambos un ciclo medio de crecimiento.

Las semillas fueron sembradas en 36 macetas, 18 para cada cultivar. La colocación de éstas se realizó al azar para evitar posibles influencias de su situación.

El suelo de cultivo fue el resultado de la mezcla de 50 por 100 de tierra de brezo y 50 por 100 de tierra procedente de la finca experimental de la Póveda (Arganda del Rey, Madrid). De acuerdo con el triángulo de textura se clasificó como «franco», siendo ligeramente alcalino ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 7,54$) y con una pequeña cantidad de carbonatos ($\text{CO}_3 = 2,5$ por 100).

Las macetas se mantuvieron a la intemperie para que el desarrollo de las plantas fuese en condiciones ambientales lo más parecido posible al campo, con la única excepción de que se regaron en los períodos de sequía.

Se efectuaron tres tomas de muestra con dos repeticiones, efectuando la primera toma el 16 de junio de 1969, cuando las plantas del cultivar Clare estaban en flor, pero no así las de Bacchus Marsh. La segunda toma se realizó el 30 de junio (ambos cultivares estaban en la fase de floración) y la tercera toma se efectuó el 14 de julio.

En cada toma de muestra se recogieron los ejemplares completos, se contó el número de ellos por replicación, se separaron las raíces y se obtuvo el peso fresco de la parte aérea. Sobre el material fresco se realizaron las siguientes medidas de crecimiento: número de ramas princi

pales, longitud de las mismas, número de hojas y número de inflorescencias.

Se lavaron las muestras de parte aérea, se secaron en estufa a 80° C y se pesaron nuevamente. A continuación se molieron en un molinillo Culatti, utilizando un tamiz de 1 mm., guardándose para su posterior análisis químico.

Los análisis químicos de los elementos minerales de estas muestras vegetales se dan en la tabla 4. También se dan en la misma tabla los valores de el efecto alcalino externo o balance de absorción (a_e), la alcalinidad total o balance de asimilación (a_t) y la alcalinidad interna o balance de absorción-asimilación (a_i) de las plantas expresados en m.e./100 gramos de sustancia seca a 80° C.

La alcalinidad interna (a_i) la hemos obtenido de forma directa por valoración del «exceso de bases» (2).

El efecto alcalino externo (a_e) y la alcalinidad total (a_t) se calcularon de acuerdo con el método utilizado en una publicación anterior (2).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

a) *Crecimiento*

En esta parte del trabajo vamos a estudiar los caracteres indicativos de las respuestas diferenciales del crecimiento de los cultivares Clare y Bacchus Marsh, en dos fases de su ciclo vegetativo.

En la primera columna de la tabla I tenemos expresados los pesos secos por planta para cada cultivar en sus tres tomas, cada una de ellas con dos replicaciones. Observamos como en la tercera toma el cultivar Clare, de floración más adelantada, disminuyó su peso seco por planta; esto fue debido a que la temperatura ambiente sufrió una considerable elevación entre las dos últimas tomas, dando lugar al comienzo de la marchitez para el Clare.

Para comparar los restantes caracteres de crecimiento se consideraron las dos primeras tomas de muestra: iniciación de la floración y floración (edades fisiológicas de las plantas, homologables).

En cada una de estas recogidas, se eligieron al azar 10 plantas y se contaron el número de ramas principales en cada planta; asimismo, se midió la longitud de cada una de ellas y se calculó su longitud media. En estas mismas plantas se contaron el número total de hojas y de inflorescencias. Datos todos que tenemos expresados en la tabla I.

Se observa que los caracteres más diferentes entre los cultivares son la longitud media de las ramas principales y el número de inflorescencias, siendo menos marcadas las diferencias en el número de hojas y número de ramas.

Respecto de las tomas de muestra el único carácter que permanece

TABLA I

Descripción de los caracteres indicativos del crecimiento de los cultivares Clare y Bacchus Marsh

Cultivar	Toma de muestra	Replificación	Peso seco gr/planta P	N.º ramas principales en 10 plantas T	Longitud media (cm.) de las ramas principales L ₂	N.º de hojas en 10 plantas H	N.º de inflorescencias en 10 plantas I
Clare	I	1	0,43	53	5,55	207	33
		2	0,47	55	4,60	221	20
	II	1	1,00	60	11,20	411	145
		2	1,06	62	11,92	443	245
	III	1	0,75	—	—	—	—
		2	0,54	—	—	—	—
Bacchus Marsh	I	1	0,32	44	1,76	268	0
		2	0,38	45	1,70	283	0
	II	1	0,50	46	3,07	352	1
		2	0,42	44	3,54	314	9
	III	1	0,40	—	—	—	—
		2	0,80	—	—	—	—

con valores muy próximos es el número de ramas principales, mientras que los demás aumentan en las sucesivas tomas.

Realizado un análisis de varianza para los pesos secos por planta en función de los cultivares y de sus tres tomas de muestra obtuvimos para ambos factores F significativo al nivel 5 por 100 (tabla II).

Asimismo, realizamos análisis de varianza de los restantes caracteres de crecimiento considerados: número de ramas principales, longitud media de dichas ramas, número de hojas y número de inflorescencias, respecto de los factores A (cultivares) y B (tomas) (tabla II), en todas ellas observamos la existencia de interacción significativa entre los dos factores, lo que nos quiere decir que la contribución de un factor sobre los distintos niveles de un tratamiento del otro factor no es uniforme. Como consecuencia no podemos hablar de efecto principal de un factor y, por tanto, tenemos que calcular los efectos separados.

Al calcular los efectos separados (tabla II) vemos cómo los cultivares en la primera toma influyen al nivel 1 por 100 sobre el número de ramas principales y sobre su longitud media; al 5 por 100 sobre el número de hojas y no influyen sobre el número de inflorescencias,

En la segunda toma los cultivares influyen al nivel 1 por 100 sobre los cuatro caracteres de crecimiento estudiados.

Finalmente, las tomas de muestra para el cultivar Bacchus Marsh influyen al nivel 5 por 100 sobre la longitud media de sus ramas principales y sobre el número de hojas, no influyendo en el número de ramas principales ni en el número de inflorescencias, y para el cultivar Clare influyen al nivel 1 por 100 sobre los cuatro caracteres de crecimiento estudiados.

TABLA II

Niveles de significación (%) de las F obtenidas en los análisis de varianza de diferentes caracteres del crecimiento de dos cultivares de Trifolium subterraneum L. para los factores «A» cultivares, «B» toma de muestra y su interacción AB

	A	B	AB
Peso seco por planta.....	5	5	n. s.
Número de ramas principales en 10 plantas.....	1	5	5
Longitud media de las ramas principales en 10 plantas.....	1	1	1
Número de hojas en 10 plantas.....	n. s.	1	1
Número de inflorescencias en 10 plantas.....	5	5	5

Estudio de los efectos separados cuando las interacciones son significativas

	Cultivares sobre toma 1. ^a	Cultivares sobre toma 2. ^a	Tomas sobre c. Clare	Tomas sobre c. Bacchus Marsh
Número de ramas principales en 10 plantas.....	1	1	1	n. s.
Longitud media de las ramas principales en 10 plantas.....	1	1	1	5
Número de hojas en 10 plantas.....	5	1	1	5
Núm. de inflorescencias en 10 plantas	n. s.	1	1	n. s.

Siendo el peso seco por planta la forma más usual de expresar el crecimiento, vamos a relacionarlo con los restantes caracteres indicativos del crecimiento considerados en los dos cultivares Clare y Bacchus Marsh en sus dos primeras tomas (tabla III).

Para ello hemos calculado las regresiones lineales del peso seco por planta en función del número de ramas principales, de la longitud media

de dichas ramas y del número de hojas. Las tres rectas obtenidas tienen pendiente positiva, siendo el coeficiente r para la longitud media de las ramas principales significativo al nivel 0,1 por 100, mientras que para los otros dos caracteres lo es al nivel 5 por 100.

TABLA III

Relaciones entre el peso seco (gr/planta) (P) y el número de ramas principales (T), su longitud media (L_t), número de hojas (H) y número de inflorescencias (I) contados en diez plantas

Ecuación de regresión	R	Nivel de significación (%)
$P = -1,555 + 0,034 T$	0,798	5
$P = 0,193 + 0,070 L_t$	0,960	0,1
$P = 0,334 + 0,003 H$	0,773	5
$P = -0,9599 + 0,0015 H + 0,0208 T$	0,912	5
$P = 4,5880 - 0,0110 T + 0,0888 L_t$	0,971	1
$P = 0,0334 + 0,0009 H + 0,0022 I + 0,0026 T$	0,968	5

Calculadas las regresiones dobles del peso seco en función a) del número de hojas y del número de ramas principales y b) en función del número de ramas principales y de su longitud media, obtenemos para la primera un coeficiente R significativo al nivel 5 por 100 y para la segunda al 1 por 100. Siendo interesante el resultado de esta segunda regresión, dada la facilidad de medida de los dos caracteres: número de ramas principales y su longitud.

La regresión triple del peso seco por planta en función del número de hojas, número de inflorescencias y del número de ramas principales nos da un coeficiente R significativo al nivel 5 por 100. Al comparar este resultado con el obtenido con la primera de las anteriores regresiones dobles vemos que el incluir el número de inflorescencias no aporta mejora alguna.

b) *Constituyentes químicos. Balances iónicos y relación de éstos con el contenido de NO_3^-*

En la tabla IV tenemos expresados los contenidos de Ca, Mg, K, P y N (estos dos últimos expresados en forma de PO_4H_2^- y NO_3^- , respectivamente), así como los valores de los balances de absorción (a_s), asimilación (a_t) y absorción-asimilación (a_i) en m.e./100 gr. de materia seca a 80° C (parte aérea), de los cultivares Clare y Bacchus Marsh de *Trifo-*

TABLA IV

Constituyentes minerales y diferentes balances iónicos: efecto alcalino externo (a_e), alcalinidad total (a_t) y alcalinidad interna (a_i) expresados en m.e./100 gr. de parte aérea

Cultivar	Toma de muestra	Replicación	Ca	Mg	K	$PO_4H_2^-$	NO_3^-	a_e	a_t	a_i
Clare	I	1	83,8	38,6	90,7	10,36	306,96	98,12	269,20	171,08
		2	109,7	50,9	79,2	10,67	392,63	157,40	333,65	176,25
	II	1	56,8	23,8	72,8	10,36	371,21	223,67	265,02	141,35
		2	66,8	26,3	67,7	9,70	328,38	173,38	312,26	138,88
	III	1	73,8	23,0	53,7	11,00	292,68	149,28	275,73	126,45
		2	92,8	23,8	34,5	10,03	328,38	184,31	312,54	128,23
Bacchus Marsh	I	1	104,7	41,9	79,2	6,47	428,33	206,00	379,31	173,31
		2	109,7	44,4	83,1	6,80	506,85	272,95	451,67	178,72
	II	1	129,7	41,1	60,1	9,38	464,02	239,00	410,69	171,69
		2	114,7	35,3	53,7	10,36	449,74	252,50	407,67	155,17
	III	1	114,7	25,4	25,5	9,06	471,16	312,42	460,64	148,22
		2	114,7	23,8	35,8	10,03	385,49	218,62	346,31	127,69

lium subterraneum L. en tres tomas de muestras, cada una de ellas con dos replicaciones.

Observamos como el mayor requerimiento de la planta es de NO_3^- ; por ello hemos calculado las regresiones lineales entre este constituyente y los diferentes balances iónicos (tabla V); las regresiones lineales entre el balance de absorción, el balance de asimilación y el contenido de NO_3^- nos dan coeficientes r significativos al nivel 1 por 100, y la regresión lineal entre el balance de absorción-asimilación y el contenido de NO_3^- nos da un coeficiente r significativo solamente al nivel 10 por 100, siendo la pendiente de la recta de regresión positiva en los tres casos.

T A B L A V

Relaciones entre los distintos balances y el contenido de NO_3^- expresados en m.e./100 gramos de materia seca a 80° C

Ecuación de regresión	r	Nivel de significación (%)
$a_i = 71,59 + 0,29 \text{ NO}_3^-$	0,550	10
$a_e = - 70,54 + 0,71 \text{ NO}_3^-$	0,840	1
$a_t = 384,07 + 0,86 \text{ NO}_3^-$	0,964	1

Estos valores de r nos conducen a la conclusión de que los balances más relacionados con el NO_3^- , considerando en conjunto los dos cultivares y las tres tomas de muestra, son el balance de absorción y el balance de asimilación.

Comparando los valores de la tabla IV para los dos cultivares vemos como los contenidos de Ca y NO_3^- son superiores para el cultivar Bacchus Marsh, los contenidos de Mg y PO_4H_2^- no varían apreciablemente con el cultivar y el contenido de K es superior para el cultivar Clare. Respecto a los balances, vemos como el balance de absorción y el balance de asimilación más relacionados con el contenido de NO_3^- son superiores al igual que éste en el cultivar Bacchus Marsh, siendo las diferencias entre cultivares para el balance de absorción-asimilación poco acusadas, ligeramente superiores para el cultivar Bacchus Marsh.

c) *Relación entre el crecimiento y la composición química*

Considerando que existe una estrecha interacción entre la absorción o acumulación de ión y el crecimiento de la planta, hemos relacionado el crecimiento, expresado en peso seco por planta, de los cultivares Clare y Bacchus Marsh de *Trifolium subterraneum* L. con los distintos cons-

tituyentes químicos analizados, así como con los balances iónicos (tabla VI), mediante rectas de regresión. Obtenemos coeficientes de correlación más elevados para los contenidos de Ca, Mg y balance de absorción y asimilación (a_i) significativos al nivel 5 por 100; y solamente significativo al nivel 10 por 100 para el contenido de NO_3^- . Indicando que no son significativas las correlaciones entre el peso seco por planta y los contenidos de K, PO_4H_2^- , balance de absorción (a_e) y balance de asimilación (a_i); si bien los valores del coeficiente r varían notablemente siendo menores para el K y balance de absorción y del mismo orden para los otros dos.

TABLA VI

Relaciones entre el peso seco (gr/planta) (P) y los distintos constituyentes químicos y balances de los mismos en m.e./100 gr. de materia seca a 80° C

Ecuación de regresión	r	Nivel de significación (%)
$P = 0,657 - 0,001 K$	0,095	n. s.
$P = -0,173 + 0,008 Ca$	0,703	5
$P = 1,123 - 0,016 Mg$	0,639	5
$P = -0,160 + 0,079 \text{PO}_4\text{H}_2^-$	0,455	n. s.
$P = -0,159 + 0,002 \text{NO}_3^-$	0,535	10
$P = 0,776 - 0,001 a_e$	0,218	n. s.
$P = 1,166 - 0,002 a_i$	0,416	n. s.
$P = 1,829 - 0,008 a_i$	0,662	5

Se observa que la pendiente de las rectas tiene signo negativo para las correlaciones entre el crecimiento y los cationes K y Mg más directamente ligados con la regulación del contenido de aniones de ácidos orgánicos y pigmentos metabólicamente activos (clorofila), respectivamente, y ambos íntimamente relacionados con el crecimiento de la planta. También muestran pendientes negativas las rectas del crecimiento con los tres balances iónicos de la parte aérea de dichas plantas. En tanto que son positivas las pendientes del crecimiento con el Ca, PO_4H_2^- y NO_3^- más ligados a los elementos estructurales de la planta.

Observando los valores de los coeficientes de correlación, señalamos que los contenidos iónicos de la parte aérea de las plantas, que están estrechamente asociados con el crecimiento, son el contenido de Ca, el de Mg y el de aniones de ácido orgánico, denominado balance de absorción y asimilación (a_i), este último hallazgo está totalmente de acuerdo con el resultado obtenido por Martín y Oliver (3) para nueve variedades

de avena y parcialmente con los resultados obtenidos por Kirkby (1) y Noggle (5), los cuales indicaban que las producciones de diferentes especies de plantas están estrechamente asociadas a los contenidos de aniones de ácidos orgánicos, si bien estos dos últimos autores asocian la reducción del contenido de ácidos orgánicos con las producciones más bajas y viceversa.

Por otra parte, hemos obtenido las regresiones múltiples (tabla VII) para el crecimiento y constituyentes minerales individuales, considerando dos variables independientes: (NO_3^-, K) $(PO_4H_2^-, K)$ y $(NO_3^-, PO_4H_2^-)$. Observamos que los niveles de significación de los coeficientes de correlación son muy superiores a los obtenidos para las regresiones lineales de cada una de estas variables con el crecimiento por separado, aportando sensible mejoría el análisis múltiple, indicando que los pesos secos están más estrechamente asociados con el contenido de NO_3^- y $PO_4H_2^-$ que en el caso de cada uno de ellos con el K, siendo también significativa la asociación del crecimiento al NO_3^- y K. Resultando la regresión múltiple con el $PO_4H_2^-$ y K la menos significativa de las estudiadas, aunque Miller y col. (4) habían señalado que las producciones de soja estaban estrechamente asociadas con el contenido de P y K de las hojas superiores muestreadas en el estado de crecimiento de fruto verde (flores no presentes). Nuestros resultados apoyan los hallazgos de Sánchez de la Puente y col. (6), quienes en un cultivo de macetas de *Avena sativa* encontraron que el equilibrio N-P de la hoja influye fuertemente en el peso foliar obtenido y en la producción final.

Finalmente, en la tabla VIII damos las regresiones múltiples para el crecimiento con los constituyentes minerales individuales, considerando tres variables independientes: a) los cationes Ca, Mg y K, y b) el N P K.

TABLA VII

Ecuación de regresión

Ecuación de regresión	R	Nivel de significación %
$P = -2,004 - 0,002 NO_3^- - 0,001 K$	0,712	5
$P = -3,668 - 0,041 PO_4H_2^- + 0,006 K$	0,609	10
$P = -2,335 + 0,013 NO_3^- + 1,195 PO_4H_2^-$	0,936	1

Comparando el nivel de significación del coeficiente de correlación de esta última con el obtenido para la regresión con dos variables independientes (NO_3^- , y $PO_4H_2^-$), observamos que el incluir el contenido de K nos ha originado una gran pérdida de significación; estos resultados obtenidos para la regresión de NO_3^- , $PO_4H_2^-$ y K no coinciden con los obtenidos en *Poa pratensis* por Walker y Pesek (8).

TABLA VIII

Ecuación de regresión

Ecuación de regresión	R	Nivel de significación %
$P = 1,153 - 0,002 \text{ Ca} - 0,021 \text{ Mg} + 0,005 \text{ K} \dots \dots$	0,780	5
$P = - 4,298 + 0,002 \text{ NO}_3^- + 0,241 \text{ PO}_4\text{H}_2^- + 0,032 \text{ K}$	0,368	n. s.

El nivel de significación obtenido para la regresión múltiple del crecimiento y el contenido catiónico nos indica que el contenido catiónico total influye en el peso seco de la parte aérea, resultado que apoya los hallazgos de Kirkby (1) para otras especies, lo mismo que ocurre considerando la regresión lineal del contenido individual de Ca.

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado:

a) Los caracteres indicativos del crecimiento de los cultivares Clare y Bacchus Marsh de *Trifolium subterraneum* L.: peso seco por planta y número de ramas principales, su longitud media, número de hojas y número de inflorescencias en diez plantas, en distintas fases de su ciclo de desarrollo.

El análisis de varianza nos indicó que los caracteres más representativos del crecimiento en función de los cultivares y de las tomas de muestra son el peso seco y la longitud media de las ramas principales seguidos a nivel menos significativo por el número de hojas.

Las ecuaciones de regresión entre el peso seco y los índices de crecimiento nos muestran que las correlaciones mejores son las del peso seco en función de la longitud media de las ramas principales, y en función de ésta y de su número.

b) Los contenidos de Ca, NO_3^- , balance de absorción (a_e) y balance de asimilación (a_i) son mayores en el cultivar Bacchus Marsh, los de Mg, PO_4H_2^- y balance de absorción-asimilación (a_i) presentan pocas diferencias y el de K es mayor en el cultivar Clare.

Las correlaciones entre el contenido de NO_3^- y a_e y a_i dan coeficientes r significativos al nivel 1 por 100.

c) Las relaciones entre el crecimiento (expresado en peso seco por planta) y la composición química, mediante regresiones lineales.

El considerar el K conjuntamente con el NO_3^- aumenta la influencia sobre el crecimiento de cada uno de ellos considerados separadamente. Sin embargo, al incluir el K con el NO_3^- y PO_4H_2^- en una ecuación de tres variables independientes el K disminuye la influencia que ejercen los otros dos contenidos (regresión doble).

Examinando todas las regresiones calculadas vemos que la influencia más significativa sobre el crecimiento corresponde a las variables NO_3^- y PO_4H_2^- , consideradas con juntamente (nivel 1 por 100).

BIBLIOGRAFÍA

- (1) KIRKBY, E. A. (1969). Ion uptake and ionic balance in plants in relation to the form of nitrogen nutrition, Ecological aspects of the mineral nutrition of plants. Edit. by I. H. Rerison.
- (2) MARTÍN, A. y OLIVER, S. (1969). Diferencias entre gramíneas (*Helictotrichon* y *Koeleria*) procedentes de suelos ácidos y básicos. II. Los diferentes balances iónicos (a_i , a_e y a_t) de la parte aérea, Anal. Edaf. Agrobiol., XXVIII, 583-599.
- (3) MARTÍN, A. y OLIVER, S. (1970). Estudio de la nutrición de diferentes variedades de avena cultivadas en el campo. IV. Relaciones existentes entre el crecimiento, el exceso de bases y la capacidad de cambio catiónico de diferentes tejidos vegetales, Anal. Edaf. Agrobiol., XXIX, 531-547.
- (4) MILLER, R. J., PESEK, J. T. y HANWAY, J. J. (1961). Relationships between soybean yield and concentrations of phosphorus and potassium in plant parts, Agron., J., 53, 393-396.
- (5) NOGGLE, J. C. (1966). Ionic balance and growth of sixteen plant species, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 30, 763-766.
- (6) SÁNCHEZ DE LA PUENTE, L., LUCENA CONDE, F. y LOBATO BERCIANO, M.^o P. (1969). Relación entre fertilidad química del suelo y análisis de la planta. II. Respuesta al nitrógeno, Anal. Edaf. Agrobiol., XXVIII, 179-189.
- (7) VOSE, P. B. (1963). Varietal differences in plant nutrition, Herbage Abstracts, 33, 1-13.
- (8) WALKER, W. M. y PESEK, J. (1967). Yield of Kentucky bluegrass (*Poa pratensis*) as a function of its percentage of nitrogen, phosphorus and potassium, Agron., J., 59, 44-47.
- (9) WIT, C. T. DE, DIJKSHOORN, W. y NOGGLE, J. C. (1963). Ionic balance and growth of plants, Landbouwk. Onderz., 69, 15-68.

Recibido para publicación: 5-IV-71

NOTAS

DON ADOLFO DIAZ AMBRONA (†)

El día 17 de diciembre de 1971 ha fallecido en Madrid el Excmo. señor don Adolfo Díaz Ambrona, ex Ministro de Agricultura, Consejero Económico del C. S. I. C. y Consejero del Patronato «Alonso de Herrera». Su fallecimiento, tras penosa enfermedad, ha causado general consternación en todos los medios sociales, especialmente en los relacionados con la Agricultura y con la Investigación, con los que durante muchos años ha estado vinculado.

El señor Díaz Ambrona, Abogado del Estado, era un profundo conocedor de los problemas políticos y económicos de España, pues no en vano ha ocupado distintos cargos en la gobernación del país durante mucho tiempo. Partiendo de la base, estos problemas los había empezado a conocer en su provincia de nacimiento —Badajoz— durante los tiempos que en ella tuvo destino oficial —Presidente de la Diputación de la misma—, y posteriormente en Madrid, como titular del Departamento de Agricultura e igualmente desde las Cortes Españolas y Consejo Nacional. En todos estos cargos realizó una labor brillante y eficaz, con la modestia que en él era peculiar, pero dejando en todas las tareas la impronta de su inteligencia, bondad, perseverancia y conocimientos.

Fue uno de los promotores de la transformación en regadíos efectuada en Extremadura, a través del Plan Badajoz, consiguiéndose a través de esta importante obra una profunda, valiente y valiosa transformación de aquellas tierras, con importantes implicaciones sociales y económicas. Al frente del Ministerio de Agricultura realizó una decidida política de modernización de la agricultura y ganadería, para perfeccionamiento de la misma, aumento de su productividad y revalorización de sus productos.

En materia de investigación fue un eficaz colaborador del C. S. I. C. y de don José M.^a Albareda, rindiendo importantes servicios, iniciados en su región natal y culminados en la esfera central, que le llevaron a ser Consejero de Número del Patronato «Alonso de Herrera» y Consejero Económico del C. S. I. C.; siempre su labor fue eficaz y perseverante a los fines del Consejo, al que desinteresadamente sirvió desde todos sus cargos, con ejemplar patriotismo. Descanse en paz.

NUEVOS PROCURADORES EN CORTES POR EL C. S. I. C.

Han sido elegidos Procuradores en Cortes, en representación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, don Angel González Álvarez, Secretario general del C. S. I. C., y don José Miguel Gamboa Loyarte, Vicesecretario de Asuntos Científicos,

DON FEDERICO MAYOR ZARAGOZA, EN LOS ORGANOS DE GOBIERNO DE LA DIVISION DE CIENCIAS Y DE SUS PATRONATOS

Recientemente ha quedado adscrito a los Organos de Gobierno de la División de Ciencias y a los de los Patronatos «Santiago Ramón y Cajal» y «Alonso de Herrera», el Rector de la Universidad de Granada y Vicepresidente del C. S. I. C., Excmo. Sr. D. Federico Mayor Zaragoza.

REESTRUCTURACION DEL INSTITUTO DE ALIMENTACION Y PRODUCTIVIDAD ANIMAL

Una ligera reestructuración de este Centro ha sido propuesta como consecuencia de la incorporación al mismo del señor Paz Sáez. Esta reestructuración consiste en esencia en el cambio de denominación del actual Laboratorio de Economía de la Alimentación, que pasará a llamarse Laboratorio de Economía y Estadística, y el cese de don Gaspar González González como Jefe del Laboratorio de Bromatología y de don Jesús Treviño Muñoz como Jefe del Laboratorio de Economía de la Alimentación. Asimismo se ha propuesto el nombramiento del señor Treviño para la Jefatura del Laboratorio de Bromatología, y de don Antonio Paz Sáez para la del Laboratorio de Economía y Estadística.

MISION BIOLOGICA DE GALICIA

En breve período de tiempo han fallecido tres ilustres personalidades, integrantes del Consejo Técnico Asesor de la Misión Biológica de Galicia, y a las que el Centro debe un profundo agradecimiento por su continuo apoyo desde su vinculación a los órganos rectores del mismo en diversas épocas.

Don Juan López Suárez fue uno de los promotores de la creación de la Misión Biológica en Galicia, en el ya lejano año de 1921, y siempre se contó con su altruista ayuda y estímulo, sobre todo en relación a la investigación genética.

Don Francisco Javier Sánchez Cantón, si bien con una actividad científica relevante en el campo de las Letras y las Artes, participó en la definitiva ubicación del Centro en el Palacio de Salcedo, y fue buen guía en múltiples ocasiones y sempiterno valedor de las actividades agrobiológicas del Centro.

Don Antonio Pastor de la Medem, el de más reciente vinculación a la Misión Biológica de Galicia, no por ello mostró menos entusiasmo y cariño en apoyo de nuestras actividades, y aún recientemente, cuando su salud se encontraba ya un tanto quebrantada.

Creemos innecesario glosar títulos y méritos de personalidades tan destacadas en el ámbito nacional, y al manifestar aquí nuestro pesar por su pérdida, rogamos a Dios por sus almas.

CONVENIO ENTRE EL INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFIA Y EL CENTRO DE EDAFOLOGIA Y BIOLOGIA APLICADA DEL SEGURA

Ha sido aprobada la firma de un convenio de colaboración científica y técnica entre el Instituto Español de Oceanografía y el Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura, de Murcia, para estudiar diversos aspectos muy concretos que afectan al desarrollo de la región murciana.

ACTIVIDADES DEL DR. GUERRA Y EL SR. GALLARDO EN EL INTERNATIONAL TRAINING CENTRE DE ENSCHEDE (HOLANDA)

El doctor Guerra y el señor Gallardo han sido invitados por el I. T. C. de Enschede (Holanda) del 15 al 21 de noviembre, donde han desarrollado una serie de actividades dentro del Plan de Colaboración, suscrito entre el Instituto de Edafología y Biología Vegetal de Madrid y el I. T. C. Esta invitación tenía por objeto, por una parte, el visitar las nuevas instalaciones del I. T. C., en Enschede, y por otra, el discutir, mediante una serie de coloquios, algunos de los problemas que se están estudiando conjuntamente en la región de Badajoz. Estas discusiones se desarrollaron en el marco de los siguientes coloquios:

Diferentes tipos de movimientos de las arcillas terciarias en el Pleistoceno (Dr. Goosen).

Origen y génesis de los horizontes petrocálcicos y los problemas de clasificación que esta hipótesis origina (Dr. Guerra).

Caracteres fotointerpretativos que reflejan diferentes tipos de suelos y materiales (Ir. Bergsma).

Diferencias morfológicas de los horizontes petrocálcicos y origen de los suelos sobre rañas (Sr. Gallardo).

También con asistencia de los Profesores del I. T. C. y de los alumnos del Departamento de Suelos se dieron las siguientes Conferencias:

Soil distribution and main genetical processes in Canary Islands. Doctor Guerra.

Characteristical genetic processes of semiarid regions. Dr. Guerra.

Soil classification and development in Badajoz province. Sr. Gallardo.

Todas ellas seguidas de una discusión general.

Invitados por el Dr. Creutzberg, del International Soil Museum, de Utrecht, realizaron seguidamente una excursión a la región de los «polders» para estudiar los trabajos de desecación y los criterios de su posible adaptación agrícola. Es interesante hacer constar aquí la orden del gobierno de parar la desecación de los nuevos «polders», manteniendo como zonas de recreo de las regiones industriales lo que hubieran sido campos agrícolas que, a pesar de los adelantos técnicos y la bondad del suelo, necesitan de la subvención estatal.

Finalmente visitaron el International Soil Museum, de Utrecht, donde fueron recibidos por su Director el Prof. van Baren, que agradeció la colaboración prestada por el Instituto de Edafología y Biología Vegetal

de Madrid, en la toma de perfiles de los suelos más representativos de España.

Por último se han recibido todos los trabajos de campo que los alumnos del I. T. C. han realizado a lo largo de estos cinco años para constatar con los trabajos que el Departamento de Suelos está llevando a cabo en la zona de Mérida bajo el patrocinio de la Diputación de Badajoz y así obtener un más acabado y perfecto mapa de suelos.

CENTRO DE EDAFOLOGIA Y BIOLOGIA APLICADA DE SALAMANCA

Ha sido propuesta la sustitución del Prof. D. Andrés de Haro Vera, que ha sido nombrado Catedrático de la Universidad de Barcelona, como Jefe de la Sección de Zoología Aplicada del Centro de referencia, por don Fernando Simón Vicente, Investigador Científico adscrito al mismo.

CONFERENCIA DEL DR. D. F. OSBOURN EN LA FACULTAD DE VETERINARIA DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

En el programa de intercambio de Profesores e Investigadores que se está realizando bajo los auspicios del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y de la Royal Society británica, y como continuación de la visita realizada en septiembre del pasado año por el Profesor Doctor D. G. Armstrong, Profesor de Bioquímica de la Universidad de Newcastle, ha estado en España desde el 3 al 13 de noviembre de los corrientes el Dr. D. F. Osbourn, Jefe del Departamento de Nutrición Animal del Grassland Research Institute, Inglaterra.

Durante su estancia en ésta desarrolló un apretado programa de visitas, conferencias y coloquios, del que a continuación damos un breve resumen:

El día 3 de noviembre, a las once de la mañana y con asistencia de Profesores de la Facultad, Investigadores del Instituto de Alimentación y Productividad Animal del C. S. I. C., numerosos alumnos y público, pronunció una brillante conferencia el Dr. D. F. Osbourn sobre *Valor nutritivo de los forrajes en raciones mixtas (forrajes y concentrados)*.

Hizo la presentación del conferenciante el Catedrático-Director del Departamento de Agricultura y Alimentación de la Facultad y Director del Instituto de Alimentación y Productividad Animal del C. S. I. C., Profesor Dr. G. González, quien resaltó el denso historial docente e investigador del conferenciante y las brillantes aportaciones que el mismo ha realizado al campo de la utilización de forrajes en la alimentación de los rumiantes.

Seguidamente el conferenciante pasó a desarrollar el tema objeto de la conferencia, siendo la misma simultáneamente traducida por el Profesor G. González y el Dr. Vicente González.

Damos a continuación un breve resumen de la misma:

*Valor nutritivo de los forrajes en raciones mixtas
(forrajes y concentrados)*

A medida que los sistemas de producción de carne de vacuno y ovino se hacen más intensivos, para conseguir una conversión eficaz del alimento es necesario que los animales ingieran altos niveles de energía con raciones de buena calidad administradas «ad libitum».

El consumo de forrajes por corderos y ganado vacuno guarda una estrecha correlación negativa con la proporción de fibra neutro detergente (FND) ($r = 0,88$ $P < 0,001$) y positiva, pero en menor grado, con la energía digestible ($r = 0,6$) que aquellas contienen. Como consecuencia los animales ingieren mayor cantidad de forrajes jóvenes que de forrajes muy hechos y mayor cantidad de leguminosas (alfalfa) que de gramíneas (raygras o fleo).

Sin embargo, como demostraron los trabajos de V. González, cuando intentamos aumentar los rendimientos administrando concentrados (amiláceos) se encuentra que la ingestión de forrajes disminuye. La disminución del consumo de forrajes «ad libitum» en tanto por ciento de concentrados administrados es mucho mayor para forrajes muy digestibles que para forrajes poco digestibles.

Recientemente se ha demostrado que la sustitución de forrajes por concentrados está de hecho determinada más por la riqueza de aquellos en FND que en energía digestible. Así, para dos henos de gramíneas, ambos con un 70 por 100 de digestibilidad de la energía, el valor de sustitución del concentrado por heno fue alto ($r = -0,99$) para el raygras italiano, pobre en fibra (52 por 100 FND) y muy bajo ($r = -0,59$) para el fleo pratense, rico en fibra (62 por 100 FND).

Se cree, y hay alguna evidencia en apoyo de esta hipótesis, que esta relación se debe a un cambio en las condiciones del rumen para la digestión de la celulosa.

Adiciones sucesivas de almidón (concentrados), de fermentación rápida a dietas con muchos azúcares y poca fibra (raygras italiano), crea rápidamente condiciones en el rumen no aptas para la digestión microbiana de la celulosa y, como consecuencia, la ingestión de forrajes disminuye. Para conseguir un efecto semejante con forrajes pobres en azúcares y muy fibrosos (fleo pratense) sería necesario administrar una cantidad considerablemente mayor de concentrados; por tanto, a igualdad de nivel de concentrados, en este último caso, el consumo de forrajes no disminuye tan marcadamente.

El problema de cómo suplementar los forrajes de alta calidad sigue sin resolver. Nuestra teoría del mecanismo que se desarrolla en la panza sugiere que el uso de pulpa de remolacha, que contiene gran proporción de fibra muy digestible y poca de azúcares solubles, puede ser eficaz. Como alternativa y solución final podría pensarse en la obtención de un suplemento energético «protegido» de modo que, incluido en la dieta, pasara a través del rumen incólume, para ser, finalmente, digerido en el intestino delgado.

En la discusión intervinieron el Profesor G. González, los Doctores Tortuero y Ocio, del Instituto de Alimentación y Productividad Animal del C. S. I. C. y el Prof. Ruiz Amil, de la Facultad de Veterinaria.

Del 3 al 6 dirigió en el Instituto de Alimentación y Productividad Animal una serie de coloquios sobre: «Métodos de laboratorio para la

predicción del valor nutritivo de los forrajes», «Conservación de forrajes y efectos de la conservación sobre el valor nutritivo» y «Factores que intervienen en las transformaciones de la energía y la proteína en el rumen».

Durante la semana del 7 al 13 visitó el Centro de Edafología y Biología Aplicada de Salamanca y la Estación Agrícola Experimental de León, ambos dependientes del C. S. I. C. (*).

REUNIONES Y CONGRESOS

Por la División de Ciencias Matemáticas, Médicas y de la Naturaleza, se han concedido las autorizaciones al personal investigador que se menciona para asistir a las reuniones que se citan en cada caso. Este personal pertenece a diversos Centros del Instituto Nacional de Edafología y Agrobiología o Centros afines.

Don Manuel Chaves y Sánchez y don Manuel Lachica Garrido, Profesores ambos de Investigación, para asistir a las Reuniones del Comité Interinstitutos de Técnicas Analíticas de Diagnóstico Foliar, que se celebrará en París, a fines de febrero de 1972.

ANNUAL REPORTS IN ANALYTICAL SPECTROSCOPY

Don Juan Ramírez Muñoz, antiguo Investigador Científico de este Patronato y actualmente Miembro correspondiente, que es Principal Chemist Applications Research, de Beckman Instruments, Inc., ha sido nombrado miembro del Editorial Board de la nueva publicación *Annual Reports in Analytical Spectroscopy*, de Gran Bretaña.

Esta publicación pretende efectuar una recopilación de todas las contribuciones en este campo, habiéndose encomendado al Dr. Ramírez la recopilación de las que aparezcan en castellano. Ruega el señor Ramírez a todos los miembros de nuestro Instituto Nacional y del Patronato «Alonso de Herrera» que le envíen separatas de sus trabajos relacionados con espectroscopía, fotometría de llama, absorción atómica, fluorescencia atómica y otros relacionados con este tema general. También desea recibir anuncios de congresos o reuniones, con el detalle necesario.

La dirección actual del señor Ramírez es:

Beckman Instruments, Inc. - Scientific Instruments Division.

2500 Harbor Boulevard.

Fullerton. California. U. S. A.

NUEVO PRESIDENTE DE LA ASOCIACION DE INVESTIGADORES DEL C. S. I. C.

Recientemente se ha renovado parte de la Junta de gobierno de la Asociación de Investigadores del C. S. I. C. Resultaron elegidos, como Presidente don Eugenio Laborda Rodríguez, Profesor de Investigación

(*) Por la transcripción Dr. V. González. I. A. P. A.

del Instituto Nacional de Edafología, de donde es Jefe de la Sección de Fitopatología y Protección Vegetal, y como Vicesecretario don Alberto Sánchez Álvarez Insúa, Colaborador Científico del Instituto de Química Orgánica. Ambos sustituyen a don José Luis Mateo, anterior Presidente, y a don Carlos Ortega, Vicesecretario.

THE 5TH INTERNATIONAL COLLOQUIUM «PLASTICS IN AGRICULTURE»

Este Quinto Coloquio Internacional sobre Plásticos en Agricultura tendrá lugar en Budapest (Hungría), durante los días comprendidos entre el 5 y 10 de junio de 1972.

Los distintos temas que se estudiarán en el Coloquio se agruparán en tres grupos: Uso de los plásticos en horticultura; Uso de plásticos en cultivos vegetales y en la regeneración de suelos, y Uso de plásticos en ganadería.

Los idiomas del Coloquio serán: inglés, francés, ruso, húngaro y castellano.

Informaciones adicionales pueden obtenerse en las circulares y en la Secretaría del Coloquio: Magyar Agrartudományi Egylet. Budapest V. Szabadsagter 17. Hungary.

CURSO SOBRE CROMATOGRAFIA DE GASES

Organizado por el Departamento de Instrumentación Analítica de Philips Ibérica, y durante los días 10 al 12 del próximo mes de enero, se celebrará en Madrid un Curso sobre Cromatografía de Gases.

El contenido de este Curso está orientado principalmente al estudio de los fundamentos de la mencionada técnica, así como al planteamiento y resolución de los distintos problemas de carácter analítico con especial dedicación al campo de las aplicaciones, siendo todo ello complementado con clases prácticas.

Las conferencias, que tendrán lugar en los locales de dicha Entidad, correrán a cargo del Dr. Gascó Sánchez, Jefe de la Sección de Análisis Iónico de la Dirección de Química e Isótopos de la Junta de Energía Nuclear, Dr. Dabrio Bañuls, del Departamento de Análisis Técnicos Instrumentales del Centro Nacional de Química Orgánica, y Señor Gil Torner, del Departamento de Instrumentación Analítica de la firma organizadora.

COMISION DE SERVICIO DEL PROFESOR DE INVESTIGACION DON JUAN ALONSO PASCUAL

Por orden del Excmo. Sr. Ministro de Educación y Ciencia se ha resuelto favorablemente la petición del Rector de la Universidad Politécnica de Valencia, solicitando el traslado en comisión de servicio de don Juan José Alonso Pascual, Profesor de Investigación, para desempeñar

el cargo de Director accidental del Instituto de Hidrología y Medio Natural de la mencionada Universidad.

INVITACIONES A PROFESORES EXTRANJEROS

El próximo mes de febrero vendrá a España, invitado por el Instituto de Edafología y Biología Vegetal de Madrid, el Prof. J. B. Uytterhoeven, de la Universidad de Lovaina (Bélgica).

El Prof. Uytterhoeven permanecerá en Madrid cuatro días y pronunciará tres conferencias sobre estructura y propiedades catalíticas de zeolitas.

BIBLIOGRAFÍA

ORGANIZACIÓN DE COOPERACIÓN Y DESARROLLO ECONÓMICO: *Examen de las políticas científicas nacionales. España 1971.* Madrid, 121 págs.

El informe de la O. C. D. E., a que se refiere este comentario, ha sido realizado por dicha Organización, a petición del Ministro español de Educación y Ciencia. Un primer borrador del mismo fue discutido en una reunión de confrontación efectuada en Toledo en mayo de 1970. Posteriormente, fue sometido a un examen detallado de diferentes Departamentos ministeriales. Las observaciones formuladas en dicha reunión y por los Departamentos mencionados se han tenido en cuenta para la redacción del informe definitivo, del que se ha editado una síntesis.

Aunque el informe tiene bastantes modificaciones sobre el primitivo, debe señalarse, sin embargo, que la línea fundamental del mismo, rigurosamente crítica, ha sido conservada. También debe adelantarse que, aunque los sondeos para el conocimiento de la investigación española en sus propios Centros fue ciertamente limitada, no es menos cierto que el documento ha acertado a reflejar la realidad, frutos y posibilidades de la Investigación Oficial, a la que se refiere la mayor parte del texto, con mucha aproximación.

El informe, puede decirse con toda razón, es un modelo de concisión, orden y espíritu crítico, pero al mismo tiempo refleja, con objetividad, los valores de la Investigación española y los sacrificios y eficacia del personal investigador en los últimos treinta años, en atención a los medios de que la misma ha dispuesto. En estos momentos en que esta Investigación es juzgada por algunos con excesivo rigor, como si ella fuera responsable de su limitado desarrollo; cuando otros desearían ignorar todo lo hecho (como si esto fuera posible) y tratan de hacer tabla rasa de toda la labor efectuada y quisieran que cualquier política científica que se intente establecer en el futuro o cualquier reorganización de estructuras se hiciera como si en España, desde el año 1940, no hubiera existido una Investigación que, pese a sus defectos, ha conseguido frutos no pequeños y formar núcleos importantes y prestigiosos de personal en muchas actividades y disciplinas; cuando se intenta desconocer la proyección de esta labor investigadora hacia el extranjero, donde se la reconoce un nivel y una calidad internacional en bastantes campos, por los trabajos y publicaciones de sus hombres, por la participación de éstos en Congresos y Reuniones, o por su integración en Centros de gran categoría o en Programas Internacionales e Interdisciplinarios de gran repercusión y repercusiones, resulta altamente aleccionador que una Misión de gran categoría y concedora de las implicaciones y del significado de nuestra Investigación haya formulado juicios tan realistas y halagüeños

sobre ella, fue abren, por otra parte, una ventana a la esperanza sobre lo que en el futuro puede hacerse, si se tiene en cuenta lo efectuado y se recogen sus experiencias.

Es lógico que en esta recensión, que por su propia naturaleza debe ser breve, no podamos hacer un análisis pormenorizado, como se merece, del libro que comentamos y en el que no hay párrafo ocioso. Si queremos adelantar que en sus líneas hay, a nuestro juicio, una clara orientación de lo que debiera ser una auténtica Política Científica para el país, a corto y largo plazo, que coincide, bastante razonablemente, con la que que otros y nosotros mismos hemos propugnado en los últimos tiempos, que debe ir acompañada de un plan de financiación mínimo, con el que también estamos conformes, si de veras se quiere que las actividades investigadoras influyan en las estructuras económico-sociales del país, con la intensidad y extensión que el desarrollo alcanzado por nuestra Patria reclama.

Realmente, esta Política necesita tener un Organismo Superior fuerte que oriente y coordine toda la labor investigadora que se pueda efectuar, cualquiera que ésta sea. El mayor error que podría cometerse en esta nueva etapa sería, de un lado, que no existiese el Organismo Superior de planificación y ordenación de la Política Científica y, por otro, que se pretenda ignorar todo lo hecho y todo lo existente. Como el informe dice, las medidas que se sugieren, a corto plazo, *entrañan la consolidación de lo que ya existe y que verosímelmente servirá de base a las acciones futuras, al menos, durante un período bastante largo* y la preparación cuidadosa de las condiciones de un desarrollo futuro muy ambicioso. La Política Científica exigirá la existencia de un Organismo, a muy alto nivel, capaz de elaborar e impulsar la misma, manteniendo estrechas relaciones con la Política Industrial y Agrícola y con el Plan de Desarrollo, sin que esto pueda significar, como bien se dice, que la Política Científica se pueda intentar reducir a una simple política de desarrollo tecnológico. La Comisión Asesora de Investigación y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas deben ser los organismos consultivos —aparte de los Departamentos ministeriales interesados— a los que, igualmente, se podría confiar la tarea de elaborar los detalles de la Política Científica que se decida por el organismo encargado de adoptar las decisiones a nivel político. No cabe duda que estos Organismos necesitarán ponerse al día y estructurarse convenientemente para cumplir con eficacia esta labor. El detalle de esta actualización y estructuración es muy importante y debiera hacerse con la prudencia y cautela que este tipo de organizaciones precisa y, por supuesto, con la participación de sus miembros, que deben ser portavoces, en el caso del Consejo, de las opiniones y puntos de vista de sus Entidades y Centros de Trabajo.

Pensamos que cualquier política que desee seguirse debe arrancar de una mayor atención a los medios económicos y financieros que puede ponerse a disposición de la Investigación. Poco o nada podrá avanzarse si estos recursos siguen siendo inferiores al 0,3 por 100 del P. N. B. Se necesita pasar rápidamente al 0,5 por 100 y en el III Plan al 1 por 100, si queremos ponernos a la altura que exige nuestro estado de desarrollo actual, aumentar la productividad de nuestra Industria y Agricultura, incrementar nuestra renta «per cápita», potenciar nuestra competitividad

frente al exterior, disminuir el déficit de nuestra balanza tecnológica, etcétera. Pero nos tememos que los medios para financiar la Investigación no van a incrementarse a este ritmo, aunque nos gustaría equivocarnos.

Estas ideas básicas son fundamentales, y con las matizaciones debidas son utilizadas repetidas veces a lo largo del documento. Pero hay algunas otras más, que merecen ser subrayadas. No son las menos importantes aquellas en las que se pone de manifiesto la desatención que existe para las actividades de investigación agrícola, especialmente las cultivadas en el Patronato «Alonso de Herrera», cuya situación precaria en materia económica se pone de manifiesto e, igualmente, todas las relacionadas con el medio natural (suelos, geología, botánica, oceanografía, etc.).

La evolución creciente del déficit desfavorable de nuestra balanza tecnológica igualmente merece numerosas reflexiones, sobre todo por las peligrosas consecuencias que ello tiene, ya que, generalmente, las empresas acostumbradas a basar su producción y posibles innovaciones en la adquisición de licencias y patentes extranjeras, si no constituyen un vigoroso núcleo de Investigación, difícilmente van a sacar el debido provecho de estas compras, que no siempre serán ni las mejores ni las más puestas al día. Además, la relación entre los gastos propios de Investigación y los gastos en tecnología foránea (1 : 2) es precisamente la recíproca de la que podría sernos más favorable. Nuestra comparación con países extranjeros de saldo deficitario similar es muy insatisfactoria por esta razón, pues generalmente estos países gozan, por la gran inversión que hacen en su investigación propia, de una situación interna muy buena para encajar y desarrollar la tecnología que adquieren y, en consecuencia, lograr una privilegiada posición competitiva, como se demuestra, principalmente, por la agresividad de sus exportaciones y por su influjo en el exterior.

La calidad de la investigación efectuada en los Centros públicos de investigación, aunque generalmente en ningún sector se llega a que los gastos superen el umbral de la dimensión crítica, se pone de manifiesto por la calidad del personal científico y técnico, que se considera de primer orden, y porque el mismo ha probado su aptitud para «organizar y dirigir acciones de investigación de forma racional, eficaz y económica». Por eso se insiste en que el objetivo fundamental de los Centros oficiales de investigación debe ser el lograr la fusión más estrecha posible entre sus actividades y las de las empresas agrícolas e industriales, para sacar el máximo partido de dichos valores contrastados.

Del capítulo dedicado a la dimensión crítica de los Centros de Investigación y de los criterios que en este sentido deben tenerse en cuenta, se deduce que aunque esta dimensión raramente se cumple, sobre todo en la fase de desarrollo, no es menos cierto que muchos Organismos y Patronatos están haciendo notables esfuerzos para, a través de agrupaciones, potenciar las posibilidades reales de actuación, utilizando equipos y servicios comunes. Sin embargo, se pone en duda que en esta dirección se pueda progresar mucho, hasta que los recursos y la dimensión de las actividades de I-D hayan sido notablemente aumentadas. Literalmente se dice: «En el estado actual de las cosas, las ventajas

que podrían esperarse de una eventual reorganización se verían, seguramente, anuladas por las dificultades que se plantearían a nivel de personal dirigente, de los investigadores y del material para *repartirse la penuria*».

No nos detenemos a comentar lo que se recoge sobre situación del personal investigador y sobre la situación e insuficiencia de la investigación hecha en la Universidad, por cuanto que no se hacen aportaciones que no nos sean sobradamente conocidas.

Los problemas relacionados con la participación de la investigación en los Planes de Desarrollo son abordados con bastante acierto. La evolución de estos problemas a lo largo del I y II Plan y las previsiones para el III se describen y critican con bastante realismo, como era de esperar. Aunque en el informe se pone de manifiesto los progresos que se han hecho últimamente en los trabajos y forma de llevarlos en el III Plan, que cristalizarán, entre otras formas de actuación, en la elaboración de un limitado número de grandes proyectos nacionales en los que se concentraría la ayuda financiera y el impulso del Estado, también se señala que esta forma de actuar tiene sus riesgos y puede ser prematura, si no se cumplen todas las condiciones que deban ser exigibles, aunque la idea, por otro lado, parece excelente. Ahora bien, si estos condicionamientos no se dan en toda su extensión, los ponentes de la O. C. D. E. recomiendan posponer la puesta en marcha de los grandes proyectos que afectan a una tecnología avanzada y dedicar la atención ahora a los destinados a promover la mayor valoración de los recursos naturales del país: suelo, subsuelo y mar, cosa que nos parece perfectamente razonable; como también nos lo parece el punto de vista mantenido de que, en cualquier caso, los Centros oficiales deben tener garantizados recursos financieros —independientes de los que puedan alcanzar por su participación en los grandes proyectos— que no les dejen subordinados a la posible ejecución de éstos.

En el documento de la O. C. D. E. hay unos magníficos capítulos dedicados a señalar las principales exigencias de una nueva política. Acaso la exposición contenida en los relativos a Dependencia Tecnológica y Desarrollo Económico-social y a Investigación y Desarrollo y Explotación de los recursos naturales constituyen una buena muestra del saber hacer de los Ponentes, aunque también los demás tengan cosas muy interesantes, expuestas con elegancia y concisión.

Después siguen las medidas que debieran adoptarse a corto y largo plazo, que se justifican minuciosamente. Las medidas a largo plazo deben estudiarse desde ahora por los equipos técnicos, teniendo en cuenta la filosofía que se señala. Pero las otras deben ser implantadas sin demora y deben estar basadas en que el Estado ponga a disposición de la investigación recursos financieros importantes, de forma que se alcancen los 5.000 millones anuales en los primeros años del III Plan (cifras que incluso a los Ponentes parecen muy modestas); en que los Centros puedan reclutar y formar desde ahora el personal que demandará la ejecución de este III Plan; y, además, crear el clima de confianza para el establecimiento de las reformas institucionales que sean necesarias.

Esto nos lleva de la mano a lo ya indicado al principio: que es preciso consolidar lo existente, y que lo existente, no nos engañemos —los

Ponentes lo dicen—, es lo que hay principalmente en los Centros oficiales de investigación, donde rápidamente se puede formar nuevo personal científico y técnico y en donde se puede contar con rendimientos económicos a plazo breve.

Verdaderamente es de agradecer el cuadro realista presentado por los expertos de la O. C. D. E. sobre la investigación española y sus posibilidades, pero, igualmente, por el abanico de soluciones y de medidas que sugieren pueden adoptarse, para que la situación de España pueda cambiar radicalmente, basada en una mayor capacidad de innovación en el terreno científico y técnico, que es lo que va a decidir cada vez más las posiciones y supremacías de los países. Por esta causa, merecen se les felicite por el excelente trabajo realizado.—G. B. A.

COMISARÍA DEL PLAN DE DESARROLLO ECONÓMICO Y SOCIAL: *III Plan de Desarrollo 1972-1975*. 1971. Imp. Nac. del Boletín Oficial del Estado, Madrid, 326 págs. + LXVIII del Anexo.

El Gobierno ha enviado a las Cortes el texto del III Plan de Desarrollo y la Ley a través de la cual se deberá aprobar el mismo. El Plan ha sido ya editado y puesto a la venta a fines de año. A esta redacción es a la que se refiere este comentario.

Debe anteponerse que en la preparación del Plan, que ha durado muchos meses, han intervenido un crecido número de personas agrupadas en seis Ponencias y veinte Comisiones verticales, que figuran en las relaciones anexas, a las que, sin duda, deberán añadirse las que han formado parte de los Grupos de Trabajo de Ponencias y Comisiones, cuyos nombres no se citan. Es justo mencionar aquí el esfuerzo y trabajo que unas y otras han realizado a lo largo de los últimos años, aunque, como es natural, sólo una parte de su trabajo se recoja en el Plan. Habrá que esperar a la aparición de las Monografías Sectoriales para hacer un juicio valorativo de la ingente y callada tarea que ha debido efectuarse por estos colaboradores.

El Plan, tal como ha sido presentado, consta de las siguientes partes: Introducción. La Sociedad y la economía española en 1970. Los grandes temas de hoy. Horizonte 1980. Directrices de política de desarrollo. Desarrollo regional. Evolución de las principales magnitudes económicas. Los programas del Sector Público. Los Principales proyectos del III Plan de Desarrollo.

Con independencia del juicio que nos pueda merecer el Plan, debemos adelantar que su conocimiento es indispensable para quienes dedican su quehacer a la investigación, porque en él se contienen datos, información, criterios y orientaciones que configuran cualitativa y cuantitativamente el desarrollo de nuestra Patria en los próximos años, a partir de la situación actual, señalando las metas que planificadamente deben lograrse en el cuatrienio, junto con las perspectivas que pueden preverse para final del decenio. Además, el desarrollo propugnado tiene infinidad de aspectos concretos referentes a Educación, Investigación, Agricultura, medio ambiente y Desarrollo Regional que es importante conocer, así como los proyectos que el Gobierno desea impulsar y las inversiones pú-

blicas que se establecen para financiar el Plan. No cabe la menor duda que el investigador necesita conocer todas estas ideas y estas magnitudes, aunque pueda no compartir algunas de las orientaciones y criterios, para actuar con más realismo, mentalizarse en estas materias y tratar de atemperar su actuación, en la medida que esto sea posible, para que su servicio a la Sociedad pueda ser más conocido y efectivo, consiguiendo una mayor integración de su actividad en la general del país, especialmente en los planos económico y social.

La parte I, dedicada a «La Sociedad y la Economía española en 1970», permite sacar una impresión actualizada de los principales aspectos de nuestra Sociedad y de nuestra Economía en el momento presente, con una valoración de los frutos y realizaciones de los últimos años, al tiempo que se muestra un esquema de nuestra realidad socio-económica. Numerosos epígrafes y puntos sirven para efectuar estas estimaciones, entre los que se encuentran los referentes a población, sanidad, movilidad social, educación y vivienda, distribución de la renta, expansión económica, urbanismo, transporte, turismo, sector exterior y otros indicadores de bienestar. Todos ellos sirven para darnos una panorámica objetiva de nuestra situación cuando el III Plan debe arrancar.

En la parte II, «Los grandes temas de hoy», se presentan éstos iniciándose con el de Justicia Social. Siguen después Trabajo y Seguridad Social, Educación, Agricultura, Pesca, Industria, Investigación, Vivienda, Comunicaciones, Turismo, Medio Ambiente, Sistemas Financieros y Fiscal y Administración Pública, por citar los más importantes. Cada uno de ellos está estudiado con muy variada extensión y profundidad. Acaso sea interesante subrayar alguna de las cuestiones que más interés pueden tener desde el ángulo que nosotros contemplamos estos problemas. En agricultura debe anotarse cuanto se dice sobre el grado de aislamiento tecnológico de gran número de agricultores y de la falta de engranaje de la investigación con la agricultura, poniéndose de manifiesto lo fundamental del sistema investigación-extensión-formación, para que la investigación pueda ser tan operativa como es necesario. Realmente, no parece dedicarse demasiada atención al tema en esta parte, sin duda porque la agricultura tiene otros muchos problemas graves que la agobian y la condicionan de continuo. El factor tecnológico, al igual que las industrias de tecnología avanzada, son objeto de consideración al tratar el tema de la industria. Sin embargo, a nuestro juicio, el tema de la investigación no tiene la fuerza que, sin duda, debía merecer. La parte general, referente a investigación básica y tecnológica, aunque está bien, podría ser más amplia, pero, sobre todo, ser más realista. Ignorar aquí lo que en materia de investigación básica se hace en los Centros oficiales no parece concordar con lo que dicen las publicaciones y memorias de los mismos. Parece bien que se intensifique la investigación básica en la Universidad, pero para actuar con el realismo necesario se precisa contar con todo lo que tenemos y basar en ello el desarrollo futuro. Los planteamientos sobre medio ambiente nos parecen bien orientados, pero en el desarrollo y busca de soluciones debiera darse preferencia a la intervención de los científicos y de los técnicos, especialistas y concededores de las cuestiones; los demás factores tienen gran relevancia, pero aquellos inciden sobre lo fundamental de los problemas existentes y que pueden preverse.

La III parte contempla lo que se denomina «Horizonte 1980». En ella se pretende efectuar una labor prospectiva y de exploración, que permita obtener la imagen de nuestro país en dicho año, completando las previsiones que puedan hacerse en el presente Plan y en los que sigan. Aunque sea una aproximación, parece evidente la conveniencia de efectuar esta labor de anticipación, para lo cual se tienen en cuenta no sólo nuestras previsiones de crecimiento, sino, igualmente, las que se deducen de los trabajos de los Organismos internacionales más caracterizados. Realmente, el cuadro que se ofrece, basado en consideraciones bastante objetivas, resulta bastante atractivo, poniéndose de manifiesto el influjo que sobre él va a ejercer el desarrollo de la Educación, el mayor influjo de los procesos de tecnificación en la industria y en la agricultura y la mentalización de la Sociedad en relación con los problemas de utilización racional del medio natural, para evitar su deterioro. Todo ello debe conducir a unos niveles de bienestar que deben considerarse mínimos, pues seguramente serán rebasados. Además, pensamos que existen otros indicadores de bienestar, no solamente de orden material, que seguramente podrían y deberían ser alcanzados.

La parte IV está referida a las «Directrices de Política de Desarrollo». Es acaso la parte más divulgada y más conocida. Sin embargo, existen bastante variaciones en relación con las contenidas en versiones anteriores de este III Plan. Una lectura minuciosa es conveniente para comprobar estos extremos, pues en algunos casos llegan a ser importantes. En general, nos parecen suficientes y acertadas las directrices (siete en total), que se refieren a investigación científica y desarrollo tecnológico, que figuran entre los factores de impulso de la actividad productiva. Realmente aquí se pone mucho énfasis en la importancia de estos factores, diciéndose en el preámbulo que «la investigación es factor clave del desarrollo futuro». Es una pena que a la hora de cuantificar estos factores en las investigaciones públicas y en los programas este juicio valorativo no se haya tenido lo suficientemente en cuenta, como ya veremos. Por lo demás, resulta interesante la consideración que se da a la labor investigadora en los sectores agrícola y pesquero y en la industria, dentro de este epígrafe.

«El desarrollo regional» es el objetivo de la parte V. En general, es un capítulo bastante amplio y en el que se tocan numerosos aspectos de este desarrollo, que van desde la contemplación de la situación actual hasta el estudio de numerosos planes y programas a distinto nivel, pasando por la fijación de objetivos y estrategias a seguir. A nuestro modo de ver, existen demasiados frentes de actuación que, sin duda, pueden restar eficacia a esta política de desarrollo tan importante, por otra parte. Es de temer que la dispersión de medios financieros y económicos no permita lograr todas las metas en los plazos previstos. Lo que también parece evidente es que los Centros del Patronato «Alonso de Herrera» tienen, en este sentido, un amplio campo de aplicación de sus equipos y medios, que deberán coordinarse con realismo, para sacar partido de ellos y poder hacer aportaciones sustanciales. Muchos de estos Centros ya se ocupan de hacerlo, como nos consta.

La «Evolución de las principales magnitudes económicas» se estudia en la parte VI del Plan. El fundamento de esta evolución se explica en

el preámbulo del capítulo y con mayor extensión figuraba en las primeras versiones del Plan. Esperemos, pues es muy interesante, que los estudios pertinentes den lugar a una Monografía que reúna todo lo hecho por los economistas de la Comisaría. Por lo demás, cabe indicar que recogiendo toda la experiencia de Planes anteriores y los datos técnicos más adecuados se ha llegado a varias hipótesis de crecimiento de las magnitudes básicas que permiten establecer el cuadro macro-económico del cuatrienio 72-75, que se completa con las proyecciones financieras y, además, una tabla de señales de alerta, que resultan notablemente aumentadas en relación con las existentes en el II Plan.

En la parte VII figuran recogidos, en una serie de cuadros, los programas del sector público, precedidos por un cuadro de distribución general de las inversiones, que alcanza la cifra global de 871.154,1 millones de pesetas. Llama la atención que la inversión que se destina a investigación y desarrollo tecnológico sólo llega, para los cuatro años, a la limitada cifra de 15.720 millones de pesetas. Piénsese que en los trabajos de la Ponencia de Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico, que ha actuado siguiendo unas líneas de actuación muy precisas y con unos objetivos muy claros, figuraban, inicialmente tan solo, como peticiones la cifra de 98.874 millones de pesetas. A lo largo de la tarea muy rigurosa y crítica de clasificación y aceptación, quedó reducida a 38.203 millones de pesetas, y esta cifra, según nuestras noticias, fue la que se propuso en un principio a la Comisaría. Estas cantidades, por lo que hemos visto, han sufrido una reducción muy importante. Es por ello por lo que decíamos que el texto del Plan de Desarrollo mostraba una especial atención por el influjo y el impulso de la investigación, pero después ésta no quedaba adecuadamente valorada, lo cual debe producir una grave preocupación sobre el futuro de la misma y su posible incidencia en la Sociedad española.

Esta preocupación se acentúa al contemplar el cuadro número 4, que incluye la distribución de los citados 15.720 millones de pesetas, ya que se separa notablemente de los primitivos estudios y propuestas, con independencia de lo que pueda significar la muy importante disminución apuntada. Esperamos, no obstante, que en las grandes líneas de esta clasificación se tengan en cuenta las orientaciones fundamentales que señalaron los expertos de la O. C. D. E., sobre la necesidad de consolidar, a través del Plan, lo existente y prestar a los Centros oficiales de investigación la atención que merecen, por todo lo que han realizado hasta ahora y por las posibilidades que en ellos se encierran de formar personal investigador y obtener logros económicos en plazo breve, premisas que deben considerarse fundamentales a los efectos de sacar provecho de la financiación del Plan de Desarrollo en este campo.—G. B. A.



NORMAS PARA LA COLABORACION EN «ANALES DE EDAFOLOGIA Y AGROBIOLOGIA»

1.^a *Envío*.—Los trabajos que se remitan para su publicación en ANALES DE EDAFOLOGIA tendrán que ceñirse exactamente a las normas contenidas en los siguientes apartados, debiendo ser enviados a la Secretaría de la REVISTA para su registro. Se devolverán todos los recibidos que no cumplan los requisitos ordenados.

2.^a *Título*.—El título de los trabajos deberá ser muy claro y preciso, reflejando claramente su contenido. Seguidamente se indicará nombre y apellidos de los autores, Centro donde ha sido realizado y fecha de envío a la REVISTA.

3.^a *Resumen*.—Obligatoriamente los artículos deberán ir acompañados por un resumen, que con toda claridad señale el objeto del trabajo realizado, algún detalle experimental, si es fundamental para la correcta interpretación de los resultados, y las conclusiones obtenidas. Este resumen debe efectuarse en castellano, y añadirse la traducción al inglés. Además, si se desea, podrá incluirse la versión del mismo en francés, italiano o alemán.

4.^a *Redacción del texto y presentación*.—Se procurará que la redacción sea lo más concisa posible. Los trabajos deberán escribirse a máquina en doble espacio y por una sola cara, no sobrepasándose en extensión las 20 holandesas. Los autores podrán indicar, por si puede atenderse, el tamaño de la letra en la que crean conveniente se realice la impresión.

5.^a *Bibliografía*.—La bibliografía deberá reducirse a la verdaderamente indispensable, que tenga relación directa con la investigación efectuada, evitándose los comentarios extensos sobre las referencias mencionadas.

Dichas referencias se incluirán siempre a la terminación del trabajo, numeradas correlativamente y ordenadas por orden alfabético de apellidos de autores. En cada cita se consignarán, en este orden, los datos siguientes:

Apellidos e iniciales del autor. Año de la publicación a que se refiere la cita—título del trabajo citado. Título del trabajo. Nombre de la publicación —abreviada de acuerdo con las normas internacionales—, en cursiva, y tomo y página a que se refiera la nota.

Para efectuar la referencia de un libro se indicarán los siguientes datos: Apellido e iniciales del autor Año de la edición. Título en idioma original. Tomo. Edición. Población (todo ello en forma similar a las citas de revistas).

6.^a *Tablas, gráficos y fotografías*.—Salvo excepciones, no deberán emplearse de forma simultánea tablas y gráficos.

El número de gráficos deberá limitarse todo lo posible. En general se recomienda la yuxtaposición de curvas que puedan ser referidas al mismo sistema de ejes coordenados.

El número de fotografías deberá igualmente limitarse, enviando sólo las que realmente —teniendo en cuenta la reproducción— sean útiles, claras e ilustrativas.

Los gráficos y dibujos vendrán dibujados sobre papel vegetal y con tinta china. En la publicación tendrán una anchura de 12 o de 6 cm., o sea, la correspondiente a una o media anchura de plana de nuestra publicación. Los autores deben señalar el tamaño que desean para sus gráficos o dibujos, y tener en cuenta que las escalas de reducción más convenientes son de 2 a 1 y de 3 a 1. Los rótulos y signos de los mismos deberán ser de tal tamaño que su altura, una vez reducida, no sea inferior a 1,5 mm.

Cada gráfico deberá acompañarse de un número de orden, reproducido en el texto. En éste, se indicará el lugar aproximado de colocación de cada uno. Los pies de gráficos y dibujos, escritos a máquina, se enviarán en papel aparte.

Para las fotografías servirán observaciones similares.

7.ª *Fórmulas y expresiones matemáticas.*—En unas y otras debe procurarse la máxima claridad en su escritura, procurando emplear las formas más reducidas o que ocupen menos espacio, siempre que ello no entrañe riesgo de incomprensión.

8.ª *Caracteres de imprenta.*—Se ruega a los autores señalen en sus originales los estilos de los caracteres de imprenta que deban emplearse, de la manera siguiente:

Subrayar con una línea — las palabras en *cursiva*.

Subrayar con dos líneas = las palabras en **VERSALITAS**.

Subrayar con tres líneas ≡ las palabras en **VERSALES**.

Subrayar con una línea ~ las palabras en **negrita**.

Subrayar con una línea discontinua - - - las palabras **e s p a c i a d a s**.

9.ª *Pruebas.*—Deberán devolverse, debidamente corregidas, junto con el trabajo original, en el plazo de ocho días, a partir de la fecha de envío. Pasado este plazo sin recibirse, el trabajo perderá su turno de publicación. En la corrección de pruebas no se admitirán modificaciones del texto original. Si el autor desea hacer alguna alteración del texto original que suponga gastos adicionales de impresión, éstos le serán facturados a precio de coste.

10. *Separatas.*—De cada trabajo se entregarán gratuitamente al autor 25 separatas. A petición de éste —hecha constar por escrito en la cubierta del original— podrán servirsele, a su cargo, las que desee.

11. *Examen de manuscritos.*—Los trabajos, una vez recibidos, pasarán a la Comisión de Publicaciones para informe.

ANALES DE EDAFOLOGIA Y AGROBIOLOGIA

Publicados por el INSTITUTO NACIONAL DE EDAFOLOGÍA Y AGROBIOLOGÍA «JOSÉ M.^a ALBAREDA», del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Integrado por los Centros:

Instituto de Edafología y Biología Vegetal. Madrid.	Centro de Edafología y Biología Aplicada de Salamanca.
Departamento de Edafología de Barcelona.	Departamento de Economía Agraria. Madrid.
Centro de Edafología de Tenerife.	Estación Experimental de Aula Dei. Zaragoza.
Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura, Murcia.	Instituto de Acclimatación. Almería.
Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto, Sevilla.	Instituto de Alimentación y Productividad Animal. Madrid.
Estación Experimental del Zaidín. Granada.	Estación Agrícola Experimental. León.
Instituto de Investigaciones Geológicas, Edafológicas y Agrobiológicas de Galicia. Santiago de Compostela.	Centro Experimental Económico-Agrario La Mayora, Málaga.
	Estación Experimental y de Enseñanza La Poveda, Madrid.

Con la Colaboración de los Organismos siguientes:

Departamento de Zootecnia de Córdoba.	Instituto Nacional de Investigaciones Agronómicas.
Instituto «Jaime Ferrán» de Microbiología. Madrid.	Laboratorio del Transporte y Mecánica del Suelo. (Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas).
Instituto de Biología Celular. Madrid	Misión Biológica de Galicia. Pontevedra.
Centro Pirenaico de Biología Experimental de Jaca. Huesca.	Sociedad Española de Ciencia del Suelo.
Instituto de Biología del Tabaco. Sevilla.	Sociedad Española de Mecánica del Suelo y Cimentaciones.

Cada volumen contiene dos números.

Toda la correspondencia a

ANALES DE EDAFOLOGÍA Y AGROBIOLOGIA
SERRANO, 113. MADRID-6 (ESPAÑA)

EDAFOLIA

Y AGROBIOLOGIA

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Y AGROBIOLOGIA

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Y AGROBIOLOGIA

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Y AGROBIOLOGIA

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
Y AGROBIOLOGIA
ANALES DE EDAFOLOGIA Y AGROBIOLOGIA



Tomos XXX. Núms. 11-12

ANALES DE EDAFOLOGÍA Y AGROBIOLOGÍA

Noviembre-Diciembre 1971