



**ANALES DE  
EDAFOLOGIA Y AGROBIOLOGIA**

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

Anal. Edaf. Tomo XXXVI. Núms. 5-6. Págs. 419-626

Madrid, Mayo-Junio 1977

## S U M A R I O

	Páginas
Equilibria between different forms of soil potassium in a typical egyptian soil studied by means of K-Ca exchange isotherm and other empiric methods, by <i>M. H. Nafady</i> ... .. .	419
Efecto de los años de cultivo del arroz en la disponibilidad de nitrógeno del suelo, por <i>J. M. Pérez</i> y <i>J. Rodríguez</i> ... .. .	433
Características mineralógicas de la fracción inferior a $2\mu$ en Vitrandepts evolucionados. III, por <i>E. Fernández-Caldas</i> , <i>O. Cabezas-Viaño</i> , <i>M. L. Tejedor-Salguero</i> y <i>C. Rodríguez-Pascual</i> ... .. .	449
Características mineralógicas de la fracción inferior a $2\mu$ en Vitrandepts. IV, por <i>J. Hernández-Moreno</i> , <i>E. Fernández Caldas</i> , <i>C. Rodríguez-Pascual</i> y <i>O. Cabezas Viaño</i> ... .. .	469
Determinación de fosfato inorgánico en extractos coloreados de hojas de Citrus, por <i>Eladio Hellín</i> ... .. .	487
Correspondencia entre diversos factores y la distribución de la vegetación en una ladera erosionada, por <i>A. Gil Criado</i> , <i>E. Luis Calabuig</i> y <i>J. M. Gómez Gutiérrez</i> ... .. .	501
Retención del ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) en disolución acuosa por un carbón activo. I. Cinética del proceso, por <i>J. D. López González</i> , <i>C. Valenzuela Calahorra</i> y <i>A. Jiménez López</i> ... .. .	527
Procesos geo-edáficos en la génesis, evolución y desarrollo de la tierra parda meridional. III. Perfiles desarrollados sobre roca plutónica. Características mineralógicas y micromorfológicas, por <i>J. L. Moreno Alvarez</i> (†) y <i>A. Guerra Delgado</i> ... .. .	537
Estudio comparativo del cultivo hidropónico de tomates sobre cuatro substratos diferentes en relación con el número de riegos, por <i>G. Pérez Melián</i> , <i>A. Luque Escalona</i> y <i>O. Carpena Artés</i> ... .. .	555
El metabolismo nitrogenado en árboles de <i>Olea europea</i> , var. manzanillo, en relación con la floración. I. Estudio de las fracciones nitrogenadas orgánicas, por <i>R. Sarmiento</i> , <i>L. Catalina</i> , <i>V. Valpuesta</i> y <i>F. González García</i> . 565	565
Morphology and composition of three profiles of Western Spain, by <i>J. Saavedra</i> , <i>J. F. Gallardo</i> y <i>A. García Sánchez</i> ... .. .	573
<b>ESTUDIOS RECAPITULATIVOS</b>	
Estudio de la interacción agua-arcilla. I. Modos de interacción y estructuras propuestas, por <i>M. I. Tellería</i> ... .. .	583
<b>NOTAS</b>	
Nuevo Académico de Farmacia ... .. .	601
VII Reunión Nacional de Suelos ... .. .	601
Clausura del IV Curso Internacional de Fertilidad de Suelos y Nutrición Vegetal ... .. .	602
Relación de campos de especialización científicos y tecnológicos de los Centros del C. S. I. C. ... .. .	602
Visita del Prof. Gómez Gutiérrez a Israel ... .. .	615
Conferencia del Prof. Haussmann ... .. .	620
Prix Assinzel ... .. .	620
Bibliografía ... .. .	623





# EQUILIBRIA BETWEEN DIFFERENT FORMS OF SOIL POTASSIUM IN A TYPICAL EGYPTIAN SOIL STUDIED BY MEANS OF K-Ca EXCHANGE ISOTHERM AND OTHER EMPIRIC METHODS

by

M. H. NAFADY

## RESUMEN

EQUILIBRIO ENTRE LAS DIFERENTES FORMAS DEL POTASIO DEL SUELO EN UNO EGIPCIO TIPICO ESTUDIADO POR MEDIO DE LA ISOTERMA DE CAMBIO K-Ca Y OTROS METODOS EMPIRICOS

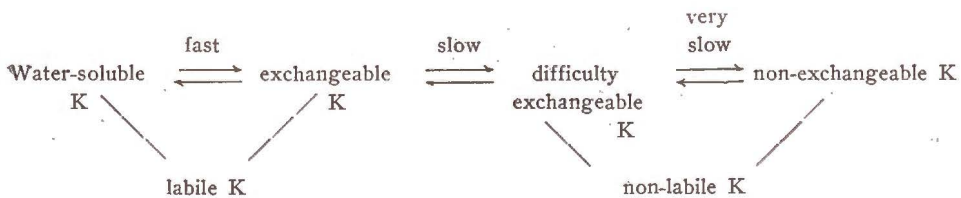
Las relaciones  $Q/I$  se mostraron inafectadas por adición de K por encima de aproximadamente 1.000 kg./Ha., o por fijación de 300 kg./Ha.  $AR_0$  y  $K_L$  se encontraron casi proporcionales a la cantidad de K lábil existente en el suelo después de la aplicación o remoción del K. PBC y  $K_x$  fueron casi inafectadas por estos tratamientos. Por esta razón las relaciones  $Q/I$  pueden usarse como instrumento único para señalar la situación del K en los suelos egipcios.

$NH_4^+$  Ac extrae más K que el  $CaCl_2$ , además los extractos de iones K pueden no ser útiles para Ca. Los cambios en CEC se encontró eran proporcionados al K fijado o removido.

En conclusión los suelos egipcios no son suelos fijadores a causa de su alto contenido de K total. La forma de la relación  $Q/I$  del suelo es una característica conveniente para señalar el estado de K.

Potassium, like other nutrients, exists in soils in forms that differ greatly in their solubility in water and availability to plants.

It has been, arbitrarily, divided into categories such as water-soluble, easily-exchangeable, difficulty exchangeable (or fixed) and non-exchangeable. The distinction between the categories is not sharp and the amounts of each depend on the technique used to estimate them. The equilibrium between these forms could be described as follows:



Soils differ greatly in their ability to supply K to plants, over short and long periods. Where as many soils can release K from reserves so that K status, measured by plant growth and chemical tests, does not fall appreciably over many years, other soils are rapidly exhausted. Other work (in preparation) correlates the ability of Egyptian soils to release difficulty-exchangeable and non-exchangeable K with the amount of fine-clay and its total K content.

A chemical equilibrium can be established between the Various forms, and a change in the amount of any form affects the others. For example when the exchangeable K is below the equilibrium level, release from non-exchangeable form may occur to re-establish the equilibrium. Increases in  $K_{ex}$  of field soils in the spring over that in autumn, following harvest, are usually ascribed to equilibration (De Turk et al., 1943). Bray and De Turk (1939) found that storage of moist field soils which were *at* or *near* the equilibrium level did not result in release of K. However, the exchangeable K content of soils which had been depleted from K by 0.01 HCl, was restored to its initial level after six months of storage.

In contrast to the above, Ayers (1941) found that moist storage of Hawaiian soils during 42 months did not change the exchangeable K.

K in the labile pool is the readily available form for plant up-take. Earlier work on K in Egyptian soils suggested that the «immediate» Q/I relation for labile K may provide a useful tool for determining the availability of K and the magnitude of the pool of labile K present. For Q/I relations to be valid in indicating the amount of soil K, available for plant up-take during the growing period, they must be unaffected by the amounts of K normally released, fixed or added by fertilization during the growing season.

Mathews and Beckett (1962) have already shown that the form of Q/I relations is unaffected by release or fixation of moderate quantities of K from soils agitated in dilute electrolyte solutions containing Ca, Mg, K and Cl ions.

But their comparisons between Q/I relations of soils from two Broadbalk plots suggested that Q/I relations might be altered by repeated or intense depletion by crops. This finding has been confirmed by Beckett and Nafady (1967) by their studies on an illite depleted of K by NaBPh<sub>4</sub>. The goal of our research project is to use the concept of the Q/I relations in measuring the availability of plant nutrients in Egyptian soils. Therefore, all the factors which might prevent or limit their application are under investigation. This article will report the effect of K application, fixation and release on the K-Q/I relation. As a subsidiary aim is to study the capacity of soil fixation and the rate at which K removed might be replenished under different conditions.



## MATERIALS AND METHODS

*Q/I relations*

The  $Q/I$  relations of labile soil K relate the quantity ( $Q$ ) of labile K ( $K_L$ ) present in a soil to its intensity ( $I$ ) or availability (Nafady and Iamm, 1971). Parameters of  $Q/I$  relations are shown in fig. 1 b.

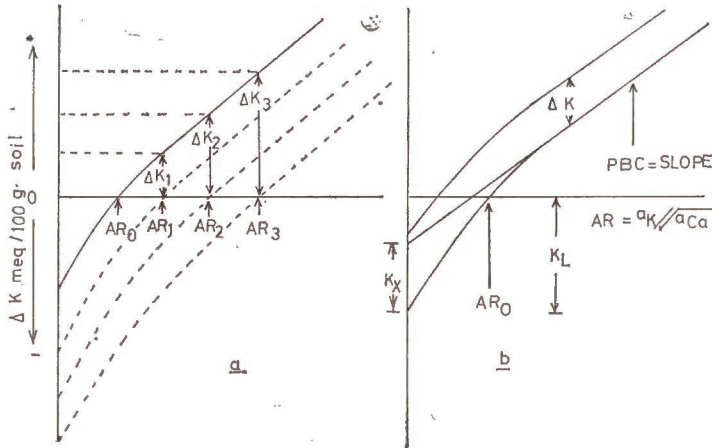


Fig. 1.—The geometric properties of  $Q/I$  relations (1 b) and its form after K applications (1 a).

The activity ratio  $a_K / \sqrt{a_{Ca} + a_{Mg}}$  (or  $AR$ ) of a solution in equilibrium with a soil ( $AR_0$ ) is taken to be a measure of  $I$  (Beckett, 1964).  $Q$  is difficult to define or measure relatively to a state of the soil with no labile K present, because of the K held at specific sites ( $K_x$ ), which gives the  $Q/I$  relation its asymptotic form at low values of  $AR$ . So, when studying the dependence of  $Q$  on  $AR$ , it is more convenient to measure the quantity of labile K in a soil in terms of  $\Delta K$ . A graph of  $\Delta K$  against  $AR$  has the form as a graph of  $Q$  against  $AR$  and avoids the difficulties of measuring  $Q$ . The procedures for measuring  $Q/I$  relations for labile K have been described elsewhere (Nafady and Iamm, 1972).

Small increments in the amounts of labile K in the soil such as  $\Delta K_1$ ,  $\Delta K_2$ , etc. If such additions are made to sub-samples of a given soil, we might expect to arrive to a series of parallel  $Q/I$  relations as in Fig. 1 a. The amounts  $\Delta K_1$ ,  $\Delta K_2$ , etc., by which the  $Q/I$  relations in Fig. 1 a must be transposed vertically, in order to bring them into coincidence are measures of the differences between the amounts of labile K in each sub-sample, capable of undergoing exchange equilibrium.

*Exchangeable potassium,  $K_{ex}$*  estimated by using  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (Jackson, 1962).

*Capacity of potassium fixation ( $K_f$ )* was determined by using van der Mar's dry method (1954).

*Cation exchange capacity, CEC*, was determined by saturating the soil samples with  $\text{M CaCl}_2$  at pH 7.0. Ca was then replaced by  $\text{M NH}_4\text{OAc}$  and determined by versenate titration.

### *Soils used*

A typical Egyptian soil sample from El-Giza area was used. The properties of this soil are reported before (Nafady, 1972):

## EXPERIMENTS AND RESULTS

### *Fixation experiment*

Sub-samples of the soil were treated with three levels of KCl, namely, Nil ( $K_0$ ), 0.5 ( $K_1$ ) and 1.0 ( $K_2$ ) meg/100 g of air-dry soil. The samples were moistened with demineralized water containing the appropriate amounts of KCl, and then mixed thoroughly, occasionally aerated and kept (in plastic bags) for at least 48 hours for equilibration.

Q/I relations and  $K_{ex}$  were then determined on the moist samples after 48 hours ( $T^1_m$ ), and on air-dried samples after two days ( $T^1_{ad}$ ) and two months ( $T^2_{ad}$ ).  $AR_0$  and  $K_{ex}$  were also determined on the oven-dried sample, at 105° for 24 hours. The results are shown in Figs. 2 and 3 and tables 1, 2 and 3.

### *K-fixation*

Table 3, column 3, gives the amounts of K presumed to be present in the soil immediately after K additions. Columns 5 and 8 (Table 3) give the amounts of K fixed in each sample after various treatments. In fact, the amounts of K fixed in Egyptian soils are very small, indeed, compared to other soils, i. e. Danish or English soils. For example Danish soils (Soil No. 5 from Danish soil library, Nafady and Iamm, 1971) fixed 18.7 and 62.6 % of added K (1 meg/100 g) in moist and air-dry conditions compared to 8.4 and 12.8 % in Egyptian soils. Oven-drying fixed less (9 %), and further air-drying has no more effect. K depletion (by  $\text{M CaCl}_2$ ) has no effect on K fixation (Table 3).

These results indicate that the Egyptian soils are not fixer soil and the rate of release (as will be seen later) is high.



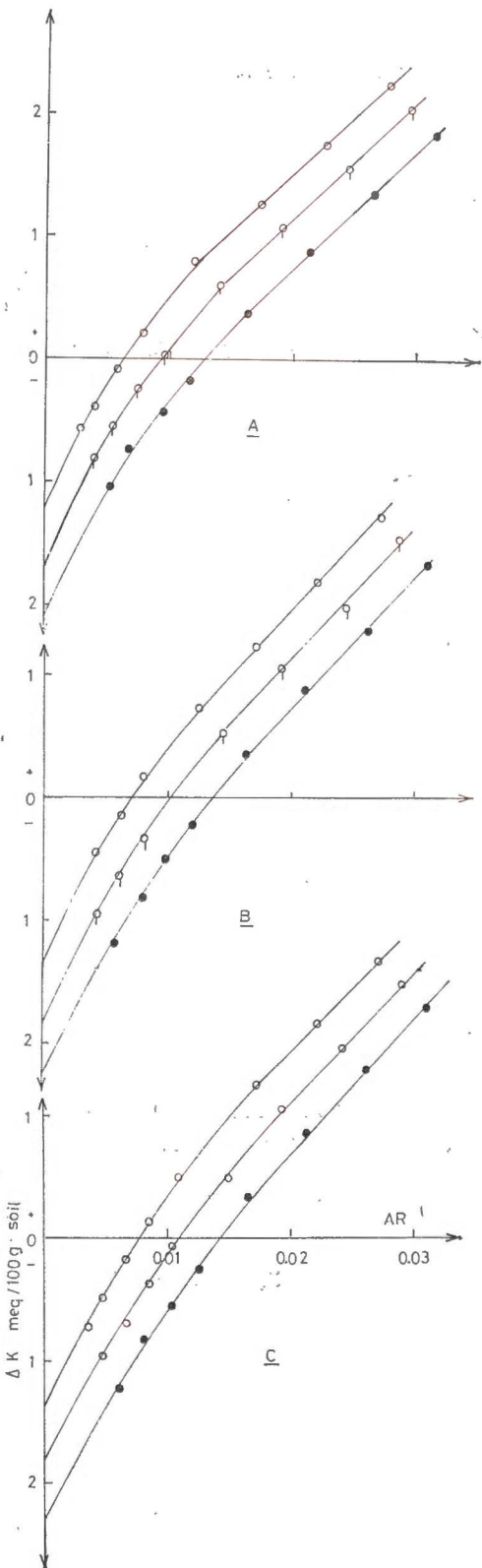


Fig. 2  
Individual Q/I relations

The effect of added K on the Q/I relations of the Egyptian soil after:

- a) two days storage moist
  - b) two days air-drying
  - c) two months air-drying
- (o),  $K_0$ , ( $\circ$ ),  $K_1$  (●)  $K_2$

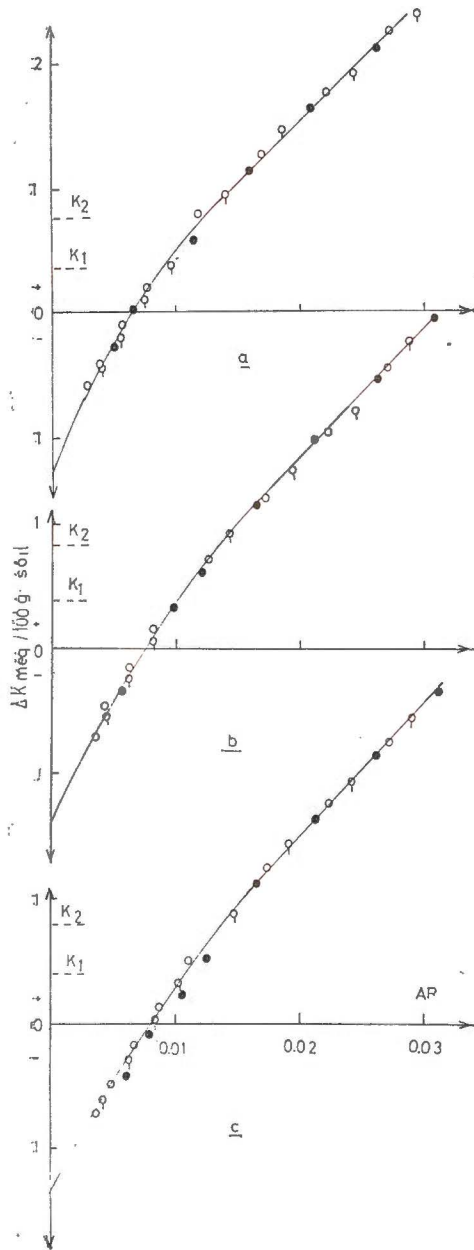


Fig. 3  
Superimposed  $Q/I$  relations

The effect of added K on the  $Q/I$  relations of the Egyptian soil after:

- a) two days storage moist
  - b) two days air-drying
  - c) two months air-drying
- (o),  $K_0$ , ( $\circ$ )  $K_1$ , ( $\bullet$ ),  $K_2$



TABLE 1

*Parameters of the Q/I relations after K application and fixation*

K level	Moist Condition				Air-dry condition							
	Two days storage (T)				Two days storage ( $T_{ad}^1$ )				Two months storage ( $T_{ad}^2$ )			
	AR <sub>0</sub>	PBC	K <sub>X</sub>	K <sub>L</sub>	AR <sub>0</sub>	PBC	K <sub>X</sub>	K <sub>L</sub>	AR <sub>0</sub>	PBC	K <sub>X</sub>	K <sub>L</sub>
	a	b	c	c	a	b	c	c	a	b	c	c
K <sub>0</sub>	0.0063	105	0.9	1.3	0.0072	105	0.95	1.35	0.0072	105	1.0	1.3
K <sub>1</sub>	0.0095	102	0.9	1.7	0.0103	105	1.05	1.80	0.0110	105	0.95	1.80
K <sub>2</sub>	0.0128	100	0.9	2.1	0.0138	106	1.10	2.25	0.0142	105	1.05	2.3

a:  $(M/L)^{1/2}$ .b:  $\frac{\text{meg}/100 \text{ g.}}{(M/L)^{1/2}}$ 

c: meg/100 g.

TABLE 2

*Changes in the parameters of the Q/I relations due to K application*

K level	Activity ratios (AR <sub>0</sub> ) (M/L) <sub>1</sub> <sup>1/2</sup>			Changes in K <sub>L</sub> ( $\Delta K_L$ ) meg/100 g			Changes in K <sub>ex</sub> ( $\Delta K_{ex}$ ) <sup>+</sup> meg/100 g			Added K meg/100 g
	T <sub>m</sub> <sup>1</sup>	T <sub>ad</sub> <sup>1</sup>	T <sub>ad</sub> <sup>2</sup>	T <sub>m</sub> <sup>1</sup>	T <sub>ad</sub> <sup>1</sup>	T <sub>ad</sub> <sup>2</sup>	T <sub>m</sub> <sup>1</sup>	T <sub>ad</sub> <sup>1</sup>	T <sub>ad</sub> <sup>2</sup>	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
K <sub>0</sub>	0.0063	0.0072	0.0075	—	—	—	—	—	—	—
K <sub>1</sub>	0.0095	0.0103	0.0110	+0.4	+0.45	+0.45	0.46	0.37	0.30	0.5
K <sub>2</sub>	0.0128	0.0138	0.0142	+0.4	+0.45	+0.50	0.94	0.62	0.56	1.0

+ K present in soil after fixation.

TABLE 3

*Changes in K level after different treatments*

K level	Treatment	Initial $K_{ex}$ + add K meg/100 g	Two days			Two months		
			final K meg/100 g	K fixed meg/100 g	%	final K meg/100 g	K fixed meg/100 g	%
$K_0$	Moist	1.50	1.50	—	—	1.42	0.08	—
$K_1$		2.00	1.96	0.04	2.0	1.84	0.16	8.0
$K_2$		2.50	2.44	0.06	2.4	2.29	0.21	8.4
$K_0$	Air - dry	1.50	1.56	—	—	1.40	0.1	—
$K_1$		2.00	1.93	0.07	3.5	1.70	0.30	—
$K_2$		2.50	2.18	0.32	12.8	2.06	0.44	—
$K_0$	Oven - dry	1.50	1.62	—	0.12	—	—	—
$K_1$		2.00	1.96	0.04	2.0	—	—	—
$K_2$		2.50	2.32	0.18	9.0	—	—	—
$K_1$	Depletion by M $CaCl_2$ and drying	1.42	1.27	0.15	10.5	—	—	—



These results explain why the K-fertilization gives insignificant effect (no response) on the total yield of growing crops. This result can be explained in the following point: high content of labile and non-labile K, high rate of release and low capacity of fixation.

### *Q/I relations*

The three Q/I's of K treatments are drawn individually (Fig. 2 and Table 1) and superimposed (Fig. 3) for each treatment and at each time to prove that the form of Q/I is almost unaffected by present treatments and level of application.

$K_L$  is a measure of the amount of labile K in a soil, which is in rapid exchange equilibrium with the soil solution.  $\Delta K_L$  compares the values of  $K_L$  of the treated and untreated samples of each soil. Thus,  $\Delta K_L$  is the amount by which the Q/I relation for  $K_1$  and  $K_2$  treatment must be shifted vertically to bring them to coincide with the straight line part of the Q/I graph for the  $K_0$  treatment. These values are given in Table 2 columns 4-6 and marked on the left hand side in Fig. 2. Similarly to  $K_L$ ,  $K_{ex}$  in Table 2 (columns 7-9) compares  $K_{ex}$  in samples enriched with K, with their controls.

Results in table 2 show that added K increased  $AR_0$  (columns 1-3), and that the increments are almost proportional to the added K.  $AR_0$  values increased by air-drying for two days, and to bigger extents by two months, in contrast to what would be expected, where some labile K turned to be non-labile by air-drying (Table 3). This could be due to the release of K from some primary minerals present in soil.

The results in table 1, and figs 2 and 3 suggest that PBC and  $K_x$  are almost unaffected by application and fixation,  $K_L$  is show to be nearly proportional to the amount of K added to the soils.

### *Depletion experiment*

In this experiment we tried by continuous extraction, with strong neutral Ca solutions, to remove all the labile K and a amount of non-labile K also.

200 g soil were leached, several times with M  $CaCl_2$  (pH 6) in Buchner funnel. After leaching, the soil was thoroughly washed with distilled water to remove the excess calcium. Then the sample was divided in to sub-samples subjected to different treatments for K determinations.

1. Used moist, immediately, for Q/I determination and  $K_{ex}$  by  $NH_4OAc$ .

TABLE 4

*The properties of Q/I relations*

Treatment	AR <sub>0</sub>	PBC	K <sub>x</sub>	K <sub>L</sub>
	(M/L) <sup>1/2</sup>	ml/100 (M/L) <sup>1/2</sup>	meg/100 g	meg/100 g
<b>EXPERIMENT 1</b>				
1.—Natural air-dried soil.....	0.0066	105	0.9	1.3
2.—Depletion by M CaCl <sub>2</sub> at pH 6.	0.0008	107	0.8	0.3
3.—Air-drying.....	0.0030	105	0.8	0.2
4.—Oven drying.....	0.0050	—	—	—
5.—Air-drying + 0.5 meg/K/100 g				
a. Expected results.....	0.0060			
b. Obtained results.....	0.0060	105	0.9	1.2

TABLE 5

*Exchangeable K*

Treatment	K <sub>ex</sub> (NH <sub>4</sub> O c)	K <sub>ex</sub> (CaCl <sub>2</sub> )
1.—K in natural air-dried soil.....	1.5	
2.—Removed by repeated M CaCl <sub>2</sub> extraction.....		1.02
3.—K in the final M CaCl <sub>2</sub> extrac.....		0.11 or me/L
4.—The effect of storage moist, on the K release:		
2 days.....	0.62	0.14
2 weeks.....	0.62	0.16
2 months.....	0.60	0.19
5.—The effect of air-drying on K release:		
2 days.....	0.92	0.42
2 weeks.....	0.86	0.36
2 months.....	0.85	0.30
6.—The effect of oven-drying on K release:		
2 days.....	0.98	0.48
2 weeks.....	1.12	0.42
2 months.....	1.16	0.44
7.—K by NH <sub>4</sub> OAc following CaCl <sub>2</sub> extraction after two months of:		
storage moist.....	0.35	
air drying.....	0.38	
oven drying.....	0.56	

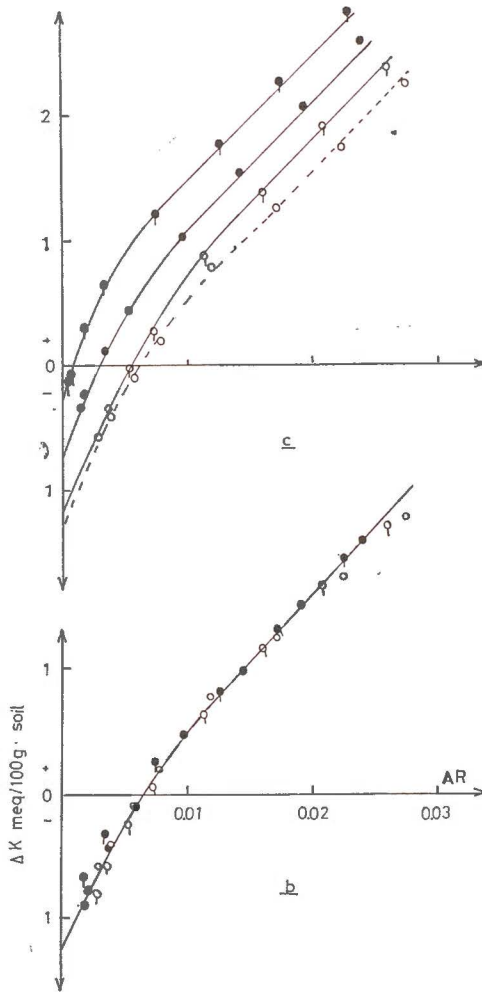


Fig. 4.—The effect of depletion air-drying and application on the  $Q/I$  relations of the Egyptian soil.

- ( $\circ$ ), depletion, ( $\circ$ ), air-drying, ( $\circ$ ) control,  
 ( $\bullet$ ), addition of 0.5 meq/100 g to the air-dried depleted soil.  
 a) individual  $Q/I$  relations.  
 b) superimposed  $Q/I$  relations.

2. Storage moist for  $K_{ex}$  determinations by  $\text{NH}_4\text{OAc}$  and  $\text{CaCl}_2$  after 2 days, 2 weeks and two months.
3. Air-dried for  $Q/I$  determination (after drying), and  $K_{ex}$  by  $\text{NH}_4\text{OAc}$  and  $\text{CaCl}_2$  after 2 days, 2 weeks and 2 months.

4. Air-dried and treated with 0.5 meg/100 g (as before) to study the effect of K re-application on K-Ca exchange properties.

5. Oven dried for (48 hours) for  $AR_0$  determination, and  $K_{ex}$  by  $NH_4OAc$  and  $CaCl_2$  after 2 days, 2 weeks and 2 months, K was also extracted by  $NH_4OAc$  following  $CaCl_2$  determination, after 2 months of storage moist, air-drying and oven drying. The results are shown in tables 4 and 5.

In order to indicate that depletion and addition have no effect on the form of Q/I relations, the individual and superimposed Q/I's are shown in Fig. 4 a, b. It is obvious from Fig. 4 that depleting the soil from its  $K_{ex}$ , might occur in field, has no effect of the form of the Q/I relations. By depleting the soil from its  $K_{ex}$ ,  $AR_0$  reduced very much. However, still some K is exchangeable for Ca and even more for  $NH_4$  as is shown in Table 5. This K might be tightly held (specific K) and less available to plants compared with the previous extracted amounts (non-specific)  $AR_0 = 0.0008$  and it is the threshold value suggested by Beckett and Nafady (1969).

Addition of known amounts of K (calculated from Q/I) to the depleted soil, raised  $AR_0$  to an expected value and did not alter the form of Q/I (Fig. 4). These results, thus, confirm previous suggestion, i. e. the form of Q/I relations for a given soil is a characteristic.

Air-drying for two days increased  $AR_0$  value to 0.0030 but it has no effect on the form of Q/I relation (Fig. 4). Oven-drying resulted in reconditioning the soil to almost its initial state.

In Table 5, the values of  $K_{ex}$  by  $NH_4OAc$  are much higher than by  $CaCl_2$  and some K ions after  $CaCl_2$  extractions are available for  $NH_4OAc$  (Result 7 in Table 5). This result means that more specific K is available for  $NH_4$  than for Ca. This finding is not strange where K and  $NH_4$  ions are similar in their properties, however, K and Ca are different.

#### *The effect of the amount of K fixed or released on CEC*

The CEC was estimated on two sub-samples, after fixation of large amount of K, as determined by  $NH_4OAc$ . Also CEC was measured after treating the soil with sodium tetra-phenyl born to remove as much as possible of K. The results of these experiments are shown in Table 6.

From table 6 it is obvious that the amounts of K fixed or released are equivalent to the corresponding changes in CEC. This could be if the interlayer sites of this soil is mainly occupied by potassium ions.



TABLE 6

*Changes in CEC after K fixation and release*

Treatment	ECE	Changes in K meg/100 g		Changes in CEC meg/100 g
		K released	K fixed	
Control .....	57.8	—	—	—
Fixation .....	52.6	—	5.25	5.20
Release .....	60.8	3.05	—	3.00

## SUMMARY

The Q/I relations were shown to be unaffected by K addition up to approx. 1000 Kg/ha or by fixation of 300 Kg/ha.  $AR_0$  and  $K_L$  were found to be almost proportional to the amount of labile K in the soil after K application or removal. PBC and  $K_x$  are almost unaffected by these treatments. Therefore Q/I relations can be used as a unique tool for specifying K status in Egyptian soils.

$NH_4OAc$  extracts more K than  $CaCl_2$ , moreover it extracts K ions may not available for Ca. Further, changes in CEC were found to be proportional to K fixed or released.

In conclusion Egyptian soils are not fixer soils because of their high total K content. The form of soil Q/I relation is a characteristic, and suitable for specifying K status.

*Department of Soils, University of Assiut, Egypt.*

## LIST OF REFERENCES

- AYERS, A. S. 1941. Sorption of potassium and ammonium by soils as influenced by concentration and degree of base saturation. *Soil Sci.*, 51, 265.
- BECKETT, P. H. T. 1964. Studies on soil potassium. I. Confirmation of the ratio law. *J. Soil Sci.*, 15, 1.
- BECKETT, P. H. T. and NAFADY, M. H. 1967. Studies on soil potassium. II. The effect of K-fixation and release on the form of the K: (Ca + Mg) exchange isotherm. *J. Soil Sci.*, 18, 244.
- BECKETT, P. H. T. and NAFADY, M. H. 1965. The significance of cation activity ratios. *Agrochimica*, 23, 469.
- BRAY, R. H. and DE TURK, E. E. 1939. The release of potassium from non-replaceable forms in Illinois soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 3, 101.
- DE TURK, D. E. et al. 1943. Potash fixation in corn belt soils. *Soil Sci.*, 55, 1.
- JACKSON, M. L. 1962. *Soil chemical analysis*. Prentice Hall, Inc. U. S. A.
- VAN DER MARL, 1955. Potassium fixation in soils. Potassium symposium 1955, 157, Inter. Potash Inst. Berne.

- MATTHEWS, B. C. and BECKETT, P. H. T. 1962. A new procedure for studying the release and fixation of potassium ions in soils. *J. Agric. Sci.*, 58, 59.
- NAFADY, M. H. 1972. The sodium and potassium exchange sites in soil colloids. *Acta Agric. Scand.*, 22, 205.
- NAFADY, M. H. and IAMM, C. G. 1971. Quantity/Intensity relationships of Danish soils. *Acta Agric. Scand.*, 21, 145.
- NAFADY, M. H. and IAMM, C. G. 1971. The equilibrium activity ratios and the Q/I relations of representative soil samples and their relation to soil properties. *Acta Agric. Scand.*, 21, 156.
- NAFADY, M. H. and IAMM, C. G. 1972. Potassium status in cultivated Danish soils. Its availability and method of determination. *Anales de Edafología y Agrobiología*, 31, 719.

Recibido para publicación: 17-VI-75

# EFFECTO DE LOS AÑOS DE CULTIVO DEL ARROZ EN LA DISPONIBILIDAD DE NITROGENO DEL SUELO

por

J. M. PEREZ y J. RODRIGUEZ

## SUMMARY

### EFFECT OF THE YEARS OF RICE CROPPING ON THE AVAILABILITY OF NITROGEN IN PADDY SOILS

This study was carried out to determine the effect of different years of rice cropping (0, 2 and 10), in the soils San Carlos and Quella. The humus was fractionated, several indicators of the humification and polymerization degree of the humic substances were determined.

On the other hand, the effect of rice cropping years on rice yields, nitrogen absorptions, and rice response to nitrogen fertilization, was studied on a greenhouse experiment.

The effect of cropping years on nitrogen mineralization was also determined. The percentage of nitrogen mineralized was obtained after 21 and 32 days of soil incubation at 40° C.

Years of rice cropping depressed yield and nitrogen absorption of the rice plants.

The percentage of mineralized nitrogen decreased with the increase in humification and polymerization degree of the humic substances.

In both soils, the depressive effects on rice dry matter production and nitrogen absorption, can be obviated with mineral nitrogen applications, in rates directly correlated to the crop intensity.

## INTRODUCCIÓN

En los suelos de las provincias de Ñuble y Linares se produce una disminución importante de los rendimientos del arroz a través de los años de cultivo. Esta menor productividad de los suelos podría deberse a una disminución también progresiva de la disponibilidad del nitrógeno del suelo.

Sin embargo, no se observa en estos suelos, al aumentar los años de cultivo del arroz, una disminución progresiva de los contenidos de materia orgánica que podrían explicar el bajo suministro del nitrógeno, Freres (1970).

En general, los contenidos de nitrógeno total no guardan relación con la intensidad del cultivo de arroz en los suelos. Mitsuchi (1974) comparó suelos cultivados con arroz y no cultivados, y no encontró, tampoco, diferencias claras en los contenidos de materia orgánica. Por otra parte, indica que las características de las sustancias húmicas se vieron afectadas por el cultivo del arroz. La tasa de humificación ( $C_e/C_t$ ) aumentó y la polimerización disminuyó en condiciones de suelos permanentemente inundados. Nguyen y Dommergues (1970) estudiaron la evolución de las diferentes fracciones de la materia orgánica en suelos sometidos a incubaciones que simulaban las condiciones térmicas e hídricas de los suelos. Los resultados mostraron una influencia favorable de la alternancia de períodos húmedos y secos en la neoformación de ácidos húmicos fuertemente polimerizados. Esta alternancia tendió a aumentar la sensibilidad de la materia orgánica a la oxidación microbiana, al mismo tiempo que aceleró los procesos de polimerización. De esta forma aumentó el contenido relativo de las formas estables en la materia orgánica residual del suelo. La característica hídrica de los suelos arroceros de esta zona sería, precisamente, la de una alternancia muy marcada de períodos húmedos y secos.

Por otra parte, Aomine (1972) y San Martín (1974) compararon las características de la materia orgánica y el nitrógeno mineralizable de los Andosoles de latitud 38° S con una marcada alternancia de estaciones secas y húmedas con los de latitud 40° S de una estacionalidad más atenuada. En los primeros encontraron un mayor grado de humificación y polimerización de las sustancias húmicas y un menor porcentaje de nitrógeno mineralizado. Esto indicaría que en los suelos con una estacionalidad marcada el nitrógeno orgánico adquiriría formas biológicamente más estables que dificultarían su mineralización.

De acuerdo a estos resultados cabría pensar que en los suelos arroceros ocurre un proceso similar, de características aún más acentuadas, que podría explicar en gran medida la caída de los rendimientos del arroz a través de los años de cultivo.

Con el fin de comprobar esta hipótesis se ha desarrollado este trabajo, cuyo objetivo es determinar el efecto de los años de cultivo de arroz en:

- a) El grado de humificación y polimerización de las sustancias húmicas.
- b) El potencial de mineralización de nitrógeno y el porcentaje de nitrógeno mineralizado.
- c) En el rendimiento de materia seca y absorción de nitrógeno de plantas de arroz.
- d) En la respuesta a la fertilización nitrogenada en condiciones de invernadero.

## MATERIALES Y MÉTODOS

*Suelos y muestreo*

Se eligieron los suelos San Carlos \* y Quella \*\* (Iren, 1964), representativos de la zona arrocerá de la provincia de Linares. En cada suelo se muestrearon a una profundidad de 0-20 cm., tres lugares con diferentes años de cultivo de arroz o número de rotaciones sucesivas correspondientes a: 1. Vegetación natural (cero años). 2. Dos rotaciones sucesivas (dos años). 3. Diez rotaciones sucesivas (diez años). Cada rotación corresponde a un año arroz-tres años pasto natural.

*Algunas características físicas y químicas de los suelos*

Algunas características físicas y químicas de los suelos se encuentran en la tabla I; éstas fueron determinadas por los procedimientos descritos en el Manual de Análisis de Suelos (Departamento de Suelos, Universidad Católica de Chile, 1975).

TABLA I

*Características físicas y químicas de los suelos*

Suelo	Años	Arcilla %	Limo %	Arena %	pH	M. O. %	Carbono %	C/N	Nitrógeno total (%)
San Carlos.	0	40	35.4	24.6	5.7	2.20	1.28	11.63	0.11
	2	42	34.1	24.0	5.2	3.76	2.19	11.52	0.19
	10	46	37.7	16.3	5.0	2.99	1.74	10.87	0.16
Quella, . . . .	0	42	32.7	25.3	5.8	2.45	1.43	11.00	0.13
	2	32	27.1	41.0	5.9	1.78	1.04	14.44	0.07
	10	44	34.7	21.3	5.9	1.34	0.78	12.38	0.06

*Indíces del grado de humificación y polimerización de las sustancias húmicas*

Para determinar el grado de humificación y polimerización de las sustancias húmicas de los suelos se realizaron dos extracciones, la pri-

\* Aquic Haploxeralf.

\*\* Typic Pelloxerert.



mera con NaOH 0,1 N y la segunda con  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0,1 M, de acuerdo al método utilizado por Kumada (1967); la separación en ácidos húmicos y fúlvicos se hizo por diferencia de solubilidad en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.

Se determinó el carbono orgánico de ambas fracciones (ácido húmico y ácido fúlvico) que se utilizó para calcular los índices que se describen a continuación:

Tasa de extracción ( $C_e/C_t$ ): relación entre el carbono del humus extraído y el carbono orgánico total del suelo expresado como porcentaje (Duchaufour y Jacquín, 1963).

Relación entre el carbono del ácido húmico y el carbono del ácido fúlvico ( $Ch/Cf$ ).

Coficiente de precipitación ( $P/Q$ ): relación entre el carbono del ácido húmico y el carbono del humus extraído, expresado como porcentaje (Kumada, 1967).

Coficiente de densidad óptica ( $CDO$ ): los extractos de ácido húmico y fúlvico se llevaron a una concentración de 60 mg. de carbono/lt. y a un pH de 12,5 para estandarizar las muestras. Se midió la absorbancia a 430  $m\mu$  (Plotnikova y Ponomareva, 1967).

Relación densidad óptica a 465  $m\mu$ /densidad óptica a 665  $m\mu$  ( $E_4/E_6$ ): una progresiva polimerización se traduce en una disminución de la relación ( $E_4/E_6$ ) (Kononova, 1966).

#### *Determinación del potencial de mineralización*

La incubación se hizo tomando como base el método de Stanford et al. (1974), el cual se modificó para condiciones anaeróbicas (Pérez, 1975).

Se utilizaron tubos de percolación de 20 cm. de largo por 2 cm. de ancho. Las muestras de los suelos en los tubos de percolación se lavaron, previamente, para eliminar los nitratos y amonio iniciales y estandarizar las muestras. Se efectuó un solo lavado con 150 ml. de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M. Después del lavado se hizo pasar 15 ml. de una solución nutritiva sin nitrógeno, como indican Stanford y Smith (1972).

Posteriormente se agregó agua destilada hasta alcanzar un nivel de siete centímetros sobre el suelo, y se taparon los tubos con tapones de goma. A continuación se colocaron en estufa a 40° C durante veintiuno a treinta y dos días, lavándose al final de cada intervalo de tiempo y analizando el  $\text{N}-(\text{NH}_4 + \text{NH}_3)$  por destilación en macrokeljdhal (Manual de Análisis de Suelos. Departamento de Suelos, Universidad Católica de Chile, 1975).

*Ensayo de invernadero*

El diseño experimental fue de parcelas sub-sub-divididas, con tres repeticiones, en el que las parcelas correspondían a los dos suelos (San Carlos y Quella); las sub-parcelas a los diferentes años de cultivo (0, 2 y 10) y las sub-sub-parcelas a las dosis de nitrógeno (0, 100, 200, 400 y 800 mg. de N/maceta).

En cada maceta se colocó una bolsa de polietileno con 3 kg. de suelo secado al aire y tamizado por 5 mm. Previamente se le había incorporado, homogéneamente, la dosis de nitrógeno correspondiente en forma de urea, 200 mg. de potasio y fósforo, como sulfato de potasio y superfosfato triple, respectivamente. A continuación se agregó agua destilada hasta alcanzar un nivel de 2,5 cm. sobre la superficie. Se sembraron 5 semillas pre-germinadas por maceta y la carga de agua se mantuvo constante hasta la cosecha. Se efectuaron dos cortes de la parte aérea, a los treinta y siete y sesenta y cuatro días, obteniéndose las muestras de tejido vegetal, las cuales fueron secadas en estufa a una temperatura de 70° C por cuarenta y ocho horas. Se determinó el peso de la materia seca y posteriormente se molieron en un molino Wiley y se almacenaron en frascos herméticamente cerrados. En las muestras de tejido vegetal molidas se analizó el nitrógeno total por digestión con  $H_2SO_4$  y destilación mediante el método de Kjeldhal (Manual de Análisis de Plantas, Universidad Católica de Chile, 1975).

Los resultados de rendimiento de materia seca y absorción de nitrógeno de las plantas de arroz fueron sometidos al análisis de varianza, correspondiente al diseño experimental utilizado.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

*Efecto de los años de cultivo de arroz en el grado de humificación y polimerización de las sustancias húmicas*

En la tabla II se presenta el efecto de los años de cultivo de arroz en la tasa de extracción (Ce/Ct); relación ácidos húmicos/ácidos fúlvicos (Ch/Cf) y coeficiente de precipitación (P Q).

Las tasas de extracción varían entre 57 por 100 y 71 por 100 y corresponden, en general, a los valores encontrados por Kumada (1967), Aomine (1972), Mitsuchi (1974), Duchaufour y Jacquín (1963) y Rosell y Ortiz (1969).

Al considerar por separado ambas extracciones se observa que la tasa de extracción es más alta en el suelo San Carlos en la primera extracción y en el Quella en la segunda extracción. Kumada (1967) y Mitsuchi (1974) indican que la extracción con 0,1 N NaOH extraería el humus más libre y el pirofosfato aquel más ligado a la fracción in-

orgánica del suelo. Las diferencias encontradas indicarían, por tanto, que en el suelo Quella las sustancias húmicas estarían más ligadas a los minerales arcillosos que en el suelo San Carlos.

TABLA II

*Efecto de los años de cultivo de arroz sobre el grado de humificación y polimerización del humus en los suelos San Carlos y Quella*

Suelos	Años	Primera extracción			Segunda extracción		
		(O.1N Ce/Ct)	(NaOH Ch/Cf)	PQ	(O.1M Ce/Ct)	(Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Ch/Cf)	PQ
San Carlos....	0	31.4	0.84	45.7	26.0	2.47	71.2
	2	35.2	1.43	58.4	24.6	2.42	70.6
	10	35.8	1.36	57.6	22.0	1.89	65.5
Quella.....	0	23.3	0.79	44.1	33.7	3.46	77.5
	2	27.0	0.55	35.9	24.6	3.52	77.8
	10	32.3	1.22	55.1	39.6	3.40	81.5

Los años de cultivo de arroz produjeron un aumento de la tasa de extracción (Ce/Ct) en ambos suelos. Sin embargo, en el suelo San Carlos la tasa de extracción aumentó sólo hasta los dos años, permaneciendo luego constante; en el suelo Quella se presentó un incremento de la tasa de extracción hasta los diez años. Esto indicaría que, mientras que en el suelo San Carlos se produciría una rápida estabilización en el proceso de humificación después de iniciarse el cultivo de arroz, en el suelo Quella este proceso se vería acentuado en los períodos subsiguientes de cultivo. El progresivo aumento de la tasa de extracción en el suelo Quella a través de los ciclos de cultivo podría deberse al tipo de arcilla (montmorillonita) de característica expandible. Esta impediría la degradación microbiana de los ácidos húmicos neoformados, favoreciendo su conservación y por consiguiente su maduración climática (Duchaufour, 1970). Este efecto de los años de cultivo en la tasa de extracción o de humificación, se muestra claramente en la extracción con NaOH 0,1 N y correspondería a las sustancias húmicas libres, pero no así en la segunda extracción con pirofosfato. Mitsuchi (1974) indica que el humus extraído con 0,1 N NaOH sería más sensible a los factores ambientales. Este mismo autor señala también, en un estudio sobre el efecto del cultivo de arroz en las sustancias húmicas, un aumento de la tasa de extracción.

El efecto de los años de cultivo sobre la relación ácidos húmicos/ácidos fúlvicos (Ch/Cf) y el coeficiente de precipitación (P/Q) muestra



una tendencia similar al ya señalado para la tasa de humificación. Los valores de la relación  $Ch/Cf$  se encuentran entre 0,55 y 1,43, y son semejantes a los indicados por Rosell (1971), Nguyen y Dommergues (1970) para suelos similares. Por otra parte, los valores del  $PQ$ , índice estrechamente ligado a la relación ácidos húmicos/ácidos fúlvicos, varían entre 35,9 y 58,4, siendo ligeramente superiores en el suelo San Carlos. Al incrementarse los años de cultivo, se observa un aumento de ambos índices. Aomine (1972) observó también un aumento del  $PQ$  al comparar suelos no cultivados con cultivados con arroz, lo que se debería a una acumulación dominante de ácidos húmicos sobre ácidos fúlvicos.

En la tabla III se presenta el efecto de los años de cultivo de arroz sobre la relación de absorción  $E_4/E_6$  y el coeficiente de densidad óptica (C D O).

TABLA III

*Efecto de los años de cultivo de arroz sobre la relación de absorción ( $E_4/E_6$ ) y el coeficiente de densidad óptica (C D O)*

Suelos	Años	Primera extracción (0.1N NaOH)		Segunda extracción (0.1M $Na_4P_2O_7$ )	
		$E_4/E_6$	CDO	$E_4/E_6$	CDO
San Carlos.....	0	5.62	7.45	4.21	6.16
	2	5.17	8.70	4.39	5.24
	10	4.70	12.50	4.66	5.55
Quella.....	0	6.51	6.66	4.18	6.03
	2	6.38	6.59	3.98	5.24
	10	5.60	6.62	3.78	8.73

En general se observan valores de  $E_4/E_6$  ligeramente más bajos en el suelo San Carlos que en el suelo Quella. Sin embargo, los niveles de C D O son más altos en el suelo San Carlos. Esto significaría que el grado de polimerización de las sustancias húmicas es mayor en el suelo San Carlos.

Por otra parte, los años de cultivo de arroz produjeron en ambos suelos una disminución de la relación  $E_4/E_6$  y un aumento del C D O, lo que indicaría que los ciclos de cultivo llevarían a un incremento progresivo del grado de polimerización de los ácidos húmicos. Mitsuichi (1974) señala que el cultivo de arroz conduciría, por el contrario; a una disminución del RF y a un aumento del  $\Delta \log k$  (índices equivalentes a la relación  $E_4/E_6$  y C D O, respectivamente), en relación a los



suelos no cultivados. Por lo tanto, aunque también este autor encuentra un aumento de la humificación en los suelos cultivados con arroz, las sustancias húmicas acumuladas tendrían un bajo grado de polimerización.

Esta contradicción podría explicarse por las distintas características del cultivo del arroz en ambos países. Los suelos arroceros del Japón en general permanecen por más tiempo en condiciones de anaerobiosis, lo que llevaría a una acumulación de compuestos húmicos de bajo peso molecular y, por lo tanto, poco polimerizados. Los ciclos estacionales de secado y humedecimiento de los suelos no serían tan pronunciados como el caso de los suelos arroceros chilenos. El período seco o aeróbico tendría menor expresión, lo que impediría una maduración de las sustancias húmicas (Duchaufour, 1970) hacia formas más polimerizadas y estables.

*Efecto de los años de cultivo sobre el rendimiento en materia seca y la absorción de nitrógeno de plantas de arroz*

El efecto de los años de cultivo sobre el rendimiento en materia seca de las plantas de arroz en los suelos estudiados aparece en la tabla IV.

TABLA IV

*Efecto de los años de cultivo de arroz sobre el rendimiento de materia seca en los suelos San Carlos y Quella*

Suelos	0	Años de cultivo	
		2	10
		materia seca (gr/maceta)	
San Carlos...	5.76	4.63	3.94
Quella.....	4.27	40.3	3.28

DMS al 1 % = 0.73.

DMS al 5 % = 0.44.

Los años de cultivo de arroz produjeron una significativa y progresiva disminución de los rendimientos en el suelo San Carlos, sin embargo en el suelo Quella la disminución se presentó a partir de los dos años, no siendo significativamente diferentes los rendimientos entre cero y dos años.

En el primero de los suelos la baja del peso de la materia seca alcanzó a un 32 por 100 a los diez años de cultivo y a un 24 por 100 en el caso del segundo suelo señalado anteriormente. La estabilización del rendimiento observado a los dos años en el suelo Quella indicaría

que el efecto de los años de cultivo se presentaría con posterioridad en este tipo de suelo. Por otra parte, cabe señalar que el suelo San Carlos, en las diferentes intensidades de cultivo, siempre mostró un rendimiento en materia seca superior al suelo Quella.

En la tabla V se muestra el efecto de los años de cultivo (promedio) en ambos suelos, sobre la absorción de nitrógeno de las plantas de arroz.

TABLA V

*Efecto de los años de cultivo de arroz en la absorción de nitrógeno por planta de arroz en los suelos San Carlos y Quella*

Años de cultivo	Absorción de N (mg/maceta)
0	115.23
2	105.47
10	86.22

DMS al 1 % = 16.13.

DMS al 5 % = 9.75.

En ambos suelos los años de cultivo produjeron una disminución significativa de la absorción de nitrógeno. Esta menor absorción de nitrógeno se debería a que los años de cultivo tendrían un efecto sobre la mineralización del nitrógeno orgánico del suelo.

En la tabla VI se muestra el efecto de los años de cultivo de arroz

TABLA VI

*Efecto de los años de cultivo sobre el nitrógeno inicial, mineralizado, y porcentaje de N mineralizado en incubación durante veintiuno y treinta y dos días a 40° C*

Suelos	Años	N-NH <sub>4</sub> inicial (ppm)	21 días		32 días	
			N-NH <sub>4</sub> (ppm)	% de N	N-NH <sub>4</sub> (ppm)	% de N
San Carlos.....	0	25.9	82.50	7.50	103.47	9.41
	2	8.6	82.50	4.34	111.85	5.09
	10	8.6	63.18	3.94	88.58	5.54
Quella.....	0	6.6	108.18	8.32	133.40	10.26
	2	5.0	51.93	7.41	67.90	9.64
	10	4.7	35.75	5.95	47.53	7.92

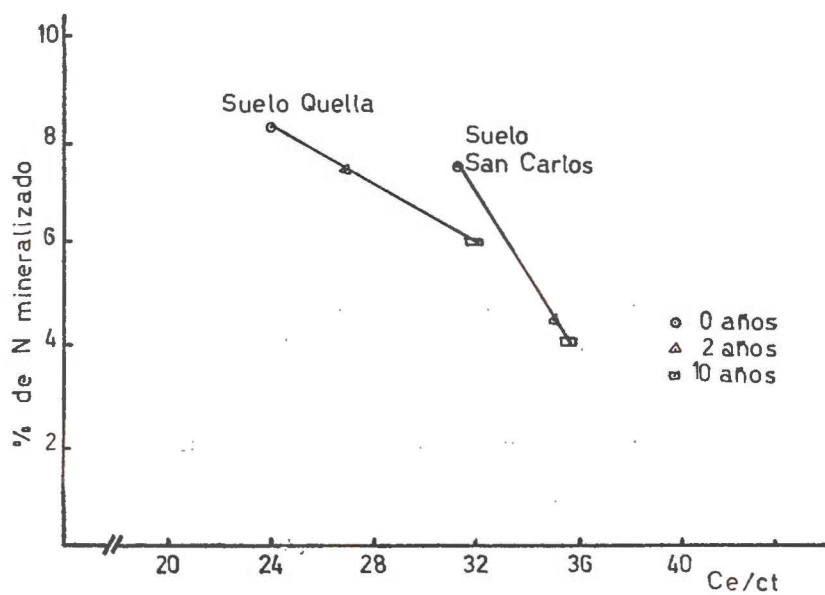


Fig. 1.—Relación entre el % de N mineralizado y la tasa de humificación (Ce/Ct).

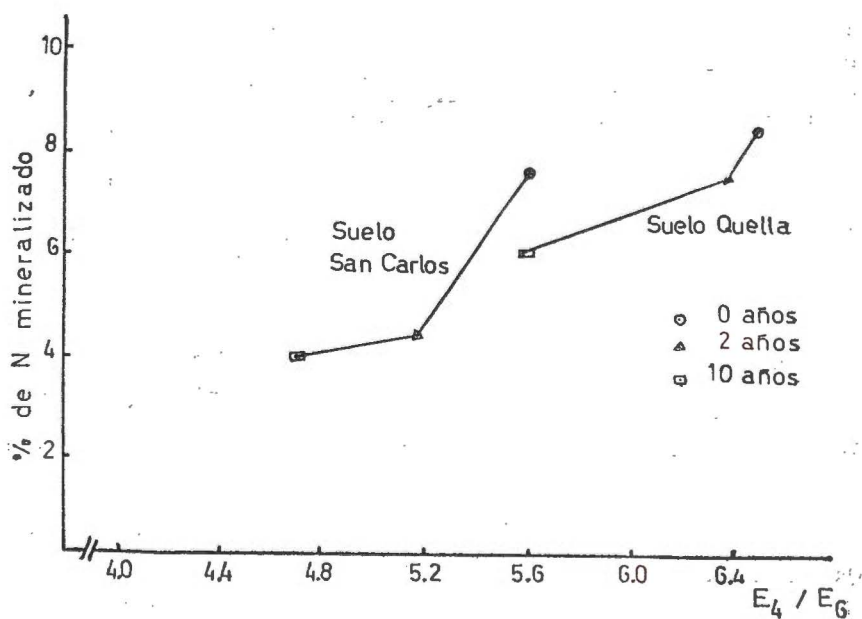


Fig. 2.—Relación entre el % de N mineralizado y la relación de densidad óptica ( $E_4/E_6$ ).

sobre el nitrógeno mineralizado en incubaciones durante veintiuno y treinta y dos días a una temperatura de 40° C, y sobre el porcentaje de nitrógeno mineralizado.

El porcentaje de nitrógeno mineralizado disminuye a medida que se intensifica el cultivo de los suelos estudiados. Por otra parte, en las figuras 1 y 2 se puede observar que existe una estrecha relación entre los índices de humificación y polimerización y el porcentaje de nitrógeno mineralizado. Al aumentar la humificación y polimerización disminuye el porcentaje de nitrógeno mineralizado; esto se debería en gran medida al proceso de humificación y polimerización de las sustancias húmicas del suelo provocado por los ciclos de cultivo del arroz.

Una relación semejante fue encontrada por Aomine (1972) y San Martín (1974) entre el porcentaje de N mineralizado y el grado de polimerización de las sustancias húmicas.

#### *Efecto de los años de cultivo sobre la respuesta del arroz a la aplicación de nitrógeno*

El efecto de las dosis de nitrógeno sobre los rendimientos de materia seca de las plantas de arroz tuvo características distintas en los suelos estudiados, tal como se muestra en la tabla VII.

TABLA VII

*Efecto de la aplicación de nitrógeno sobre el rendimiento en los suelos San Carlos y Quella*

Suelos	0	Dosis de N (mg/maceta)			
		100 materia seca (gr/maceta)	200	400	800
San Carlos .....	2.26	3.15	4.93	5.99	7.53
Quella. ....	2.25	3.36	3.63	4.99	5.07

DMS al 1 % = 1.00.

DMS al 5 % = 0.71.

En el suelo San Carlos la materia seca alcanza a un 300 por 100 sobre el testigo, y sólo a un 200 por 100 en el suelo Quella. Esto indicaría que la respuesta al nitrógeno sería mayor en el suelo San Carlos, lo cual se debería a su mayor potencial productivo (tabla VII). Sin embargo, la respuesta a la aplicación de nitrógeno es muy similar con dosis bajas, y las diferencias sólo se manifiestan con los niveles altos de nitrógeno.



Esto está de acuerdo con el efecto de la fertilización nitrogenada en la absorción de N por las plantas de arroz que se muestra en la tabla VIII.

TABLA VIII

*Efecto de la aplicación de nitrógeno sobre la absorción de N por las plantas de arroz en los suelos San Carlos y Quella*

Suelos	0	100	Dosis de N (mg/maceta)		
			200	400	800
Absorción de N (mg/maceta)					
San Carlos.....	41.9	64.2	94.0	127.7	229.6
Quella.....	48.8	69.5	82.9	115.1	149.3

DMS al 1 % = 24,7.

DMS al 5 % = 17,6.

Las diferencias en la absorción de nitrógeno entre ambos suelos se observan solamente con la dosis más alta. En el suelo Quella la absorción de nitrógeno es menor debido a que otros factores pasarían a ser limitantes del rendimiento.

La respuesta de las plantas de arroz a la aplicación de nitrógeno depende, por otra parte, de los años de cultivo de arroz que hubieron soportado los suelos, tal como se muestra en las tablas IX y X.

TABLA IX

*Efecto de la aplicación de nitrógeno sobre el rendimiento de plantas de arroz en los suelos con diferentes años de cultivo*

Años	0	Dosis de N (mg/maceta)			800
		100	200	400	
Materia seca (gr/maceta)					
0	2.84	4.04	5.81	6.21	6.17
2	2.59	3.55	4.06	5.10	6.35
10	1.33	2.18	2.98	5.18	6.38

DMS al 1 % = 1,22.

DMS al 5 % = 0,88.

En los suelos no cultivados con arroz el rendimiento máximo se logra con una dosis media (200 mg/maceta), sin embargo, en los suelos cultivados con dos o más años se requieren niveles de 800 mg. para obtener los rendimientos máximos de materia seca. De todas formas en ambos suelos se observan diferencias entre dos y diez años de cultivo de arroz. En los primeros, ya con dosis medias se presenta un aumento importante en los rendimientos, mientras que en los segundos se requieren dosis relativamente altas para producir un aumento significativo en la producción de materia seca. Cabe señalar, sin embargo, que a dosis elevadas de nitrógeno el efecto de los años de cultivo desaparece, siendo posible lograr los mismos rendimientos en suelos con distinta intensidad de cultivo de arroz. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Rojas (1) en ensayos de campo en los mismos suelos.

TABLA X

*Efecto de aplicación de nitrógeno en la absorción de N por plantas de arroz en los suelos con diferentes años de cultivo*

Años	0	Dosis de N (mg/maceta)			800
		100	200	400	
		Absorción de N (mg/maceta)			
0	61.8	78.5	119.5	139.3	181.8
2	53.6	71.5	88.5	113.4	200.2
10	25.1	50.5	57.5	111.4	186.3

DMS al 1 % = 30.2.

DMS al 5 % = 21.6.

La menor respuesta al nitrógeno observada en los suelos no cultivados con arroz se explicaría por la mayor disponibilidad de nitrógeno de estos suelos, reflejada en el porcentaje de nitrógeno mineralizado. Esto llevaría a que en estos suelos la absorción de nitrógeno por las plantas de arroz sea mayor que en aquellos cultivados por dos o diez años como se puede observar en la tabla X. La aplicación de nitrógeno conduce a un aumento progresivo de la absorción de nitrógeno, siendo más lento este incremento al intensificarse el cultivo del arroz. Este efecto de los años de cultivo en la absorción de nitrógeno concuerda plenamente con su efecto en la producción de materia seca (tabla IX). Sin embargo, con los niveles más altos de nitrógeno no se presentan diferencias significativas en la absorción en suelos con distintos años de

(1) ROJAS, C. Comunicación personal. Instituto de Investigaciones Agropecuarias. Estación Experimental Quilmapu. Chillán, Chile.

cultivo de arroz. Esto indicaría que el efecto de los años de cultivo de arroz en la absorción de nitrógeno desaparece al añadir altas dosis de nitrógeno, lo que explica que a estos niveles de nitrógeno no se presentan diferencias significativas en los rendimientos.

#### RESUMEN

Con el objeto de determinar el efecto de distintos años de cultivo de arroz (cero, dos y diez años) en los suelos San Carlos y Quella se realizó la extracción y fraccionamiento del humus, obteniéndose diversos índices del grado de humificación y polimerización de las sustancias húmicas.

Por otra parte, en una experiencia de invernadero se estudió:

a) El efecto de los años de cultivo de arroz en el rendimiento y absorción de nitrógeno de plantas de arroz.

b) El efecto de los años de cultivo en la respuesta a la aplicación de nitrógeno.

Finalmente se determinó el efecto de los años de cultivo sobre la mineralización de nitrógeno y el porcentaje de nitrógeno mineralizado a los veintiuno y treinta y dos días en los suelos anteriormente señalados incubados a 40° C.

Los años de cultivo de arroz tuvieron un efecto deprimente sobre el rendimiento y absorción de nitrógeno de las plantas de arroz en los suelos estudiados.

El porcentaje de nitrógeno mineralizado disminuyó, paralelamente con el incremento en el grado de humificación y polimerización de las sustancias húmicas.

Con las dosis adecuadas de nitrógeno en ambos suelos se logra eliminar el efecto deprimente de los años de cultivo, sobre la producción de materia seca y absorción de nitrógeno de las plantas de arroz; debiendo ser estas dosis más altas al aumentar la intensidad del cultivo.

*Departamento de Suelos. Facultad de Agronomía.  
Universidad Católica de Chile. Casilla 114-D.  
Santiago, Chile.*

#### BIBLIOGRAFÍA

- AOMINE, S. (1972). Nitrogen fertility and humic matter of Chilean Andosols. *Soil Sci. and Plant Nutr.*, 18 (3), 105-113.
- DUCHAUFOUR, P. (1970). *Précis de Pédologie*. Masson et Cie., editeurs, 481.
- DUCHAUFOUR, P. y JACQUIN, F. (1963). Recherche d'une méthode d'extraction et de fractionnement des composés humiques contrôlée par l'électrophorese. *Annales Agronomiques*, 14 (16), 885-918.
- FRERES, G. R. (1970). Reconocimiento del estado nutricional de arrozales de Talca a Nuble, mediante análisis de suelo y planta. Quillota, Chile, Universidad Católica de Valparaíso, Facultad de Agronomía (tesis, mimeografiada).
- IREN. (1964). Suelos. Descripciónes proyecto aerofotogramétrico. Chile/OEA/BID. Corfo, publicación núm. 2.
- KONONOVA, M. M. (1966). Soil organic matter. Traducido del ruso por T. Z. Nowakowski y C. D. Newman. Oxford Pergamon Press, 544.
- KUMADA, K., SATO, O., OHSUMI, Y. y OHTA, S. (1967). Humus composition of mountain soils in central Japan with special reference to the distribution of P type humic acid. *Soil Science and Plant Nutr.*, 13 (5), 151-158.
- MITSUCHI, M. (1974). Characters of humus formed under rice cultivation. *Soil Science and Plant Nutr.*, 20 (3), 249-259.

- NGUYEN, K. y DOMMARGUES, Y. (1970). Influence de l'hygrothermoperiodisme sur la stabilité de la matière organique du sol mesurée par respirometrie. *Science du Sol*, 6, 53-62.
- PÉREZ, J. M. (1975). Efecto de los años de cultivo de arroz en la disponibilidad de nitrógeno en los suelos San Carlos y Quella. Santiago, Chile, Universidad Católica de Chile, Facultad de Agronomía, Departamento de Suelos (tesis Ing. Agr., mimeografiada), 43.
- PLOTNIKOVA, T. A. y PONOMAREVA, V. V. (1967). A simplified method for determining the optical density of humus with a single light filter. *Soviet Soil Science*, 7, 913-923.
- ROSELL, R. A. y ORTIZ, M. I. (1969). Extracción de sustancias húmicas del suelo por medio de resina quelante. *Revista de Investigaciones Agropecuarias, INTA*, Buenos Aires, Rep. Argentina, 6 (4), 41-56.
- ROSELL, R. A., ORTIZ, M. I. y QUEVEDO, L. (1971). A comparison of the effectiveness of various extractants for determining humus quality in a calcareous soil. *Soil Science and Plant Analysis*, 2 (4), 275-282.
- SAN MARTÍN, E. (1974). Transformación del nitrógeno orgánico en suelos de la asociación Santa Bárbara. *Boletín Agrológico*, Departamento de Agrológica, Ministerio de Agricultura, 1 (1), 31-33.
- STANFORD, G., CARTER, J. N. y SMITH, S. J. (1974). Estimates of potentially mineralizable soil nitrogen based in shortterm incubations. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 38, 99-102.
- STANFORD, G. y SMITH, S. J. (1972). Nitrogen mineralization potentials of soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36, 465-472.

Recibido para publicación: 23-XII-75





# CARACTERISTICAS MINERALOGICAS DE LA FRACCION INFERIOR A $2\mu$ EN VITRANDEPTS EVOLUCIONADOS

III

por

E. FERNANDEZ-CALDAS (\*), O. CABEZAS-VIAÑO (\*), M. L. TEJEDOR-  
SALGUERO (\*) y C. RODRIGUEZ-PASCUAL (\*\*)

## SUMMARY

### MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF THE CLAY FRACTION ( $< 2\mu$ ) OF DEVELOPED VITRANDEPTS. III

The mineralogical composition of the clay fraction ( $< 2\mu$ ) of two soil profiles from Izaña and Portillo, have been studied by X-ray diffraction and I. R. absorption techniques. Minerals of the kaolin group, mainly halloysite, are predominant in the clay specimens, and disordered kaolinite is present. Illite is also found in some soils horizons.

Primary minerals present in the clay fraction of both profiles are feldspars.

Piroxenes, quartz,  $\alpha$ -cristoballite and hematites are also found in some soils horizons.

## INTRODUCCIÓN

En un trabajo anterior (Cabezas Viaño, Rodríguez-Pascual, Fernández Caldas, Hernández Moreno, 1975), destacamos las características climáticas de una región de la isla de Tenerife, donde se encuentra el grupo de suelos que hemos clasificado como Vitrandepts Evolucionados. Estos datos nos van a permitir relacionar la climatología de la región con las características mineralógicas de los materiales de la fracción inferior a  $2\mu$  que se encuentran en estos suelos.

Los Vitrandepts Evolucionados de la isla de Tenerife se encuentran

---

(\*) Centro de Edafología y Biología Aplicada de Tenerife. C. S. I. C., Santa Cruz de Tenerife.

(\*\*) Instituto de Edafología y Biología Vegetal, C. S. I. C.

situados en la zona de las Cañadas del Teide, a unos 2.200-2.400 m de altitud.

El clima de esta región se caracteriza por fuertes contrastes estacionales y diurnos, y tienen especial interés por su efecto en la formación y evolución de los suelos desarrollados sobre cenizas volcánicas y que presentan actualmente características ándicas.

Para establecer la clasificación climática de esta zona hemos utilizado datos de temperatura y pluviometría correspondientes a la estación de Izaña, situada a 2.367 m de altitud. Estos datos corresponden a un período de diez años (1963-1972). La ficha climática se encuentra en la tabla I.

El mes más lluvioso es noviembre, con una media total de 164 mm. La pluviometría total anual es de 536 mm; los meses más secos corresponden a julio y agosto, en los que las cantidades recogidas son inapreciables.

Los valores de temperatura mínima oscilan entre  $-7$  y  $5^{\circ}$  C, y los de máxima, entre  $16$  y  $28^{\circ}$  C.

En la gráfica 1 presentamos el diagrama Umbrotérmico o de Gausson.

Para la clasificación climática damos a continuación los siguientes índices:

Índice de Lang,  $I = \frac{P}{T} = 55,8$ , corresponde a una zona húmeda de estepa y sabana.

Índice de Martonne,  $I = \frac{P}{T + 10} = 27,3$ , corresponde a una zona subhúmeda.

Índice de Dantin y Revenga,  $I = \frac{T}{P} \times 100 = 1,7$ ; corresponde a una zona húmeda.

La fórmula climática de Thornthwaite se presenta en la tabla II.

Según el diagrama de Thornthwaite, gráfica 2, hay un exceso de agua en los meses de diciembre, enero, febrero, marzo y parte de abril (23,5 cm). El agua de reserva se utiliza en parte de abril y mayo. El déficit hídrico corresponde a junio, julio, agosto y septiembre, con 39,3 cm.

Asimismo, es de destacar que a estas cotas la higrometría del aire es muy baja, así como el contenido de partículas de polvo en suspensión, por lo que las radiaciones solares inciden plenamente sobre el suelo; como consecuencia, el enfriamiento nocturno es también muy considerable.

Estas condiciones climáticas determinan en estos suelos una rápida evolución de los productos de alteración hacia formas bien cristalizadas, encontrándose en ellos conjuntamente formas tubulares de haloisita y

T A B L A I

I z a ñ a (ficha climática)

	E	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	Medias y totales
t.....	4.8	4.5	5.7	6.9	10	14	18.2	17.8	13.4	10.6	6.5	3.7	9.67
E. V. T.....	2.00	1.76	2.73	3.42	5.56	8.12	10.26	9.60	6.73	5.10	2.61	1.53	59.42
P cm.....	5.61	9.11	4.14	2.04	0.89	0.24	0	0.14	2.22	3.88	16.41	8.91	53.60
Variación de la reserva...	0	0	0	-1.38	-4.67	-3.95	0	0	0	0	10	0	
Reservas.....	10	10	10	8.62	3.95	0	0	0	0	0	10	10	
Evaporación real.....	2.00	1.76	2.73	2.04	0.89	0.24	0	0.14	2.22	3.88	2.61	1.53	20.04
Falta de agua.....	0	0	0	1.38	4.67	7.88	10.26	9.46	4.51	1.22	0	0	39.38
Exceso de agua.....	3.61	7.35	1.41	0	0	0	0	0	0	0	3.80	7.38	23.55
Desagüe.....	4.03	5.68	3.54	1.77	0.83	0.42	0.22	0.11	0.1	0	1.90	4.64	
Coefficiente de humedad...	1.80	4.17	0.51	0	0	0	0	0	0	0	5.28	4.82	



TABLA II

Izaha (Tenerife) Fórmula climática

	F	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	Medias y totales
f.....	0.91	0.88	1.03	1.07	1.16	1.16	1.18	1.13	1.02	0.98	0.90	0.90	
t.....	4.8	4.5	5.7	6.9	10	14	18.2	17.4	13.4	10.6	6.5	3.7	9.67
l.....	0.94	0.85	1.22	1.63	2.86	4.75	7.07	6.84	4.45	3.12	1.49	0.63	35.85
e.....	2.20	2	2.65	3.20	4.8	7	8.70	8.50	6.60	5.20	2.90	1.70	
exf.....	2.00	1.76	2.73	3.42	5.56	8.12	10.26	9.60	6.73	5.10	2.61	1.53	59.42
P cm.....	5.61	9.11	4.14	2.04	0.89	0.24	0	0.14	2.22	3.88	16.41	8.91	53.60
S <sup>pe</sup> .....	3.61	7.35	1.41								13.8	7.38	33.5
d <sup>ep</sup> .....				1.38	4.67	7.88	10.26	9.46	4.51	1.3			39.46

Indice de humedad:  $I_h = 56.37$       Indice hídrico anual:  $I_m = 16.53$ ,  $a = 47.08$

$C_2$   $S_2$

$C_3$

$S_2$

$B_1$

$a$

$B_1$  a

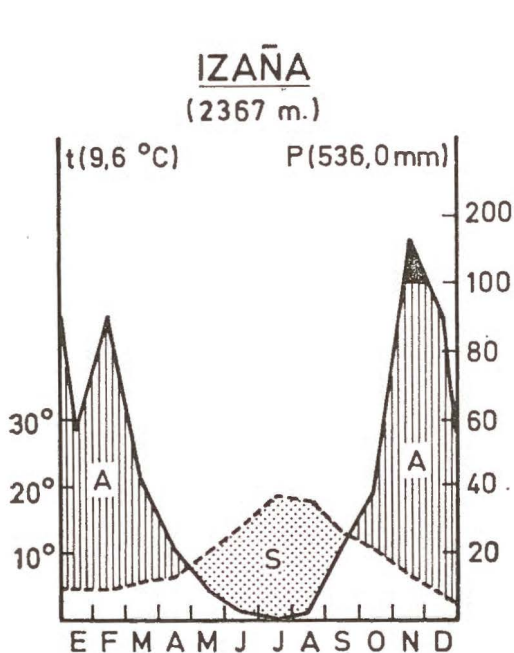
Subhúmedo

Gran falta de agua en verano

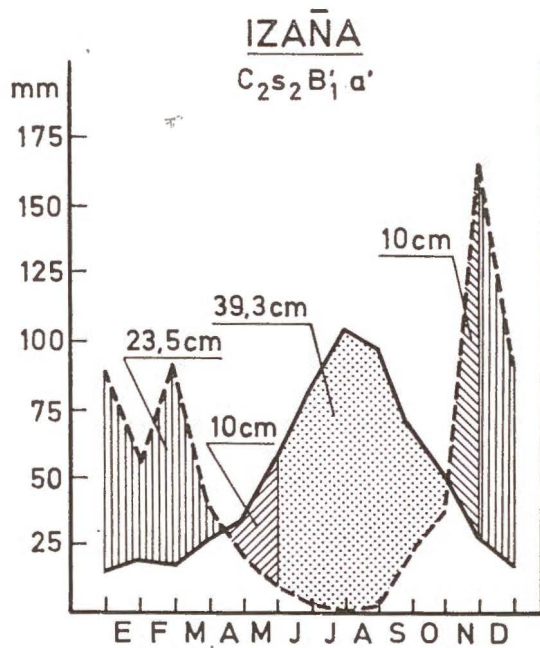
Mesotérmico

% de E, T. P. estival < 48 % del total

vidrios volcánicos (Tejedor Salguero, Hernández Moreno, Cabezas Viaño, Fernández Caldas (1975); Quantín, Rodríguez-Pascual, Fernández Caldas, Tejedor (1975).



Gráfica 1



Gráfica 2

De igual manera que en trabajos anteriores, estudiamos en estos suelos las características de la fracción inferior a  $2\mu$  (Rodríguez Pascual, Tejedor Salguero, Cabezas Viaño, Fernández Caldas, 1976; Cabezas Viaño, Rodríguez-Pascual, Fernández Caldas, Hernández Moreno, 1976).

#### MATERIAL Y MÉTODOS

Dos perfiles clasificados como Vitrandepts Evolucionados han sido escogidos para este estudio (Quantín, Rodríguez Pascual, Fernández Caldas, Tejedor, 1975). Sus características morfológicas y físico-químicas han sido descritas en un trabajo anterior (Fernández Caldas, Tejedor Salguero, Hernández Moreno, 1975).

La fracción inferior a  $2\mu$  se ha extraído por el método clásico, utilizando como dispersante  $NO_4OH$  a pH entre 9,5 y 10.

En esta fracción se eliminaron los materiales amorfos de Fe, Al y Si, según el método de Jackson, 1958.

Los diagramas de difracción de Rayos X se hicieron utilizando un

difractómetro Philips, tipo PW. 1010, empleando la radiación  $K_{\alpha}$  del cobre. Los registros de las muestras se han realizado según los siguientes procedimientos:

- a) Polvo desorientado.
- b) Agregados orientados.
- c) Agregados orientados calentando previamente una hora a  $110^{\circ}$  C.
- d) Agregados orientados tratados previamente con hidrazina.
- e) Agregados orientados tratados previamente con etilen-glicol.
- f) Agregados orientados calentados previamente a  $500^{\circ}$  C durante tres horas.

Para la obtención de los espectros de absorción infrarroja se utilizó un espectrofotómetro Perkim-Elmer, modelo 225, de doble haz, que cubre la región espectral entre  $4000-200\text{ cm}^{-1}$ . En todas las muestras se emplearon como células de absorción comprimidos de BrK.

## ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

### 1.º *Método del polvo desorientado*

En las gráficas 3, 4, 4a se muestran las diagramas de difracción de rayos X de los perfiles Izaña y Portillo, con sus respectivos horizontes.

El perfil Izaña presenta en todos los horizontes, efectos a  $7,3\text{ \AA}$  y  $3,60\text{ \AA}$ , atribuidos respectivamente a las reflexiones basales (001) y (002), además de fuerte efecto de  $4,45\text{ \AA}$ , asimétrico hacia el lado de los ángulos mayores, debido a la reflexión (020), así como una serie de efectos más pequeños en las proximidades de  $2,6-2,3\text{ \AA}$ , típicos todos ellos de minerales caolíníticos. El hecho de que el efecto a  $4,45\text{ \AA}$  sea más intenso que las reflexiones basales (001 y 002), más del doble en todos los horizontes, y su asimetría, demuestra que el mineral caolínítico más abundante en este perfil es la haloisita, que aumenta con la profundidad.

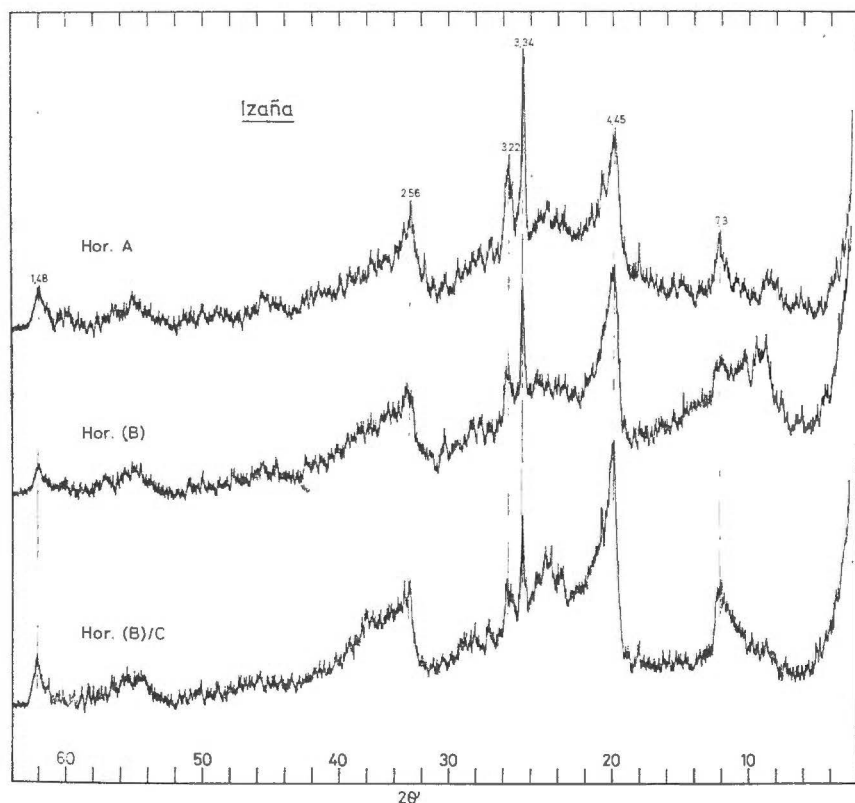
En los dos primeros horizontes del perfil Izaña aparece un efecto a  $10\text{ \AA}$ , que no desaparece al calentar la muestra, y que atribuimos a la reflexión (001) de la Illita.

Se observa asimismo el efecto a  $1,48\text{ \AA}$ , debido a la reflexión (060), que por su posición nos indica que los minerales constituyentes de estas arcillas son principalmente dioctaédricos.

Se encuentran en este perfil como minerales accesorios: *Cuarzo*, con efectos a  $4,26$ ,  $3,34$  y  $1,81\text{ \AA}$ , y *Feldespatos*, caracterizados por el efecto a  $3,22\text{ \AA}$ , principalmente. Los contenidos de ambos minerales disminuyen con la profundidad.

En el perfil Portillo, similar al de Izaña, los diagramas presentan los efectos característicos de los minerales caolíníticos a  $7,3$ ,  $4,45$  y  $3,58\text{ \AA}$ ,

y una banda de 2,6 a 2,3 Å, los cuales aumentan con la profundidad, pero en menor cantidad que en el perfil anterior. El efecto a 3,33 Å lo atribuimos a pequeñas cantidades de Ilita. En todos los horizontes se observa también un efecto nítido a 1,48 Å, debido a la reflexión (060) de minerales dioctaédricos.



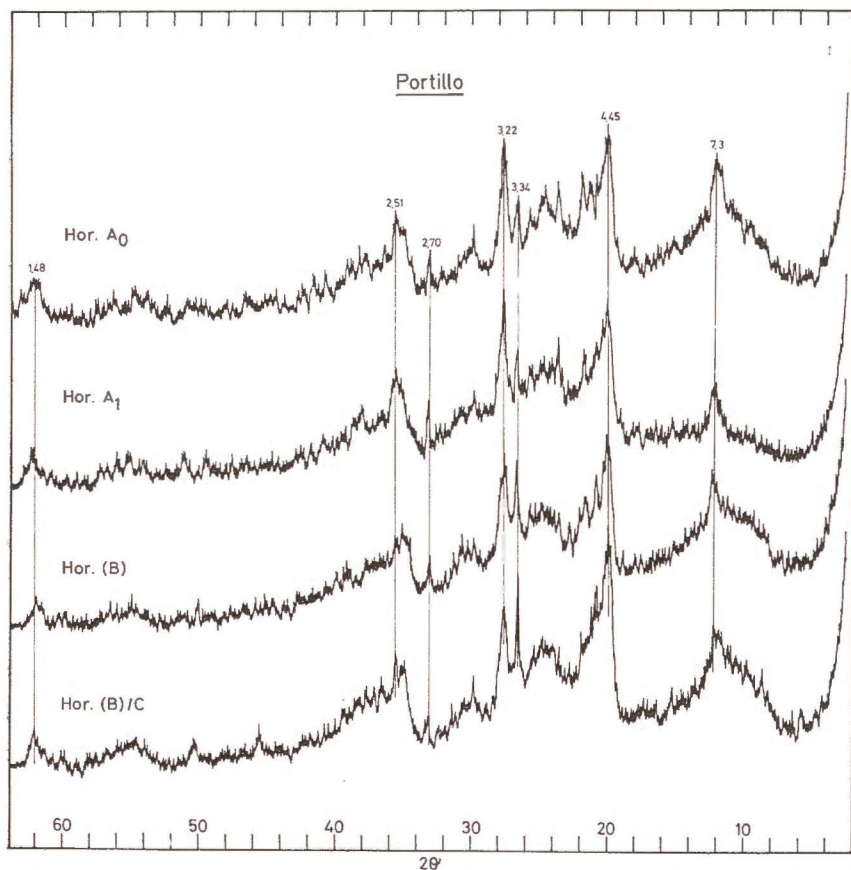
Gráfica 3.—Diagramas de difracción de rayos X, de la fracción arcilla, perfil «Izaña» (método de Debye-Sherrer).

Como minerales accesorios dicho perfil contiene *Feldespatos* con el efecto a 3,22 Å, así como el *Piroxeno* augita a 2,99 Å, y *Hematites* con su efecto típico a 2,70 Å.

Todos estos minerales disminuyen con la profundidad, y en el horizonte  $C_1$  no se observa ningún efecto atribuido a los minerales anteriores.

En casi todos los horizontes de este perfil se observa la presencia de  $\alpha$ -cristobalita, con su efecto más intenso a 4,04 Å.





Gráfica 4.—Diagramas de difracción de rayos X, de la fracción arcilla, perfil «Portillo» (método de Debye-Sherrer).

## 2.º Agregados orientados

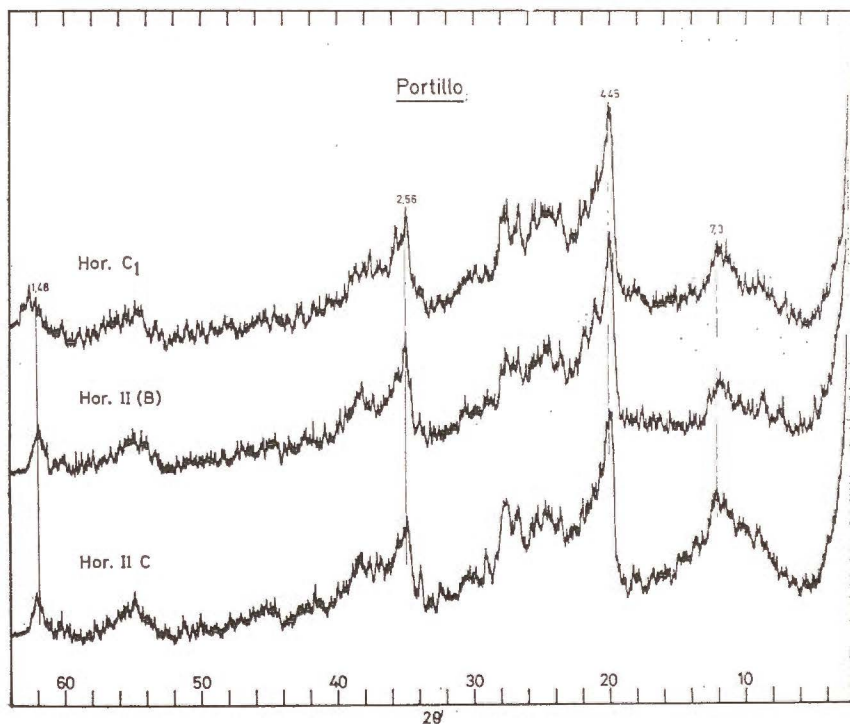
Los diagramas de difracción de rayos X de los agregados orientados de los perfiles Izaña y Portillo se muestran en las gráficas 5-6f, con sus horizontes correspondientes.

En general, en ambos perfiles, se pone de manifiesto un aumento de la intensidad de las reflexiones basales (001), lo que nos confirma que el mineral caolinítico más abundante en estos suelos es la halosita, y al no tener forma laminar, sino tubular o glomerular, no tiene una orientación preferente respecto a la lámina del portaobjetos donde fue depositada la muestra.

En estos diagramas vuelven a aparecer preferentemente los efectos

debidos a minerales de red tipo 1:1 a 7,2-7,5, 4,45-4,48, 3,56 y 1,48 Å, entre otros.

En aquellos horizontes donde existía illita aparecen también los efectos característicos de este mineral a 10 y 3,34 Å. Este último efecto queda, a veces, solapado con el del cuarzo.



Gráfica 4a.—Diagramas de difracción de rayos X, de la fracción arcilla, perfil «Portillo» (método de Debye-Sherrer).

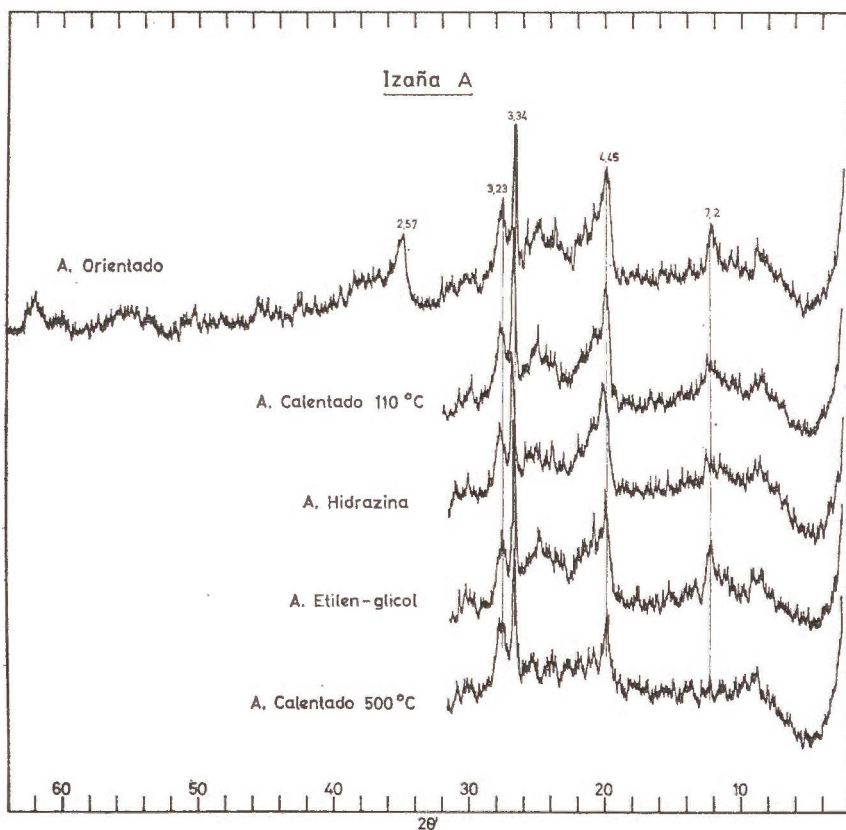
En general, los minerales accesorios, tales como feldespatos, augita, hematíes y cuarzo, puestos de manifiesto en los diagramas de difracción de las arcillas, por el método del polvo, disminuyen las intensidades de sus efectos en los diagramas de los agregados orientados.

### 3.º Agregados orientados calentados a 110° C

Al calentar las muestras a 110° C, el efecto a 7,2-7,5 Å, en la mayor parte de las arcillas, se hace de mayor intensidad y desaparece la asimetría que tenía hacia el lado de los ángulos menores en el diagrama

del agregado orientado seco al aire. Esto nos indica que en dichas arcillas, la haloisita, se encuentra en distintos estados de hidratación, y como a esta temperatura pierde toda el agua interlamilar se transforma en haloisita deshidratada.

Los demás efectos no sufren modificación con dicho tratamiento.



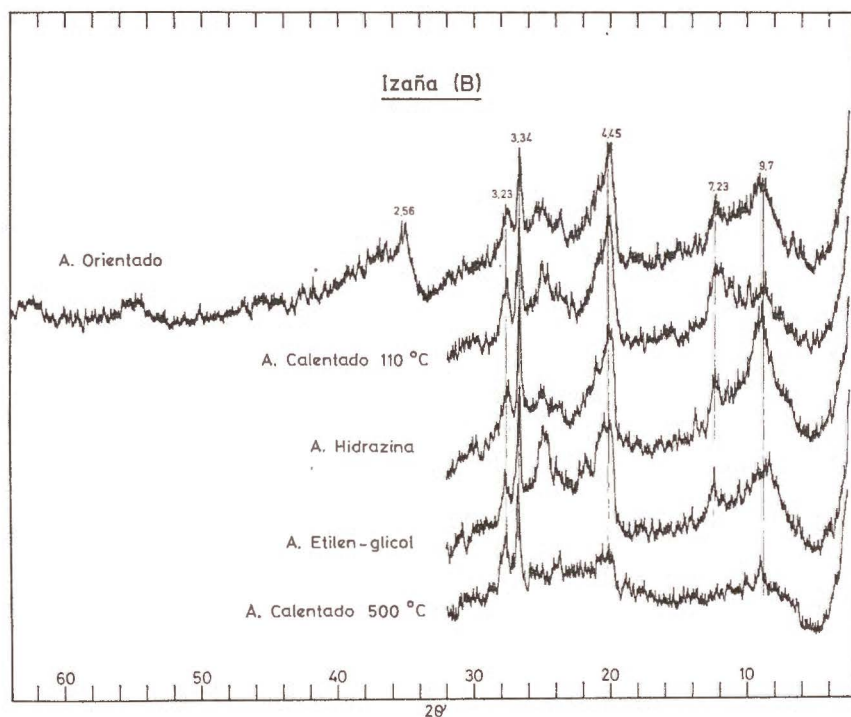
Gráfica 5.—Diagramas de difracción de rayos X, de la fracción arcilla, perfil «Izaña», hor. A, en agregados orientados.

#### 4.º *Agregados orientados tratados con hidrazina*

En general, el efecto alrededor de 7 Å en estas arcillas se desplaza hacia 10 Å, por intercalación de esta sustancia orgánica, pero permanece aún un efecto más pequeño alrededor de 7 Å. Los resultados anteriores ponen de manifiesto que una gran parte del efecto a 7 Å puede ser adscrito como la reflexión (001) de los minerales caoliníticos.

5.º *Agregados orientados tratados con etilen-glicol*

En los dos perfiles y sus correspondientes horizontes no hay generalmente minerales expansibles de red tipo 2:1, pues no existe ningún efecto alrededor de  $17\text{ \AA}$ ; o si existen están en tan pequeña proporción que no se ponen de manifiesto mediante las técnicas aplicadas.



Gráfica 5a.—Diagramas de difracción de rayos X, de la fracción arcilla, perfil «Izaña», hor. (B), en agregados orientados.

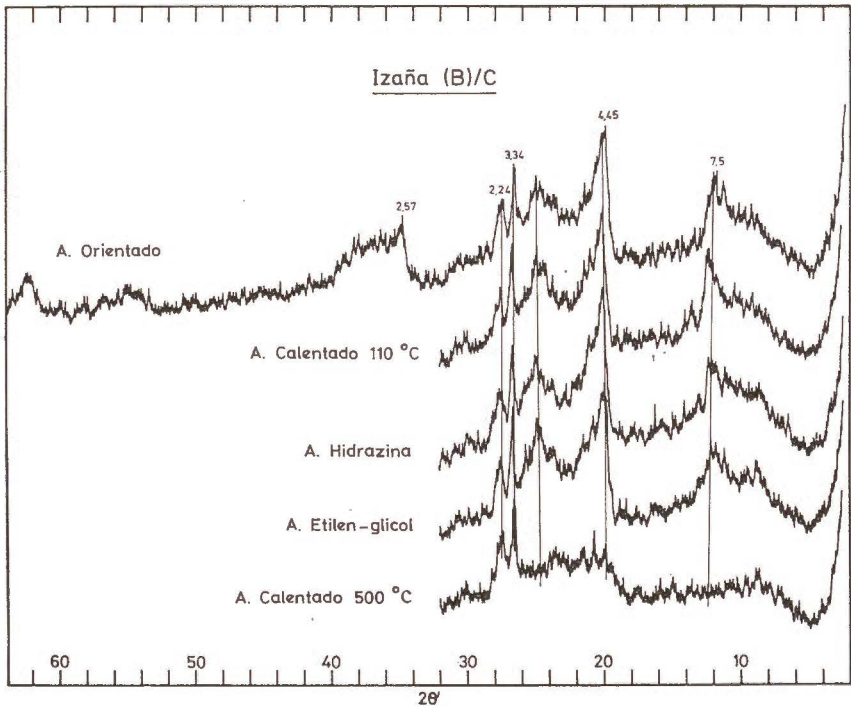
La haloisita que contienen estas muestras está en forma hidratada, principalmente en el horizonte (B) del perfil Izaña, y con el etilen-glicol aparece un espaciado a  $10,5\text{ \AA}$  al introducir una capa de moléculas orgánicas, formando el complejo haloisita-etilenglicol (Brown, 1972).

Otras muestras del grupo presentan algo similar al horizonte (B) de Izaña, pero siempre menos acentuado que en aquél.



### 6.º Agregados orientados calentados a 500º C

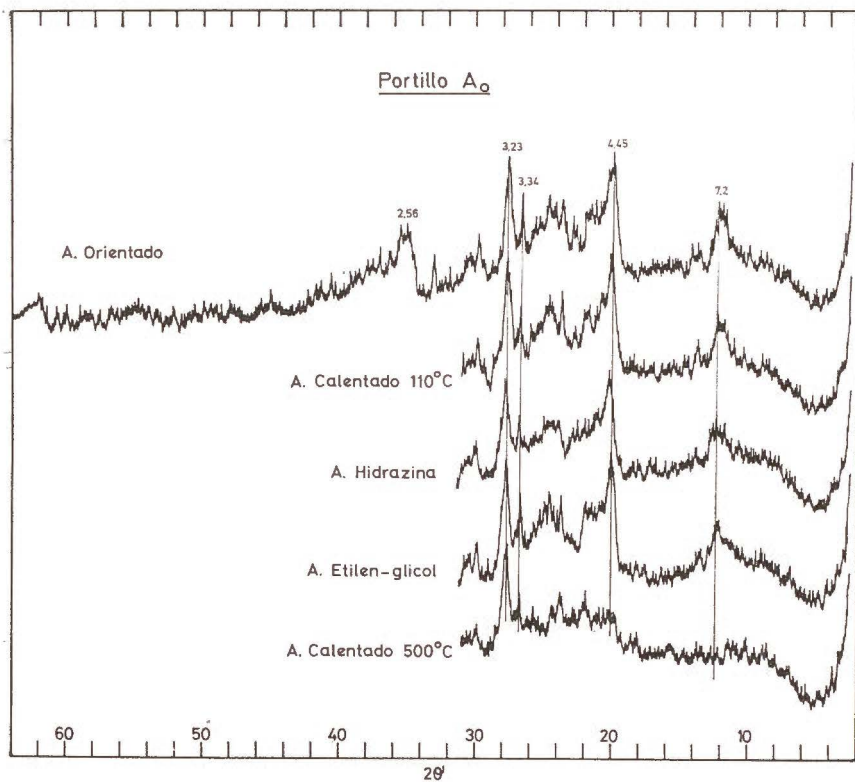
Al calentar las muestras a 500º C desaparecen del diagrama todos los efectos característicos de los minerales caoliniticos por destrucción de su red tipo 1:1, debido a la pérdida de los grupos OH en coordinación octaédrica a dicha temperatura.



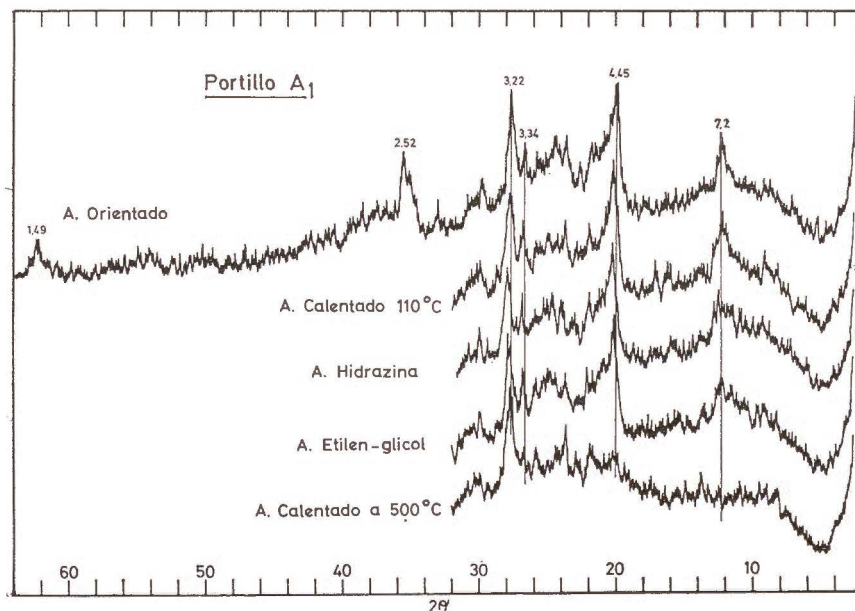
Gráfica 5b.—Diagramas de difracción de rayos X, de la fracción arcilla, perfil «Izaña», hor. (B)/C, en agregados orientados.

En los diagramas de los horizontes donde existía mica permanecen, después del calentamiento a 500º C, pequeños efectos a 10 y 4,45 Å; ambos atribuidos a las reflexiones (001) y (002).

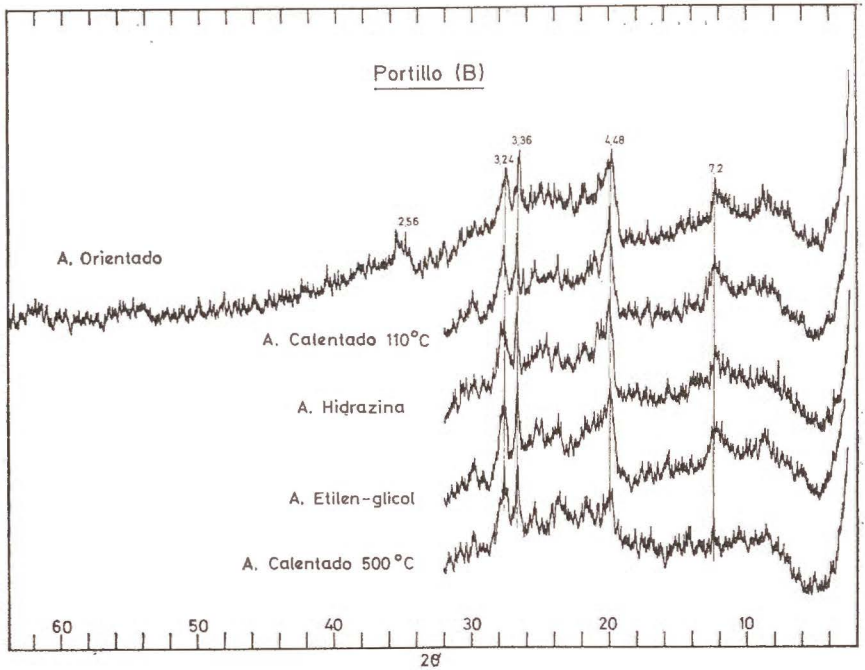
El efecto a 4,45 Å es más simétrico que el que existía en el diagrama del agregado orientado seco al aire, ya que al calentar a 500º C el efecto atribuido al mineral caolinitico desaparece y sólo queda el de la ilita, que anteriormente no se veía por estar solapado con el muy fuerte de la haloisita.



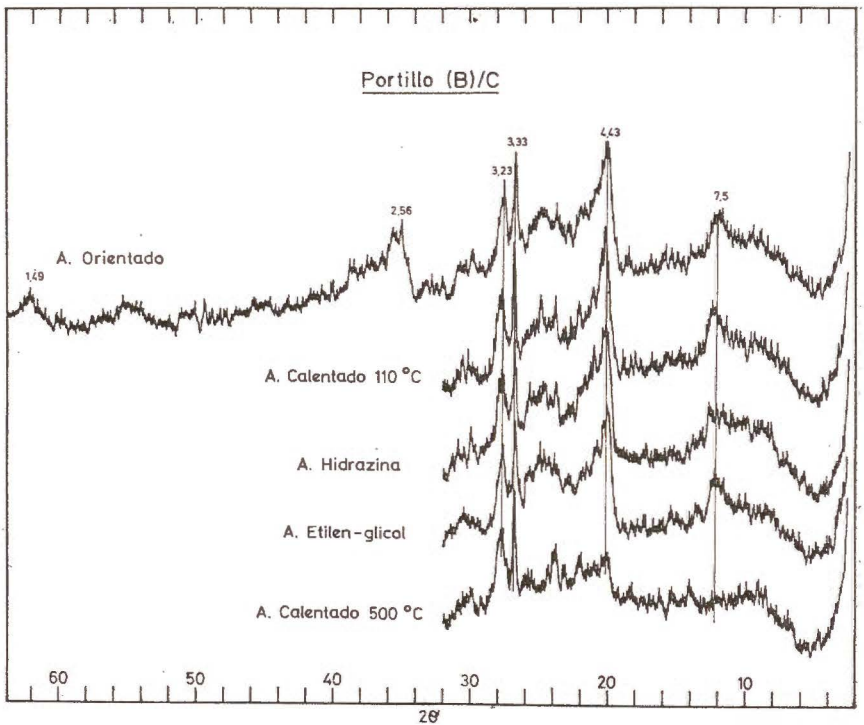
«Gráfica 6.—Diagramas de difracción de rayos X, de la fracción arcilla, perfil «Portillo», hor.  $A_0$ , en agregados orientados.



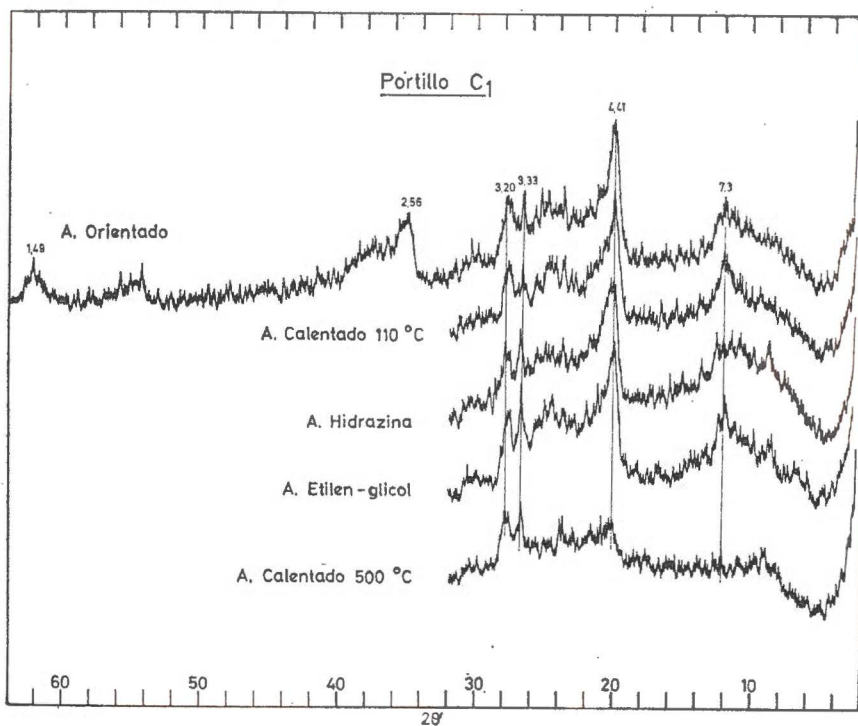
«Gráfica 6a.—Diagramas de difracción de rayos X, de la fracción arcilla, perfil «Portillo», hor.  $A_1$ , en agregados orientados.



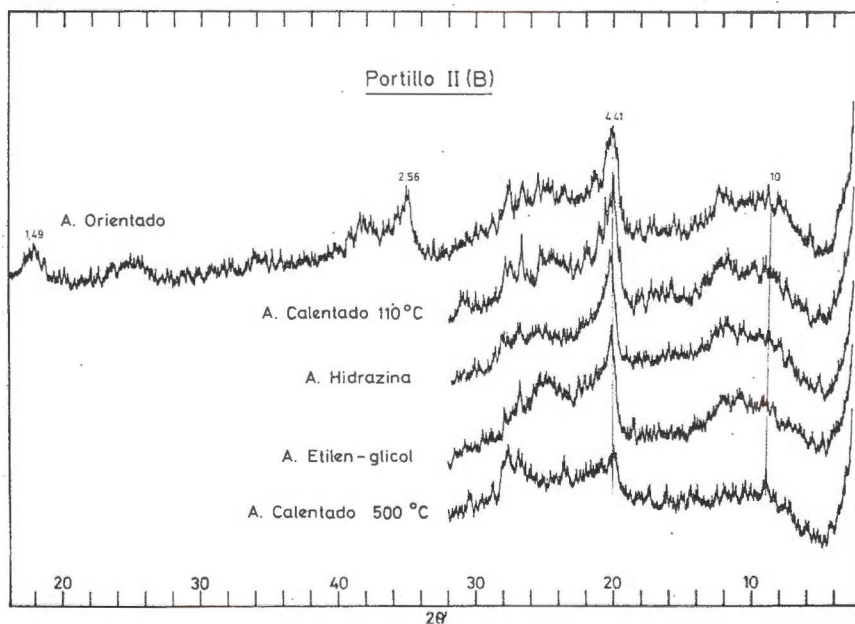
Gráfica 6b.—Diagramas de difracción de rayos X, de la fracción arcilla, perfil «Portillo», hor. (B), en agregados orientados.



Gráfica 6c.—Diagramas de difracción de rayos X, de la fracción arcilla, perfil «Portillo», hor. (B)/C, en agregados orientados.

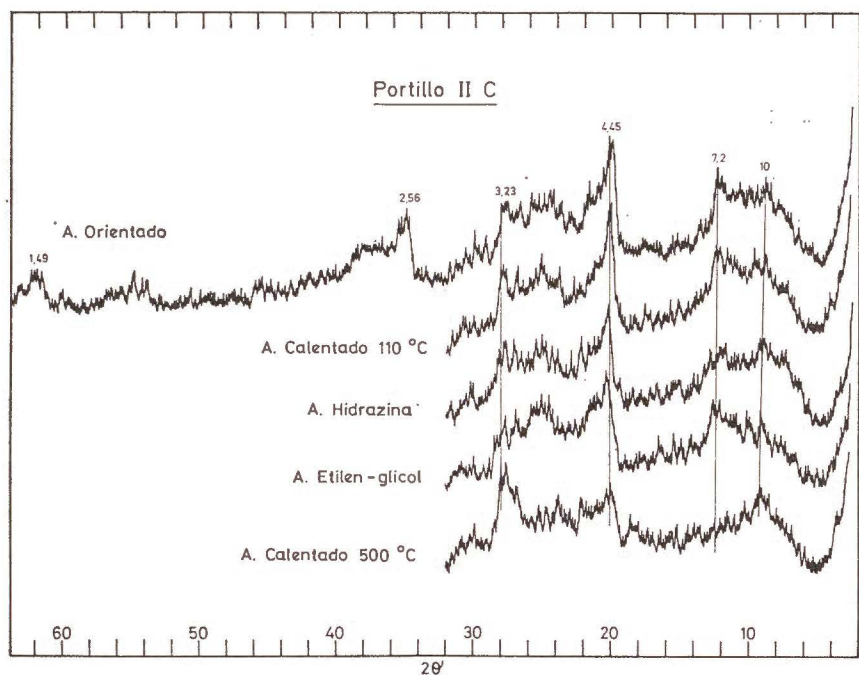


Gráfica 6d.—Diagramas de difracción de rayos X, de la fracción arcilla, perfil «Portillo», hor. C<sub>1</sub>, en agregados orientados.



Gráfica 6e.—Diagramas de difracción de rayos X, de la fracción arcilla, perfil «Portillo», hor. II (B), en agregados orientados.





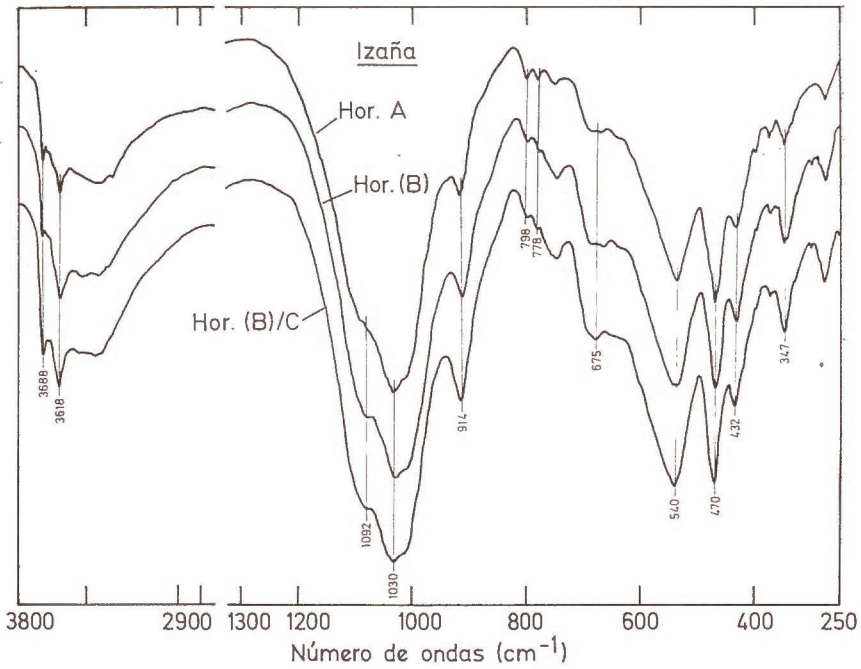
Gráfica 6f.—Diagramas de difracción de rayos X, de la fracción arcilla, perfil «Portillo», hor. II C, en agregados orientados.

#### ESPECTROS DE ABSORCIÓN INFRARROJA

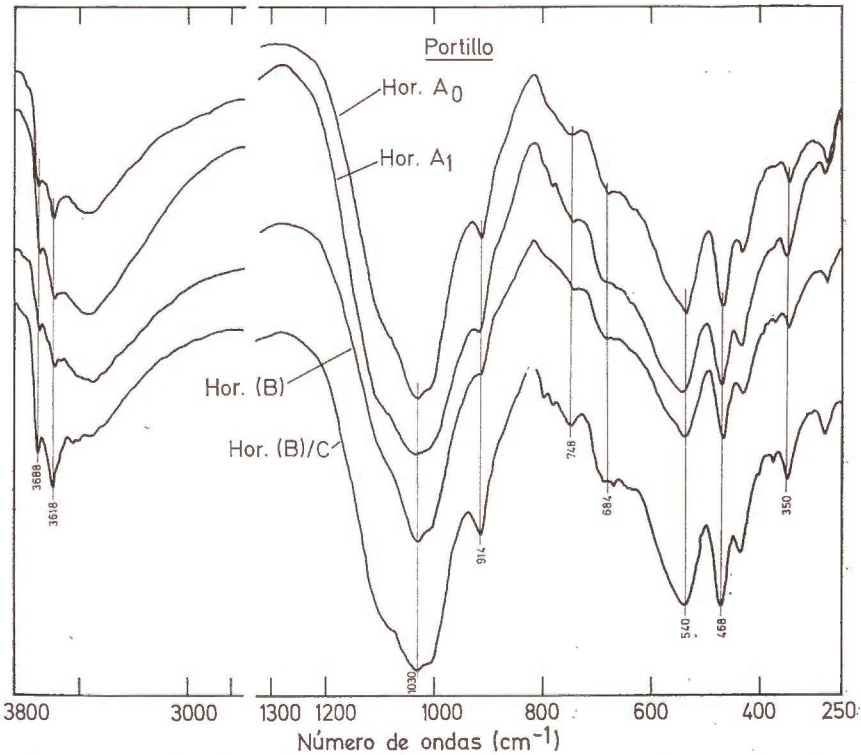
Los espectros de absorción infrarroja de las diez muestras de arcillas correspondientes a los perfiles de Izaña y Portillo, con sus respectivos horizontes, se representan en las gráficas 7, 8 y 8a).

La región de  $3.800$  a  $2.800$   $\text{cm}^{-1}$  se ha registrado a doble escala; con el fin de poder leer los números de ondas de las bandas de absorción con mayor precisión, y estos números de onda son los que se dan en los espectros; aunque las gráficas que aparecen en el texto se dan en la escala reducida.

En la primera parte del espectro entre  $3.800$ - $2.900$   $\text{cm}^{-1}$  aparecen en ambos perfiles dos bandas de absorción nítidas y agudas a  $3.688$   $\text{cm}^{-1}$  y  $3.618$   $\text{cm}^{-1}$ , debidas a las vibraciones de tensión de los grupos OH, características de minerales caoliníticos. El hecho de que la banda a  $3.618$   $\text{cm}^{-1}$  sea bastante más intensa que la de  $3.688$   $\text{cm}^{-1}$ , lo atribuimos a que estas muestras contienen illita, y como la banda de absorción de este mineral, debida a las vibraciones de tensión de los grupos OH de



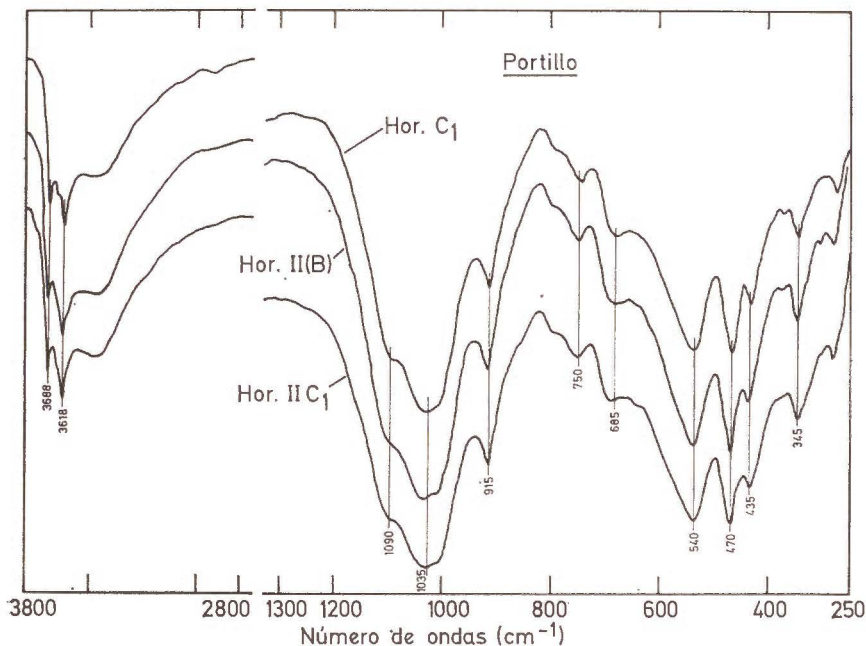
Gráfica 7.—Espectros de absorción infrarroja, de la fracción arcilla, perfil «Izaña».



Gráfica 8.—Espectros de absorción infrarroja, de la fracción arcilla, perfil «Portillo».

su red, está situada alrededor de  $3.620\text{ cm}^{-1}$  se solapa con la de los minerales caoliníticos.

En el perfil Portillo, horizontes  $C_1$  y IIC, se observa en esta región una pequeña banda hacia  $3.650\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a caolinita.



Gráfica 8a.—Espectros de absorción infrarroja, de la fracción arcilla, perfil «Portillo».

En la región de  $1.200$  a  $950\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda nítida e intensa a  $1.030$ - $1.035\text{ cm}^{-1}$  junto a una banda más pequeña u hombro, según el horizonte considerado, alrededor de  $1.090$ - $1.092\text{ cm}^{-1}$ , debidas ambas a vibraciones de tensión del grupo Si-O. Por su posición ambas son características de los minerales caoliníticos, principalmente de la halosita. Todas las muestras de este grupo presentan asimismo un hombro alrededor de  $1.010\text{ cm}^{-1}$ , atribuido a trazas de caolinita que contienen estas arcillas.

El grupo de bandas de absorción a  $914$ - $915$ ,  $748$ - $750$ ,  $540$ ,  $470$  y  $432$ - $435\text{ cm}^{-1}$  son típicas de los minerales de red tipo 1:1.

En el perfil Izaña vemos que a medida que pasamos a horizontes más profundos existe un aumento de los minerales caoliníticos, esto se pone en evidencia por un incremento de intensidad de la banda característica de estos minerales alrededor de  $3.688\text{ cm}^{-1}$  en relación con la banda a  $3.618\text{ cm}^{-1}$ . Asimismo aumentan de intensidad aquellas bandas en las cuales participa el ion Al cuando éste se encuentra en posición octaédrica en la red de tipo 1:1, como las de  $914$  y  $540\text{ cm}^{-1}$ .

En el perfil Portillo no se observa un aumento tan acusado de los minerales caolíníticos con respecto a la profundidad como en el perfil anterior. En los tres primeros horizontes parece que sucede lo contrario, es decir, el horizonte  $A_0$  tiene mayor proporción que los horizontes  $A_1$  y (B); en el horizonte (B)/C vuelve a aumentar su cantidad, mientras que en los horizontes  $C_1$ , IIB y IIC se mantiene prácticamente en la misma proporción.

En el perfil Izaña, principalmente en el horizonte A, se observa en el espectro el doblete a  $798-778\text{ cm}^{-1}$ , característico del cuarzo. En el perfil Portillo el horizonte (B)/C aparece con pequeña intensidad el doblete típico del cuarzo; en el horizonte IIC de este perfil se encuentran bandas de feldespatos.

### CONSIDERACIONES

Los perfiles de este grupo se encuentran en la zona de más reciente actividad volcánica, donde los aportes de nuevos materiales se han producido en épocas relativamente recientes.

El contenido en haloisita no sigue la misma distribución en los dos perfiles estudiados; en el perfil Portillo disminuye en función de la profundidad hasta el horizonte (B), donde ya es muy escasa, volviendo a aumentar a partir del horizonte (B)/C y mejorando su cristalinidad. En el perfil Izaña la haloisita aumenta de una manera regular con la profundidad.

Este fenómeno nos indica claramente una superposición irregular de materiales volcánicos producidos en períodos eruptivos diferentes. La existencia de cuarzo en el horizonte (B)/C del Portillo es una confirmación más de esta discontinuidad en los materiales litológicos.

Todas las muestras de este grupo de suelos presentan trazas de caolinita desordenada, destacándose especialmente los horizontes  $C_1$  y IIC del Portillo.

En los horizontes superiores de ambos perfiles existe illita.

En el tratamiento con hidrazina, el horizonte (B) de Izaña se hincha, desplazándose el efecto alrededor de 7 a 10 Å, fenómeno que no se observa en ningún otro horizonte de los dos perfiles del grupo.

En todos los horizontes del perfil Portillo encontramos  $\alpha$ -cristobalita. Asimismo, en los horizontes superficiales de este perfil aparecen hematites.

### RESUMEN

Se ha estudiado la composición mineralógica de la fracción arcilla ( $< 2\mu$ ) de dos perfiles representativos de Vitrandepts evolucionados de la isla de Tenerife mediante técnicas de difracción de rayos X y absorción IR. Predominan los minerales del grupo de la caolinita, principalmente haloisita y caolinita desordenada.

La illita se encuentra presente en algunos horizontes.



Los minerales primarios presentes en la fracción arcilla de ambos perfiles son los feldespatos. Piroxenos, cuarzo,  $\alpha$ -cristobalita y hematites también se encuentran en algunos horizontes.

## BIBLIOGRAFÍA

- BROWN, G. (1972). The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineralogical Society (Clays minerals group), London.
- CABEZAS-VIAÑO, O., RODRÍGUEZ-PASCUAL, C., FERNÁNDEZ-CALDAS, E., HERNÁNDEZ-MORENO, J. (1975). Características de la fracción inferior a 2  $\mu$ . II. Dystrandeps. An. Edaf. Agrob., en prensa.
- FERNÁNDEZ-CALDAS, E., TEJEDOR-SALGUERÓ, M. L., HERNÁNDEZ-MORENO, J. (1975). Androsoles canarios. VII. Androsoles poco diferenciados, vítricos, fuertemente desaturados. Características morfológicas y químicas. An. Edaf. Agrob., 34, 359-369.
- JACKSON, M. L. (1958). Soil chemical analysis. Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs. N. J., 489.
- QUINTÍN, P., RODRÍGUEZ-PASCUAL, C., FERNÁNDEZ-CALDAS, E., TEJEDOR-SALGUERÓ, M. L. (1975). Androsoles canarios. VIII. Androsoles poco diferenciados, vítricos fuertemente desaturados. Características mineralógicas. Interpretación y clasificación. An. Edaf. Agrob., 34, 371-381.
- RODRÍGUEZ-PASCUAL, C., TEJEDOR-SALGUERÓ, M. L., CABEZAS-VIAÑO, O., FERNÁNDEZ-CALDAS, E. (1975). I. Características de la fracción inferior a 2  $\mu$ . Integrado Andosol-Tierra parda oligotrófica. An. Edaf. Agrob., 35, núms. 11-12, 1093-1113.
- TEJEDOR-SALGUERÓ, M. L., HERNÁNDEZ-MORENO, J., CABEZAS-VIAÑO, O., FERNÁNDEZ-CALDAS, E. (1975). Materiales amorfos en Dystrandeps y Vitrandeps evolucionados. An. Edaf. Agrob., 35, núms. 9-10, 877-887.

Recibido para publicación: 28-I-76

# CARACTERISTICAS MINERALOGICAS DE LA FRACCION INFERIOR A $2\mu$ EN VITRANDEPTS

## IV

por

J. HERNANDEZ-MORENO (\*), E. FERNANDEZ CALDAS (\*), C. RODRIGUEZ-PASCUAL (\*\*), y O. CABEZAS VIAÑO (\*)

### SUMMARY

#### MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF THE CLAY FRACTION ( $< 2\mu$ ) OF VITRANDEPTS. IV

The mineralogical composition of the clay fraction ( $< 2\mu$ ) of four soil profiles from Zabagu, Tajanara, Chio, Chinyero, have been studied by X-ray diffraction and I. R. absorption techniques. This clay fraction contains a great amount of amorphous gels and some kaolin-type minerals (halloysite and disordered kaolinite, probably in a transformation stage), they also contain allophane and illite.

Primary minerals present in the clay fraction of the four profiles are feldspars and piroxenes.

Quartz and  $\alpha$ -cristoballite are also found in the clay fraction in some soil horizons.

### INTRODUCCIÓN

Los estudios realizados sobre estos suelos han puesto de manifiesto que se trata de suelos muy poco evolucionados desde un punto de vista mineralógico y geoquímico, caracterizados por sus productos de alteración amorfos, de tipo alofánico, aún muy silíceos [Fernández Caldas, Tejedor Salguero, Hernández Moreno (1975a); Fernández Caldas Quantín, Rodríguez Pascual, Tejedor Salguero (1975b)].

Debido al bajo contenido de la fracción inferior a  $2\mu$  de estos suelos (Tejedor Salguero, Fernández Caldas, 1975) y a la gran abundancia de minerales primarios, vidrios volcánicos y cenizas, ocurre con frecuencia

(\*) Centro de Edafología y Biología Aplicada de Tenerife, C. S. I. C., Santa Cruz de Tenerife.

(\*\*) Instituto de Edafología y Biología Vegetal, C. S. I. C., Madrid.

que los efectos de los análisis de difracción de rayos X y bandas de absorción infrarroja producidos por los minerales secundarios de alteración quedan enmascarados por la intensidad de los efectos de los minerales primarios. Por esta razón consideramos de gran interés el estudio de la fracción inferior a  $2 \mu$  en estos suelos, con el fin de conocer las características de los minerales de alteración presentes en esta fracción en la fase inicial de la formación de este tipo de Andepts, como hemos hecho en trabajos anteriores (Cabezas Viaño, Rodríguez-Pascual, Fernández Caldas, Hernández Moreno, Fernández Caldas, Cabezas Viaño, Tejedor Salgueró, Rodríguez-Pascual; Rodríguez Pascual, Tejedor Salgueró, Cabezas Viaño, Fernández Caldas).

#### MATERIALES Y MÉTODOS

Han sido tomados para este estudio cuatro perfiles, dos pertenecen a la isla de Tenerife, y dos a la isla del Hierro. Sus características morfológicas, físico-químicas, interpretación y clasificación han sido descritas en trabajos anteriores [Fernández Caldas, Tejedor Salgueró, Hernández Moreno (1975a); Fernández Caldas, Quantín, Rodríguez-Pascual, Tejedor Salgueró (1976b)].

La fracción inferior a  $2 \mu$  se ha extraído por el método clásico, utilizando como dispersante  $\text{NH}_4\text{OH}$  a pH entre 9,5 y 10. En esta fracción se eliminaron los materiales amorfos de Fe, Al y Si, según el método de Jackson, 1958.

Los diagramas de difracción de rayos X se hicieron utilizando un difractómetro Philips, tipo PW 1010, empleando la radiación  $K_\alpha$  del cobre. Los registros de las muestras se han realizado según los siguientes procedimientos:

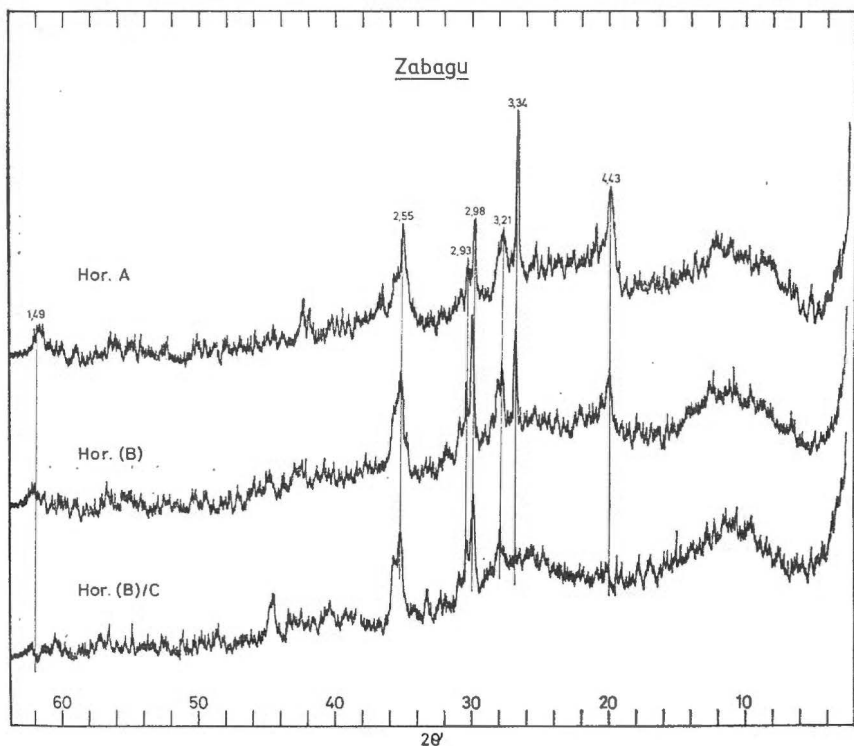
- a) Poivo desorientado.
- b) Agregados orientados.
- c) Agregados orientados calentando previamente una hora a  $110^\circ \text{C}$ .
- d) Agregados orientados tratados previamente con hidrazina.
- e) Agregados orientados tratados previamente con etilenglicol.
- f) Agregados orientados tratados previamente a  $500^\circ \text{C}$  durante tres horas.

Para la obtención de los espectros de absorción infrarroja se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo 225, de doble haz, que cubre la región espectral entre  $4.000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ . En todas las muestras se emplearon como células de absorción comprimidos de KBr.

## RESULTADOS

1.º *Análisis de difracción de rayos X*

En las gráficas 1-4 se muestran los diagramas correspondientes a los cuatro perfiles de este grupo, Zabagu, Tajanara, Chio, Chinyero, con sus respectivos horizontes.

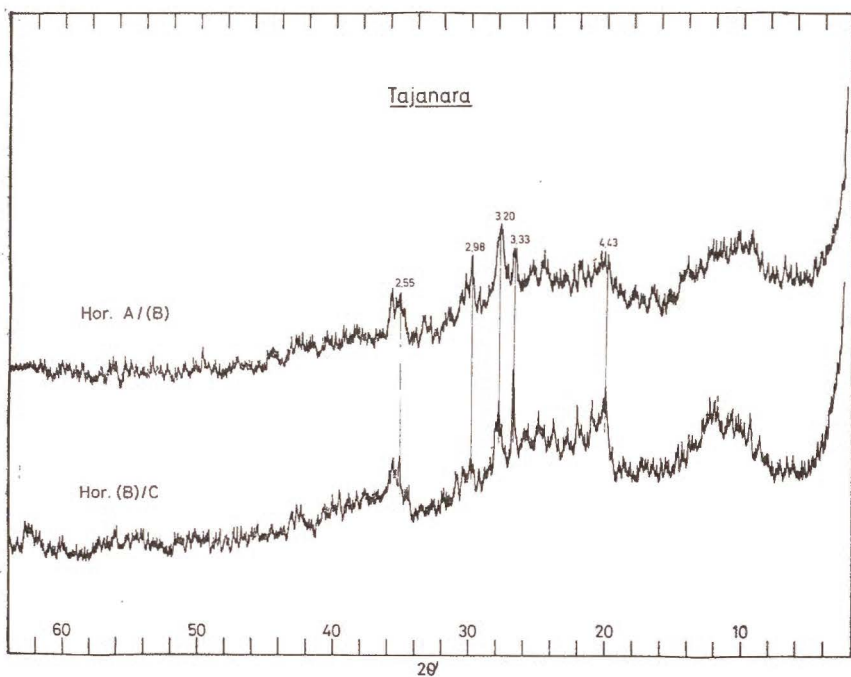


Gráfica 1.—Diagramas de difracción de Rayos X; fracción arcilla. Perfil «Zabagu» (método de Debye-Sherrer).

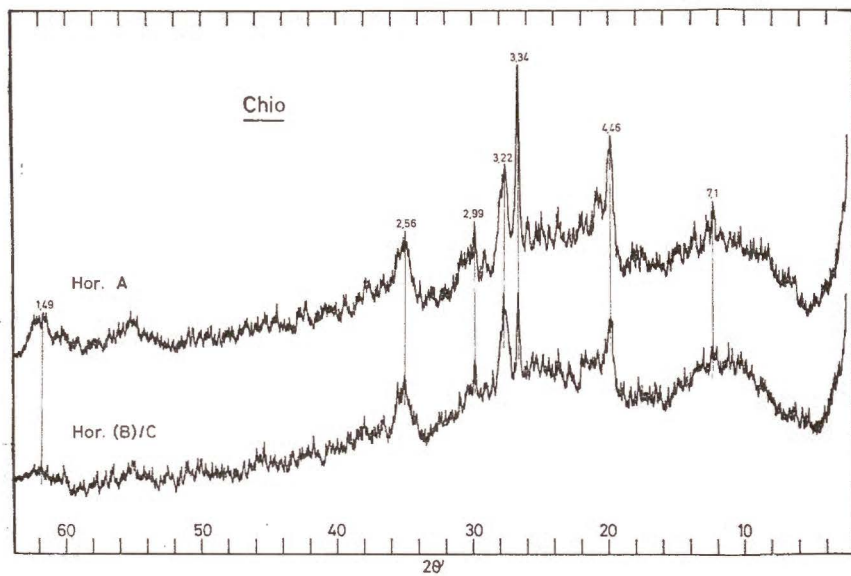
En todos los perfiles son escasos los efectos debidos a los minerales de la arcilla, y los que aparecen, son además poco nítidos e intensos, es decir, son más bien anchos, y se observan bandas con máximos no bien definidos, que nos hacen pensar en minerales de redes mal cristalizadas, junto a gran cantidad de geles amorfos.

En todos los perfiles aparece, en la región de los ángulos más pequeños, una banda que se sitúa en el intervalo entre 6 y 15  $\theta$ , es decir, en el rango de 14 a 6 Å.



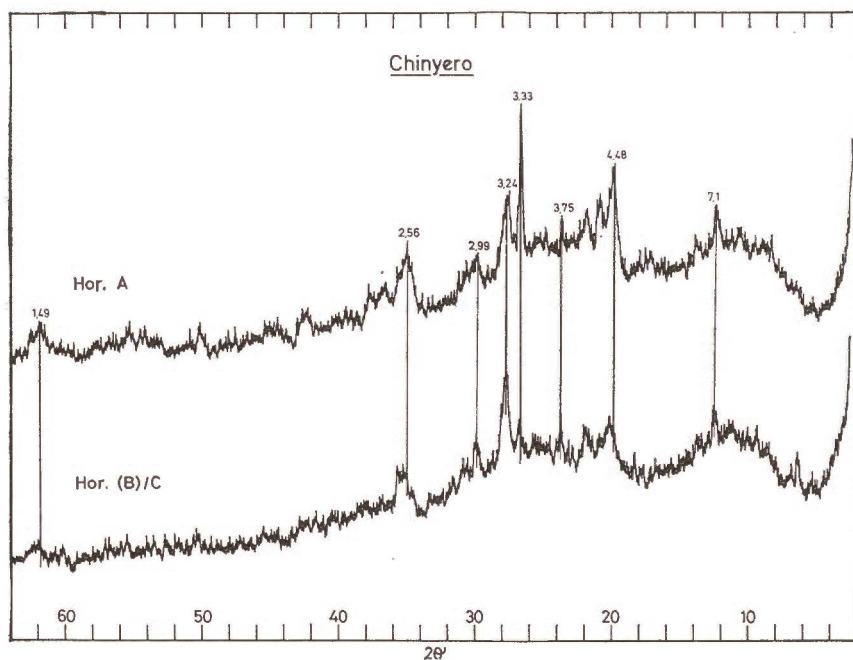


Gráfica 2.—Diagramas de difracción de Rayos X; fracción arcilla. Perfil «Tajanara» (método Debye-Sherrer).



Gráfica 3.—Diagramas de difracción de Rayos X; fracción arcilla. Perfil «Chio» (método Debye-Sherrer).

Esto nos sugiere que existe una red o redes de minerales mal cristalizados, por lo que no se observan efectos nítidos, intensos y agudos en esta región. En algunas de las muestras se puede apreciar solapado a la banda anterior un efecto alrededor de  $7\ \text{\AA}$ , como en el perfil Chinyero, horizontes A y (B)C, o en el de Chio, horizonte A.



Gráfica 4.—Diagramas de difracción de Rayos X; fracción arcilla. Perfil «Chinyero» (método Debye-Sherrer).

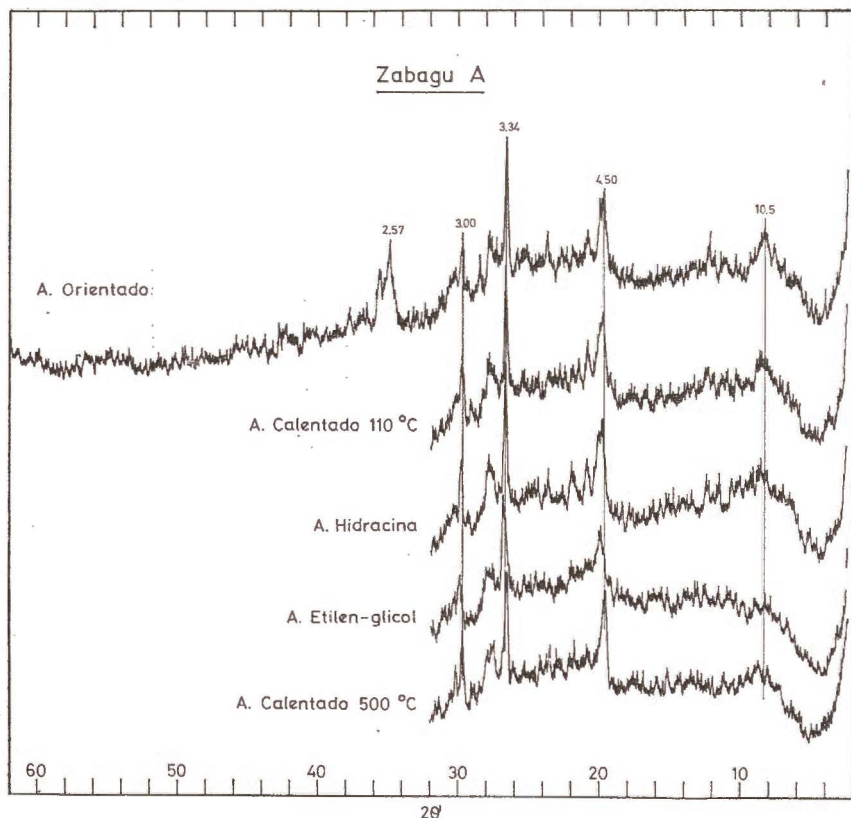
Las pocas reflexiones que existen pueden ser debidas a minerales de red 1:1. El efecto anterior a  $7\ \text{\AA}$ , reflexión (001), junto al  $4,48\ \text{\AA}$ , reflexión (020), son característicos de minerales caolíníticos; ahora bien, por la asimetría del segundo efecto, así como por su intensidad, que es aproximadamente el doble que la del efecto a  $7\ \text{\AA}$ , podemos atribuirlos preferentemente a haloisita deshidratada, con algo de caolinita desordenada.

La proporción de minerales caolíníticos es mayor en los perfiles Chinyero y Chio que en los de Zabagu y Tajanara.

En algunos de los perfiles observamos que los minerales caolíníticos se encuentran en mayor proporción en los horizontes superiores, como ocurre en los horizontes A de los perfiles Chinyero, Chio, y Zabagu.

El perfil Tajanara es una excepción dentro de este grupo, los minerales caoliníticos aumentan con la profundidad.

En casi todos los horizontes superiores de los perfiles encontramos pequeñas cantidades de cuarzo, puestas de manifiesto por los efectos típicos a 4,26, 3,34 y 1,81 Å. Solamente en el perfil Tajanara no se ha puesto de evidencia la presencia de este mineral.

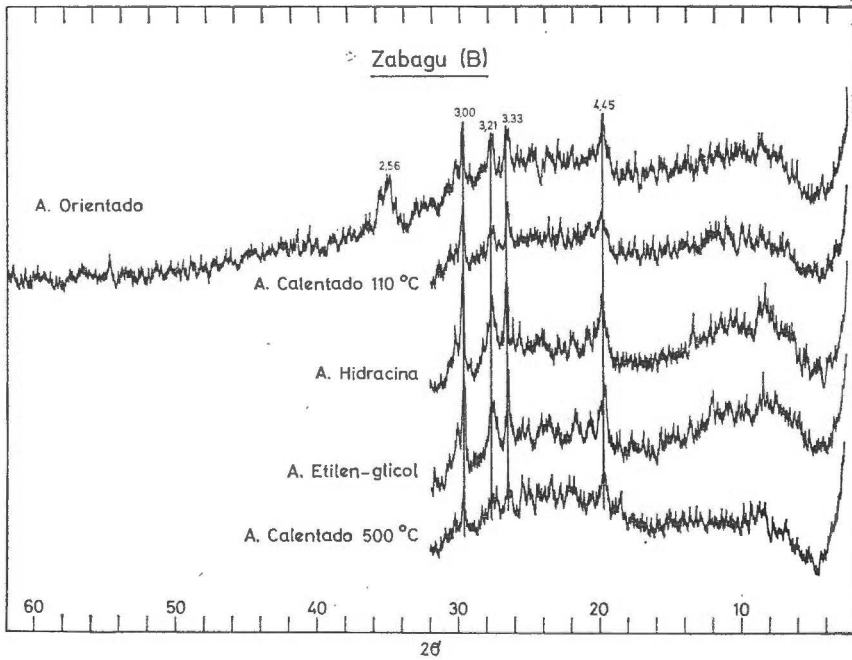


Gráfica 5.—Diagramas de difracción de Rayos X; fracción arcilla. Perfil «Zabagu». Horizonte A; en agregados orientados.

Una parte de los feldespatos, debido a su pequeño tamaño, pasa a esta fracción, sus efectos característicos son: entre otros, el 3,20-3,22 Å y 3,75 Å.

En casi todos los perfiles y horizontes del grupo encontramos los efectos atribuidos al piroxeno (Augita) a 2,98, 2,93, 2,55, 2,14 y 2,04 Å. El perfil que contiene mayor proporción de él es el de Zabagu, donde aumenta con la profundidad.

En algunos perfiles y horizontes, principalmente en el perfil Chinyero, horizonte (B), se observa  $\alpha$ -cristobalita, puesta de manifiesto por su efecto a  $4,04\ \text{\AA}$ , y cuya proporción al parecer aumenta con la profundidad.



Gráfica 5a.—Diagramas de difracción de Rayos X; fracción arcilla. perfil «Zabagu». Horizonte (B); en agregados orientados.

## 2.º Agregados orientados

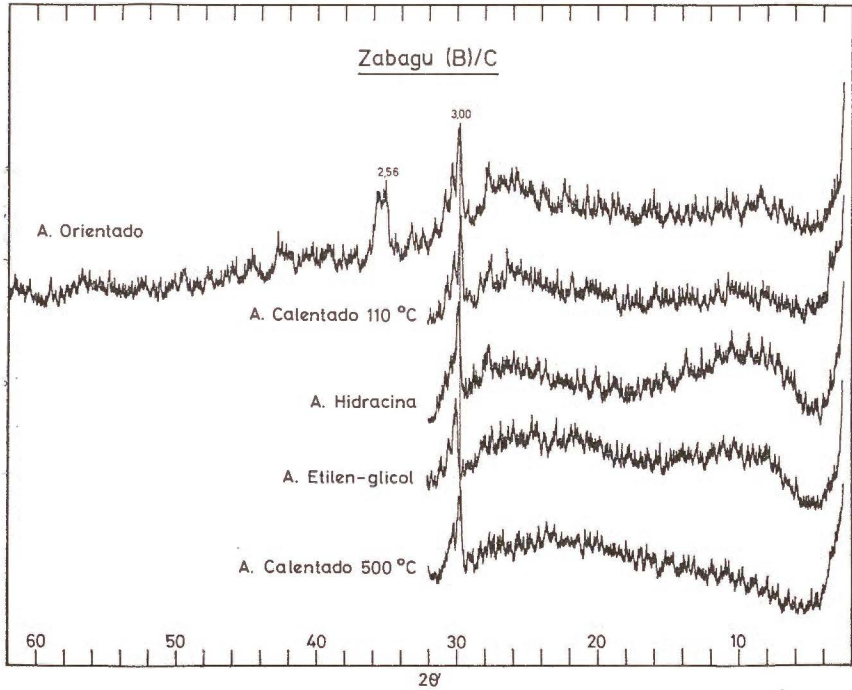
Los diagramas de difracción de rayos X obtenidos mediante la técnica de los agregados orientados aparecen en las gráficas 5-8a.

Cuando se comparan los diagramas del polvo desorientado de la fracción arcilla, con los correspondientes de los agregados orientados, no se observa, en general, un aumento de la intensidad y agudeza de las reflexiones basales, lo que pone en evidencia que las partículas constituyentes de los minerales de estas arcillas no son fundamentalmente laminares y por consiguiente, no hay un alto grado de orientación preferente.

En la primera parte del diagrama aparece al igual que en el polvo desorientado, una banda ancha en el intervalo de  $6$  a  $14\ \Theta$ , o sea, entre



14 y 6 Å en todos los perfiles sin un máximo bien definido. Esto pone de manifiesto la existencia de una red o redes mal organizadas.

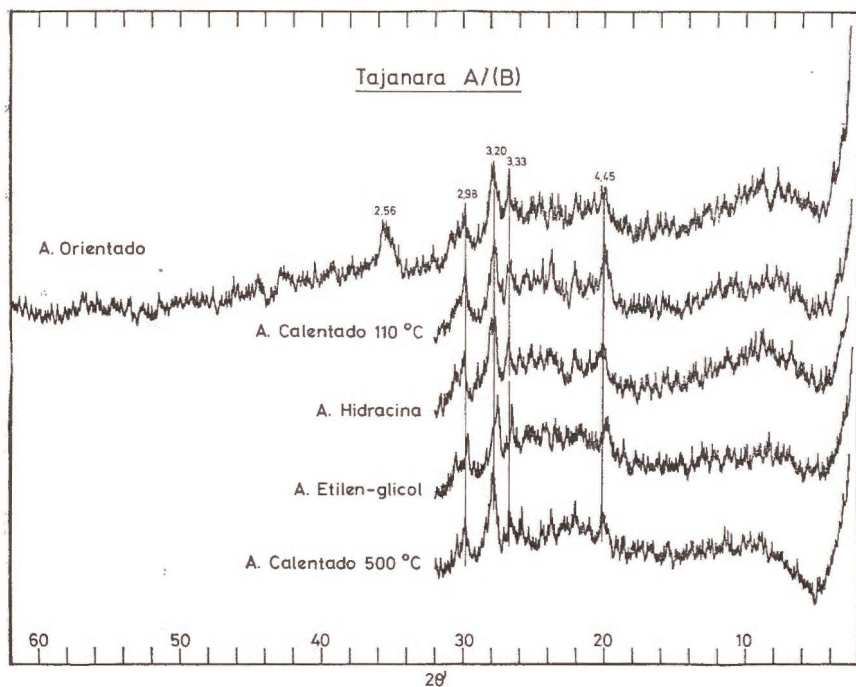


Gráfica 5b.—Diagramas de difracción de Rayos X; fracción arcilla. Perfil «Zabagu». Horizonte (B)/C; en agregados orientados.

El efecto a 7,2 Å, cuando se presenta, es de pequeña intensidad, y se atribuye a la reflexión (001) de minerales caoliniticos, principalmente a la haloista deshidratada; pues el efecto a 4,50-4,42 Å, reflexión (020) de dichos minerales es aproximadamente el doble que el de 7,2 Å, además esto queda confirmado por la anchura de ambos efectos y la asimetría del segundo de ellos hacia ángulos mayores. Todo esto hace pensar en la haloista deshidratada, con algo de caolinita desordenada.

Asimismo, se ha confirmado mediante microscopía electrónica que se trata principalmente de haloista y poca caolinita (Rodríguez Pascual, Galván, Fernández Caldas, Tejedor Salguero).

En general, los minerales accesorios, tales como cuarzo, feldspatos, piroxenos (augita), también se ponen de manifiesto por sus efectos característicos.



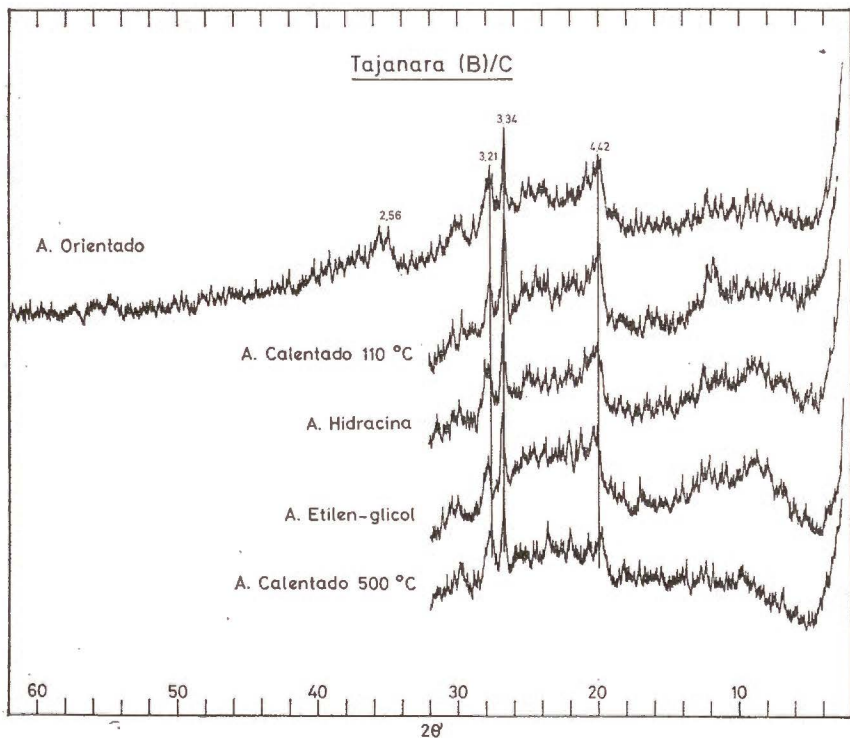
Gráfica 6.—Diagramas de difracción de Rayos X; fracción arcilla. Perfil «Tajanara». Horizonte A/(B); en agregados orientados.

### 3.º Agregados orientados calentados a 110° C

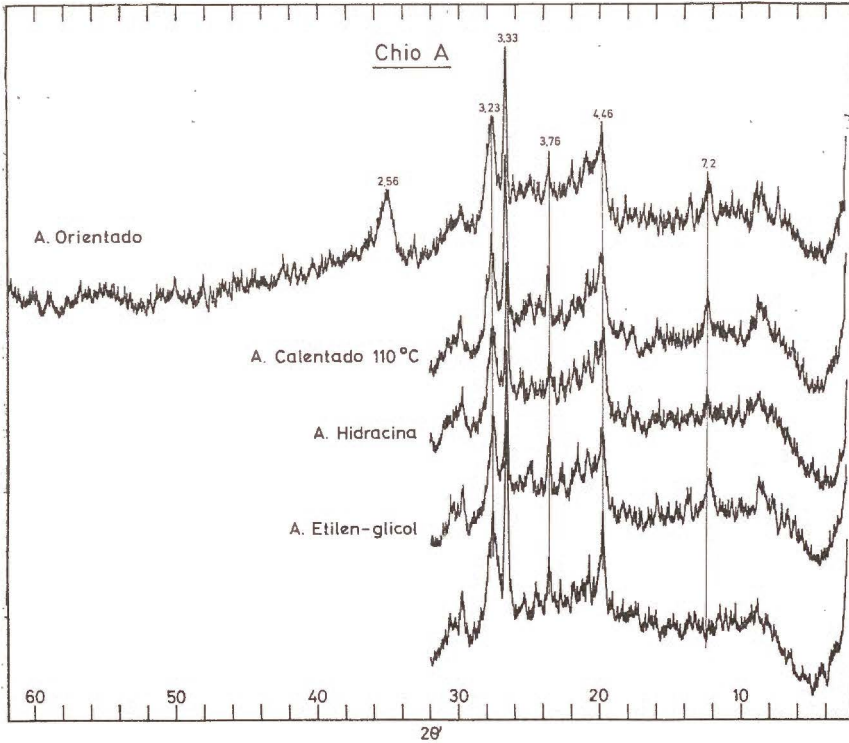
Todos los efectos a 10 Å de estas arcillas resisten cuando se calientan a 110° C, y no colapsan alrededor de 7 Å, por lo cual, no es la reflexión (001) de la haloisita hidratada. El efecto a 10 Å lo atribuimos a la reflexión (001) de la illita. Ahora bien, cuando se presenta este mineral siempre es en cantidades pequeñas. La mayor intensidad de dicho efecto la observamos en los horizontes superiores de los perfiles de Chinyero y Zabagu, y por consiguiente es en estos horizontes donde la illita está en mayor proporción.

4.º *Agregados orientados tratados con hidrazina*

Al tratar estas arcillas con hidrazina, con el fin de diferenciar los minerales caoliniticos de cloritas (Wada y Yamada, 1968), en algunas de ellas, parte del efecto alrededor de 7 Å del agregado orientado seco al aire se desplaza a 10 Å por intercalación de esta sustancia orgánica, pero permanece aún un pequeño efecto hacia 7 Å. Estos resultados ponen de manifiesto que el efecto a 7 Å puede ser adscrito como la reflexión (001) de los minerales caoliniticos.



Gráfica 6a.—Diagramas de difracción de Rayos X; fracción arcilla. Perfil «Tajanara». Horizonte (B)/C; en agregados orientados.



Gráfica 7.—Diagramas de difracción de Rayos X; fracción arcilla. Perfil «Chio». Horizonte A; en agregados orientados.

### 5.º Agregados orientados tratados con etilen-glicol

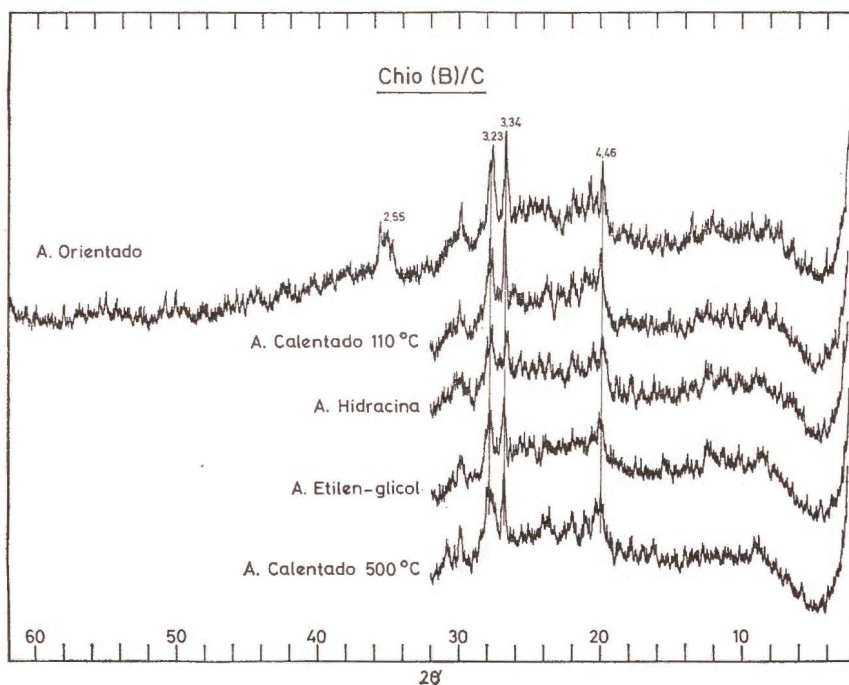
Como podemos observar en los diagramas correspondientes, en todos los perfiles y sus respectivos horizontes, no hay minerales de red expansibles, cuando se tratan estas muestras con etilen-glicol; o si existen, están en tan pequeña proporción que no se ponen de manifiesto mediante esta técnica.

La haloisita que existe en estas arcillas está en forma deshidratada; ya que en el caso de ser hidratada, con el tratamiento con el etilen-glicol debería aparecer un espaciado entre 10,5 y 11 Å al introducir una capa de moléculas orgánicas (Brown, 1972).



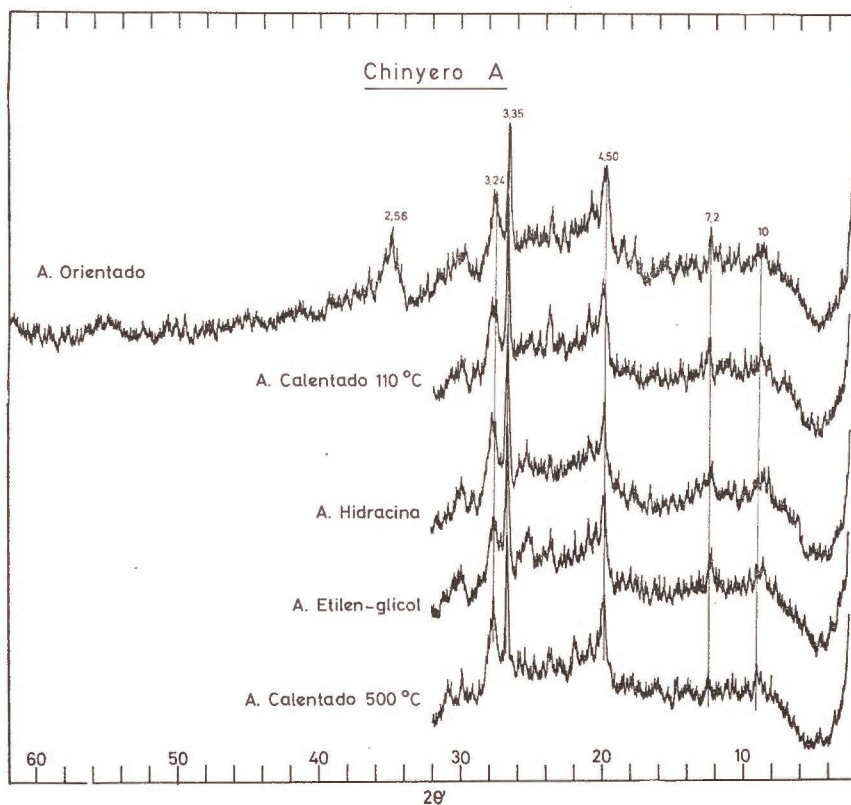
6.º *Agregados orientados calentados a 500° C*

Cuando las arcillas se calientan a 500° C desaparece del diagrama el efecto alrededor de 7 Å en todas las muestras que lo contenían, por destrucción de la red de los minerales caoliníticos, debido a la pérdida de los grupos OH en coordinación octaédrica en estos minerales a dicha temperatura.



Gráfica 7a.—Diagramas de difracción de Rayos X, fracción arcilla. Perfil «Chio». Horizonte (B)/C; en agregados orientados.

El efecto a 4,50-4,42 Å generalmente disminuye de intensidad, pero no llega a desaparecer, principalmente en el horizonte A, en los perfiles de Chinyero, Chio y Zabagu. Además, mediante el calentamiento, dicho efecto se hace más simétrico. Los perfiles y horizontes donde dicho efecto permanece con mayor intensidad y agudeza después del calentamiento, son aquellos que contienen illita; por lo cual atribuimos dicho efecto, que permanece a una reflexión de la illita que estaba solapada con la de la haloisita.



Gráfica 8.—Diagramas de difracción de Rayos X; fracción arcilla. Perfil «Chinyero». Horizonte A; en agregados orientados.

#### ESPECTROS DE ABSORCIÓN INFRARROJA

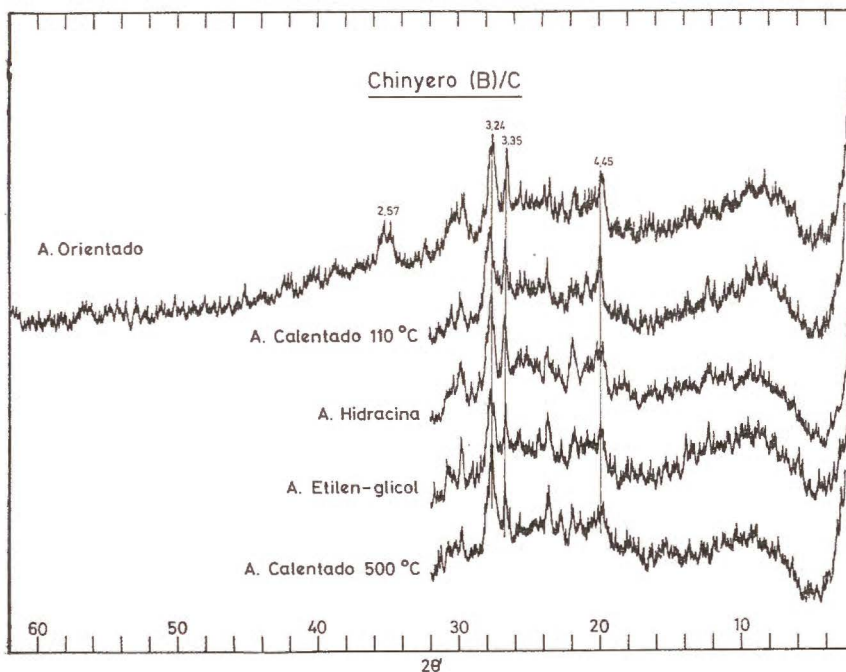
En las gráficas 9-12 se muestran los espectros de absorción infrarroja de las nueve arcillas, correspondientes a los cuatro perfiles de este grupo de suelos, Zabagu, Tajanara, Chio, Chinyero.

La región de  $3.800$  a  $2.900\ \text{cm}^{-1}$  se ha registrado a doble escala; con el fin de poder leer los números de ondas de las bandas de absorción con mayor precisión, y estos valores son los que se dan en los espectros; aunque las gráficas que aparecen en el texto reproducen los espectros en escala reducida.

En la región, entre  $3.800$ - $2.900\ \text{cm}^{-1}$ , donde aparecen las vibraciones

de tensión de los grupos OH de los silicatos, así como las vibraciones de tensión del agua interlaminar que contienen éstos, se observan en general bandas anchas sin un máximo bien definido en todos los espectros.

La banda ancha, con un máximo alrededor de  $3.450\text{ cm}^{-1}$ , se atribuye a una vibración de tensión del agua interlaminar que contienen estas muestras.

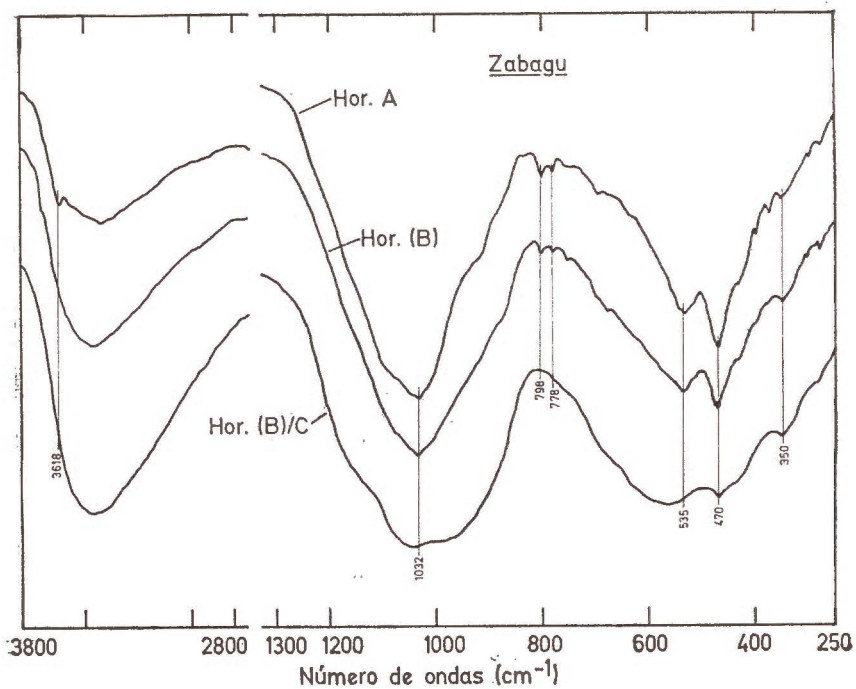


Gráfica 8a.—Diagramas de difracción de Rayos X; fracción arcilla. Perfil «Chinyero». Horizonte (B)/C; en agregados orientados.

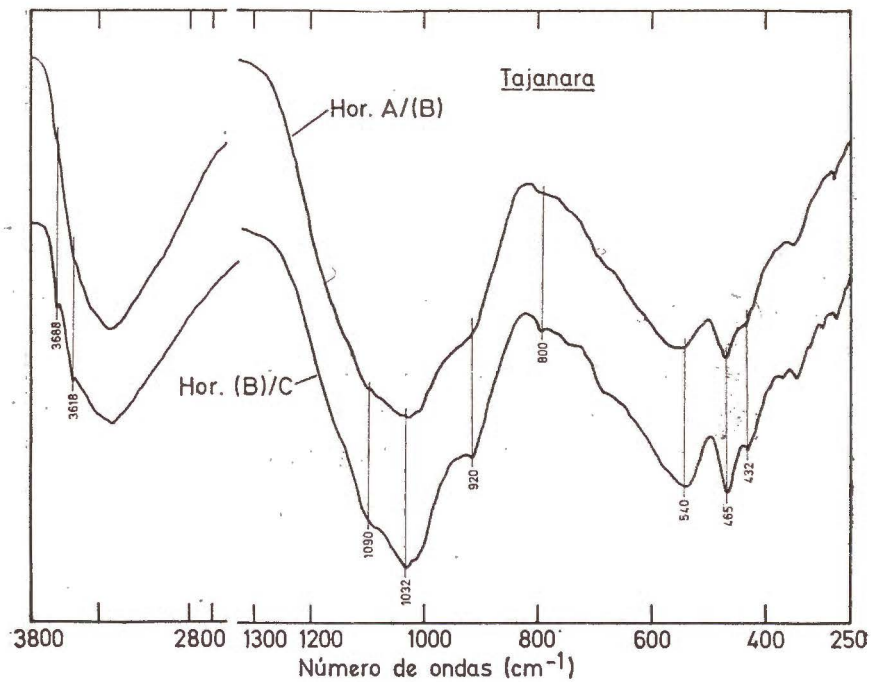
Con el fin de comprobar que la banda de absorción hacia  $3.450\text{ cm}^{-1}$  se debía solamente al agua contenida en la muestra, se registró esta parte del espectro empleando además una célula de absorción formada por una pasta de la arcilla en fluorolube, obteniéndose un espectro similar; por lo cual no hemos creído necesario reproducirlo en el trabajo.

El hecho de que retengan esta gran cantidad de agua lo atribuimos a que algunos de los horizontes de estos perfiles contienen una gran proporción de alofana, por ejemplo, el perfil Tajanara, horizonte A/(B), y Zabagu, horizonte (B)/C.

En algunos perfiles, junto a la banda ancha alrededor de  $3.450\text{ cm}^{-1}$ , aparecen otras dos de pequeña intensidad, pero con máximos bien defi-

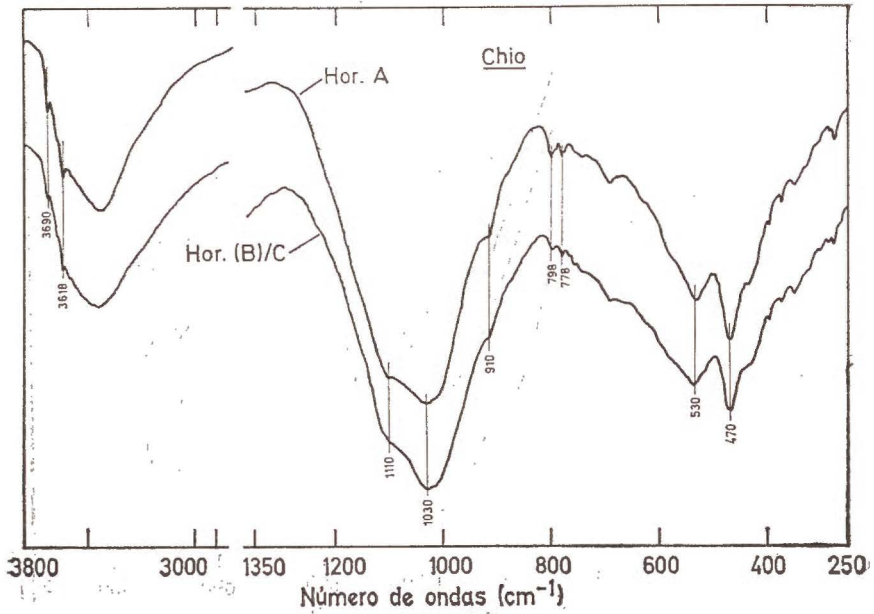


Gráfica 9.—Espectros de absorción infrarroja; fracción arcilla. Perfil «Zabagu».

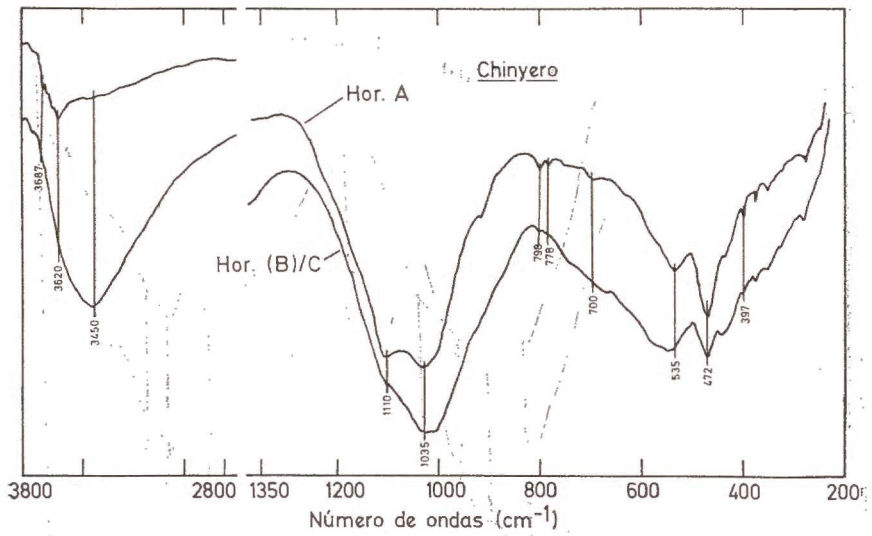


Gráfica 10.—Espectros de absorción infrarroja; fracción arcilla. Perfil «Tajanara».





Gráfica 11.—Espectros de absorción infrarroja; fracción arcilla. Perfil «Chio».



Gráfica 12.—Espectros de absorción infrarroja; fracción arcilla. Perfil «Chinyero».

nidos a 3.690  $\text{cm}^{-1}$  y 3.618  $\text{cm}^{-1}$ , típicas de las vibraciones de tensión de los grupos OH de los minerales caoliníticos, por ejemplo: Chio, horizonte A.

En todos los perfiles la banda de absorción alrededor de 1.035-1.030  $\text{cm}^{-1}$ , debida a las vibraciones de tensión del grupo Si-O, es bastante ancha, como consecuencia de una red mal organizada, como es el caso de la alofana. En las muestras que contienen mayor proporción de éste, dicha alofana tiene el máximo de absorción en esta región, por debajo de los minerales caoliníticos (Wada, 1967).

En aquellos horizontes en que aparecen minerales caoliníticos, junto a la banda 1.35-1.030 aparece además un hombro alrededor de 1.100-1.090  $\text{cm}^{-1}$  y otras bandas a 920-910, 530-540, 465-470 y 432  $\text{cm}^{-1}$ , atribuidas todas ellas a minerales de red tipo 1:1. Ahora bien, estas bandas son muy débiles.

La proporción de los minerales de red tipo 1:1 disminuye en función de la profundidad en los perfiles Zabagu, Chinyero y Chio. El perfil Tajanara tiene un comportamiento distinto al de los restantes perfiles del grupo, y así los minerales caoliníticos se encuentran en mayor proporción en el horizonte (B)C.

En los horizontes A y (B) de Zabagu; horizonte A de Chinyero; y horizontes A y (B)/C de Chio, aparece en el espectro de esta fracción menor de 2, un doblete de 789-778  $\text{cm}^{-1}$ , típico del cuarzo.

#### RESUMEN

Se ha estudiado la composición mineralógica de la fracción arcilla ( $< 2 \mu$ ) de cuatro perfiles representativos de Vitrandepts de las islas de Tenerife y Hierro. Se han utilizado técnicas de difracción de rayos X y absorción IR. La citada fracción contiene grandes cantidades de geles amorfos y algunos minerales del grupo de la caolinita (haloisita y caolinita desordenada, probablemente en un estado de transformación), también contiene alofana e ilita. Feldespatos y piroxenos son los minerales primarios presentes en la fracción arcilla de los 4 perfiles. En algunos horizontes también se encuentra cuarzo y  $\alpha$ -cristobalita.

#### BIBLIOGRAFÍA

- BROWN, G. (1972). The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Miner. Soc. (clay minerals group.), London.
- CABEZAS-VIAÑO, O., RODRÍGUEZ-PASCUAL, C., FERNÁNDEZ-CALDAS, E., HERNÁNDEZ-MORENO, J. II. Características mineralógicas de la fracción inferior a 2  $\mu$  en Dystrandepts. An. Edaf. Agrob. (en prensa).
- FERNÁNDEZ-CALDAS, E., TEJEDOR-SALGUERO, M. L., HERNÁNDEZ-MORENO, J. (1975a). Andosoles canarios. IX. Vitrandepts. Características morfológicas y químicas. An. Edaf. Agrob., 34, 383-394.
- FERNÁNDEZ-CALDAS, E., QUANTÍN, P., RODRÍGUEZ-PASCUAL, C., TEJEDOR-SALGUERO, M. L. (1975b). Andosoles canarios. X. Vitrandepts. Características mineralógicas. Interpretación y clasificación. An. Edaf. Agrob., 34, 396-405

- FERNÁNDEZ-CALDAS, E., CABEZA-VIAÑO, O., TEJEDOR-SALGUERÓ, M. L., RODRÍGUEZ-PASCUAL, C. III. Características mineralógicas de la fracción inferior a  $2\ \mu$  en Vitran-depts evolucionados. An. Edaf. Agrob., vol. XXXVI n.º 5-6
- JACKSON, M. L. (1958). Soil chemical analysis. Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs. N. J., 489.
- RODRÍGUEZ-PASCUAL, C., TEJEDOR-SALGUERÓ, M. L., CABEZAS-VIAÑO, O., FERNÁNDEZ-CALDAS, E. I. Características de la fracción inferior a  $2\ \mu$  en integrados Andosol-Tierra parda oligotrófica. An. Edaf. Agrob., tomo XXV, núms. 11-12, 1976, 1093-1113.
- TEJEDOR-SALGUERÓ, M. L., FERNÁNDEZ-CALDAS, E. (1975). Andosoles canarios. XI. Características físicas de diterentes tipos. An. Edaf. Agrob., 34, 407-422.
- WADA, J. (1967). A structural scheme of soil allophane. Am. Min., 52, 690-708.
- WADA, K., YAMADA, H. (1968). Hidrazine intercalation-intersalation for differentiation of Kaolin minerals from chlorites. Am. Min., 53, 334-339.

Recibido para publicación: 28-I-76

# DETERMINACION DE FOSFATO INORGANICO EN EXTRACTOS COLOREADOS DE HOJAS DE CITRÚS

por

ELADIO HELIJN

## SUMMARY

### INORGANIC PHOSPHATE ANALYSIS IN STRONGLY COLORED EXTRACTS FROM CITRUS LEAVES

The inorganic phosphorus fraction presents a basic characteristics for the plant nutrition control, but their analytical determination in the strongly colored extracts offers important difficulties.

In this paper it is studied a modification to the method proposed by Pons and Guthrie (1946), and it is carried out a comparison with the technique of Klein (1952) that use the  $MgNH_4PO_4$  precipitation in alkaline medium.

At the same time, several inorganic phosphorus extractants are studied, as well as the optimal extractive time and their applications to the both fresh and dry plant materials.

## INTRODUCCIÓN

Los contenidos de la fracción inorgánica de fósforo en las hojas de Citrus presenta caracteres fundamentales para el control de la nutrición de las plantas. Sin embargo, la presencia de compuestos polifenólicos, de color amarillo intenso, hace que su determinación analítica en extractos ácidos revista algunas dificultades, ya que no es posible la aplicación directa de las técnicas colorimétricas más usuales, como son la formación del ácido fosfomolibdovanádico, de color amarillo, o la del azul de molibdeno.

Para soslayar esta dificultad, diversos autores han propuesto el aislamiento del ortofosfato por precipitación por diversos métodos. Así, Klein en 1952, precipita el ortofosfato con  $NH_4OH$  a pH 8,2 en presencia de  $Cl_2Mg$ . Más recientemente, 1964, Sugino y Miyoshi lo realizan precipitando el ácido fosfomolibdico con cloruro de trietilamina,



y Hikime y col., 1973, precipitan el fosfato amónico magnésico a pH 9,5 con tampón  $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$  5 M.

Por otra parte, y por la vía del análisis colorimétrico, Berenblum y Chain, 1938, fundamentándose en la solubilidad del ácido fosfomolibdico en ciertos disolventes orgánicos (hidrocarburos aromáticos, alcoholes, éteres, etc.), propusieron su técnica como una modificación de la de Kuttner y Cohen, 1927, consistente en la formación del ácido fosfomolibdico en medio sulfúrico, extracción del heteropoliácido en isobutanol y posterior reducción a azul de molibdeno. En años sucesivos han aparecido numerosas modificaciones que afectan, por un lado, a la acidez del medio, como la de Allen, 1940, que utiliza medio perclórico, y la de Pons y Guthrie, 1946, medio sulfúrico, o al extractante como la de Martín y Doty, 1949, y Penniall, 1966, que extraen el complejo con mezcla de isobutano-benceno (1:1) y más recientemente Sanui, 1974, con acetato de butilo.

Por otra parte, en los últimos años han aparecido métodos que se basan en la determinación colorimétrica sin que exista reducción del ácido fosfomolibdico. Boltz y Mellon, en 1948, ya sugirieron la medida directa del color amarillo-verdoso del citado complejo. Autores como Lecocq e Inesi, 1966; Parvin y Smith, 1969, y Ueda y Wada, 1970, entre otros, sugieren medidas en la región del ultravioleta. Sin embargo, estos métodos no nos han dado resultados satisfactorios en nuestro material.

Por ello, se ha escogido el propuesto por Pons y Guthrie, con las modificaciones que se especifican, realizándose un estudio crítico del mismo, así como del de Klein, 1952. Se investigan, igualmente, el extractante más idóneo para nuestro material, el tiempo óptimo de extracción y su aplicación al material fresco y seco.

#### MATERIAL Y MÉTODOS

El material vegetal empleado ha sido hojas de limonero Verna fisiológicamente normales, recientemente recolectadas y secas en estufa a 65-70° C.

Se han utilizado productos Merck calidad reactivo análisis.

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la determinación del fósforo inorgánico en extractos de hojas de Citrus se han investigado dos procedimientos.

a) Precipitación del ortofosfato como fosfato amónico magnésico, según Klein, 1952.

b) Valoración espectrofotométrica del azul de molibdeno, desarrollado en medio alcohol isobutílico, según Pons y Guthrie, 1952.

a) *Precipitación del fosfato amónico magnésico*1. *Disolución patrón de fosfato monopotásico*

Se prepara una disolución de fosfato monopotásico, que contenga 1 mg. de P por ml. A diez alícuotas de 1 ml. de esta disolución se le añadieron 9 ml. de agua desionizada y ac. perclórico 0,2 N en la proporción 1:1. Le agregamos  $\text{Cl}_2\text{Mg}$ , en cantidad tal que quede una concentración final del 4 por 100 y finalmente se lleva a pH 8,2 con  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Se deja reposar una noche, al cabo de la cual se filtra o centrifuga. El residuo así obtenido se disuelve en 10 ml. de  $\text{NO}_3\text{H}$  0,3 N. Una porción de éste se utiliza para la determinación de fósforo por la técnica de Kitson y Mellon, 1944.

En la tabla I se exponen los datos obtenidos en la aplicación de esta técnica, de los que podemos deducir, dado su bajo coeficiente de variabilidad y su alta recuperación, la validez del mismo en su aplicación a producto patrón.

TABLA I

*Determinación de ortofosfato por precipitación como fosfato amónico magnésico*

mg de P teórico	mg de P encontrado	% Recuperación
1	0,96	96
1	0,96	96
1	1,00	100
1	0,96	96
1	0,96	96
1	1,00	100
1	0,94	94
1	0,94	94
1	0,99	99
1	1,00	100
Media .....	0,97	97
CV % .....	2,50	
Des. Standard .....	0,0242	

Al mismo tiempo se realiza un estudio del pH óptimo de precipitación cuantitativa del compuesto. En la tabla II, se relacionan los resultados para unidades de pH comprendidas entre 7 y 10. De estos datos consideramos óptimo el rango comprendido entre 8,2 y 9,5 para

la precipitación cuantitativa del  $MgNH_4PO_4$ . A pH superiores a 9,5, el exceso de iones OH produce la paulatina desaparición de los iones Mg, presentes en la disolución, en forma de  $Mg(OH)_2$  insoluble. Esta precipitación se hace máxima a pH 10, por lo que a este pH no se ha podido recuperar  $MgNH_4PO_4$  en cantidad apreciable.

TABLA II

*Determinación del pH óptimo de precipitación del fosfato amónico magnésico*

pH	mg de P teórico	mg de P encontrado	% Recuperación
7	1	0,13	13
7,5	1	0,34	34
8	1	0,76	76
8,2	1	0,98	98
8,5	1	0,97	97
9	1	0,98	98
9,5	1	0,99	99
10	1	—	—

## 2. *Precipitación del fosfato inorgánico presente en extractos vegetales*

El extracto se realiza agitando durante una hora un peso conocido (1,5 g.) de material vegetal en ácido perclórico 0,2 N (20 ml.). El residuo se separa por centrifugación, realizándose un primer lavado con 20 ml. del mismo ácido y otro posterior con agua destilada, los cuales son añadidos al primer sobrenadante. Una vez aforados al volumen conveniente (100 ml.), se toman 10 alícuotas de 10 ml. y se tratan de la manera descrita en el punto anterior. Una vez recogido el residuo, se lava éste con  $NH_4OH$  1:10, y se disuelve en  $NO_3H$  0,3 N, siendo analizado para fósforo. Si el líquido queda coloreado, es necesario un tratamiento nítrico-perclórico hasta obtener un residuo blanco.

La tabla III, en la que se muestran los resultados obtenidos para esta determinación, nos confirma la validez del mismo aplicada a un extracto vegetal.

Por último, a 10 alícuotas de 10 ml. de un extracto de concentración conocida, le agregamos 0,1 mg. de fósforo en forma de fosfato monopotásico. Una vez disuelto lo ajustamos a pH 8,2, de acuerdo con la técnica ya reseñada, en presencia de  $Cl_2Mg$ . Una vez recuperado el precipitado y disuelto se analizó para fósforo, obteniéndose los resulta-

dos que se presentan en la tabla IV, y en la que dada su elevada recuperación, 97,5, nos indica la validez del mismo.

TABLA III

*Determinación de ortofosfato de un extracto vegetal por precipitación*

Alicuotas de la muestra	P ppm
1	387
2	396
3	368
4	450
5	415
6	475
7	382
8	425
9	400
10	420
Media .....	412
Des. Standard.....	32,51
CV % .....	7,89

TABLA IV

*Recuperación de fósforo añadido a un extracto vegetal*

mg de P en extracto	mg de P añadido	mg de P total	mg de P encontrado	% Recuperación
0,1080	0,10	0,2080	0,2028	97,5

Nota: Estos datos son medias de 10 determinaciones.

b) *Valoración espectrofotométrica del complejo azul de molibdeno, desarrollado en medio isobutanol*

Como ya hemos señalado, hemos escogido la técnica propuesta por Pons y Guthrie, 1946, consistente en la formación del ácido fosfomolibdico en medio sulfúrico 2 N, extracción del heteropolíacido con



alcohol isobutílico y subsiguiente reducción con  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  a azul de molibdeno, de la manera siguiente: pipetear alícuotas (2 ml.), conteniendo de 0,005 a 0,045 mg. de P, en un embudo de separación de 100 ml. Añadir 5 ml. de reactivo sulfomolibdico y llevar hasta 10 ml. con agua destilada. Agregar 10 ml. de isobutanol y agitar durante dos minutos. Desechar la capa acuosa y lavar con 10 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 N. Desechar el lavado. Por último, añadir 10 ml. de disolución de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  y agitar un minuto. Separar la capa alcohólica, transvasándola a un matraz de 50 ml. Lavar con etanol del 95 por 100 el embudo de separación y aforar a 50 ml. con el alcohol. Después de cuarenta y cinco minutos se lee la absorción en espectrofotómetro Varian Techtron 635 a 730 nm. El color tiene una estabilidad de diecinueve horas.

## REACTIVOS

### *Solución de molibdato en ácido sulfúrico*

Disolver 50 gr. de heptamolibdato amónico  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  en 400 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  10 N y 500 ml. de agua destilada. Llevar hasta un litro.

### *Solución de $\text{Cl}_2\text{Sn}$*

Disolver 7,5 gr. de  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  en 25 ml. de  $\text{ClH}$  concentrado. Guardar en frasco tapado.

### *Solución diluida de $\text{Cl}_2\text{Sn}$ (Reductora)*

Un mililitro de la solución anterior se lleva a 200 ml. con ácido sulfúrico 1 N, inmediatamente antes de su uso.

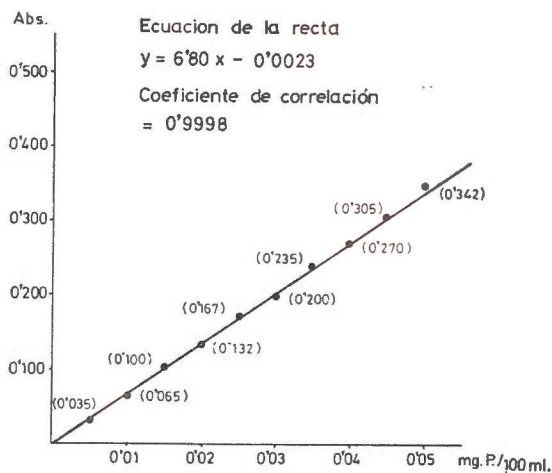
Alcohol isobutílico Merck R. A. con punto de ebullición de 108° C.

Alcohol etílico del 95 por 100 (v/v).

### 1. *Preparación de la curva de calibración*

Se prepara la curva de calibración, pipeteando cantidades proporcionalmente crecientes de fósforo, en el rango de 0 a 0,05 mg/100 ml., en un embudo de decantación y desarrollando el color de acuerdo a la técnica ya explicada (gráfica 1).





Gráfica 1

2. Espectro de absorción del complejo azul de molibdeno en un medio isobutanol-etanol (1:5)

En la figura 1 se representa la curva de absorción del complejo reducido del ácido fosfomolibdico de 550 a 800 nm., realizada en espectrofotómetro Varian Techtron 635. La curva 1 corresponde a un patrón

Espectro de absorción del complejo azul de molibdeno en isobutanol-etanol (1:5)

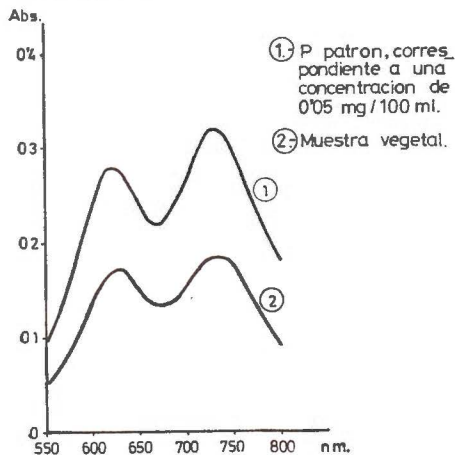


Fig. 1

de fósforo con una concentración de 0,05 mg. de P por 100 ml. La curva 2 corresponde a una muestra vegetal, tratada con las mismas condiciones que el patrón. Ambas presentan una total similitud con máximos a 730 y 630 nm.

### 3. Aplicación a un extracto vegetal

Una vez realizada la extracción del fósforo inorgánico de la manera descrita, se pipetea 10 alícuotas del extracto, en cantidad tal que tengamos valores de fósforo comprendidos entre 0,01 y 0,05 mg/100 ml. y se determina por el método colorimétrico. Los valores obtenidos se detallan en la tabla V, en la que podemos observar, dado su bajo coeficiente de variación, la precisión y reproducibilidad de la técnica utilizada.

T A B L A V

*Aplicación del azul de molibdeno en fase alcohólica  
a extractos vegetales*

Alicuotas de la muestra	P ppm
1	394
2	368
3	418
4	394
5	404
6	418
7	392
8	397
9	394
10	418
Media .....	400
Des. Standard .....	15,60
CV % .....	3,90

Por otro lado, y con el fin de comprobar el fósforo recuperado por la técnica en estudio, se pipetea 10 alícuotas de un extracto vegetal, a los que se les agrega 0,01 mg. de P como fosfato monopotásico. En la tabla VI, exponemos la media de las 10 determinaciones efectuadas, así como el tanto por ciento de recuperación.

TABLA VI

*Recuperación de fósforo añadido a extractos vegetales*

mg de P en extracto	mg de P añadido	mg de P total	mg de P encontrado	% Recuperación
0,01125	0,01	0,02125	0,02115	99,5

Nota: Estos datos son media de 10 determinaciones.

Por último, se realiza una comparación de los dos procedimientos analíticos, aplicándoles el cálculo estadístico a los resultados por ambos procedimientos, que están reflejados en las tablas III y V, obtenidos a partir de un mismo extracto vegetal. Del examen de la tabla VII, donde se resumen estos resultados, podemos comprobar que aunque ambas medias son ligeramente diferentes, 412 frente a 400, estadísticamente son iguales, no habiendo significación en la diferencia de dichas medidas a ningún nivel.

TABLA VII

*Significación estadística entre medias en las determinaciones por precipitación y colorimétrica del fosfato inorgánico*

Método	P ppm	Des. Standard	CV %	Significación
Precipitación . . . . .	412	32,51	7,89	No hay significación a ningún nivel
Colorimétrico . . . . .	400	15,60	3,90	

Como colofón de esta parte, podemos argüir que las dos técnicas analíticas de determinación de ortofosfatos en extractos vegetales son perfectamente válidas para el material en el que trabajamos. Sin embargo, podemos señalar una mayor desviación estandar y, por tanto, un mayor CV por 100, cuando aplicamos el método de Klein (precipitación), que es aproximadamente el doble que el CV por 100 del método colorimétrico. Por otra parte, la mayor rapidez en la ejecución de esta última, nos inclina a considerarla como la más idónea a su aplicación a nuestro material.

*Determinación del extractante*

Numerosos son los extractantes utilizados en la determinación de ortofosfatos presentes en el material vegetal, dependiendo del tipo de tejido y de su riqueza en proteínas. Sin embargo, los más utilizados son el ácido perclórico y el ácido tricloroacético a distintas concentraciones. Esto es así debido a que no sólo son cuantitativos en orden a la extracción, sino que además precipitan las proteínas presentes en el material vegetal, impidiendo así interferencias en la determinación analítica.

En esta experiencia hemos utilizado ambos ácidos a diversas concentraciones, con inclusión de agua destilada, a fin de averiguar el extractante más idóneo en el material objeto de nuestro estudio.

TABLA VIII

*Extracción del fosfato inorgánico de una muestra vegetal con ácidos perclórico, tricloroacético y agua destilada*

Normalidad ácido	Acido perclórico P ppm	Acido tricloroacético P ppm
0,010	690	670
0,025	689	671
0,050	705	690
0,075	698	687
0,100	701	695
0,200	718	704
0,500	720	706
0,750	725	709
1,000	727	710
2,000	730	715
Agua desmineralizada		
P ppm		
654		

En la tabla VIII se presentan los resultados de la experiencia, en la que se han utilizado diversas concentraciones de ácido perclórico y tricloro-acético, con acidez creciente desde 0,01 hasta 2 N para cada uno de los ácidos y con agua desmineralizada. De ella podemos deducir que para el ácido perclórico existe una relativa constancia de valores desde la más diluida, 0,01 N, hasta la correspondiente a 0,1 N de con-

centración. Para concentraciones mayores se observa una tendencia a aumentar el fosfato extraído conforme aumentamos la acidez, que quizás se deba a hidrólisis de los esteres fosfóricos presentes en el material vegetal. En cuanto al ácido tricloroacético, existe un crecimiento gradual con la acidez, pero con valores algo inferiores.

### *Tiempo de extracción*

Se determinó el tiempo de extracción agitando muestras de 1,5 gr. de materia vegetal seca con ácido perclórico 0,2 N, en agitador rotatorio en períodos de tiempo de 30, 60, 90, 180 y 240 minutos. Los resultados se exponen en la tabla IX.

TABLA IX

*Determinación del tiempo de extracción del ortofosfato en perclórico 0,2 N*

Tiempo (minutos)	P ppm
30	485
60	565
90	563
120	559
180	562
240	588

Del examen de la misma podemos ver una clara diferencia entre los dos primeros períodos de tiempo, treinta y sesenta minutos (25 por 100), mientras que las diferencias entre los sesenta y ciento ochenta minutos son mínimas y achacables al método analítico. Sólo para un tiempo de agitación de doscientos cuarenta minutos nos encontramos con un valor relativamente más alto, aunque sólo en un 4 por 100, debido quizás a que el aumento del tiempo de extracción produzca una parcial hidrólisis de los esteres fosfato que puedan existir en la muestra.

### *Extracción del fósforo inorgánico en material vegetal fresco y seco*

En la tabla X reproducimos los resultados correspondientes a la extracción del ortofosfato en material fresco y seco, realizado en un medio perclórico 0,2 N, sobre 10 muestras vegetales de hoja de limo-



nero Verna recientemente recolectadas y sobre 10 muestras de las usadas anteriormente secas en estufa y reducidas a polvo. El examen de la misma nos revela la no significación de las medias experimentales, para ambos materiales, así como la bondad del método y su reproducibilidad, de lo cual deducimos el material seco como idóneo y práctico para su utilización en la determinación de los fosfatos minerales en las hojas.

TABLA X

*Reproducibilidad de resultados y significación de medios experimentales para el fósforo inorgánico en material fresco y seco*

Muestra	Material fresco P ppm	Material seco P ppm
1	391	435
2	391	394
3	360	398
4	330	345
5	400	380
6	410	391
7	370	376
8	400	370
9	450	364
10	390	408
Media .....	389	386
Des. Standard. . . .	31,79	25,11
CV % .....	8,17	6 50

No existen diferencias estadísticas entre las medias experimentales a ningún nivel.

Por último y como colofón de esta experiencia proponemos como el método más idóneo de determinación del fósforo inorgánico presente en las hojas de Citrus.

1.º Extracción durante una hora de material vegetal fresco o seco en perclórico 0,2 N (20 ml.).

2.º Determinación analítica, mediante el azul de molibdeno en fase isobutanol-etanol (1:5), según la técnica descrita.

## RESUMEN

Los contenidos de la fracción inorgánica de fósforo, presenta caracteres fundamentales para el control de la nutrición de las plantas, pero su determinación analítica en los extractos fuertemente coloreados presenta serias dificultades.

En el presente trabajo, se estudia una modificación del método propuesto por Pons y Guthrie (1946), y su comparación con el utilizado por Klein, R. M. (1952), consistente en la precipitación del  $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Mg}$  en medio básico.

Se investigan igualmente diversos extractantes del fósforo inorgánico, así como el tiempo de extracción idóneo y la aplicación al material vegetal fresco y seco.

*Centro de Edafología y Biología Aplicada  
del Segura (Murcia)*

## BIBLIOGRAFÍA

- ALLEN, R. J. L. (1940). The estimation of phosphorus. *Biochem. J.*, **34**, 858-868.
- BERENBLUM, J. and CHAIN, E. (1938). An improved method for the colorimetric determination of phosphate. *Biochem. J.*, **32**, 295-298.
- BOLTZ, D. F. and MELLON, M. G. (1948). En *Methods of Biochemicals Analysis*, vol. III, Ed. D. Glick. Interscience Publishers Inc. New York, 3.<sup>a</sup> edición, 8.
- HIKIME, S., YOSHIDA, H., MITSUHIKO, T. and TAJUCHI, S. (1973). Precipitation of magnesium amonium phosphate from homogeneous solution by means of hidrolisis of 4-nitrophenyl (disodium) phosphate with an alkaline phosphatase. *Talanta*, **20** (11), 1077-1083.
- KITSON, R. E. and MELLON, M. G. (1944). Colorimetric determination of phosphorus as molybdovanado phosphoric acid. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **16**, 379-383.
- KLEIN, R. M. (1952). Nitrogen and phosphorus fractions respiration and structure of normal and crown gall tissues of tomato. *Plant Physiol.*, **27**, 335-354.
- KUTNER, T. and COHEN, H. R. (1927). En *Methods of Biochemicals Analysis*. Vol. III. Ed. D. Glick. Interscience Publishers Inc. New York, 3.<sup>a</sup> edición, 4.
- LECOQ, J. and INESI, G. (1966). Determination of inorganic phosphate in the presence of adenosin triphosphate by the molibdovanadate methods. *Analyt. Biochem.*, **15**, 160-163.
- MARTIN, J. B. and DOTY, D. M. (1949). Determination of inorganic phosphate. Modification of isobutyl procedure. *Anal. Chem.*, **21**, 965-967.
- PARVIN, R. and SMITH, R. A. (1969). Determination of inorganic phosphate in the presence of labile organic phosphate. *Anal. Biochem.*, **27**, 65-72.
- PENNALL, R. (1969). Improved method for the determination of inorganic phosphate by the isobutyl alcohol-benzene extraction procedure. *Analyt. Biochem.*, **14**, 87-90.
- PONS, W. A. and GUTHRIE, J. D. (1946). Determination of inorganic phosphorus in plant material. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, 184-186.
- SANUI, H. (1974). Measurement of inorganic orthophosphate in biological materials; extraction properties of butyl-acetate. *Analyt. Biochem.*, **60**, 489-504.
- SUGINO, Y. and MIYOSHI, Y. (1964). The specific precipitation of orthophosphate and some biochemical application. *J. Biol. Chem.*, **239**, 2360-2364.
- UEDA, I. and WADA, T. (1970). Determination of inorganic phosphate by the molybdovanadate method in the presence of adenosin triphosphate and some interfering organic bases. *Analyt. Biochem.*, **37**, 169-174.



# CORRESPONDENCIA ENTRE DIVERSOS FACTORES Y LA DISTRIBUCION DE LA VEGETACION EN UNA LADERA EROSIONADA

por

A GIL CRIADO \*, E. LUIS CALABUIG \*\* y J. M. GOMEZ GUTIERREZ \*\*

## SUMMARY

### INTERDEPENDENT EFFECTS OF HERBACEOUS VEGETATION OF AN EROSIONED SLOPE WITH VARIOUS BIOTIC AND ABIOTIC FACTORS

The interdependent effects of herbaceous vegetation of an erosioned slope with various biotic and abiotic factors are studied by means of the analysis of correspondence. The inventories were made across a transection that goes from the stream bank to the top of the slope, along a distance of 100 m. and they are based on meristic data of abundance of species per plot.

In respect of the diagram defined by components I and II, which represents 23 % of the total variance, we obtain the classification of the plots distributed along three directions clearly defined: «Degree of Erosion» and «Influence of Trees» which follow opposite directions, and «Influence of Pasture» which is perpendicular to both, remaining in the center an «Ecotonic zone» between the above two factors.

Comparing these results with those estimated previously it will be seen that they are very significant underlining the practical utility of this analysis.

Finally we apply a method of evaluation based on this analysis in order to quantify potentially the environmental value of the dominant tendencies. The erosion factor appearing to be the one showing the greatest influence on the whole of the slope was studied.

## INTRODUCCIÓN

En las zonas de penillanura es muy frecuente que la monotonía horizontal se rompa más o menos bruscamente por cauces de arroyos, con laderas frecuentemente erosionadas y con una enorme variedad de pendientes y subcauces. En la base de la ladera pueden formarse pequeñas zonas de acumulación que suelen desembocar en una vega, formada

\* Centro de Cálculo del C. S. I. C.

\*\* Sección de Praticultura del Centro de Edafología y Biología Aplicada de Salamanca.

por los sedimentos del río o arroyo que discurre serpenteante por el fondo, cuyo caudal, muy variable a lo largo del año, es el responsable de los accidentes topográficos indicados. La profundidad, nivel de pendiente y grado de erosión, son funciones de la naturaleza y profundidad de suelo, de la dureza de la roca madre, de la pendiente del terreno por el que discurre el cauce fluvial y del caudal del arroyo que, a su vez, lo es del régimen de precipitaciones.

Estos accidentes topográficos son muy característicos en áreas del Terciario y Cuaternario, pero tienen una especial significación en las zonas silíceas al oeste del río Tormes. En esta zona, ocupada principalmente por las dehesas salmantinas con predominio de pastizales, estos núcleos de erosión constituyen una unidad ecológica bastante definida. Por su pendiente y por los accidentes del suelo, con sus innumerables cárcavas secundarias, estas áreas no han sido nunca labradas y la vega, pequeña zona de acumulación marginal del arroyo, es un prado con plantas vivaces que llegan a constituir una pradera semiagostante. El grado de erosión suele ser más acusado cuando se labra la meseta superior.

Dichas laderas erosionadas suelen estar ocupadas por matorral-bosque, en muy diversas etapas seriales. Cuando dicha ladera es amplia, suele limpiarse de matorral, desmonte, conservando siempre los árboles más desarrollados (encinas o robles).

En una de estas laderas se ha realizado el estudio cuyos resultados presentamos en este trabajo.

La ladera se sitúa en la margen derecha del arroyo Valmuza, en la finca Muñovela, a 14 Km. de Salamanca en dirección SW por la carretera Salamanca-Ciudad Rodrigo. El arroyo llega a conseguir cierto caudal en invierno-primavera, secándose en verano y quedando las clásicas pozas, con agua todo el año, en las zonas donde la erosión ha sido más profunda. El cauce discurre, en la citada finca, entre limos rojos de gran potencia, sobre los que ha incidido más la erosión (margen derecha, o sea la zona estudiada), y otra con acumulación de tierras pardas con gravas (margen izquierda), donde la erosión no es tan patente y su pendiente muy suave. Así pues, la ladera está constituida por suelo rojo, en gran parte truncado (García Rodríguez, 1964) con las capas profundas del mismo al descubierto y en fases múltiples de edafización cuando la pendiente facilita la erosión máxima. La vegetación está compuesta por encina (*Quercus ilex* L.), en sistema de monte aclarado, matorral de la misma (chaparras) y un submatorral de *Dorycnium pentaphyllum* Scop., *Thymus Zygis* L. y *Thymus mastichina* L., más ejemplares aislados de *Crataegus monogyna* Jacq. que alcanza su pleno desarrollo en los márgenes del arroyo. Hay además hierbas efímeras, vivaces, etc., cuyo inventario incluimos en el apéndice. Donde la pendiente comienza a suavizarse, en el fondo de la ladera y hasta el arroyo,



se ha formado un suelo por material de arrastre; es una pequeña vega de colmatación con material autóctono, cubierta por pastizal. La meseta superior se labra regularmente para el cultivo de cereal.

La transección realizada comienza junto al arroyo, en una parte con cauce profundo y encajado donde el agua no para, es decir, se seca pronto. Por tanto, la vegetación de los primeros inventarios no está muy influenciada por el agua del arroyo, de la que cuando fluye está separada por un escarpe aproximado de metro y medio. En la zona de la pequeña vega que tiene unos veinte metros de anchura se sitúan los cuatro primeros inventarios y el resto en la ladera, de unos 80 m. de longitud, y con exposición al NW.

Se trata de una ladera afectada por un considerable número de factores que determinan la distribución de las plantas según ciertas relaciones causales y a lo largo de ella se encuentran pequeñas zonas con pasto; zonas bajo encina, otras erosionadas, algunas de pendiente acusada pero sin erosión debido a varios factores protectores, de rellano, etc.

Todo ello hace posible la presencia de un buen número de especies, algunas muy adaptadas a los factores dominantes, en tanto que otras sufren la lenta pero implacable dinámica de transformaciones e influencias, luchando con las competidoras, o aumentando su agresividad al serles más propicio el nuevo ambiente creado.

Con el fin de intentar conocer las relaciones y correspondencias de las plantas ante los diversos factores ambientales y porque el lugar parecía muy adecuado, precisamente por las características citadas, es por lo que se realizó el estudio cuyos resultados exponemos en el presente trabajo.

El valle del arroyo está sometido a un régimen de nieblas durante la estación húmeda que aumenta considerablemente la cantidad de agua precipitada, como consecuencia del efecto de condensación del arbolado (hasta 9 mm. se han llegado a recoger bajo una encina en día de niebla intensa).

Por similitud topográfica y por su proximidad, los parámetros macroclimáticos pueden ser referidos al observatorio de Salamanca, y consultados en el trabajo de Garmendía (1964).

#### MATERIAL Y MÉTODOS

Los inventarios se tomaron cada cinco metros a lo largo de la transección, a partir del arroyo, hasta donde empieza la llanura labrada.

Para realizar los inventarios se utilizó un cuadrado de 50 cm. de lado.

Se estimaron: presencia, abundancia, cobertura y estrato, tomándose además muestras del suelo para su análisis químico y granulométrico, con datos de la pendiente.

En el presente trabajo solamente utilizamos los datos de abundancia: (+) individuos aislados, (1) especie rara, (2) escasa, (3) numerosa, (4) abundante, (5) muy abundante. Los inventarios coincidieron con zonas de influencia del arbolado, bajo encina, con ligera erosión, muy erosionados, etc.

Para poder establecer el grado de relación con los agentes o factores dominantes (bióticos y abióticos), se realizó previamente una clasificación de las superficies inventariadas a los siguientes conceptos:

- a) Grado de erosión.
- b) Dominio del pastizal.
- c) Alteración (por proximidad a una zona de paso que no llega a ser camino ni siquiera sendero, sino simplemente más frecuentada e intervenida por trasiego de hombres, animales y otros agentes).
- d) Influencia del arbolado y matorral.
- e) Grado de pendiente.
- f) Insolación.

La clasificación estimada para las parcelas quedó ordenada, de mayor a menor intensidad, de la siguiente forma:

a)	b)	c)	d)	e)	f)
124	106	106	111	106	106
120	107	107	116	107	107
125	108	108	115	108	108
119	109	109	112	122	125
118	110	116	114	121	124
113	114		122	125	120
117	111		121	124	119
121	112		117	109	118
115	122		110	123	113
116	123		123	118	123
122	116		109	119	110
123	115		118	111	117
114	121		113	110	109
112	117		108	117	121
111	113		119	113	122
110	118		120	112	114
109	119		107	114	115
108	125		106	120	116
107	120		125	116	112
106	124		124	115	111

Los datos de abundancia se colocan en un cuadro para una mejor manipulación de los conjuntos de fila (parcelas) y de columna (especies).

Especie Parcela	$A_{01}$	$A_{02}$	...	$j$	...	Total
106						
107						
⋮						
$i$				$X_{ij}$		$X_i$
⋮						
Total .....				$X_j$		$X$

Dado el carácter probabilístico del cuadrado nos ha parecido conveniente poner en relación ambos conjuntos mediante un análisis factorial de correspondencias.

Podemos citar como complemento los trabajos de Benzecri (1969 y 1970), Brunerye y col. (1969), Lacoste y col. (1971 y 1972), Sancho-Royo (1974), Díaz Pineda (1975), etc.

La probabilidad de aparición de la especie  $j$ -ésima en la parcela  $i$ -ésima se estima con la frecuencia

$$p_{ij} = \frac{X_{ij}}{\sum_{i,j} X_{ij}} = \frac{X_{ij}}{X}$$

con lo que

$$p_{\cdot j} = \sum_i p_{ij} = \frac{X_{\cdot j}}{X}$$

es la probabilidad de aparición de la especie  $j$ -ésima en todo el conjunto. Cada parcela tiene un peso probabilístico dado por la expresión

$$p_{i \cdot} = \sum_j p_{ij} = \frac{X_i}{X}$$

Con el fin de atenuar el peso de las frecuencias más altas, cada parcela se describe mediante las coordenadas

$$\frac{1}{\sqrt{p_{\cdot j}}} \left( \frac{p_{ij}}{p_{i \cdot}} \right) \quad \text{con } j = 1, 2, \dots, 101,$$

donde  $\frac{p_{ij}}{p_i}$  es la probabilidad de aparición de la especie  $j$ -ésima, supuesto que se ha fijado la parcela  $i$ -ésima (*probabilidad condicional*). Se tiene así un espacio de 101 dimensiones en el que se adopta la distancia euclídea para definir la proximidad entre dos parcelas.

Análogamente describiendo las especies por las coordenadas

$$\frac{1}{\sqrt{p_i}} \left( \frac{p_{ij}}{p \cdot j} \right) \text{ con } i = 1, 2, \dots, 20$$

se considera *simultáneamente* otro espacio euclídeo de 20 dimensiones.

De esta manera queda definido un modelo muy sencillo que respeta el llamado *Principio de la equivalencia de las distribuciones* (Lebart y Fenelon, 1971); es decir que si dos parcelas  $i_1$  e  $i_2$  son coincidentes, se pueden sustituir por otra  $i_0$  cuyo peso sea la suma de los pesos de aquellas.

$$p_{i_0} = p_{i_1} + p_{i_2}.$$

Sin que esto afecte al cálculo de las distancias en cualquiera de los espacios euclídeos considerados anteriormente.

En esencia el cálculo consiste en extraer los valores propios y vectores asociados a ellos (*direcciones de variabilidad*) de una matriz  $(S_{ij})$ , definida en el espacio de las especies por

$$S_{j_1 j_2} = \sum_{i=1}^{20} \frac{p_{i j_1} p_{i j_2}}{p_i \cdot \sqrt{p \cdot j_1 p \cdot j_2}}$$

y conocida en la literatura científica con el nombre de *matriz de correspondencias*. Este cálculo es equivalente al de extraer los valores y vectores propios de la matriz de covarianzas entre las variables (especies).

Para obtener la representación simultánea de parcelas-especies en el espacio de los componentes (vectores propios) de forma que cada parcela sea explicada como c. d. g. de las especies que la definen se considera la relación:

$$g_{ik} = \frac{1}{\sqrt{\mu_k}} \cdot \sum_{j=1}^{101} \frac{p_{ij}}{p_i} f_{jk}$$

$\mu_k$  es el valor propio asociado al eje  $k$ -ésimo.

$f_{jk} = \frac{V_j(k)}{p \cdot j}$  es la proyección de la especie  $j$ -ésima sobre el eje  $k$ -ésimo y  $V_j^{(k)}$  es la coordenada  $j$ -ésima del vector propio asociado a  $\mu_k$ .



$g_{ik}$  es la proporción de la parcela  $i$ -ésima sobre el eje  $k$ -ésimo.

La interpretación de los componentes biocenóticos o factores puede hacerse más cómodamente con las llamadas *contribuciones*, tanto de especies como de parcelas que para cada factor  $k$  son números proporcionales a los cuadrados de las proyecciones  $f_{jk}$  y  $g_{ik}$  respectivamente.

Otra cosa distinta es el grado de dependencia (estadística) en la distribución parcelas-especies, ya que propiamente sólo se podría hablar de *total independencia* cuando fuesen ciertas las relaciones:

$$p_{ij} = p_i \cdot p_j \text{ para todos los valores de } i \text{ y } j.$$

Por consiguiente, parece obligado decir cómo dependen las parcelas de las especies y viceversa. Esto se consigue observando los *indicadores de dependencia*, que aumentan cuando existe dependencia. Así, por ejemplo, la parcela 106 corresponde al indicador más alto (198,9); que con las especies B15 y B16 (ambas de indicadores 19,8) apunta claramente una dependencia de alteración.

#### DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

De la matriz de correspondencias ( $S_{j_1 j_2}$ ) destacan como más elevados los elementos de la diagonal principal, de los cuales entresacamos aquellos que superan el valor  $1 \cdot 10^{-1}$ . (Para simplificar los datos multiplicamos todos ellos por 10.)

A04	1,09	Agrostis castellana
A22	1,14	Cynosurus echinatus
B14	2,04	Periballia involucrata
B22	1,01	Poa trivialis
B25	2,37	Trisetum flavescens
C03	1,22	Echinaria capitata
C08	1,01	Velezia rigida
C10	1,08	Helianthemum aegyptiacum
C26	1,33	Bromus maximus
D22	1,25	Medicago minima
D23	1,25	Nardurus maritimus

especies con valores de abundancia elevados o que tienen una fuerte correspondencia entre sí:

B14 — C10	1,25	Periballia involucrata-Helianthemum aegyptiacum
B22 — C26	1,09	Poa trivialis-Bromus maximus
D22 — D23	1,25	Medicago minima-Nardurus maritimus.

Las dos primeras son comunes en las parcelas 124 y 125, con una abundancia de 1-3 y 1-1 respectivamente; el par siguiente tiene presen-



cia común en la parcela 110 con abundancia de 2 y el último par es común en la parcela 124 con abundancia de 1.

Los valores propios ( $\mu_k$ ) asociados a los tres primeros ejes extraídos son por orden decreciente:

$$I \ 0,68975 \quad II \ 0,56382 \quad III \ 0,41681$$

y los porcentajes correspondientes a estos valores propios son:

$$I \ 12,70 \% \quad II \ 10,38 \% \quad III \ 8,89 \%$$

que representan en total un 31,97 por 100, valor que hace claramente explicables los tres primeros componentes.

Antes de pasar a la interpretación de la ordenación de parcelas y especies sobre los ejes vamos a señalar y comentar las contribuciones más relevantes para las parcelas y las especies, anotándolas en una tabla sistemática.

Componente I		Componente II		Componente III		Indicadores de depen.
Parcela	Contribución	Parcela	Contribución	Parcela	Contribución	
106	0,42	106	0,43			
107	0,20					
118	0,21			118	0,32	
119	0,24			119	0,23	
120	0,27					
124	0,21			124	0,40	
125	0,22					

La mayoría de las parcelas, con contribuciones altas para los tres primeros componentes, son las que tienen a su vez los valores más elevados del indicador de dependencia.

Hay otras tres parcelas que tienen contribuciones altas para otros componentes distintos a los tres primeros, pero que no vamos a considerar porque el porcentaje extraído por estos componentes es bastante inferior a los tres que manejamos.

El resto de las especies se caracteriza generalmente por una gran dispersión de las contribuciones sobre todos los componentes, y aunque su indicador de dependencia sea alto en conjunto, su situación queda muy diluida en el espacio, sin presentar fuertes tendencias sobre ninguno de los ejes.

En la matriz de contribuciones aparecen grupos de especies que, teniendo indicadores de dependencia iguales o proporcionales, sus con-

*Contribuciones relativas de las especies, superiores a 0,2*

Componente I		Componente II		Componente III		Indicadores de dependencia
Especie	Contribución	Especie	Contribución	Especie	Contribución	
A03	0,23					16,23
				A07	0,39	14,91
A10	0,55					17,68
A11	0,26					11,66
		A12	0,24			20,17
A13	0,25					13,05
A15	0,23			A15	0,36	15,10
A16	0,28					26,07
		A22	0,24			33,99
A24	0,34					19,73
A25	0,23					14,08
A26	0,42					19,36
				B04	0,23	11,81
E05	0,38					10,85
B06	0,24					14,40
B11	0,21			B11	0,34	18,01
B12	0,29					15,67
B13	0,29					15,67
B14	0,27			B14	0,22	72,12
B15	0,46	B15	0,43			19,85
B16	0,46	B16	0,43			19,85
B17	0,28	B17	0,20			12,02
B18	0,41	B18	0,31			12,02
				C01	0,23	17,99
C05	0,21			C05	0,36	11,47
C06	0,21			C06	0,36	11,47
C08	0,21			C08	0,23	36,16
C10	0,25	C10	0,21	C10	0,41	38,81
C11	0,35	C11	0,44			12,49
C12	0,35	C12	0,44			12,49
C13	0,35	C13	0,44			24,99
C14	0,35	C14	0,44			12,49
C15	0,35	C15	0,44			12,49
C16	0,35	C16	0,44			12,49
C17	0,35	C17	0,44			24,99
C18	0,35	C18	0,44			12,49
C19	0,35	C19	0,44			12,49
				D22	0,36	46,25
				D23	0,36	46,25

tribuciones sobre los componentes son equivalentes. Estos grupos están formados por especies con presencia en las mismas parcelas y valores de abundancia iguales; o por especies con presencia para una sola parcela determinada, aunque su abundancia sea diferente. Las proyecciones de dichos objetos sobre cualquiera de los ejes son idénticas; es decir ocupan un mismo lugar en el espacio euclídeo y, por tanto, son dependientes entre sí.

En otros grupos de especies, con valores de dependencia iguales, varía la dispersión de sus contribuciones sobre los componentes. Estos se corresponden con especies de idénticas características de abundancia y presentes en parcelas afines.

### CORRESPONDENCIA RESPECTO DE LOS FACTORES I Y II

Se representan en la gráfica (fig. 1) un total de 121 puntos que corresponden a los 20 sujetos (parcelas), juntamente con los 101 objetos (especies). La identificación de los caracteres sigue la misma norma con que se expresa la matriz de datos.

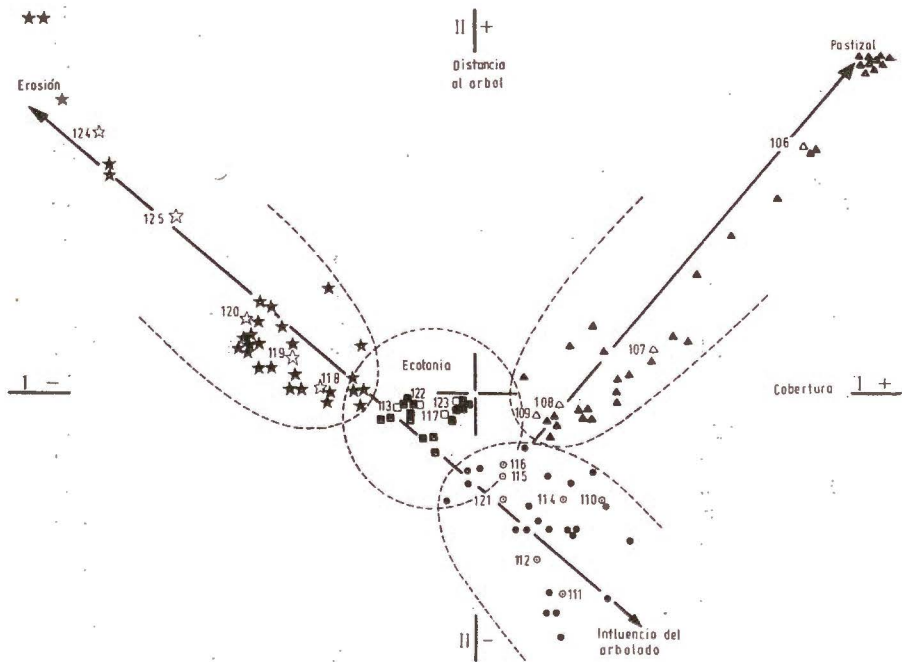


Fig. 1.—Situación de sujetos y objetos correspondientes a su proyección sobre el plano definido por los dos primeros componentes del análisis de correspondencias

Los valores de las coordenadas oscilan, para el eje I, entre  $-2,45$  y  $2,09$ , y para el eje II entre  $-1,74$  y  $2,42$ . Esta disposición es muy regular por la semejanza de valores sobre los ejes, tanto en tramos positivos como negativos.

Con relación al eje I los valores positivos más altos entre las parcelas los consiguen 106 y 107, los negativos más altos los tienen 124, 125, 120, 119 y 118. La característica peculiar de las primeras es la cobertura total de hierba en dominio claro del pastizal, y para las negativas su escasa cobertura herbácea. Las contribuciones de todas ellas son las más altas, y los valores de dependencia de las extremas entre sí (106 y 124-125) son los más elevados de cuantos se han obtenido para las parcelas.

Por tanto, el primer componente ordena las parcelas de acuerdo con su grado de cobertura, estableciendo tres grupos: los valores más positivos con mucha cobertura, los que se localizan en torno al origen con una cobertura media y los más negativos con escasa cobertura.

En la distribución sobre el eje II los valores más altos son los de las parcelas 106, 124 y 125 positivamente y 111, 112 negativamente.

Las características de dependencia para las positivas ya se explicaron anteriormente y sus contribuciones sobre este eje son: muy alta para la parcela 106 y medianas para 124 y 125 (superiores a 0,1 e inferiores a 0,2).

Este eje ordena las parcelas en función de la distancia al árbol. Para valores muy positivos la distancia es grande y para valores muy negativos la distancia es muy pequeña, es decir las parcelas 106, 124 y 125 son las más alejadas de los árboles y las 111, 112 las más próximas a ellos; para las restantes parcelas la ordenación está comprendida entre los valores extremos de esos otros dos grupos.

En la proyección de los sujetos sobre el plano definido por el primer y segundo componente se distribuyen según sus valores de intensidad para las dos variables explicadas (cobertura y distancia al árbol), resultando que en este análisis no se logra una agrupación de sujetos con características concretas sino más bien, y transcribiendo más lógicamente la heterogénea dinámica de la naturaleza, se obtiene una gradación ordenada siguiendo unas trayectorias de dispersión, conseguidas por complementación de las tendencias individuales sobre cada componente.

Para el primer cuadrante las variables «cobertura» y «distancia del árbol», ambas positivas, ordenan las parcelas en relación con el «dominio del pastizal», llegando a tener la más alejada cierto grado de alteración por ruderalización, dominando en ella un pasto con especies muy típicas (fig. 2).

La localización de las especies en el plano delimitado por los componentes I y II, en representación simultánea, está condicionada a que



las parcelas se sitúan en el centro de gravedad de las abundancias de especies presentes en cada una de ellas, manteniéndose fijas las distancias entre parcelas.

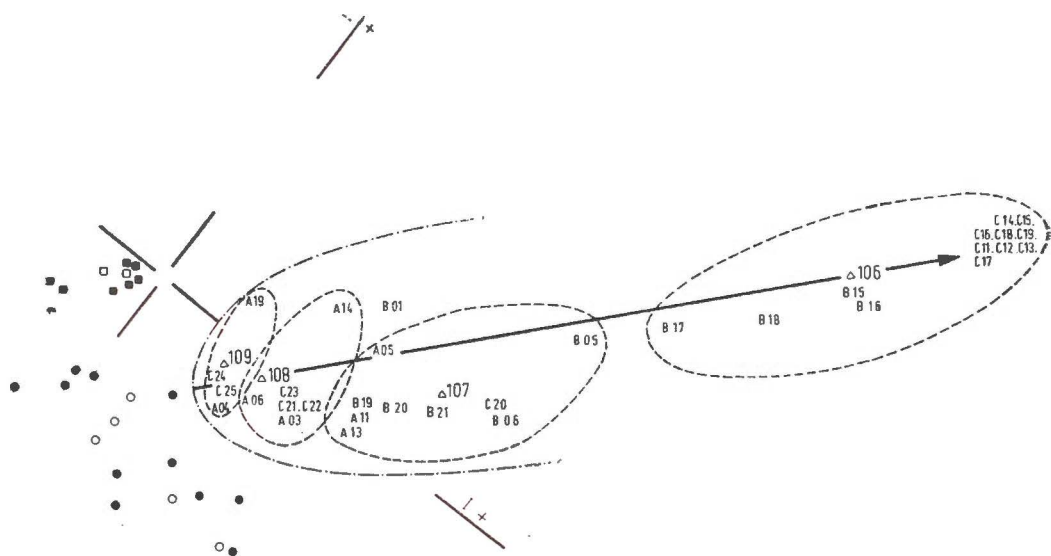


Fig. 2.—Zona de dispersión con influencia del pastizal

Las especies más cercanas a la parcela 106, clasificada como la de mayor grado de pastizal, son *Bromus mollis* y *Medicago polymorpha*; típicas de ballicares algo húmedos y quizás algo nitrófilos. Están reforzadas por *Chondrilla juncea*, *Cirsium arvense*, *Torilis nodosa*, *Echium plantagineum*, *Brassica barbelieri*, *Verbascum pulverulentum*, *Vulpia myuros*, *Microlonchus salmanticus* y *Trifolium subterraneum*, casi todas típicas de zonas alteradas, más alejadas aún y que apuntan claramente una tendencia hacia la ruderalización. Las contribuciones de todas ellas son elevadas; las dos primeras para el componente I, y las otras, a pesar de no tener altos indicadores de dependencia, tienen contribuciones sobre los ejes I y II claramente significativos.

La parcela 107, también clasificada como de dominio del pastizal y de contribución alta para el componente I, tiene como especies próximas *Carex chaetophylla*, *Lolium rigidum* y *Medicago sativa*, típicas la primera y tercera de pastizales con suelo profundo y algo de humedad edáfica.

Todas estas especies en torno a las parcelas 106 y 107, junto con las que están situadas entre ambas y las otras próximas a 108 y 109 son



las que definen la zona de pastizal y las que ordenan las parcelas gradualmente según la pujanza del mismo.

Para el segundo cuadrante la variable «distancia al árbol» sigue siendo positiva y la variable «grado de cobertura» varía desde cero a muy negativa. Complementadas ambas nos marcan la dirección «grado de erosión» que es mayor cuanto más se aleja del origen (fig. 3).

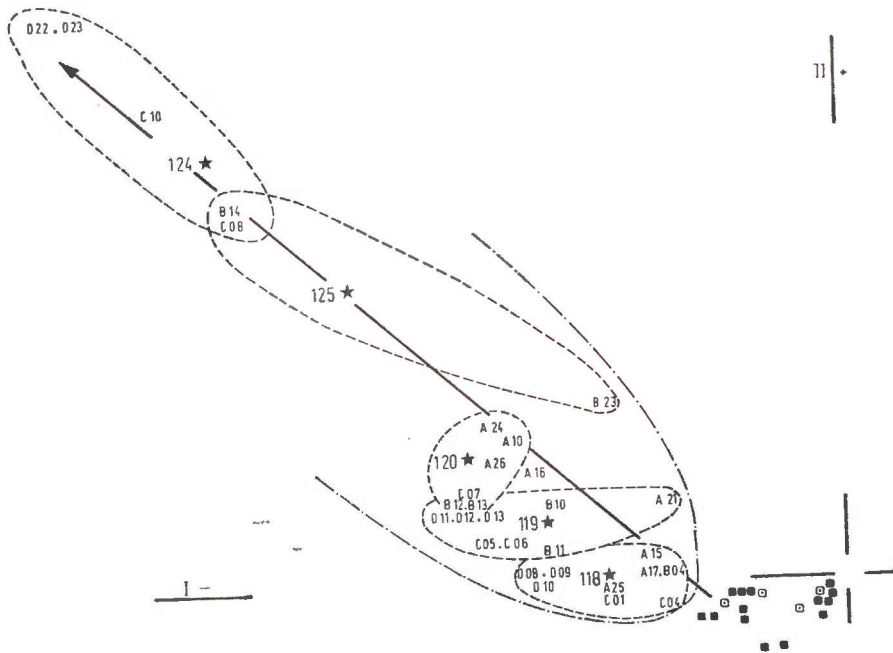


Fig. 3.—Zona de dispersión con influencia de erosión

Las parcelas situadas en la zona de mayor grado de erosión son 124 y 125, ambas con valores de dependencia muy elevados y contribuciones superiores a 0,2.

Las especies *Periballia involucreta* y *Velezia rigida*, de contribuciones altas para el primer componente, más *Helianthemum aegyptiacum*, *Medicago minima* y *Nardurus maritimus*, de contribuciones elevadas para ambos componentes, son típicas de pastizales pobres sobre litosuelos. Son las más próximas a la parcela 124 y las más alejadas del origen, apuntando su mayor dependencia de erosión, con todos los factores ambientales ligados a fuertes fluctuaciones en el clima edáfico.

En el mismo cuadrante y más próximas al origen se encuentran las parcelas 118 y 119, también clasificadas como típicas de erosión en



tura con pequeñas distancias al árbol, solamente nos puede resultar la alternativa «poca erosión» y «ligera influencia de la encina» que es exactamente lo que está representado en este cuadrante junto al origen de coordenadas. Sería muy difícil suponer la posibilidad extrema, es decir, una parcela que estando muy influenciada por la proximidad a una encina tuviera una escasa cobertura, tanto como cualquiera otra típica de erosión (fig. 4).

Se explica mejor este tercer cuadrante, junto con todas las demás parcelas y especies que se sitúan próximos al origen de coordenadas, como un grupo caracterizado por estar sometido a influencias con fuerza de dispersión significativa (pastizal, encina, erosión), que confluyen en una misma zona donde las tendencias direccionales de los tres efectos se hacen patentes de forma complementaria, lo que equivaldría a clasificarla como zona intermedia. Por ejemplo la parcela 117 podría considerarse como de clara influencia de encina, pero su pasto es muy ralo, tiene poca cobertura y se encuentra sobre un suelo muy pobre que apunta posible erosión. La 123 podría clasificarse como pasto por tener cobertura elevada, pero se encuentra entre encinas, próxima a matorrales, etc. En esta zona de situación central ninguna de las tendencias está lo suficientemente definida, por lo que las variables, sujetos que la determinan, no suponen una contribución lo suficientemente alta para desplazarlas en alguna de las direcciones reiteradamente enumeradas. Es precisamente la que definimos como zona de ecotonía entre influencias varias.

Observando en conjunto las proyecciones de parcelas y especies sobre el plano definido por los ejes I y II (fig. 1), podemos concluir que se hacen patentes tres trayectorias rectilíneas de sentidos diferentes, que confluyen en la zona intermedia, pero también tenemos que señalar que los sentidos de dispersión para las tendencias «erosión-influencia del arbolado» son opuestas en la dirección que marca la recta  $y = -0,51 - 1,00x$ . Esta recta ha sido obtenida por regresión con los 16 puntos que pertenecen a las parcelas de erosión, ecotonía y arbolado, cuyo coeficiente de correlación es igual a  $-0,94$  \*\*\*. La pendiente de esta recta es  $-1$ , por tanto el ángulo que forma con el eje de abscisas es de  $135^\circ$  ( $-45^\circ$ ). Perpendicular a esta dirección parte la tendencia «influencia del pastizal» siguiendo la trayectoria de la recta  $y = -0,70 + 1,37x$  obtenida por regresión con los cuatro puntos que pertenecen a las parcelas de pastizal dominante, de coeficiente de correlación igual a  $0,98$  \*\*\*. Su pendiente es  $1,37$ , que corresponde aproximadamente a un ángulo de  $54^\circ$ . Según esto «erosión» e «influencia de arbolado» son negativamente dependientes entre sí. Esto abona el criterio de interpretar al árbol como regulador ambiental que evita las fluctuaciones desorganizadoras, las propias de suelos erosionados.

Queda pues patente, en este caso, la extremada polaridad entre el conjunto de factores que agrupamos bajo los conceptos «arbolado» y

«erosión»; así como la «perpendicularidad» del «pastizal» y «erosión-distancia al árbol», indicando su independencia.

El eje III parece estar relacionado con la similitud de las parcelas, siendo esta mayor cuando sus valores son más negativos. Así las parcelas 118 y 119, de contribución elevada para este componente, tienen entre sí el mayor coeficiente de similitud, considerando que las especies más próximas a ellas están muy relacionadas entre sí, al ser comunes en ambas parcelas con elevado grado de abundancia, además de tener valores de contribución elevados. En el extremo opuesto, la parcela 124, de contribución igualmente elevada, se caracteriza por su disimilitud con las demás parcelas; las especies más próximas a ellas, altamente significativas por sus contribuciones, son aquellas que más la caracterizan, bien por presencia única en esta parcela o por sus valores de abundancia claramente diferentes. El grupo central, formado por el resto de las parcelas, presenta estas mismas características; pero se enmascaran entre sí, debido a la multiplicidad de las relaciones posibles de similitud, al considerar grados de abundancia.

Se observan una serie de relaciones interesantes respecto a las anotaciones «in situ» realizadas por nosotros previamente para establecer de alguna forma el grado de interacción entre los factores dominantes para las parcelas. De estos han resultado perfectamente reflejados, al aplicar este análisis, «grado de erosión», «dominio del pastizal» e «influencia del arbolado». Con los datos originales hemos obtenido los valores porcentuales para estos tres, eliminando los resultados obtenidos para los demás conceptos señalados de antemano y que no aparecen explicados en el análisis de correspondencias.

Para la comparación, los valores resultantes en el análisis de correspondencia los hemos obtenido a partir de la posición de las parcelas en el plano definido por los ejes I y II.

Representándolos conjuntamente en un diagrama triangular (fig. 5), cuyos vértices representan el 100 por 100 de cada una de las tres influencias dominantes sobre la vegetación de las parcelas, se observa que hay un gran parecido entre los resultados estimados y obtenidos, sobre todo si tenemos en cuenta a la vez ordenación y situación.

En ambos casos hay una clara polaridad de distribución que nos permite delimitar las tres zonas de dominancia con ligeras diferencias entre resultados; diferencias que se hacen más patentes en la zona central del triángulo, y que se corresponde con la «zona de ecotonía» del análisis de correspondencias donde se localizaban las parcelas cuyos objetos (especies) no eran claramente significativos por tener contribuciones más bien bajas, y que por tanto no quedan bien definidas. Para el observador estas parcelas de situación central son también difícilmente clasificables «a priori» por la multiplicidad de características convergentes en ellas.



Tabla comparativa de valores estimados y obtenidos

Parcela	Influencia del pastizal		Influencia de la encina		Influencia de la erosión	
	Estimado	Obtenido	Estimado	Obtenido	Estimado	Obtenido
106	90-100	85	0-10	10		5
107	80-90	65	5-15	25		10
108	75-85	55	10-20	35		10
109	50-60	45	35-45	40		15
110	45-55	45	45-55	50		5
111	20-30	20	70-80	70		10
112	25-35	25	65-75	60		15
113	25-35	25	25-35	35	35-45	40
114	25-35	35	60-70	50		15
115	5-15	35	70-80	50	5-15	15
116	15-25	35	65-75	45	5-15	20
117	5-15	25	50-60	45	30-40	30
118	5-15	15	35-45	35	45-55	50
119	15-25	15	10-20	30	55-65	55
120	5-15	10	10-20	25	75-85	65
121	25-35	25	55-65	50	10-20	25
122	30-40	25	55-65	35	5-15	40
123	40-50	30	45-55	40	5-15	30
124	0-10	5	0-10	5	90-100	90
125	25-35	15	0-10	15	65-75	70

Si se proyectan sobre los tres lados (tendencias dominantes) los puntos que representan las parcelas, se obtiene la ordenación estimada y obtenida en los grados de influencia considerados que mantienen entre ellos una gran homogeneidad.

En nuestro caso y por medio del análisis de correspondencias hemos obtenido, para los dos primeros componentes, una perfecta ordenación de tres factores dominantes en la ladera, representados gráficamente en el plano por trayectorias con tendencia al alejamiento. Las coordenadas de cada una de las parcelas puede servirnos para calcular el peso específico que supone su determinada situación sobre cada zona de influencia. Podemos aplicarlo en la práctica para poder cualificar el valor potencial de estas tendencias dominantes en el conjunto estudiado.

Por tanto, puede ser factible un *método de ponderación*, basado en el análisis de correspondencias, que puede ser utilizado en evaluaciones ambientales.

Partimos de datos discretos obtenidos de la vegetación, cual es el grado de abundancia de las especies (según el método explicado) en cada



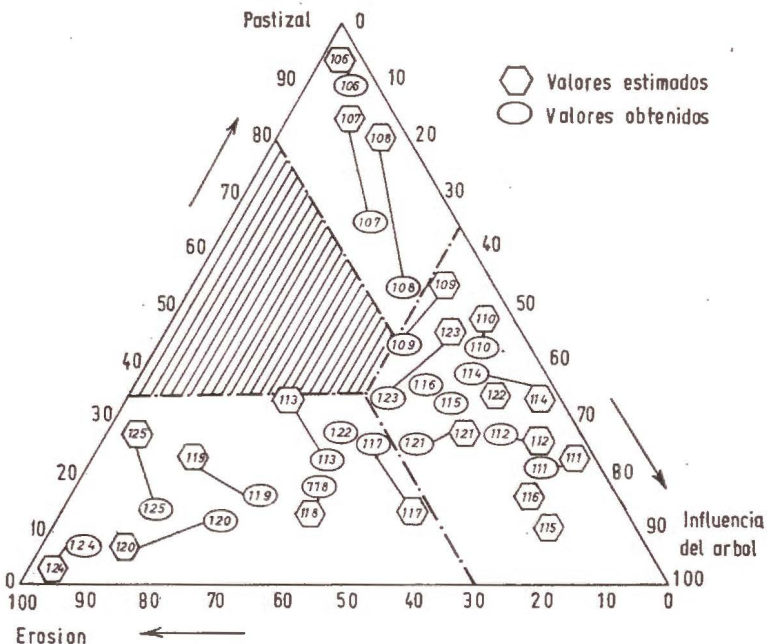


Fig. 5. —Gráfica comparativa de valores estimados y obtenidos

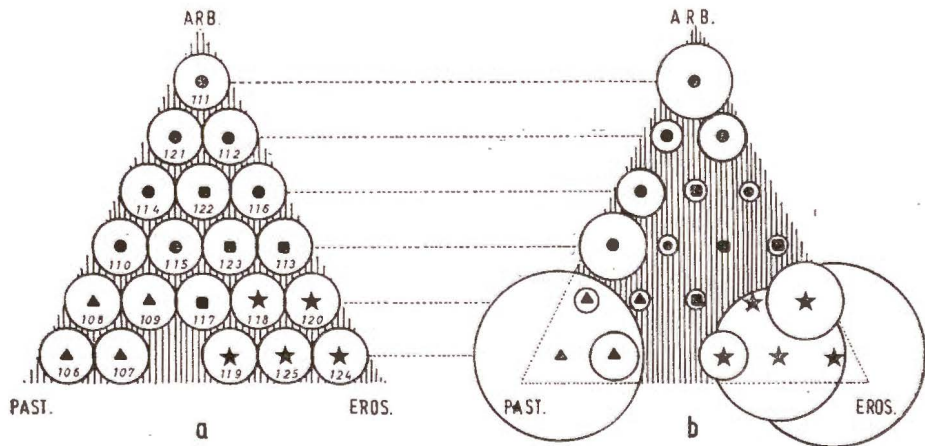


Fig. 6. —Resultado de la ponderación de las parcelas de acuerdo con sus tendencias dominantes

uno de los inventarios, sobre los que influyen factores bióticos y abióticos clasificados previamente. De éstos, solamente consideramos los representados por la dispersión del análisis de correspondencias.

Suponemos un estado inicial (fig. 6a) donde cada parcela queda encuadrada previamente sobre una tendencia preferente. En la gráfica las parcelas se agrupan hacia el ángulo que le corresponde por sus características, quedando más cerca del vértice las que presentan mayor intensidad para cada una de las tendencias. Una vez clasificadas de esta forma suponemos que son equiprobables, es decir que el valor relativo para todas las parcelas es igual a  $N/j$ ; donde  $N$  es la probabilidad total = 100 y  $j$  el número de parcelas = 20. Por tanto, resulta que el valor relativo de las parcelas en el estado inicial es igual a 5 para todas ellas (en la gráfica se representan como circunferencias de radios iguales).

Los grupos que pertenecen a la misma tendencia se marcan con un mismo símbolo central.

Posteriormente calculamos sus valores potenciales mediante la transformación porcentual de la raíz cuadrada del producto de las distancias de cada una de las parcelas a los dos primeros ejes obtenidos, escogiendo éstos por ser los que nos ordenan más claramente las parcelas según dos variables sencillas: «grado de cobertura» y «distancia al árbol», a la vez que suponen el mayor porcentaje de absorción de la varianza.

Parcela	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115
Valor inicial....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Valor potencial..	15,5	4,5	1,7	1,9	6,1	6,7	4,9	1,9	4,7	1,9

Parcela	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	Total %
Valor inicial....	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	100,0
Valor potencial..	1,7	1,5	1,0	4,7	7,0	2,6	1,3	1,0	16,9	12,4	99,8

Los resultados así obtenidos los comparamos con los del estado inicial (fig. 6b). En la gráfica están representados por circunferencias proporcionales a los valores obtenidos, con la misma escala que la utilizada para el estado inicial, ocupando cada parcela posiciones paralelas a las del gráfico *a* y conservando siempre el símbolo correspondiente a su tendencia. En este contraste resulta el factor «influencia de la erosión» como potencialmente dominante en la ladera, aunque su área real ocupe actualmente 1/8 del total tan solo. El factor «influencia del pastizal» queda ponderado principalmente en su carácter de alteración por ruderización (parcela 106) y el factor «influencia del arbolado» después de la ponderación aparece con valores menos aparentes.

Tabla original de datos

Clave	Especies	Parcelas	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125
A01	Poa bulbosa L.	...	0	0	0	3	0	1	1	2	1	2	2	2	1	1	1	1	0	0	1	0
A02	Festuca rubra L.	...	1	0	1	1	1	0	1	0	1	2	2	1	0	0	0	2	2	2	0	0
A03	Dactylis glomerata L.	...	2	1	1	1	0	1	1	0	0	1	2	0	0	0	0	1	1	1	0	0
A04	Agrostis castellana B et R.	...	0	4	3	3	2	1	0	1	1	2	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0
A05	Trifolium glomeratum L.	...	2	2	0	1	0	0	0	1	1	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0
A06	Trifolium campestre Schreb.	...	0	2	3	3	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0
A07	Aira multiculmis (Dum.) Dum.	...	0	0	1	2	0	0	0	2	0	1	0	1	3	2	0	1	0	0	0	0
A08	Bellis perennis L.	...	0	0	0	0	1	0	1	1	1	1	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0
A09	Centaurea ornata Willd.	...	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	1	0	0
A10	Thymus zygis L.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	1	1	1	1
A11	Daucus carota L.	...	1	1	0	1	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
A12	Trifolium repens	...	0	0	1	0	1	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
A13	Carlina corymbosa L.	...	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0
A14	Plantago lanceolata L.	...	1	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	0	0
A15	Vulpia bromoides (L.) S. F. Gray	...	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	2	2	1	0	0	0	0	0
A16	Plantago gr. carinata	...	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1	1	0	0	1	0	0	2
A17	Dianthus sp.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	1	1	0	1	1	0	0
A18	Galium verum L.	...	0	1	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
A19	Trifolium striatum L.	...	0	2	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0
A20	Helianthemum ledifolium (L.) Mill.	...	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	1	0	0	0	0
A21	Eryngium campestre L.	...	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	1	0	1
A22	Cynosurus echinatus L.	...	0	0	0	0	0	0	2	0	2	2	0	0	0	0	0	2	0	1	0	0
A23	Phleum nodosum L.	...	0	0	0	0	0	0	0	2	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
A24	Helianthemum apenninum Boiss.	...	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1	1	0
A25	Ranunculus gr. paludosus	...	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0
A26	Brachypodium distachyon (L.) Beatriz	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	1	0	0	1	0	1
B01	Petrorragia prolifera (L.) P. W. Ball and Heywood	...	1	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B02	Trifolium scabrum L.	...	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0
B03	Hieracium pilosella L.	...	0	0	0	1	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B04	Thrinacia hirta Roth.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	1	0	0
B05	Salvia verbenaca L.	...	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B06	Bromus madritensis L.	...	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B07	Achillea millefolium L.	...	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B08	Vicia lathyroides L.	...	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B09	Rumex angiocarpus Murbeck.	...	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
B10	Tuberaria guttata (L.) Fowrr.	...	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
B11	Dorychium pentaphyllum Scop.	...	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0	0
B12	Filago minima (Sm) Pers.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0
B13	Evax carpetana Lange	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0
B14	Periballia involucrata (Cav.) Janka	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	3
B15	Bromus mollis L.	...	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B16	Medicago polymorpha L.	...	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B17	Anthemis arvensis L.	...	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B18	Trifolium arvense L.	...	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B19	Rumex crispus L.	...	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B20	Carex chaetophylla Steud.	...	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B21	Medicago sativa L.	...	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B22	Poa trivialis L.	...	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B23	Sanguisorba minor Scop.	...	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
B24	Lathyrus angulatus L.	...	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B25	Trisetum flavescens (L.) Beauv.	...	0	0	0	0	0	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B26	Quercus ilex L.	...	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
C01	Filago germanica L.	...	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0
C02	Campanula rapunculus L.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
C03	Echinaria capitata (L.) Desf.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0

Clave	Especies	Parcelas	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125
C04	Crucianella angustifolia L.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0
C05	Sedum caespitosum DC.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
C06	Vulpia ciliata Link.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
C07	Aphanes cornucopioides Lag.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0
C08	Velezia rigida L.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0
C09	Crepis taraxacifolia Thuill.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0
C10	Helianthemum aegytiacum (L.) Mill.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
C11	Chondrilla juncea L.	...	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C12	Cirsium arvense Scop.	...	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C13	Torilis nodosa Caertn.	...	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C14	Echium plantagineum L.	...	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C15	Brassica barrelieri (L.) Janka	...	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C16	Verbascum pulverulentum Vill.	...	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C17	Vulpia myuros Gmel.	...	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C18	Microlonchus salmanticus DC.	...	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C19	Trifolium subterraneum L.	...	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C20	Lolium rigidum Gaud.	...	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C21	Gaudinia fragilis (L.) P. B.	...	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C22	Cerastium glomeratum Thuill.	...	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C23	Bromus squarrosus L.	...	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C24	Podosperrnum laciniatum (L.) DC.	...	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C25	Trifolium dubium Sibth.	...	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C26	Bromus maximus Desf.	...	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D01	Hypochoeris radicata L.	...	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D02	Phleum pratense L.	...	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D03	Armeria sp.	...	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D04	Molineria minuta Parl.	...	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D05	Geranium pusillum L.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D06	Galium parisiense L.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D07	Arrhenatherum elatius (L.) Mert. et Koch.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D08	Alyssum granatense B et R.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
D09	Spergularia purpurea (Pers.) G. Donfil.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
D10	Hypericum perforatum L.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
D11	Herniaria scabrida Boiss.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
D12	Anthyllis lotoides L.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
D13	Allium sp.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
D14	Trifolium angustifolium L.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
D15	Umbelifera	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
D16	Teesdalia sp.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
D17	Convolvulus arvensis L.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
D18	Elymus caput-Medusae L.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0
D19	Aegilops ovata L.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
D20	Anthemis nobilis L.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
D21	Scorzonera graminifolia L.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
D22	Medicago minima (L.) Grufb.	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
D23	Nardurus maritimus (L.) Janchen	...	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0

En este estudio el método de ponderación utilizado es enormemente significativo, ya que nos pone de manifiesto que la erosión es potencialmente un grave problema por su total dominio sobre la zona y que solamente puede ser evitado favoreciendo los otros dos sentidos de influencia dominante actual.

Por tanto, concluimos que el análisis de correspondencia entre sujetos (parcelas), que están expuestas a la interacción de diversos factores y sus objetos (vegetación correspondiente a estos conceptos), puede ser puesta de manifiesto partiendo de datos fáciles de obtener. Apoyamos esta afirmación en los resultados obtenidos en el análisis, en su comparación con la evaluación original previa y en su posible utilización práctica como método de análisis ambiental.

### *Agradecimiento*

Los autores quieren expresar su reconocimiento al Dr. P. Montsérrat por su ayuda, particularmente en los aspectos taxonómicos y de afinidades ecológicas.

### RESUMEN

Se estudian, mediante el análisis de correspondencias, los efectos interdependientes que la vegetación herbácea de una ladera tiene con diversos factores bióticos y abióticos. Los inventarios se realizaron en una transección que va desde la cercanía de un arroyo hasta la cumbre de la ladera erosionada, a lo largo de unos 100 m., y están basados en datos discretos de abundancia de especies por parcela.

Sobre el plano definido por los componentes I y II, que absorben un 23 por 100 de la varianza total, se obtiene la ordenación de las parcelas distribuidas a lo largo de tres trayectorias claramente determinadas: «grado de erosión» e «influencia del árbol» que siguen una misma dirección con sentidos opuestos e «influencia del pastizal» perpendicular a ambos, quedando en el centro una «zona de ecotonía» entre dichos factores.

Su comparación con resultados estimados previamente es claramente significativa y pone de manifiesto la utilidad práctica del análisis.

Finalmente se aplica un método de ponderación basado en este análisis, para cuantificar potencialmente el valor ambiental de las tendencias dominantes, resultando ser el factor erosión el que tiene mayor influencia en el conjunto de la ladera estudiada.

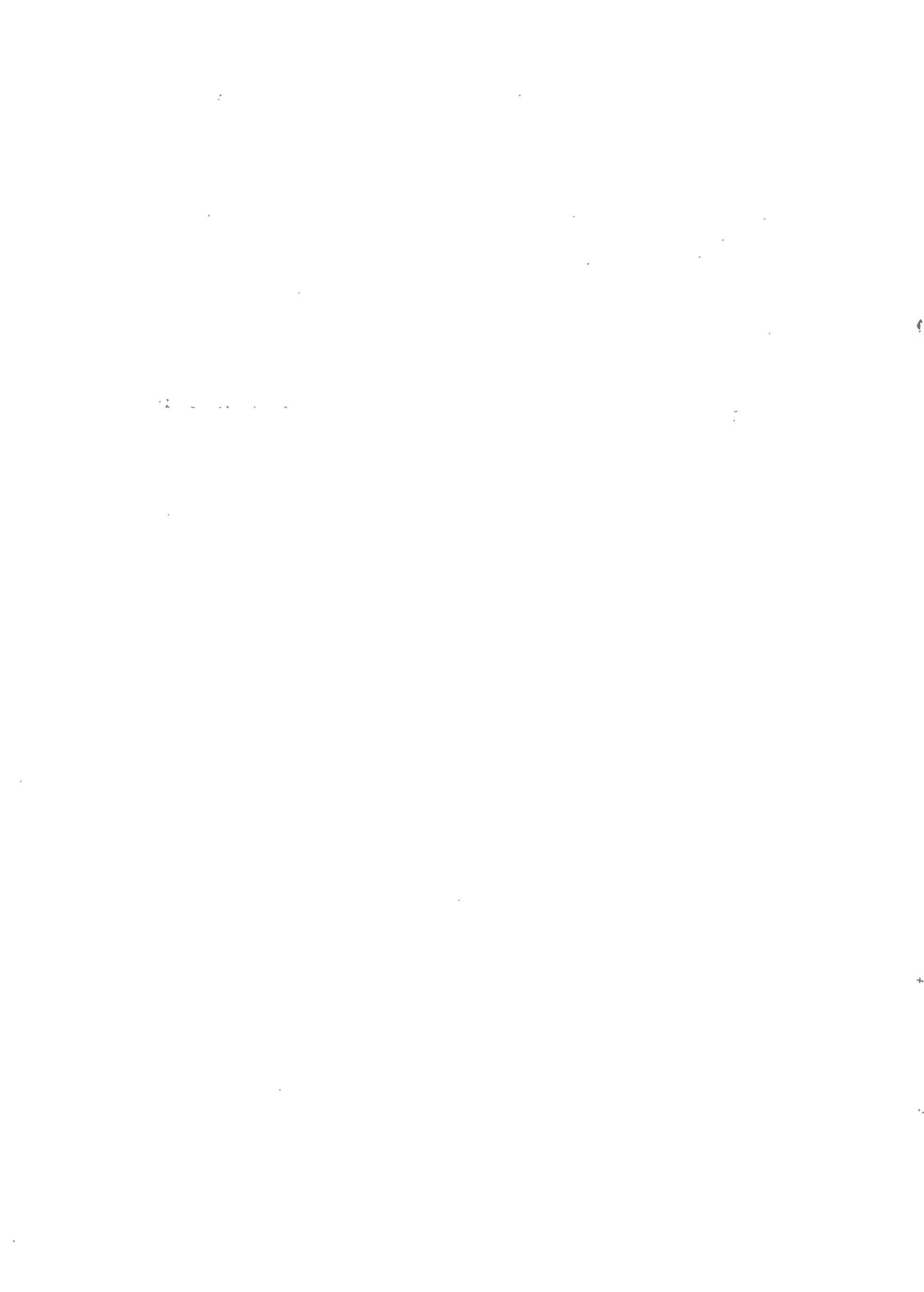
### BIBLIOGRAFÍA

- BENZÉCRI, J. P. (1969). Statistical analysis as a tool to make patterns emerge from data. *Methodologies of Patterns Recognition*, 35-60, Academic Press. New York.
- BENZÉCRI, J. P. (1973). L'analyse des données. II. L'analyse des correspondances. Dunod, París (1.<sup>a</sup> edición 1970).
- BRUNERYE, L., GOREN FLOT, R. et ROUX, M. (1969). Application de l'analyse factorielle des populations de *Senecio helenitis* L. *Cuf. Rev. gén. Bot.*, 76, 217-256.



- DÍAZ PINEDA, F. (1975). Estudio numérico del matorral del área de Cercedilla y Navacerrada (Sierra de Guadarrama). Tesis doctoral, Univ. de Sevilla.
- GARCÍA RODRÍGUEZ, A. y col. (1964). Los suelos de la provincia de Salamanca. Publicaciones del I. O. A. T. O., Salamanca.
- GARMENDÍA IRAUNDEGUI, J. (1964). Estudio climatológico de la provincia de Salamanca. Publicaciones del I. O. A. T. O., Salamanca.
- LACOSTE, A. et ROUX, M. (1971). L'analyse multidimensionnelle en phytosociologie et en écologie. Application à données de l'étage subalpine des Alpes maritimes. I. L'analyse des données floristiques. *Oecol. Plant.*, 64 (4), 353-371.
- LACOSTE, A. et ROUX, M. (1972). L'analyse multidimensionnelle en phytosociologie et en écologie. Application à données de l'étage subalpine des Alpes maritimes. II. L'analyse des données écologiques et l'analyse globale. *Oecol. Plant.*, 7 (2), 135-147.
- LEBART, L. et FENELON, J. P. (1971). Statistique et informatique appliquées. Dunod, Paris.
- SANCHO ROYO, F. (1974). Actitudes ante el paisaje. Estudio experimental. *Anales de la Universidad Hispalense. Serie: Ciencias*, núm. 19. Public. de la Univ. de Sevilla

Recibido para publicación: 2-II-76



# RETENCION DEL ACIDO 2,4 DICLOROFENOXI- ACETICO (2,4-D) EN DISOLUCION ACUOSA POR UN CARBON ACTIVO

## I. CINETICA DEL PROCESO

por

J. D. LOPEZ GONZALEZ, C. VALENZUELA CALAHORRO  
y A. JIMENEZ LOPEZ

### SUMMARY

THE RETENTION PROCESS OF 2,4-D ACID IN ACQUEOUS DISSOLUTION  
BY MEANS OF GRANULATED ACTIVE CARBON

The kinetics of the retention process of 2,4-D acid by granulated active carbon (Merck,  $\varnothing = 1,5$  mm), at 10° C, 20° C, 30° C, 40° C and 50° C, has been studied. The order of the process is equal 1, and the specific velocity is about  $10^{-5}$  s<sup>-1</sup>. The activation energy is  $\Delta H^* = 6.7$  Kcal/mole and the activation entropy  $\Delta S^* = -45.5$  cal/°K mole. The free energies of activation and the equilibrium constants for the formation of the activated complex have also been determined.

### INTRODUCCIÓN

Una de las líneas de trabajo que venimos siguiendo se refiere al estudio de las propiedades de la superficie de sólidos activos, a partir de los resultados obtenidos al estudiar el proceso de adsorción de gases, así como de no electrolitos y de electrolitos débiles en disolución, sobre los mismos. Como es sabido, los datos de adsorción permiten obtener información acerca de las propiedades y de la naturaleza de la superficie de los adsorbentes. Así, a partir del estudio de las isothermas de adsorción de gases, diferentes autores han llegado a poner de manifiesto tanto la existencia de heterogeneidades de la superficie, como la presencia de impurezas en la misma (3 a 5). Análoga información se puede obtener a partir de las isothermas de adsorción de no elec-

---

Este trabajo ha sido realizado, en parte, con una ayuda concedida por la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica de la Presidencia del Gobierno.

trolitos en disolución acuosa (6, 17, 23) y no acuosa (13, 7, 9), aun cuando el correspondiente mecanismo de adsorción no ha sido establecido en la mayor parte de los casos.

En el presente trabajo damos cuenta de los resultados obtenidos al estudiar el proceso de retención de un electrolito débil, el ácido 2,4, dicloro-fenoxiacético (2,4-D), sobre un carbón activo granulado Merck. Con nuestro trabajo se ha pretendido obtener información acerca de la cinética del proceso, así como del equilibrio del mismo, y de las magnitudes termodinámicas que lo condicionan, todo lo cual puede suministrar información acerca de la naturaleza de la superficie del adsorbente. Por otra parte, muchos investigadores han puesto de manifiesto que el carbón activo presenta ciertos grupos funcionales análogos a los de la materia orgánica del suelo (8, 24), la cual está directamente relacionada con la degradación en el suelo de un elevado número de herbicidas (20, 21). En consecuencia, los datos obtenidos en el presente trabajo podrían ser adecuadamente relacionados con la acción de la materia orgánica del suelo.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el estudio de la cinética del proceso de retención del ácido 2,4-D sobre carbón activo se ha seguido el método experimental que se describe a continuación: 500  $\pm$  1 mg. de carbón activo Merck granulado (1,5 mm. de diámetro) desecados hasta pesada constante, se sumergieron en 50 ml. de agua destilada durante siete días; después de lo cual, por filtración a la trompa, se separan los gránulos de carbón y se secan con papel de filtro.

Una vez tratadas de la forma indicada, las muestras de adsorbente se introducen en sendos matraces erlenmeyer que contenían 500 ml. de disoluciones acuosas de 2,4-D, previamente contrastadas, cuyas concentraciones aproximadas eran las siguientes:  $4,0 \cdot 10^{-4}$  M;  $8,0 \cdot 10^{-4}$  M;  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M; y  $1,6 \cdot 10^{-3}$  M, las cuales se encontraban, dentro de un termostato, a las temperaturas de trabajo (10° C, 20° C, 30° C, 40° C y 50° C  $\pm$  0,1° C). El sistema se mantiene en agitación constante y a intervalos de tiempo perfectamente medidos se toman muestras de 3 ml. o de 1,5 ml., según los casos, de la disolución sobrenadante, las cuales se analizan siguiendo un método espectrofotométrico (25), devolviéndolas, una vez medida la absorbancia, a la disolución en contacto con el adsorbente.

El adsorbato utilizado ha sido el ácido 2,4-D, de la casa B. D. H. Chemicals Ltd., el cual fue purificado mediante tres sucesivas recristalizaciones en benceno. El punto de fusión de los cristales obtenidos es de 139,5° C-140° C.

La determinación de la concentración de las disoluciones acuosas:

de 2,4-D se ha efectuado a partir del valor de la absorbancia, medida a una longitud de onda de 282,5 nm., utilizando células de cuarzo de 1 cm. y de 0,5 cm. de espesor. A la citada longitud de onda, el coeficiente de extinción,  $K$ , toma los valores de 1926,7 A/(mol/l.) y 978,4 A/(mol/l.), respectivamente, para las células de 1 cm. y 0,5 cm. El intervalo de óptima aplicabilidad del método analítico se ha determinado siguiendo el criterio de Ringbom (18), resultando ser el comprendido entre  $9,5 \cdot 10^{-5}$  M y  $4,7 \cdot 10^{-4}$  M, para las células de 1 cm.; y de  $1,6 \cdot 10^{-4}$  M a  $7,9 \cdot 10^{-4}$  M, para las células de 0,5 cm. de espesor.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Siguiendo el método experimental antes descrito, a partir de las medidas experimentales de la absorbancia se ha determinado la concentración de la disolución en contacto con el carbón activo, a lo largo del proceso de retención. La representación de la concentración de la disolución,  $C$  (en mol/l), en función del tiempo (en horas), nos ha permitido obtener las figuras 1 a 5, las cuales aparecen, en general, bien definidas. Por otra parte, en las citadas figuras se puede observar que el tiempo de equilibrio es muy elevado, variando entre aproximadamente noventa horas y unas cuatrocientas ochenta horas, siendo tanto mayor cuanto más elevada es la concentración inicial de la disolución de 2,4-D, y menor la temperatura de trabajo. El hecho de que los tiempos de equilibrio sean tan elevados, hace pensar que el proceso de retención del 2,4-D pueda transcurrir según un mecanismo difusivo, a través de la capa límite de disolvente adsorbido en la superficie del carbón activo, pudiendo el 2,4-D llegar a penetrar en los poros de diámetro adecuado, a fin de ser retenido en la superficie de los mismos.

Conviene señalar que, dado que se trata de disoluciones muy diluidas, el ácido 2,4-D se encuentra en dichas disoluciones totalmente disociado (16), por lo que la especie adsorbida será el ión 2,4, diclorofenoxiacetato, al cual, no obstante, seguiremos designando como 2,4-D.

A partir de los datos representados en las figuras 1 a 5, es posible llegar a determinar el orden y la velocidad específica del proceso de retención del 2,4-D sobre la superficie del carbón activo. Como es bien sabido, para ello suelen utilizarse tres métodos: el diferencial, el integral y el basado en la utilización del tiempo de semirreacción (1, 10). En este trabajo se han utilizado únicamente los dos primeros.

Conviene señalar que el método diferencial se suele emplear de dos formas: la primera, representando el logaritmo de la velocidad a lo largo del proceso en función del logaritmo de la concentración; y la segunda, representando el logaritmo de la velocidad inicial del proceso en función del logaritmo de la concentración inicial. Aun cuando la segunda forma resulta más laboriosa y compleja, hay que tener en cuenta que es la única que, según Letort (11, 12), permite llegar a



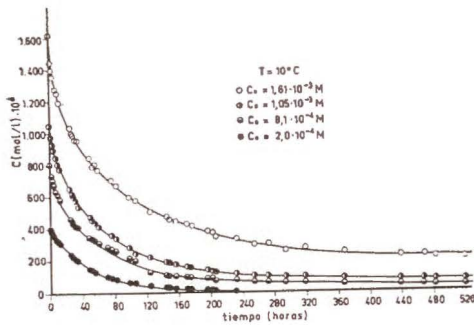


Fig. 1

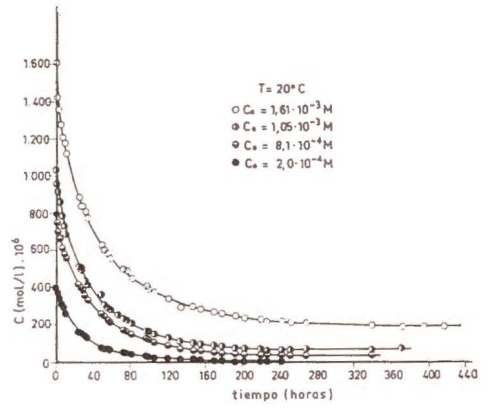


Fig. 2

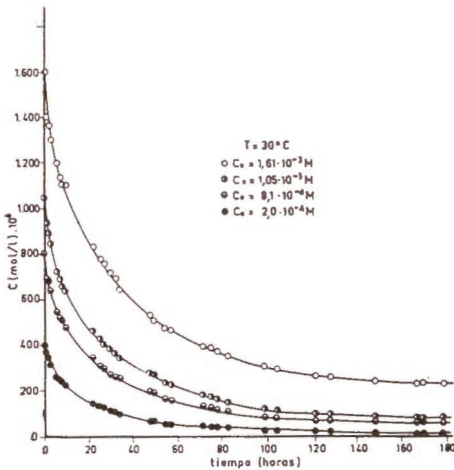


Fig. 3

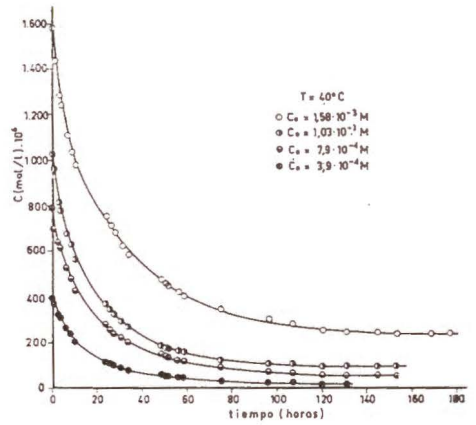


Fig. 4

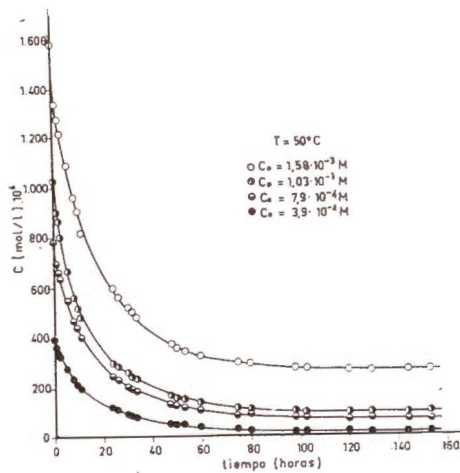


Fig. 5

determinar el orden y la velocidad específica reales del proceso, por lo que ha sido la empleada en el presente trabajo.

A partir de las curvas de las figuras 1 a 5, representadas a escala adecuada, se han determinado las velocidades iniciales correspondientes a cada una de las experiencias realizadas, a las diferentes concentraciones y temperaturas. Los valores obtenidos para dichas velocidades iniciales han sido representados, en una escala doble logarítmica;

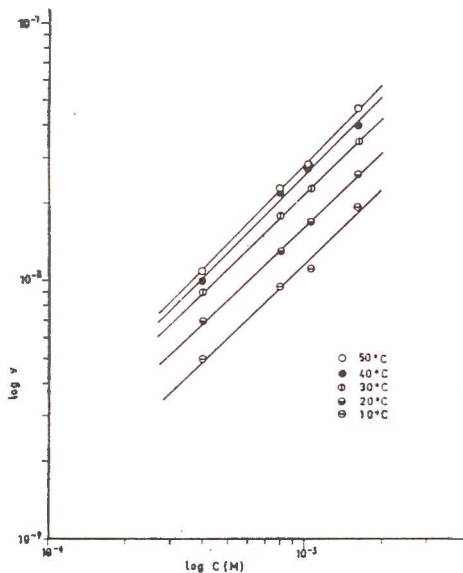


Fig. 6

en función de las correspondientes concentraciones iniciales, obteniendo así la figura 6. Las rectas de la citada figura han sido ajustadas siguiendo el método de los mínimos cuadrados, obteniéndose para las mismas los coeficientes de correlación lineal,  $r$ , que se indican en la tabla I. A partir de los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen de las citadas rectas, determinadas analíticamente, se han calculado, respectivamente, el orden,  $n$ , y la velocidad específica,  $k$ , del proceso de retención. Los valores de  $n$  y  $k$  resultantes aparecen, asimismo, indicados en la tabla I.

A la vista de los valores de  $r$  que aparecen en la tabla I, cabe deducir que los valores experimentales de la velocidad inicial definen la correspondiente recta de regresión  $\log(-dC/dt)_0 = f(\log C)_0$ . Asimismo, se puede observar que el orden del proceso puede considerarse igual a la unidad, lo que, en principio, permitiría pensar que el 2,4-D es adsorbido en forma monómera.

Con el objeto de comprobar que, en efecto, se trata de un proceso

de retención de orden uno, y que dicho proceso es reversible, se ha representado  $\log (C_0 - C_e)/(C_t - C_e) = f(t)$ . En el caso de que se trate de un proceso reversible de orden uno, la citada representación debe dar una línea recta (2), como así ocurre en el presente trabajo, según puede comprobarse a la vista de la figura 7, que se incluye a título de ejemplo.

TABLA I

T (°C)	r	n	k · 10 <sup>5</sup> (s <sup>-1</sup> )
10	1,003	0,962	0,89
20	0,992	0,958	1,22
30	0,997	0,977	1,87
40	0,986	1,014	2,90
50	0,996	1,057	4,25

Por otra parte, en la tabla I se observa que las velocidades específicas de retención son del orden de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , aumentando, como cabía esperar, a medida que lo hace la temperatura, de forma que a  $50^\circ \text{ C}$  dicha velocidad es casi cinco veces superior al valor correspondiente a  $10^\circ \text{ C}$ . De todas formas, estos valores de  $k$  son pequeños, si se comparan con los obtenidos en sistemas análogos (22); esto podría hacer pensar que, como ya se ha indicado, la retención del 2,4-D sobre la superficie del carbón activo tenga lugar mediante un proceso de tipo difusivo a través de la capa límite de disolvente unido directamente a la superficie del adsorbente.

La representación de  $\log (k/T) = f(1/T)$  (figura 8) define una línea recta, la cual ha sido ajustada siguiendo el método de los mínimos cuadrados, obteniéndose, asimismo, en forma analítica, la pendiente y la ordenada en el origen de la citada recta.

Si se tiene en cuenta que la velocidad específica absoluta del proceso viene dada por (1):

$$k = RT/Nh \cdot e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-\Delta H^*/RT}$$

a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen de la citada figura 8 se han calculado, respectivamente, la entalpía de activación ( $\Delta H^*$ ) y la entropía de activación ( $\Delta S^*$ ) del proceso de retención estudiado, para el intervalo de temperatura comprendido entre  $10^\circ \text{ C}$  y  $50^\circ \text{ C}$ . Los valores obtenidos son:

$$\begin{aligned} \Delta H^* &= 6,7 \text{ Kcal/mol} \\ \Delta S^* &= -45,5 \text{ cal/}^\circ\text{K mol.} \end{aligned}$$

El hecho de que  $\Delta H^*$  sea positiva no debe extrañar, ya que la formación de la «especie activada» a través de la cual transcurre el proceso de retención tiene lugar en forma endotérmica (19). Por otra parte, el citado valor de  $\Delta H^* = 6,7$  Kcal/mol está comprendido entre los valores de 2,74 Kcal/mol y 9,45 Kcal/mol encontrados por otros autores (22, 15) al estudiar el proceso de adsorción del 2,4-D, en disolución acuosa, por carbones activos.

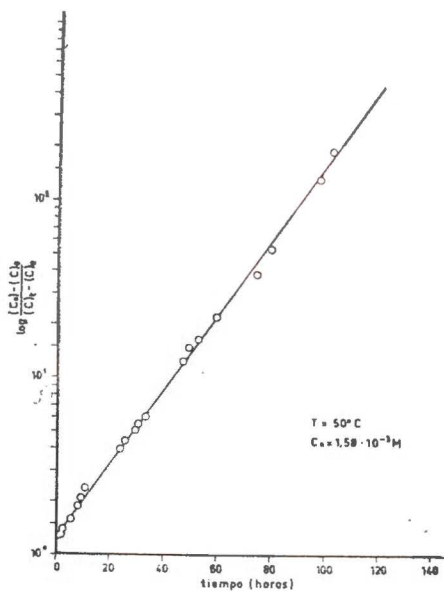


Fig. 7

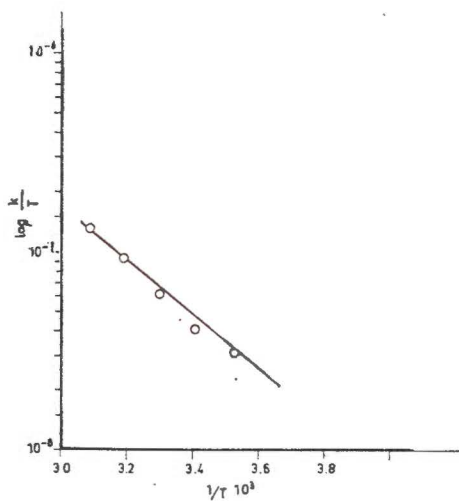


Fig. 8

El hecho de que  $\Delta S^*$  sea negativo, parece indicar que en la citada especie activada, el 2,4-D presenta menos grados de libertad que en la disolución, como cabía esperar. El citado valor de  $\Delta S^* = -45,5$  — cal/°K mol es del mismo orden que el correspondiente al proceso de retención de iones fluoruro, en disolución acuosa, por membranas cambiadoras de aniones (19).

Una vez conocidos los correspondientes valores de  $\Delta H^*$  y  $\Delta S^*$ , se han calculado las energías libres de activación,  $\Delta G^*$ , a las temperaturas de trabajo. Los valores obtenidos para  $\Delta G^*$  son los que aparecen indicados en la tabla II.

A la vista de los datos de la tabla II, se comprende fácilmente que la especie activada a través de la cual transcurre el proceso de retención, es termodinámicamente inestable, siendo tanto más inestable cuanto mayor es la temperatura a que tiene lugar el proceso. Ello está de acuerdo con el hecho de que la velocidad específica del proceso aumente a medida que lo hace la temperatura.

Por otra parte, conviene señalar que los valores de  $\Delta G^*$  encontrados por nosotros son del mismo orden de magnitud que los correspondientes a la energía libre de activación del proceso de retención de DDT por montmorillonita homoiónica sódica (14).

TABLA II

T (°C)	$\Delta G^*$ (Kcal/mol)
10	19,6
20	20,1
30	20,5
40	21,0
50	21,4

A partir de los datos de  $\Delta G^*$  indicados en la tabla II, se han determinado los valores correspondientes a la constante de equilibrio,  $K^*$ , del proceso de formación de la «especie activada», a través de la cual transcurre el proceso de retención. Dichos valores de  $K^*$  son los que aparecen en la tabla III.

TABLA III

T (°C)	$K^* \cdot 10^{15}$ (mol <sup>-1</sup> · l)
10	0,72
20	1,09
30	1,58
40	2,26
50	3,16

Según puede observarse en la tabla III,  $K^*$  varía entre  $7,2 \cdot 10^{-16}$  mol<sup>-1</sup> · l y  $3,16 \cdot 10^{-15}$  mol<sup>-1</sup> · l, aumentando a medida que lo hace la temperatura. Estos valores son muy inferiores a los que corresponden a los procesos de retención de DDT por montmorillonita homoiónica sódica (14) y de iones fluoruro por membranas cambiadoras de aniones (19).

El que tanto  $\Delta G^*$  como  $K^*$  aumenten con la temperatura, justifica plenamente el hecho, observado experimentalmente, de que la velocidad de retención del 2,4-D por carbón activo, aumente con la temperatura.

Por último, conviene hacer constar que en este trabajo se ha abordado sólo el aspecto cinético del proceso de retención del ácido 2,4-D



sobre carbón activo; en un trabajo posterior se procederá a estudiar las correspondientes isotermas de retención a las temperaturas de 20° C y 50° C, con lo cual se pretende obtener información acerca de la magnitud de la superficie del carbón activo empleado, así como de la naturaleza de las interacciones entre la superficie del citado adsorbente y del 2,4-D. Con todo ello, se pretende aportar nuevos datos que sirvan para una mejor comprensión del proceso de retención de solutos sobre sólidos adsorbentes; datos que, en este caso, podrían llegar a ser relacionados con el posible comportamiento del 2,4-D frente a la materia orgánica del suelo.

## RESUMEN

Se ha estudiado la cinética del proceso de retención del ácido 2,4-D, a 10° C, 20° C, 30° C, 40° C y 50° C, por carbón activo granulado Merck ( $\varnothing = 1,5$  mm.). El orden del proceso es  $n = 1$ , y la velocidad específica es del orden de  $10^{-5}$  s $^{-1}$ . La entalpía de activación es  $\Delta H^* = 6,7$  Kcal/mol y la entropía de activación  $\Delta S^* = -45,5$  cal/°K mol. Se han determinado, asimismo, las energías libres de activación y las constantes de equilibrio de formación de la especie activada, a través de la cual transcurre el proceso de retención.

*Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias  
de la Universidad de Granada.*

*Departamento de Investigaciones Químicas (Centro Coordinado  
del C. S. I. C. y de la Universidad de Granada).*

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) ANDER, P. and SONNESSA, A. J. (1965). Principles of Chemistry, The Macmillan Co. New York.
- (2) BAMFORD, M. A. and TIPPER, C. H. F. (1969). The theory of kinetics, 2, Elsevier Publishing Co., New York.
- (3) BEEBE, R. A., GABE, R. L. and KLEINSTENDER, T. C. W. (1966). J. Phys. Chem., 70, 4010.
- (4) BELYAKOVA, L. D., KISELEV, A. V. and KOVALERA, N. V. (1968). Zh. Fiz. Khim., 42, 2289.
- (5) DEITZ, V. R. (1967). J. Phys. Chem., 71, 830.
- (6) DIGIANO, F. J. and WEBER, JR. (1969). Technical Publication T 69-1, Department of Civil Engineering, University of Michigan, Ann. Arbor.
- (7) GAITÁN PERABAD, M. (1971). Estudio de la retención de la simazina sobre algunos minerales homoiónicos de la arcilla. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.
- (8) HASSLER, J. W. (1963). Activated carbon. Chemical Publ. Co., Inc., New York.
- (9) JIMÉNEZ LÓPEZ, A. (1973). Descomposición del DDT por óxidos metálicos, y estudio de la retención en los mismos de los productos de degradación originados. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.
- (10) LAIDLER, K. J. (1966). Cinética de reacciones. Ed. Alhambra, Madrid.
- (11) LETORT, M. (1937). J. Chem. Phys., 34, 206.
- (12) LETORT, M. (1942). Bull. Soc. Chim. France, 9, 1.
- (13) LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. D., VALENZUELA CALABORRO, C. y NAVARRETE GUIJOSA, A. (1973). Anales de Química, 69, 63.

- (14) LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. D., VALENZUELA CALAHORRO, C., NAVARRETE GUIJOSA, A. y GARCÍA RODRÍGUEZ, A. (1977). *Anales de Química*, 73, 504.
- (15) MAGTOTO, E. R., JR. (1966). Ph. D. Thesis. Univ. Maryland, College Park.
- (16) MARTÍNEZ BECERRA, M. A. (1969). Estudio de la difusión de las moléculas del 2,4-D en agua. Tesis doctoral, Universidad de Granada.
- (17) MATTSO, J. S., MARK, H. B., MALBIN, M. D., WEBER, W. J. and CRITTENDEN, J. C. (1969). *J. Colloid Interface Sci.*, 31, 116.
- (18) RINGBOM, A. (1939). *Z. Anal. Chem.*, 115, 332.
- (19) ROMERO MOLINA, M. A. (1975). Estudio cinético del proceso de retención de iones fluoruro por membranas «Permaplex A-20» cambiadoras de aniones. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.
- (20) SHEETS, T. J., CRAFTS, A. S. and DREVER, H. H. (1962). *J. Agr. Food Chem.*, 10, 458-462.
- (21) UPCHURCH, R. P. and MASON, D. D. (1962). *Weeds*, 10, 9-14.
- (22) WEBER, W. J., JR. and COULD, J. P. (1966). *Advance in Chemistry Series*, 60, 280. R. F. COULD, A. C. S. Publication. Washington.
- (23) WEBER, W. J. and MORRIS, J. C. (1963). *J. Sanit. Eng. Div.*, 89, 31.
- (24) WEBER, J. B., PERRY, P. W. and UPCHURCH, R. P. (1965). *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29 (6), 678-88.
- (25) WILLARD, H. H., MERRITT, L. L., JR. and DEAN, J. A. (1958). *Instrumental Methods of Analysis*. D. Van Nostrand Co. Inc., New York.

Recibido para publicación: 3-II-76

# PROCESOS GEO-EDAFICOS EN LA GENESIS, EVOLUCION Y DESARROLLO DE LA TIERRA PARDA MERIDIONAL

## III. PERFILES DESARROLLADOS SOBRE ROCA PLUTONICA. CARACTERISTICAS MINERALOGICAS Y MICROMORFOLOGICAS

por

J. L. MORENO ALVAREZ (†) y A. GUERRA DELGADO

### SUMMARY

GEOEDAPHICAL PROCESS IN THE TIERRA PARDA MERIDIONAL (XEROCHREPT). GENESIS, EVOLUTION AND DEVELOPMENT. III. PROFILES FROM PLUTONIC ROCK: MINERALOGICAL AND MICROMORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS

Mineralogical and micromorphological characteristics of five Tierra Parda meridional (Xerochrept) typical profiles has been studied.

Mineralogical analysis exposes the composition, morphology and weathering grade of the sand's fraction minerals; composition and cristalinity of the clay's minerals and silt composition.

Micromorphological study includes some observations about soil microstructure giving importance to the s-matrix.

### INTRODUCCIÓN

El estudio genético de los suelos presenta, por lo general, un amplio problema de interpretación basado en el establecimiento de las modificaciones que tienen lugar en el material originario durante el desarrollo de los procesos edafogenéticos.

Estas modificaciones deben ser consideradas por separado o, al menos, intentar su caracterización de la forma más sencilla posible.

El ensamblaje posterior de todos los estadios intermedios de la evolución darán como consecuencia el conocimiento de la acción edafogenética para una determinada época y un determinado lugar.

Desde el punto de vista de la tierra parda meridional, los estadios

intermedios de evolución se encuentran en magníficas condiciones para ser estudiados, dado que la alta agresividad desarrollada por el medio ambiente sobre el material originario sólo se pone de manifiesto bajo determinadas condiciones climáticas y, en consecuencia, deja impresas con claridad las huellas de su actuación.

Por ello hemos planteado este trabajo desde los puntos de vista que nos permitan conocer la composición mineralógica de las distintas fracciones que constituyen el suelo, así como la interrelación que existe entre las especies minerales primarias y las de neoformación, prestando, por otra parte, especial interés a aquellos aspectos que aporten los datos suficientes para establecer la distribución relacionada de los elementos que componen los diversos horizontes, considerados aquellos en su posición original, ya que el estudio se realiza sobre muestra sin disturbar; de esta manera, la interpretación de los procesos edáficos que han tenido lugar en los perfiles viene apoyada por medio del estudio micromorfológico.

El contraste posterior entre los resultados obtenidos y los aportados por perfiles desarrollados sobre otro tipo de roquedo, dará mayor amplitud al campo de la interpretación para definir claramente qué evolución sufre la roca madre para llegar a tierra parda meridional y cuál es la acción de los agentes formadores del suelo sobre la fase mineral del mismo, pudiendo, además, por medio de la micromorfología, definir aspectos que escapan a otros métodos de estudio.

#### TÉCNICAS EXPERIMENTALES

El análisis mineralógico se ha realizado a partir de muestras individualizadas, siguiendo las técnicas del análisis mecánico.

Con respecto a la fracción arena, han sido seguidos los métodos de Pérez Mateos (1948) (1953) (1965) y (1968). Para el contaje se utilizaron montajes microscópicos permanentes en la fracción densa e inclusiones en una mezcla de cloro-benzol y nitrobenzol para la ligera, que había sido teñida previamente siguiendo la técnica de Alexandre y Pinilla (1968). El cálculo se realizó sobre doscientos granos minerales y transparentes de tamaño comprendido entre 0,5 y 0,05 mm., siendo utilizada excepcionalmente la fracción 1 a 0,5 mm.

La mineralogía de limos fue determinada por difusión de rayos X sobre el diagrama de polvo.

La fracción arcilla se caracterizó, igualmente, mediante difracción de rayos X (utilizando los diagramas de polvo y de los agregados orientados) y microscopía electrónica (por visión directa con un microscopio electrónico Phillips-300).

Para el análisis micromorfológico se han utilizado cortes delgados de suelo procedentes de muestras embutidas con Cronolita 1108 de

Resopal (rebajada al 50 por 100 con disolvente M), empleando peróxido m. e. c. (como catalizador) y naftenato de cobalto (como activador).

## ANÁLISIS MINERALÓGICO

### *Mineralogía de arenas*

#### *Fracción ligera*

Los tamaños de grano comprendidos entre 0,5 y 0,05 mm. de diámetro presentan, como característica general, una predominancia del cuarzo sobre el resto de las especies minerales.

Las proporciones, sin embargo, oscilan ampliamente de unos a otros perfiles y de un horizonte a otro, dentro del mismo perfil, puesto que la amplia variación de composición de los materiales originarios condiciona la presencia de este mineral. Es por ello que los porcentajes del mismo deben ser considerados exclusivamente en cuanto a su variación dentro del mismo perfil o bien ser correlacionados entre aquellos perfiles que posean una relativa identidad de composición en su roca madre.

Otro aspecto que debe tenerse en cuenta, al considerar estas proporciones, es la alta resistencia a la alteración que presenta el cuarzo (en un ambiente moderadamente ácido) y en consecuencia tomar los porcentajes de los horizontes superficiales como relativos frente a los presentados por los horizontes rocosos o de transición (B)C, pues se producen en los primeros concentraciones debidas a la destrucción de los minerales menos resistentes.

Por otra parte, el tamaño de grano de la roca posee mucho interés, ya que va a influir en la frecuencia media de aparición de ciertas especies minerales. Junto a esta característica la presencia de cuarzo debe unirse al grado de alteración que posee la roca, pues a un mayor grado de meteorización corresponde una trituración más fuerte de los minerales resistentes.

Tomando en consideración todo lo expresado hasta el momento, vemos que solamente son comparables los perfiles XXXII y XXXIII (ambos desarrollados sobre adamellita) y con ciertas reservas los perfiles XXII y XXVII, cuya composición química es relativamente semejante.

En los primeros, observamos un aumento de cuarzo en los horizontes del «solum», fundamentalmente en (B), al igual que sucede en el perfil XXVII. Las proporciones disminuyen bruscamente en el primero de los horizontes rocosos para volver a crecer con la profundidad.

Son excepciones para la especificación anterior, los perfiles XXII y XXXI, que poseen en sus horizontes estructurales porcentajes más bajos que en los horizontes orgánicos, hecho que consideramos debido



al mayor tamaño de grano de la roca madre y a la débil alteración que no produce una trituración acusada. Por otra parte, el arrastre superficial de los materiales por las aguas de escorrentía determina una cierta concentración de esta especie mineral.

Esta última especificación debe ser aplicada al perfil XXXI, dado que las proporciones que presenta en los 35 cms. primeros son mucho mayores que las que poseen los horizontes rocosos.

El resto de los componentes minerales presentan porcentajes en razón a la composición de la roca y el grado de trituración, que ya ha sido explicado para el cuarzo. Por ello las mayores proporciones de feldespato potásico pertenecen al perfil XXII (cuyo material originario es un granito calcoalcalino). Estas proporciones disminuyen en el perfil XXVII y se hacen muy pequeñas en el resto de los perfiles. Las diferencias de contenido que se observan en los horizontes C<sub>2</sub> y C del perfil XXII con respecto al resto de sus horizontes se deben al gran tamaño de grano que posee la roca, aspecto que determina su exclusión de la fracción fina del suelo.

El perfil XXVII muestra un aumento en C que atribuimos a la menor alteración que allí se pone de manifiesto, hecho que queda patentizado por la variación de la fracción arcilla.

El resto de los perfiles deben su comportamiento a la composición del material originario y a la desagregación y rotura del mismo para alcanzar el tamaño que aquí consideramos.

En sentido paralelo, se establecen los porcentajes de plagioclasa, sus elevados contenidos dentro de los perfiles son debidos, bien al pequeño tamaño de grano que alcanza esta especie mineral durante la cristalización, o bien a la composición de la roca (grano diorita y adamellita) que implica una predominancia de este tipo de feldespato sobre las ortoclasas. En lo referente a los filosilicatos, la biotita es mucho más abundante que la moscovita, quedando esta última relegada al perfil XXVII únicamente, que es donde la biotita alcanza, a su vez, los mayores porcentajes.

Por otra parte, esta especie mineral es un buen indicador de las zonas de alteración, ya que sus contenidos descienden rápidamente dentro de las mismas; este es el caso de los horizontes C<sub>1</sub> del perfil XXII, C<sub>2</sub> del XXVII y (B) de los perfiles XXXII y XXXIII.

Los agregados minerales están escasamente representados; no aparecen aglomerados, dado el buen drenaje que poseen todos estos perfiles. Las alteritas son escasas en todos los horizontes, si exceptuamos el perfil XXXII que posee en A y (B) porcentajes ciertamente elevados.

Como confirmación de las hipótesis referentes a tamaño de grano y grado de trituración, hemos realizado el estudio de las fracciones de 1 a 0,5 mm. en los perfiles XXII y XXXIII por ser los más significativos. En el primero de ellos, el cuarzo mantiene sus porcentajes en el horizonte orgánico, aumenta fuertemente con relación a la frac-

ción anterior, en el horizonte (B), y disminuye luego con la profundidad, aunque sus valores se sitúan siempre por encima del 30 por 100.

Las ortoclasas presentan proporciones superiores al 50 por 100 en todos los horizontes exceptuando el C<sub>1</sub> (45 por 100). En contraposición, los porcentajes de plagioclasa se hacen muy bajos, en profundidad, desapareciendo en (B) y volviendo a aparecer con una proporción significativa en C<sub>1</sub> para volver a disminuir en C<sub>2</sub>. Son más abundantes los agregados minerales y muy escasas las micas. Los aglomerados y las alteritas no existen.

El perfil XXXII presenta como característico la desaparición del cuarzo y del feldespato potásico en C, un fuerte aumento del plagioclasa (67 por 100) y de los agregados minerales (30 por 100). Junto a ellos, un descenso muy fuerte del contenido en biotita (3 por 100) y una escasez marcada de alteritas (1 por 100). Los aglomerados no aparecen tampoco dentro de esta fracción. Todos estos aspectos se encuentran estrecha y exclusivamente relacionados con la composición de la roca y con el tamaño de grano considerado que excluye, por sí mismo, ciertas especies minerales. La morfología de los granos de ambas fracciones posee características similares para todos los perfiles y así el cuarzo se presenta en general con aspecto subangular a subredondeado y muy raramente redondeado (perfil XXXIII). En ocasiones posee forma prismática y siempre inclusiones de minerales cristalinos y opacos. No es frecuente la corrosión superficial, pero sí el recubrimiento por compuestos de hierro de la superficie de los granos minerales. Los feldespatos son igualmente subangulares y con menor frecuencia prismáticos, siendo estos últimos más abundantes en las proximidades de la roca madre. Algunos se presentan redondeados (perfil XXXI) y otros maclados (perfiles XXVII y XXXI). En general, se encuentran alterados, aunque es frecuente encontrarlos frescos. Su superficie presenta, en ocasiones, recubrimiento de óxidos de hierro.

La biotita aparece en láminas irregulares o redondeadas, siendo poco frecuentes las pseudoexagonales y las subredondeadas. En general, bien conservada y con inclusiones de rutilo y opacos. Algunos granos están decolorados, dando lugar a una mica de color blanco y transparente que por sus propiedades ópticas aparece como moscovita generada en el proceso de alteración de la biotita.

### *Fracción densa*

Su composición mineralógica muestra una clara separación, en dos grupos, de las áreas de muestreo consideradas. Uno de ellos viene definido por la presencia de biotita como mineral predominante y corresponde a las zonas cordobesa y sevillana, sus perfiles más representativos son el XXII para la primera y el XXVII para la segunda.



La asociación mineralógica de ambos difiere algo, dado que se encuentra condicionada por las diferentes características del material originario, y así, mientras el perfil XXII presenta en ella mica-circón-titanita (epidota-zoisita), el perfil XXVII modifica la misma en el sentido mica-silimanita-granate-circón (epidota-zoisita)-anfíboles-turmalina.

En ambos perfiles la mica es biotita y, en general, se encuentra bien conservada. No obstante, algunas de ellas se presentan algo modificadas por la alteración y consecuentemente, como sucede en el perfil XXVII, algunas han perdido total o casi totalmente su color pasando a micas blancas. Encontramos, además, algunos granos de clorita, tipo sogenita, con inclusiones de rutilo.

Los anfíboles quedan representados por hornblenda verde y los granates son de tipo almandino. La silimanita pertenece a la variedad fibrolita y se presenta como paquetes de fibras que poseen una cierta alteración. El segundo grupo de perfiles, pertenecientes al área onubense, queda caracterizado por la presencia de anfíbol como especie mineral más abundante; se trata fundamentalmente de hornblenda, tanto verde como parda y más raramente, aunque siempre unida a ella, actinolita (perfil XXXI). El resto de la asociación mineralógica viene definida por turmalina-mica-circón, para el perfil XXXIII, dado que los demás perfiles no presentan ninguna asociación bien definida, sin embargo, de manera esporádica aparecen algunos granates (tipo andradita), titanita, estanrolita y algunos minerales de la serie epidota-zoisita.

Los opacos naturales son comunes, con independencia del área a que aquellos pertenezcan, excepción hecha del perfil XXII, donde no han sido localizados en ninguno de sus horizontes. Su composición les caracteriza como de tipo magnetita para los de hierro y de tipo ilmenita para los de titanio.

Los opacos de alteración son frecuentes en todos los horizontes, salvo en el perfil XXXI, donde sólo quedan reflejados en superficie, dada la composición de los minerales primarios, se hallan constituidos por óxidos o hidratados tipo hematites y leucoxeno.

Una gran parte del conjunto de granos minerales que forman la asociación mineralógica total se encuentran alterados y, en ocasiones, aparecen, en el caso de los transparentes, con pérdida total o casi total de sus propiedades ópticas, lo que hace que pasen a engrosar el abundante grupo de las alteritas.

Con respecto a la morfología de los granos, cabe resaltarse que es poco frecuente encontrar especies minerales idiomorfas, siendo la única excepción los circones que, a veces, presentan cristales bien formados. Las micas son irregulares y más raramente redondeadas, poseyendo carácter alotriomorfo el resto de los granos que constituyen esta fracción.

### *Mineralogía de limos*

Para la mejor caracterización de los materiales incluidos en este tamaño han sido utilizados dos fracciones comprendidas entre 2 y 5 micras y entre 5 y 20 micras, no considerando las de diámetro superior, puesto que su composición es muy semejante a la que presentan los componentes de tamaño arena.

#### *Fracción de 20 a 5 micras*

Dentro de una composición homogénea caracterizada por la presencia de mica, metahallosita y vermiculita como especies minerales predominantes, encontramos una amplia variación cuantitativa entre los diferentes perfiles. Este aspecto queda condicionado por la composición mineralógica de la roca madre, por la meteorización sufrida por la misma y por la trituración causada por esta alteración química, sobre los minerales primarios.

En este sentido, observamos que las variaciones más pequeñas tienen lugar en el perfil XXII, donde las proporciones de cuarzo, feldespato y mica representan casi la totalidad de sus constituyentes. El resto de la asociación viene definida por metahallosita, que aumenta ligeramente con la profundidad e indicios de vermiculita en los horizontes rocosos, que son, en suma, aquellos que retienen la humedad por espacio de tiempo mayor, dadas las características de grueso tamaño de grano y fácil percolación, que se hacen patentes en los horizontes estructural y orgánico.

Algo semejante ocurre en el perfil XXVII, aunque la predominancia corresponde en él a la mica, que alcanza valores muy elevados en todas las profundidades. Cuarzo y feldespato, se encuentran igualmente representados, aunque sólo a nivel de indicios. Como minerales de neoformación, al igual que sucedía en el perfil descrito con anterioridad, encontramos vermiculita que aumenta con la profundidad para alcanzar sus máximas proporciones en C<sub>2</sub> y metahallosita que aumenta en este mismo sentido hasta el horizonte C<sub>1</sub>, para disminuir a continuación en el resto de los horizontes rocosos.

Los perfiles XXXI y XXXII presentan una composición mineralógica muy semejante. En ellos, es la vermiculita el mineral secundario mejor representado, alcanzando proporciones importantes hasta en los horizontes rocosos (C<sub>1</sub>). El resto de los componentes raramente supera el nivel de indicios, siendo la única excepción la metahallosita, que en el horizonte A del perfil XXXI iguala en contenido a la vermiculita, para descender de manera homogénea en profundidad. El resto de la asociación se completa con mica, cuarzo y feldespato.



Aspecto muy diferente presenta el perfil XXXIII, ya que en él desaparece prácticamente la vermiculita para aumentar de manera considerable mica y metahalloisita. La primera se mantiene con proporciones muy semejantes en todos los horizontes, excepto en  $C_2$ , donde aumenta ligeramente. La segunda aumenta en A(B) y  $C_1$  y presenta contenidos similares en el resto de los horizontes.

Los minerales primarios, cuarzo y feldespato, se mantienen en pequeña proporción, al igual que sucede en la mayor parte de los perfiles.

Estas variaciones de contenidos se encuentran lógicamente relacionadas con aquellas que presenta la fracción arena, donde observamos un aumento de mica bastante acusado con respecto a los otros dos perfiles del área onubense.

En algunos perfiles (XXII, XXXI y XXXII) aparece, en pequeña cantidad, una especie mineral cuyos espaciados inducen a interpretarla como un anfíbol de tipo hornbléndico, aspecto que no se halla en contraposición con la composición mineralógica, dada para la fracción arena, si exceptuamos el caso del perfil XXII, donde quizás por el escaso tamaño de grano que la citada especie mineral presenta, no queda reflejada dentro de la fracción superior a 50 micras. La mayor parte de las especies minerales que forman las asociaciones dadas con anterioridad se encuentran alteradas, poseyendo en casi todos los casos una cristalinidad baja.

#### *Fracción comprendida entre 5 y 2 micras*

Presenta características semejantes a las ya descritas para la fracción anterior, siendo la asociación mineralógica aproximadamente la misma y estando estrechamente relacionada con la composición de los materiales originarios de cada uno de los perfiles.

Los minerales primarios se encuentran poco modificados y por ello es frecuente que aparezcan representados en este nivel, debido a la fuerte trituración que ha sufrido la roca madre. Al igual que sucedía dentro de la fracción anterior, la especie mineral más abundante es la mica para los perfiles XXII, XXVII y XXXIII, y la vermiculita para el perfil XXXI y el XXXII. Dentro de los del primer grupo la distribución con arreglo a sus horizontes es muy diferente y así, mientras en el primero de ellos no sufre modificación con la profundidad, en los otros dos el contenido se mantiene paralelo en los horizontes superficiales y estructurales para aumentar posteriormente en los rocosos. Junto a la mica se encuentra metahalloisita, más abundante en los perfiles XXII y XXXIII y con proporciones más bajas o iguales en XXVII; cuarzo, generalmente en menores cantidades para los tres perfiles y feldespato que mantiene sus proporciones; completando la asociación mineralógica unas pequeñas cantidades de vermiculita que siempre son superiores a las presentadas por el tamaño ya estudiado.



Los perfiles XXXI y XXXII poseen vermiculita en proporciones iguales o menores a las de la fracción superior a 5 micras, metahalloisita más abundante en XXXI y escasa en XXXII, y mica que nunca supera el nivel de indicios al igual que sucedía en la fracción descrita con anterioridad.

El perfil XXXII posee, aunque también a nivel de indicios, feldespatos, especie que no aparece en el XXXI. El cuarzo que ha desaparecido totalmente en ambos perfiles. Los anfíboles solamente se hallan representados en el perfil XXXI, su proporción es escasa, dado el tamaño de esta fracción, sin embargo, ayuda a su interpretación la abundancia de los mismos en las fracciones de mayor diámetro. Todas las especies minerales descritas se encuentran alteradas si exceptuamos el caso del cuarzo y algunos feldespatos.

La vermiculita generada por degradación de la mica presenta buena cristalinidad solamente en los perfiles XXXI y XXXII, siendo más baja la que poseen metahalloisita y mica.

#### *Mineralogía de arcillas*

Ha sido considerada solamente una fracción que engloba a todos aquellos minerales que se encuentran por debajo de las dos micras de diámetro.

La composición de la misma es muy semejante a la dada para las fracciones de limo, aunque aquí viene incrementada en algunos casos por la presencia de montmorillonita y disminuida por la total desaparición del cuarzo.

Las especies minerales que aparecen con mayor asiduidad son mica y metahalloisita, ambas poseen proporciones elevadas en todos los perfiles, menos en el XXXI, donde la mica se presenta a nivel de indicios.

La vermiculita, al igual que sucedía en las fracciones anteriores, posee su proporción más elevada en los perfiles XXXI y XXXII, estando presente en el resto, aunque a niveles muy inferiores de contenido.

En pequeña cantidad aparece montmorillonita, fundamentalmente en el área onubense, aspecto que consideramos ligado a la mayor basicidad de las rocas que dan origen a estos suelos. Se encuentra igualmente representada en los horizontes rocosos del perfil XXVII, dado que es allí donde se concentra la solución del suelo, debido a la magnífica permeabilidad del resto de los horizontes y en consecuencia a la mayor riqueza en bases que define la neoformación de la misma. No obstante, la evacuación lateral del agua de percolación impide la formación masiva, con lo que sus proporciones son relativamente escasas.

Como ya ha sido expresado, los tectosilicatos se encuentran escasamente representados y así solamente encontramos indicios de feldespato en el perfil XXII y el horizonte (B) del perfil XXXII.

No encontramos cuarzo, ni interestratificados. El primero debido, sin duda, a que el tamaño de grano de la roca no lo permite. Los segundos tampoco han sido localizados por difracción, ya sea por su escasa proporción o por no encontrarse formados. No obstante, con ayuda del microscopio electrónico han sido observadas ciertas transformaciones de mica en vermiculita que consideramos responsables de los espaciados a 12 Å que se ponen de manifiesto en algunos diagramas.

La observación microscópica ha permitido igualmente localizar ciertas especies minerales de difícil caracterización en los difractogramas. En este sentido, podemos señalar la presencia de minerales de hierro de tipo goetita y turita, que junto a algunos carbonatos completan la asociación mineralógica. Se observan además geles de sílice y con carácter esporádico minerales como montmorillonita y clorita en perfiles donde no habían sido localizados por otros métodos. Junto a éstos, aparecen también algunas caolinitas, aunque siempre muy escasas y con cristalinidad deficiente.

Es frecuente encontrar transformaciones de mica en halloisita, y óxidos de hierro que recubren la superficie de los minerales.

Desde el punto de vista de conservación de las diferentes especies minerales, debe ser resaltado la baja cristalinidad de la mayor parte de las mismas, si exceptuamos algunas micas y la metahallosita (presente en el perfil XXXIII). En general, todas estas especies se encuentran alteradas.

### *Análisis micromorfológico*

Aunque los caracteres micromorfológicos generales que presentan las tierras pardas meridionales desarrolladas sobre rocas plutónicas son muy semejantes, hemos considerado de interés la realización de un estudio individual para cada uno de los perfiles, dado que entre ellos existen aspectos específicos y diferenciadores que caracterizan no solamente los suelos desarrollados sobre uno u otro tipo de roca, sino también los distintos horizontes que les componen.

Los resultados que se exponen a continuación en cada uno de los perfiles permiten fijar a manera de conclusión las características medias que poseen las tierras pardas meridionales desarrolladas sobre el tipo de roca ya aludido.

### *Perfil XXII*

Presenta una estructura poco o nada desarrollada, dada la elevada proporción de arena que contiene en todos sus horizontes; es por ello que la porosidad se encuentra casi exclusivamente representada por

huecos intergraduales, observándose algunas cavidades cerradas de paredes rugosas en el horizonte (B)A.

Los agregados aparecen solamente en el horizonte superficial, son pequeños y se deben a la actividad de la edafofauna, miriapodos que son los causantes de los tubos y cámaras de habitación que se observan. Algunos restos coprógenos, probablemente procedentes de los mismos, se encuentran también presentes en este horizonte.

La s-matriz está compuesta por varios tipos de granos minerales de tamaño arena, que corresponden íntegramente a los minerales primarios y accesorios que constituyen el material originario.

La predominancia de los feldspatos dentro de la asociación mineralógica media, así como las características que presentan hace que sean éstos la especie mineral más interesante. En general aparecen algo alterados en todos los horizontes y algunos poseen rasgos de isotropización, presentándose más raramente corroídos (C<sub>2</sub>).

El cuarzo posee tamaño muy variable (2 mm. a 50 micras), pero, en general, predomina dentro de los primeros términos de la escala con formas subangulares.

La biotita se encuentra alterada, exfoliada y a veces formando pajuelas decoloradas. Junto a ella aparecen algunos circones de tamaño aceptable.

Los opacos naturales de tipo magnetita están alterándose, pasando a compuestos de hierro que tiñen, en parte, el campo de la preparación. Los de tipo ilmenita se presentan como leucoxeno, una vez que han sufrido el proceso de meteorización.

Todo el conjunto de minerales primarios que forman los horizontes rocosos se presenta resquebrajado y en sus líneas de fractura se introducen compuestos de hierro movilizado por los procesos de alteración.

La distribución relacionada básica es granular, no apareciendo claro ningún tipo de distribución relacionada específica, aunque en los horizontes más profundos se intuye una tendencia a patrones reticulados (Eswaran y Baños, 1975).

El plasma es escaso, arcillo-ferruginoso, de color pardo y en los horizontes (B)A y (B), rodea en parte a los granos minerales.

La materia orgánica es relativamente escasa, su proceso de humificación es bueno y el humus que se presenta en proporciones muy pequeñas, es de tipo mull en el horizonte A. En los horizontes sub-superficiales los restos vegetales son secciones de raíces más o menos descompuestas que se ponen de manifiesto hasta el horizonte C<sub>2</sub>, disminuyendo en proporción pero aumentando en tamaño con la profundidad. No existen microrrasgos ni separaciones edáficas típicas.



*Perfil XXVII*

Presenta una microestructura poco desarrollada que posee escasas cavidades en el horizonte (B) que no llegan a determinar una porosidad aceptable. Estas cavidades son en la mayor parte de los casos cerradas y sus paredes tienden a ser lisas.

Los agregados son escasos y pequeños y se encuentran únicamente en el horizonte superficial. Pertenecen a la actividad de la edafofauna, que dado el estado de sequedad del perfil está representada casi exclusivamente por arácnidos y miriapodos.

La s-matriz se encuentra constituida por gran cantidad de granos minerales tamaño arena que predomina sobre las proporciones, muy reducidas, del plasma.

En términos generales, los granos minerales son representativos de la asociación mineralógica primaria del material originario y así encontramos, dentro de un conjunto con heterometría marcada, cuarzo que, aunque disminuye sus proporciones con la profundidad, se halla representado en todo el perfil.

Los feldespatos son fundamentalmente plagioclasa, aunque se observan algunas ortoclasas y están todos ellos alterados se observan laminitas de sericita, en los contenidos en los horizontes superficiales, etapa de alteración que se hace más intensa en los rocosos, donde es frecuente encontrar algunos isotropizados y otros corroídos. No obstante, salvo en el horizonte C, las plagioclasas se encuentran algo mejor conservadas que los feldespatos potásicos.

La biotita se encuentra alterada igualmente, a veces exfoliada y frecuentemente decolorada, pasando a una mica incolora que deja en libertad durante la alteración cantidades importantes de hierro.

Observamos, además, algunos granates alterados, fibrolita, circón, opacos naturales y alterados y fragmentos de la roca madre en diversos estados de alteración.

El plasma es escaso, arcillo-ferruginoso, de color pardo rojizo que enrojece algo más su color a partir del horizonte (B), donde aparece un comienzo de separaciones de plasma en torno a los granos minerales y líneas de fractura de éstos.

La distribución relacionada básica es grano-porfírica en todos los horizontes, no teniendo dentro de la distribución relacionada específica más que patrones con una ligera tendencia reticulada en los horizontes más profundos.

La materia orgánica es abundante y en el horizonte A son frecuentes los restos vegetales semi-frescos procedentes del aparato vegetativo aéreo de las plantas y las secciones de raíces. El humus es de tipo moder mulliforme. Las secciones de raíces se hacen menos frecuentes en (B) y desaparecen totalmente en el resto de los horizontes.



No existen microrrasgos, ni separaciones edáficas características.

El perfil presenta aportes que consideramos procedentes de algún afloramiento cercano, pero que igualmente consideramos que no han incluido en el desarrollo del perfil.

### *Perfil XXI*

La microestructura se encuentra poco desarrollada, aunque en los horizontes profundos se observa una cierta evolución hacia una estructura con grietas de carácter fisurado.

La porosidad viene representada, fundamentalmente, por cavidades rugosas y cerradas en los horizontes A y (B), que, en ocasiones, muestran cierta tendencia hacia un suavizado de la forma de sus paredes. En el horizonte (B)C aparecen ciertas fisuras rugosas de forma curvada.

No se observan agregados, aunque existe actividad de la edafofauna como se deduce de la existencia de restos coprógenos en el interior de raíces parcialmente descompuestos, en el horizonte (B).

La s-matriz presenta dentro de los granos minerales una asociación que incluye además de las especies primarias y accesorias del material originario, fragmentos de cuarzo y cuarcita y bloques pequeños de roca madre sin desagregar.

Los feldespatos y anfíboles se encuentran poco alterados, presentando únicamente agrietamiento en los horizontes más profundos. Los primeros son fundamentalmente plagioclasas que, a veces, mantienen su carácter idiomorfo y los segundos están representados por hornblenda verde y parda que en el horizonte C<sub>1</sub> aparece ligeramente alterada en su núcleo de los cristales. La biotita se encuentra exfoliada y decorada, en algunos casos las láminas se abren en forma de pincel.

El resto de los accesorios queda representado por circón, bien conservado y con aspecto ecudral y magnetita que está pasando a óxidos e hidróxidos de hierro por efecto de la alteración.

El plasma es escasísimo, de tipo arcillo ferruginoso y color pardo. Parte de los compuestos de hierro se distribuyen por las preparaciones tiñendo ciertos campos de las mismas.

La distribución relacionada básica corresponde a gránulo-porfírica, para los horizontes más superficiales, pasando a porfírica granular en el horizonte de transición. No se observa ningún tipo de distribución relacionada específica.

La materia orgánica se presenta en cantidades considerables y se halla bien humificada, siendo el humus de tipo mull. Aparecen secciones de raíces en todos los horizontes, aunque en la mayor parte de los casos se encuentran algo descompuestas o poseen restos coprógenos en su interior.

No existen microrrasgos, ni separaciones edáficas. Se observa, sin

embargo, la presencia de ciertos aportes que procedentes de afloramientos cercanos contaminan la zona superficial del perfil, pero que no creemos tengan influencia decisiva en la evolución de éste.

### *Perfil XXXII*

Microestructura escasamente desarrollada que en profundidad adquiere una cierta evolución hacia una estructura fisurada, aunque, igualmente, con muy poco desarrollo.

La porosidad viene representada al igual que en los perfiles anteriores por cavidades cerradas rugosas y fisuras cortas de paredes irregulares y forma curvada.

No se observan agregados, dada la escasa actividad de la edafofauna. No obstante en el interior de algunas secciones de raíces aparecen ciertas acanaladuras que probablemente se deban a aquélla.

La *s*-matriz se encuentra casi fundamentalmente formada por granos minerales de tamaño arena que se presentan alterados en su mayor parte.

Los feldespatos, por ejemplo, aparecen tanto isotropizados como en buen estado de conservación (plagioclasas sódicas). Son frecuentes, igualmente, los que poseen un avanzado estado de sericitización.

La biotita se encuentra alterada profundamente hasta tal punto que no sólo se exfolia, sino que se observa fuertemente triturada en C y decolorada y triturada en los horizontes superficiales. La hornblenda y el cuarzo son especies que se encuentran prácticamente frescas, al igual que los opacos naturales.

Aparecen, además, algunos fragmentos de la roca madre, en diversos estados de alteración. El plasma es escaso, posee carácter arcillo ferruginoso y presenta color pardo. Los horizontes rocosos muestran tinciones en diversos campos de la preparación debido a los compuestos de hierro liberados por la meteorización.

La distribución relacionada básica es gránulo porfírica, no se observa ningún tipo de distribución relacionada específicamente, ya que únicamente en el horizonte C distinguimos una trituración de las biotitas con separación de compuestos plásmicos que adquieren un aspecto reticulado.

La materia orgánica es frecuente, se encuentra representada por restos de raíces prácticamente sin descomponer y que disminuyen con la profundidad que en A poseen acanaladuras debidas a la edafofauna. Se encuentra relativamente bien humificada, siendo el humus de tipo moder mulliforme.

No existen microrrasgos edáficos, ni ningún tipo de separaciones plásmicas.



### Perfil XXXIII

Microestructura poco desarrollada en todos los horizontes, excepto en (B), dado el alto porcentaje de arena que todos ellos poseen y que determina la acumulación de granos minerales que dejan entre sí, únicamente, huecos intergranulares.

El horizonte (B) presenta una ligera tendencia hacia una estructura fisurada. La porosidad viene marcada por huecos intergranulares en A y A(B), siendo muy escasas las cavidades que cuando existen son cerradas y de paredes rugosas. En (B) aparecen algunas fisuras y grietas curvadas y rugosas, estas últimas con división dicotómica.

Los agregados son escasos y sólo se encuentran representados en el horizonte superficial, sin embargo poseen un tamaño considerable.

La s-matriz se encuentra fundamentalmente formada por granos minerales de tamaño muy homogéneo que se encuentran, al menos en parte, recubiertos por compuestos de hierro.

Los feldespatos se encuentran alterados, algunos isotropizados y otros en avanzado estado de sericitización, siendo menos frecuentes los corroídos.

La biotita presenta una meteorización marcada, pues, en general, se presenta exfoliada y decolorada, pasando en C<sub>1</sub> a tomar un cierto aspecto de clorita.

Los opacos se encuentran pasando a compuestos de hierro que tiñen el campo de la preparación y se distribuyen, junto a los óxidos e hidróxidos procedentes de la alteración de la biotita, entre las líneas de fractura que presenta el edificio cristalino de la roca.

El resto de las especies minerales se presentan escasamente alteradas.

El plasma es escaso, posee carácter arcillo ferruginoso y presenta color pardo rojizo con tendencia a rojo en las líneas de fractura de los minerales, donde adquiere aspecto de fisuras birrefringentes fluidales.

La distribución relacionada básica es de carácter granular para los horizontes superficiales y porfirico granular para el horizonte estructural. No existe ningún tipo bien definido de distribución relacionada específica.

La materia orgánica es frecuente y consta de secciones de raíces abundantes y restos del aparato vegetativo aéreo de las especies vegetales que colonizan el suelo. Las secciones de raíces llegan aunque con menor profusión, hasta el horizonte (B). El humus es de tipo moderadamente mulliforme.

No observamos microrrasgos edáficos, ni ningún tipo de separaciones plásmicas.

Consecuentemente con lo que expusimos en las líneas que anteceden a la descripción de los perfiles, se observa que los principales caracteres micromorfológicos por los que las tierras pardas meridionales, desarro-

lladas sobre roca plutónica, quedan definidas, son ciertamente característicos. Un ejemplo es su estructura, que se encuentra poco o nada desarrollada debido a las enormes proporciones de arena que poseen en todos sus horizontes, presentándose en el mejor de los casos como fisurada en algunos campos de los horizontes (B).

La porosidad viene definida por huecos intergranulares, menos frecuentemente por cavidades cerradas de paredes rugosas o lisas (Beckmann y Geyger, 1967). Raramente se presentan como fisuras y esporádicamente como grietas, estando, siempre estos últimos casos, relacionados con las mayores proporciones de arcilla y consecuentemente con el horizonte estructural. Los agregados son escasos y siempre se encuentran en el horizonte superficial, se deben a la edafofauna, que, en general, está representada por arácnidos y miriapodos, y que es la causante de los tubos y cámaras de habitación que se observan en el suelo. Muy escasos son los restos coprógenos.

La s-matriz está formada, fundamentalmente, por granos minerales tamaño arena procedentes de la destrucción del edificio cristalino de la roca madre.

El plasma es escaso, arcillo-ferruginoso y de color pardo a pardo rojizo, tomando tono rojo en las líneas de rotura de los granos minerales.

La distribución relacionada básica es granular, gránulo porfírica o porfiro granular (Eswaran y Baños, 1976), dependiendo de la composición de la roca, su tamaño de grano y el grado de meteorización que ha determinado la mayor o menor formación de arcilla. No se observa distribución relacionada específica en ninguno de los perfiles, ya que sólo puede interpretarse como tal un cierto aspecto reticulado que se da en alguno de los horizontes rocosos.

La materia orgánica no posee valores elevados, su proceso de humificación es bueno y el humus es de tipo moder mulliforme o mull.

Son raros los restos vegetales que no sean secciones de raíces, y aunque algunas de ellas presentan acanaladuras e incluso restos coprógenos en el interior, por lo general se encuentran sin descomponer.

No se observan microrrasgos, ni separaciones edáficas típicas. Todo lo expuesto contribuye a dar una panorámica de la constitución micro-morfológica de este tipo de suelo, fijando unas bases para su mejor identificación durante la observación microscópica.

### *Agradecimiento*

Los autores quieren manifestar su reconocimiento al personal científico, técnico y de laboratorio de los Departamentos de Suelos y Físico-Química del Instituto de Edafología y Biología Vegetal, sin cuya valiosa colaboración este trabajo no hubiera podido realizarse.



## RESUMEN

Se han estudiado las características mineralógicas y micromorfológicas de cinco perfiles tipo de tierra parda meridional desarrollada sobre roca plutónica.

Dentro del análisis mineralógico se expone la composición, morfología y grado de alteración de los minerales de la fracción arena, la composición y cristalinidad de los de la fracción arcilla, y la composición de la fracción limo.

El estudio micromorfológico incluye observaciones sobre la microestructura de estos suelos prestando especial atención a la s-matriz.

*Instituto de Edafología y Biología Vegetal. Madrid*

## BIBLIOGRAFÍA

- BROWN, G. (1961). The X-Ray identification and crystal structure of clay minerals. Mineralogical Society, 544, London.
- VON BUCH, M. W. (1967). La aplicación de las máquinas de precisión para pulir superficies planas en la preparación en serie de cortes delgados de suelo. Die mikromorphometrische Bodenanalyse Ferdinand Enke Verlag. Stuttgart.
- DUCHAUFOR, PH. (1955). Note sur l'analyse mineralogique des sables en pedologie. Bull. A. F. E. G., 70, 318-323.
- DUPLAIX, S. (1948). Determination microscopique des mineraux des sables. Beranger, Paris, 96.
- ESWARAN, H. y BAÑOS, C. (1976). Related distribution patterns in soils and their significance. An. Edaf. y Agrobiol.
- GRIM, R. E. (1953). Clay mineralogy. McGraw-Hill, New York, 383.
- HIGUERAS, S. (1967). Técnicas y maquinarias utilizadas para la preparación de cortes delgados de suelos en la Sección de Micromorfología del C. S. I. C. Die mikromorphometrische Bodenanalyse Ferdinand Enke Verlag. Stuttgart, 30-35.
- HOYOS, A. y VILLAR CELORIO, M. C. (1971). Estudio mineralógico de suelos de la Sierra del Guadarrama. An. Edaf. y Agrobiol, XXX, 767-787.
- KUBIENA, W. L. (Editor) (1967). Die Mikromorphometrische Bodenanalyse. Ferdinand Enke Verlag. Stuttgart, 194.
- PARFENOFF, A., POMEROL, C. et TOUREQ, J. (1970). Les mineraux en grains methodes d'étude et détermination. Masson et Cie. Paris, 578.
- PARFENOVA, E. I. & YARILOVA, E. A. (1965). Mineralogical investigations in soil science. Translated from Russian. Program for Scientific Translations. Jerusalem, Israel, 178.
- PÉREZ MATEOS, J. (1948). El estudio mineralógico de arenas. An. Edaf. y Agrob., VII, 643-653.
- PÉREZ MATEOS, J. (1953). La determinación microscópica de minerales detríticos y sus métodos de estudio. An. Edaf. y Agrobiol., XII, 755-765.
- PÉREZ MATEOS, J. (1965). Análisis mineralógico de arenas. Métodos de estudio. Manuales de Ciencia Actual, núm. 1, C. S. I. C., 265.
- PÉREZ MATEOS, J. (1968). La alteración de los minerales en sedimentos y suelos. Bol. Real Soc. Esp. Hist. Nat. (geol.), 66, 219-234.
- PETTIJOHN, J. (1970). Petrografía sedimentaria. Eudeba, Buenos Aires.

Recibido para publicación: 2-III-76



# ESTUDIO COMPARATIVO DEL CULTIVO HIDROPONICO DE TOMATES SOBRE CUATRO SUBSTRATOS DIFERENTES EN RELACION CON EL NUMERO DE RIEGOS

por

G. PEREZ MELIAN, A. LUQUE ESCALONA y O. CARPENA ARTES

## SUMMARY

FOUR SUBSTRATES ON HYDROPONIC CULTURE OF TOMATOES IN RELATION WITH NUMBER OF IRRIGATIONS, A COMPARATIVE STUDY

In this paper the tomatoes cultivation in hydroponics is studied on four different substrates, one porous and three compact, with the same nutritive solution, in glasshouse with controlled humidity and temperature. These substrates are studied in relation with the number of irrigations, with the result that treatments with four irrigations have the highest production. The best substrate seems to be the porous one.

## I. INTRODUCCIÓN

Uno de los factores que más afecta a los cultivos hidropónicos es el substrato sobre el cual se desarrollan las raíces, ya que dependiendo de su diámetro particular y de su capacidad de retención de agua van a ser las necesidades de riego. La planta absorbe el agua y los nutrientes que quedan retenidos en el substrato después de un riego y la frecuencia de éstos vendrá determinada por la necesidad de agua, el desequilibrio iónico o la falta de oxígeno en la solución nutritiva (10).

Penningsfeld (7) expone que un substrato se puede considerar como óptimo cuando la porosidad total es de un 70 por 100 del volumen total y éste se encuentra repartido en partes aproximadamente iguales entre microporos y macroporos.

En Canarias existen varios substratos naturales, siendo los más abundantes las cenizas volcánicas (lapilli), de los que existen dos tipos principales: Fonolitas (jables) y Basaltos (picones). De estos dos tipos, las fonolitas no son aconsejables para su utilización en hidroponía, por ser muy frágiles y tener actividad química sobre la solución nutritiva.

va (1 y 2). Los basaltos presentan buenas propiedades, pero su uso continuado va produciendo una disgregación que puede inducir una asfixia radical, siendo aconsejable su cambio en períodos de diez a doce años (4, 5 y 6).

Por esto decidimos estudiar estos basaltos porosos (picón) en comparación con otros tres sustratos no porosos y de mayor consistencia.

La utilización de sustratos no porosos implica un mayor régimen de riegos (8), por lo que decidimos estudiar estos sustratos en interacción con el número de riegos diarios.

## II. MATERIAL Y MÉTODOS

### II.1. *Cultivo*

La variedad de tomate utilizada en la experiencia ha sido la «Marglobe».

La planta se siembra en semillero donde está aproximadamente veinte días, y cuando tiene alrededor de los 12 cm. de alto es trasplantada a las camas. El marco de plantación es de 50 cm. entre plantas y 70 cm. entre hileras, con 10 plantas por tanqueta; esto hace una densidad de 3,5 plantas por m<sup>2</sup> de cultivo efectivo.

La producción comienza a los ochenta días de haber realizado el trasplante y dura ochenta días. El 27 de julio fue arrancado el cultivo.

El invernadero está dotado de un sistema de humectación por microaspersión alta y se mantiene la humedad relativa por encima del 60 por 100. La temperatura también está controlada, manteniéndose durante el día en  $25 \pm 3^\circ \text{C}$  y durante la noche por encima de los  $18^\circ \text{C}$ .

Durante todo el cultivo no se presentan plagas ni enfermedades importantes, dándose los tratamientos fitopatológicos aconsejados, ya sean preventivos o curativos.

### II.2. *Solución nutritiva*

La solución nutritiva utilizada ha sido la misma en todos los tratamientos la «universal» de Steiner (11), con una presión osmótica de 0,7 ats. (que corresponde a 30 iones-mg. l<sup>-1</sup>), manteniéndose un pH de  $6,5 \pm 0,3$  unidades.

La composición de la solución nutritiva es la siguiente:

	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>
me. l <sup>-1</sup> .....	12	1	8	7	9	4
% Aniones .....	60	5	35			
% Cationes .....				35	45	20



Los microelementos se añaden una sola vez al principio del cultivo en las siguientes concentraciones: Fe = 2 ppm; Mn = 0,7 ppm; B = 0,5 ppm; Zn = 0,09 ppm; Mo = 0,04 ppm y Cu = 0,02 ppm.

La solución nutritiva se analiza todas las semanas y se reponen el agua y los nutrientes que han consumido. En la solución se determinan pH y conductividad y se analizan los siguientes iones:

*Nitratos*: Test del ac. difenilsulfónico.

*Fosfatos*: Test del molibdovanadato amónico.

*Sodio y potasio*: Espectrofotometría de emisión.

*Calcio y magnesio*: Espectrofotometría de absorción atómica.

Las técnicas utilizadas son las seguidas en nuestro Centro y están ampliamente descritas en (3).

Una vez analizada la solución nutritiva las reposiciones de agua y nutrientes se realizan siguiendo el método de Steiner (9).

### II.3. *Substratos*

Se han utilizado cuatro substratos diferentes, uno poroso y los otros tres compactos.

#### 1. *Lapilli*

Es el substrato poroso. Presenta una granulometría de 2 a 15 mm. de diámetro. Se encuentra abundantemente repartido por todas las islas y es el que se ha usado en hidroponía en Canarias hasta la actualidad. Son materiales basálticos y se conocen localmente con el nombre de «picón» o «arena».

#### 2. *Grava 1.ª*

Es un substrato compacto, utilizado normalmente en la fabricación de carreteras. Su granulometría va de 2 a 10 mm. de diámetro, con forma completamente irregular. Es muy abundante y procede de traquitas trituradas.

#### 3. *Grava 2.ª*

Es un substrato compacto. Tiene un diámetro de 2 a 10 mm. con formas redondeadas suaves. Está constituida por diferentes tipos de rocas transportadas por la erosión al fondo de los barrancos. Se les conoce localmente como «grava de barranco».

4. Grava 3.<sup>a</sup>

Es también un sustrato compacto. Tiene una granulometría de 2 a 8 mm. de diámetro. Es también de formas suaves y redondeadas e igualmente está constituido por diferentes tipos de rocas transportadas por la erosión. Se encuentra muy abundantemente en la isla de Fuerteventura y se le conoce como «grava de Fuerteventura».

II.4. *Diseño experimental*

El diseño experimental empleado es el de cuadrado latino, que permite estudiar conjuntamente las interacciones entre tres variables. En este caso sólo hemos estudiado dos variables, el sustrato y el número de riegos. En el cuadro 1 exponemos el diseño del cuadrado y la situación en él de los sustratos y los riegos.

Cada cama de las presentadas en el cuadro 1 tiene una superficie de 2,88 m<sup>2</sup> (2,40 × 1,20 m.) y se alimenta de un tanque de solución nutritiva del 1 m<sup>3</sup> de capacidad independiente para cada cama y con su correspondiente bomba. El conjunto de las 16 camas forman un bloque homogéneo.

CUADRO 1

*Diseño experimental del cuadrado*

A Grava 1. <sup>a</sup> 1 Riego	D Lapilli 2 Riegos	B Grava 2. <sup>a</sup> 3 Riegos	C Grava 3. <sup>a</sup> 4 Riegos
B Grava 2. <sup>a</sup> 1 Riego	C Grava 3. <sup>a</sup> 2 Riegos	A Grava 1. <sup>a</sup> 3 Riegos	D 4 Riegos Lapilli
C Grava 3. <sup>a</sup> 1 Riego	B Grava 2. <sup>a</sup> 2 Riegos	D Lapilli 3 Riegos	A Grava 1. <sup>a</sup> 4 Riegos
D Lapilli 1 Riego	A Grava 1. <sup>a</sup> 2 Riegos	C Grava 3. <sup>a</sup> 3 Riegos	B Grava 2. <sup>a</sup> 4 Riegos

## III. RESULTADOS

III.1. *Propiedades físicas de los substratos*

En la tabla I exponemos las propiedades físicas de los substratos; podemos observar cómo varía la cantidad de agua retenida del substrato poroso a los tres tipos de grava. La grava 1.<sup>a</sup> es la que retiene mayor cantidad de agua de las tres (10 por 100), probablemente debido a su forma irregular que da mayores posibilidades de microporosidad. Entre las otras gravas, prácticamente no hay diferencias.

TABLA I

*Propiedades de los cuatro substratos*

	Capacidad hídrica máxima		Capacidad de retención de agua	
	Peso ‰	Volumen ‰	Peso ‰	Volumen ‰
Lapilli.....	76	60	22	17
Grava 1. <sup>a</sup> .....	25	35	7.2	10
Grava 2. <sup>a</sup> .....	32	42	5.4	7
Grava 3. <sup>a</sup> .....	40	52	6.2	8

III.2. *Análisis del cuadrado latino*

En el cuadro 2 damos los resultados del cuadrado latino; se da en primer lugar la producción en kg. por planta, después el número de frutos producidos por planta y el peso medio por fruto. El valor designado en el cuadro 2 por E se refiere al tanto por ciento de frutos afectados de «podredumbre del extremo floral» (Blossom-end-rot), que tienen en este caso un interés especial por ser una enfermedad fisiológica, producida por la deficiencia de calcio, que a su vez puede ser inducida por una falta de agua o un exceso de salinidad.

En la tabla II exponemos el resumen del análisis de la varianza del diseño experimental.

Aunque las dos fuentes de variación son el substrato y el número de riegos, el análisis lo hacemos respecto a las tres variables posibles, ya que al ser los tanques de solución nutritiva independientes, siempre existe la posibilidad de que la solución indujera alguna variación sobre los resultados.

CUADRO 2

## Resultados de la experiencia

<p>Grava 1.<sup>a</sup> Pr. = 4,9 kg/planta n.º = 36,7 E = 5,4 % P. medio = 133 g.</p>	<p>Lapilli Pr. = 6,5 kg/planta n.º = 47,9 E = 0,0 % P. medio = 136 g.</p>	<p>Grava 2.<sup>a</sup> Pr. = 5,3 kg/planta n.º = 37,0 E = 0,3 % P. medio = 143 g.</p>	<p>Grava 3.<sup>a</sup> Pr. = 6,6 kg/planta n.º = 44,5 E = 0,2 % P. medio = 147 g.</p>
<p>Grava 2.<sup>a</sup> Pr. = 4,4 kg/planta n.º = 36,1 E = 5,3 % P. medio = 122 g.</p>	<p>Grava 3.<sup>a</sup> Pr. = 6,1 kg/planta n.º = 44,1 E = 0,5 % P. medio = 137 g.</p>	<p>Grava 1.<sup>a</sup> Pr. = 5,5 kg/planta n.º = 37,7 E = 0,6 % P. medio = 145 g.</p>	<p>Lapilli Pr. = 7,0 kg/planta n.º = 50,6 E = 0,2 % P. medio = 138 g.</p>
<p>Grava 3.<sup>a</sup> Pr. = 4,7 kg/planta n.º = 36,5 E = 5,2 % P. medio = 128 g.</p>	<p>Grava 2.<sup>a</sup> Pr. = 5,9 kg/planta n.º = 38,0 E = 1,1 % P. medio = 154 g.</p>	<p>Lapilli Pr. = 5,2 kg/planta n.º = 33,3 E = 1,5 % P. medio = 157 g.</p>	<p>Grava 1.<sup>a</sup> Pr. = 6,6 kg/planta n.º = 48,3 E = 0,0 % P. medio = 137 g.</p>
<p>Lapilli Pr. = 5,3 kg/planta n.º = 35,5 E = 0,3 % P. medio = 149 g.</p>	<p>Grava 1.<sup>a</sup> Pr. = 6,0 kg/planta n.º = 39,6 E = 0,8 % P. medio = 150 g.</p>	<p>Grava 3.<sup>a</sup> Pr. = 5,5 kg/planta n.º = 39,7 E = 0,0 % P. medio = 137 g.</p>	<p>Grava 2.<sup>a</sup> Pr. = 5,6 kg/planta n.º = 38,2 E = 0,3 % P. medio = 147 g.</p>



TABLA II

*Análisis de la varianza*

	G. L.	SS	S	F
Solución nutritiva.....	3	0.15	0.05	0.50
Número de riegos.....	3	6.45	2.15	21.50
Substratos.....	3	1.01	0.33	3.30
Error.....	6	0.62	0.10	

$F(0,05) = 4,76$  y  $F(0,01) = 9,72$ .

Vemos como no ha sido así y los resultados respecto a esta tercera posibilidad no ofrecen prácticamente variación alguna ( $F = 0,5$ ). Las diferencias encontradas son altamente significativas en cuanto a número de riego, dando las máximas producciones con cuatro riegos diarios y poco significativas en cuanto a los substratos.

#### IV. DISCUSIÓN

La tabla de propiedades físicas nos indica como la porosidad del substrato influye sobre la retención de agua; esto debe tener influencia en cuanto al número de riegos, siendo necesarios más riegos en los tres substratos compactos que en el poroso. Por otro lado los substratos compactos serán más estables que el poroso, ya que lógicamente tienen menos posibilidad de fraccionamiento.

El análisis de la varianza nos indica que el número de riegos diarios tiene gran incidencia sobre la producción en todos los substratos de un riego (producción más baja) a cuatro riegos (producción más alta) hay un incremento en el rendimiento del 33,7 por 100 que es una diferencia notable. Esto nos indica que aunque la planta no presente con un solo riego ningún síntoma de déficit de agua, éste existe, lo que nos indica que la solución nutritiva que queda retenida en el substrato es insuficiente para satisfacer las necesidades de la planta durante todo un día, incluso en el substrato poroso.

También existen otros dos factores que señala Steiner (10) y que pueden incidir sobre la solución nutritiva retenida:

- 1.º El desequilibrio de los iones.
- 2.º La falta de oxígeno.

El desequilibrio de los iones se produce por la absorción diferencial de la planta sobre la solución nutritiva.

La falta de oxígeno es debida a que la planta consume con mayor rapidez que el oxígeno difunde en la solución nutritiva retenida, por lo que se hace necesario un nuevo riego con solución aireada.

De los tres factores expuestos creemos que el principal causante de la baja producción con un riego es la falta de agua, ya que el «Blossom-rot» se produce principalmente en las gravas y en mucha menor proporción en el lapilli, que es el que mayor cantidad de agua retiene.

TABLA III  
*Comparación de datos*

D a t o s	Hidroponia		Tierra
	Propios	Rivoira (8)	Rivoira (8)
Kg/planta.....	4.75	1.68	1.60
Densidad planta/m <sup>2</sup> .....	3 47	10 33	5.00
Kg/m <sup>2</sup> .....	20 00	17.32	8.02
Frutos/planta.....	40.23	26.05	24.11
Peso medio del fruto.....	141.25	58.92	61.59

En cuanto a los substratos las diferencias que muestra el análisis de la varianza no son significativas, contra lo que esperábamos, ya que el lapilli retiene casi un 80 por 100 más de agua que las gravas. Esto podría ser debido a los factores ambientales, ya que la humedad relativa se mantiene siempre por encima del 60 por 100 con un sistema de microaspersión alta, que en algunos casos moja la superficie de las camas y lógicamente penetrará más en los substratos compactos. Esto infiere sobre el desarrollo de la planta, mitigando el déficit de humedad que podría producirse en los substratos. También la humedad relativa alta reduce la transpiración y, por tanto, las necesidades de agua de la planta. No obstante, los datos de «podredumbre del ápice floral» nos apuntan el lapilli como más resistente a los pocos riegos que las gravas.

Las producciones obtenidas son ligeramente más elevadas que las obtenidas por Rivoira (8) en cuanto a Kg/m<sup>2</sup>; esto es debido a que se utiliza una variedad diferente, una densidad menor, lo que aumenta la producción por planta y el diámetro y peso de los frutos. No encuentra tampoco diferencias significativas entre los substratos, pero a medida que crece la planta va aumentando el número de riegos, hasta llegar a 10-12 inundaciones diarias, con lo cual el tipo de substrato no tiene prácticamente efecto. En la tabla III damos nuestros resultados medios

comparándolos con los de Rivoira (8), tanto para la hidroponía como para tierra.

## V. CONCLUSIONES

1.<sup>a</sup> El número de riegos diarios tiene una incidencia directa sobre la producción.

2.<sup>a</sup> La falta de riegos se manifiesta por una producción menor y mayor porcentaje de frutos afectados de podredumbre del extremo floral.

3.<sup>a</sup> El sustrato que aparece como más aconsejable es el poroso, aunque será necesario el estudio de otros cultivos para poder generalizar esta conclusión.

### *Agradecimiento*

Agradecemos a D. Rafael Rodríguez Rodríguez su asesoramiento y ayuda en la realización del presente trabajo.

## RESUMEN

Se estudia el cultivo de tomates sobre cuatro sustratos diferentes, uno poroso y tres compactos, en hidroponía, con la misma solución nutritiva, en invernadero con humedad y temperatura controlada. Se estudian estos sustratos en relación con el número de riegos, encontrándose que los tratamientos con cuatro riegos son los que dan la mayor producción. El sustrato poroso aparece como el más aconsejable.

*Centro Internacional para la Hidroponía. Las Palmas  
Departamento de Biología. Colegio Universitario de Las Palmas  
Departamento de Química Agrícola. Universidad Autónoma de Madrid*

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) BLESA, C. y LUQUE, A. (1972). Contribución al estudio de los materiales volcánicos de las Islas Canarias para su utilización en cultivos hidropónicos. I. Estudio de las propiedades físicas y químicas. *Ann. Edaf. y Agrobiol.*, 7-8, 583-599.
- (2) BLESA, C. y LUQUE, A. (1976). Contribución al estudio de los materiales volcánicos de las Islas Canarias para su utilización en cultivos hidropónicos. II. Tratamiento con soluciones nutritivas. *Ann. Edaf. y Agrobiol.*, 11-12, 1079-1091.
- (3) JIMÉNEZ, F., LUQUE, A. y PÉREZ MELIÁN, G. (1975). Técnicas seguidas en el análisis de soluciones nutritivas y plantas. *Ann. del Centro Asociado de la U. N. E. D. en Las Palmas*, 1, 227-285.
- (4) LUQUE, A. (1973). Tesis doctoral. Sección de Biológicas. Facultad de Ciencias. Universidad de La Laguna. España.

- (5) LUQUE, A. y PÉREZ MELIÁN, G. (1976). Substrates in Hydroponics. IV Congreso Internacional de Hidroponía, Las Palmas (España).
- (6) LUQUE, A. y PÉREZ MELIÁN, G. (1975). Alteración de las propiedades de los materiales volcánicos por los años de utilización en hidroponía. Ann. del Centro Internacional para la hidroponía, 2, 19-34.
- (7) PENNINGSFELD, F. y KURZMANN, P. (1966). Culture sans sol on hydroponiques. et sur tourbe. La Maison Rustique, Paris.
- (8) RIVOIRA, G. (1966). Il pomodoro in coltura idroponica. L'Italia Agricola, 103, 1055-1079.
- (9) STEINER, A. A. (1961). An universal method for preparing nutrient solutions of a certain composition. Plant and Soil, 15, 134-154, Holanda.
- (10) STEINER, A. A. (1968). Soilless Culture. Procc. 6th Colloquium of the International Potash Institute. 324-342, Florence, Italia.
- (11) STEINER, A. A. (1969). Principales diferencias entre cultivos con o sin tierra. Procc. International Congress on Hydroponics, 81-86, Las Palmas, España.
- (12) Varios (1970). Tomato diseases and their control. Agricultural Handbook núm. 203, USDA.

Recibido para publicación: 9-III-76



# EL METABOLISMO NITROGENADO EN ARBOLES DE *OLEA EUROPEA*, VAR. MANZANILLO, EN RELACION CON LA FLORACION

## I. ESTUDIO DE LAS FRACCIONES NITROGENADAS ORGANICAS

por

R. SARMIENTO, L. CATALINA, V. VALPUESTA y F. GONZALEZ GARCIA

### SUMMARY

NITROGEN METABOLISM IN *OLEA EUROPEA* TREES, VAR. MANZANILLO, IN RELATION WITH FLOWERING. I. STUDY OF ORGANIC NITROGEN FRACTIONS

It has been studied the level of the various organic nitrogen fractions in leaves and buds of productive and vegetative *Olea europea* L., var. manzanillo. The experimental data show, as the main difference, the high protein content in the mentioned organs of productive trees, while in vegetative trees there is an accumulation of soluble nitrogen compounds.

### INTRODUCCIÓN

La característica del cultivo del olivar es la llamada «vecería», es decir, el período de descanso productivo del árbol que sigue a un año de cosecha. Esta alternancia de producción implica que un año sí y otro no el árbol presente un desarrollo primaveral exclusivamente vegetativo.

Las causas de esta «vecería» son desconocidas, y aun cuando podrían deberse a motivos de índole genética, diversos hechos experimentales que se tratarán a lo largo de este trabajo parecen indicar que no son aquellos los determinantes de la alternancia que, por el contrario, podría estar íntimamente relacionada con alteraciones nutricionales que se manifiestan en el árbol como consecuencia de la cosecha habida.

En el presente trabajo se estudian las diferencias que en relación con las fracciones de nitrógeno orgánico presentan las hojas y yemas de árboles productivos (árboles P) y no productivos (árboles NP). En el caso de las primeras los estudios se realizaron a lo largo del ciclo

anual y en el de las segundas durante el período de su formación, crecimiento y desarrollo.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### *Material vegetal*

La toma de muestra (hojas y yemas) ha quedado expuesta en un trabajo anterior (Sarmiento et al., 1972), así como su posterior tratamiento en el laboratorio. El polvo vegetal obtenido se conservó hasta su utilización, en frascos de vidrio Pyrex provistos de tapón de rosca y en desecador.

### *Determinación de las fracciones nitrogenadas*

#### a) *Extracción del nitrógeno soluble orgánico total*

Ensayos previos realizados demostraron como mejor extractante el ácido sulfúrico 0,05 N en caliente y durante una hora (Sarmiento, 1972).

Un gramo del material vegetal seco y pulverizado se colocó en un matraz al que se añadieron 35 ml. de una solución de ácido sulfúrico 0,05 N, manteniéndose en estas condiciones el mismo y durante una hora, en baño maría. Terminado el período de extracción y alcanzada por el matraz la temperatura ambiente, su contenido se filtró por papel Whatman núm. 1, recogiendo los filtrados en matraz aforado de 100 ml. El residuo sólido contenido en el filtro se lavó con 50 ml. de solución de ácido sulfúrico 0,005 N, y por último el matraz se enrasó con agua destilada.

#### b) *Determinación del nitrógeno soluble orgánico total*

En una alícuota del extracto sulfúrico anterior se determinó el contenido total de nitrógeno por el método de Kjeldahl.

#### c) *Determinación del nitrógeno amídico*

Una alícuota del extracto sulfúrico (5 ml. o más si es necesario) se destiló en aparato para microdeterminación de nitrógeno con 6 ml. de solución de hidróxido sódico al 40 por 100. El destilado se recogió sobre una solución de ácido bórico al 5 por 100 conteniendo unas gotas del indicador Tashiro y se valoró frente a ácido clorhídrico 0,002 N.

d) *Cálculo del valor correspondiente al nitrógeno amínico*

Sustrayendo del valor obtenido para el nitrógeno soluble el total correspondiente al nitrógeno amídico, se obtuvieron los valores al nitrógeno amínico.

e) *Determinación del nitrógeno proteico*

El residuo sólido que quedó en el filtro, tras la extracción del nitrógeno soluble orgánico total, se recogió en pesa sustancias y se dejó hasta sequedad en desecador sobre cloruro cálcico. En una alícuota de este residuo se determinó el contenido de nitrógeno según el método de Kjeldahl.

f) *Cálculo del valor de nitrógeno total*

La suma de los valores correspondientes al nitrógeno soluble orgánico total y del nitrógeno proteico, condujo a la obtención de los valores correspondientes al nitrógeno total.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio abordado en el presente trabajo implica, para una mejor comprensión de los resultados obtenidos, la delimitación de los períodos fisiológicos que tienen lugar en el árbol a lo largo del año. Estos períodos fisiológicos, aun cuando pueden ser influenciados por las condiciones climáticas, son tres: 1. Período comprendido entre los meses de enero a marzo caracterizado por el desarrollo de las yemas. 2. Período que se extiende desde abril a septiembre en el que tienen lugar, por una parte, la aparición de nuevas yemas que darán lugar en todos los casos al crecimiento estival y, por otra, al crecimiento y maduración del fruto en aquellos árboles en producción, con lo que en los mismos ambos factores actúan conjuntamente. 3. El que abarca desde octubre hasta finalizar el año y que está caracterizado por la emisión de nuevas yemas que alcanzarán su desarrollo vegetativo o productivo en la primavera del año siguiente.

La tabla I recoge los resultados obtenidos en la determinación de las distintas fracciones nitrogenadas en las hojas de los dos tipos de árbol estudiados. El estudio de dichos datos pone de relieve profundas diferencias entre unos y otros. Así, mientras el contenido de su nitrógeno total queda prácticamente invariable durante el primer período

TABLA I

Contenido en las distintas fracciones nitrogenadas orgánicas (expresadas en % de N), en hojas de árboles de Olea europea variedad manzanillo durante el ciclo anual (1)

Arboles P

	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Sept.	Oct.	Nov.	Dic.
N-total ... ..	1.65	1.68	1.66	1.62	1.61	1.56	1.49	1.45	1.30	1.43	1.54	1.58
N-proteico ... ..	1.01	1.06	1.0	0.87	0.84	0.75	0.68	0.53	0.41	0.47	0.56	0.53
N-amino ... ..	0.39	0.37	0.40	0.46	0.47	0.51	0.55	0.56	0.54	0.61	0.61	0.66
N-amido ... ..	0.25	0.25	0.26	0.29	0.3	0.3	0.31	0.36	0.35	0.35	0.37	0.39
N-org. sol. ... ..	0.64	0.62	0.66	0.75	0.77	0.81	0.81	0.92	0.89	0.96	0.98	1.05

Arboles NP

N-total ... ..	1.58	1.62	1.73	1.77	1.67	1.53	1.56	1.54	1.50	1.52	1.73	1.73
N-proteico ... ..	0.35	0.4	0.40	0.37	0.36	0.33	0.38	0.39	0.46	0.53	0.86	1.0
N-amino ... ..	0.84	0.74	0.82	0.88	0.88	0.82	0.77	0.74	0.66	0.56	0.54	0.45
N-amido ... ..	0.39	0.48	0.51	0.52	0.43	0.38	0.41	0.41	0.38	0.37	0.33	0.23
N-org. sol. ... ..	1.23	1.22	1.33	1.40	1.31	1.20	1.18	1.15	1.04	0.98	0.87	0.73

(1) Cada determinación se hizo por triplicado. Los resultados expuestos son el promedio de cuatro años.



para los árboles P, en los NP dicho valor se incrementa, incremento que persiste incluso iniciado el segundo período. Este segundo período se caracteriza en los árboles P por una progresiva disminución del N-total en sus hojas, fuertemente acentuada en sus finales con un mínimo que se alcanza en el mes de septiembre. En los árboles NP, aun existiendo una disminución en los inicios de este segundo período (abril-junio), posteriormente su contenido queda prácticamente estabilizado. El tercer período se caracteriza en ambos tipos de árboles por el incremento de su N-total.

Estos hechos son demostrativos de la gran demanda de nitrógeno durante el crecimiento y maduración de los frutos, en tanto que el desarrollo vegetativo sólo precisa de un aporte inicial de nitrógeno que pronto queda prácticamente estabilizado en sus niveles. La formación de las nuevas yemas que habrán de desarrollarse en la primavera del año siguiente, no parece demandar ningún aporte especial de este elemento, por lo que su contenido en las hojas se incrementa en ambos tipos de árboles.

Digno de resaltarse es el comportamiento antagónico de ambos tipos de árboles en relación a los contenidos de nitrógeno proteico. Mientras los árboles P, finalizado el primer período, inician una progresiva disminución en su contenido proteico que alcanza su valor mínimo en el mes de septiembre, los árboles NP lo mantienen constante, aunque a nivel mucho más bajo, hasta que en dicho mes inician una recuperación que les hace finalizar el año con un contenido proteico alto y muy superior al de los árboles P.

Por lo que se refiere a las fracciones amínica y amídica, los árboles P inician el año con niveles bajos que a lo largo del ciclo anual van incrementándose lenta pero progresivamente. Por el contrario, los árboles NP, con niveles iniciales muy superiores, disminuyen tras el período primaveral el contenido de una y otra fracción.

Al delimitar anteriormente los tres períodos fisiológicos del árbol en el transcurso del ciclo anual, señalábamos que el tercero de ellos, es decir, el comprendido entre los meses de octubre y diciembre, correspondía al crecimiento y desarrollo de nuevas yemas, cuya transformación a flores u hojas se realizaría en la primavera del año siguiente. Este período de tan gran importancia fisiológica queda incompleto para su estudio en el contexto general del año, siendo necesaria su prolongación hasta el mes de marzo del siguiente año para el conocimiento exacto de las alteraciones metabólicas que pueden originarse como consecuencia del crecimiento y desarrollo de las yemas.

En la tabla II se consignan los datos analíticos correspondientes a hojas y yemas durante este nuevo período. Dichos resultados son demostrativos de que el N-proteico en los árboles P se incrementa fuertemente tanto en sus hojas como en sus yemas, si bien mientras en las primeras su alto nivel queda estacionario a partir del mes de enero, en las segun-

TABLA II

Contenido en las distintas fracciones nitrogenadas orgánicas (expresadas en % de N), en hojas y yemas de árboles de *Olea europea* variedad manzanillo durante el periodo comprendido desde la formación hasta el desarrollo de estas últimas (1)

	Arboles P											
	Hojas						Yemas					
	Oct.	Nov.	Dic.	En.	Febr.	Marz.	Oct.	Nov.	Dic.	En.	Febr.	Marz.
N-total ... ..	1,48	1,73	1,7	1,64	1,64	1,65	1,66	1,76	1,52	1,66	2,08	2,38
N-proteico ... ..	0,51	0,84	0,96	1,0	1,0	1,0	0,75	0,75	0,84	1,13	1,59	1,95
N-amino ... ..	0,55	0,47	0,41	0,39	0,38	0,39	0,4	0,42	0,42	0,37	0,35	0,43
N-amido ... ..	0,42	0,42	0,33	0,25	0,26	0,26	0,51	0,59	0,26	0,16	0,06	—
N-org. sol. ... ..	0,97	0,89	0,74	0,64	0,64	0,65	0,91	1,01	0,68	0,53	0,41	0,43
	Arboles NP											
	Hojas						Yemas					
	Oct.	Nov.	Dic.	En.	Febr.	Marz.	Oct.	Nov.	Dic.	En.	Febr.	Marz.
N-total ... ..	1,39	1,40	1,56	1,58	1,58	1,68	1,70	1,73	1,73	1,83	2,06	2,51
N-proteico ... ..	0,50	0,39	0,35	0,35	0,35	0,36	0,70	0,70	0,50	0,47	0,40	0,35
N-amino ... ..	0,59	0,71	0,81	0,84	0,77	0,83	0,50	0,50	0,66	0,90	1,59	2,16
N-amido ... ..	0,30	0,30	0,40	0,39	0,46	0,49	0,50	0,53	0,57	0,46	0,07	—
N-org. sol. ... ..	0,89	1,01	1,21	1,23	1,23	1,32	1,0	1,06	1,23	1,36	1,66	2,16

(1) Cada determinación se hizo por triplicado. Los resultados expuestos son el promedio de cuatro años.

das el incremento es progresivo hasta finalizar el período experimental. Los árboles NP disminuyen su contenido en uno y otro órgano, disminución que es progresiva a lo largo de todo el período experimental en el caso de las yemas y que, por el contrario, queda estabilizado a partir del mes de diciembre, en el caso de las hojas.

El desarrollo de la fracción amínica en el caso de las hojas, guarda un exacto paralelismo con lo expresado en el caso del N-proteico, pero en sentido inverso. Son las procedentes de los árboles NP las que incrementan su contenido con posterior estabilización en el mes de enero y las de los árboles P las que lo disminuyen con estabilización posterior también en el citado mes. Por lo que respecta a las yemas el incremento del N-amínico en los árboles NP es sensiblemente acusado, pudiendo hablarse de una verdadera acumulación de aminoácidos libres en estos árboles, mientras que en los árboles P dicho contenido prácticamente no varía a lo largo de todo el período.

Por último, la fracción amídica, con niveles iniciales muy similares en las hojas de ambos tipos de árbol, se incrementa a partir de diciembre en los NP y disminuye en los P. Por lo que respecta a las yemas, la disminución de esta fracción es progresiva en los dos tipos de árbol a partir de noviembre en los P y de diciembre en los NP.

Todos los hechos anteriores guardan, en nuestra opinión, relación con el estado nutritivo del árbol y en especial, con el contenido de potasio, tan ligado al metabolismo nitrogenado, ya que como es sabido, los estados deficitarios del citado elemento traen como consecuencia una disminución de la síntesis proteica y una acumulación de los compuestos solubles de nitrógeno.

Paralelamente al trabajo que presentamos, han sido realizadas determinaciones encaminadas a poner de manifiesto el estado nutritivo de los árboles estudiados con arreglo a las directrices del análisis foliar. Dichos estudios han puesto de manifiesto que los árboles tras la producción de cosecha quedan notablemente empobrecidos en sus niveles de potasio, quedando muy por debajo de los óptimos de nutrición en el citado elemento. Estos árboles, con tan escasa disponibilidad de potasio en sus hojas, son los que al año siguiente quedan en período de descanso (árboles NP), mientras que, por el contrario, los árboles que han permanecido en «vecería» presentan al llegar el mes de octubre un contenido alto de potasio en sus hojas que se sitúa prácticamente en el óptimo.

En el caso de las yemas sucede algo similar. Las procedentes de árboles que acaban de tener cosecha, es decir, las pertenecientes a aquellos árboles que denominamos NP, tienen un contenido en potasio aún inferior al de las hojas de igual denominación, mientras que en el caso de las yemas productivas, aunque dicho contenido no iguala al de las hojas, es superior al de los mismos órganos de los árboles NP.

El escaso nivel de síntesis proteica a partir de octubre, tanto en las hojas como en las yemas de los árboles que han tenido cosecha el año



anterior, con la consiguiente acumulación de compuestos solubles de nitrógeno durante el mismo período, así como el hecho contrario que ocurre en los árboles P, podría relacionarse con sus niveles de potasio y en particular con el estado deficitario de este nutriente en los árboles citados en primer lugar como consecuencia del empobrecimiento debido a la cosecha. Otros datos experimentales en relación con los niveles de los distintos aminoácidos, tanto en hojas como en yemas de ambos tipos de árboles, parecen confirmar estos hechos (datos pendientes de publicación).

#### RESUMEN

Se han estudiado los niveles de las distintas fracciones nitrogenadas orgánicas, en hojas y yemas de árboles productivos y vegetativos de *Olea europea* L., var. manzanillo. Los datos experimentales demuestran como diferencia más destacable el alto contenido proteico en los citados órganos de los árboles productivos, mientras que en el caso de los vegetativos se acumulan los compuestos solubles de nitrógeno.

*Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto. Sevilla.*

#### BIBLIOGRAFÍA

- SARMIENTO, R., CATALINA, L. y VALPUESTA, M. (1972). An. Edaf. Agrobiol., 5-6, 407-12.  
SARMIENTO, R. (1972). Tesis doctoral. Universidad de Sevilla.

Recibido para publicación: 3-V-76



# MORPHOLOGY AND COMPOSITION OF THREE PROFILES OF WESTERN SPAIN

by

J. SAAVEDRA \*, J. F. GALLARDO \* y A. GARCIA SANCHEZ \*\*

## RESUMEN

### MORFOLOGIA Y COMPOSICION DE TRES SUELOS DEL SINCLINAL DE TAMAMES. SALAMANCA

Se estudian tres suelos pertenecientes a la zona de El Castillo (Sinclinal de Tamames, Salamanca). Se deduce que es posible diferenciar dos tipos de suelos: uno con características de Andosol, otro con características de Suelo pardo, observándose que el factor topografía juega un papel determinante en la formación y evolución de tales suelos.

## INTRODUCTION

In a recent study the authors (1973) have determined the major chemical and morphological characteristics of soils from the moist volcanic areas in the axis of the Tamames Synclinal (Western Spain). In the present paper a deeper study of these soils is made, and the determinant factor in the soil formation is researched.

The «El Castillo» area occupies, approximately, the middle part of the Tamames Synclinal; it has a relief characterized by plain summits (rest of a old peneplain), deeply undermined by narrow fluvial valleys of a torrential character (Gallardo et als., 1973).

In this zone a vulcanosedimentary series appears, what is aged as High Siluric; the andesitic rocks are prevalent (Moreno Abati, 1971). The weathering of this vulcanosedimentary rocks leads soluble products which are strongly leached (Gallardo et als., 1973) leaving a silty residue.

The climate (Garmendía, 1964 & 1965) as one can see in Table I is moist mesothermic, with extreme climatic conditions, without aridity; the precipitation is about 1500 mm/years, chiefly as rainfall, with a minimum between the months of May and September.

\* Centro de Edafología y Biología Aplicada. Salamanca.

\*\* Departamento de Mineralogía. Facultad de Ciencias. Salamanca.

The vegetation is chiefly composed of graminous grass and some leguminous and labiate brushes; the absence of an arboreal layer on the levelled tops is possibly due to a very ancient deforestation or to the «culminal effect» (Duchaufour, 1970).

TABLE I

*Meteorological data*

Pm mm/year	Tm annual	Maximum T, °C		Minimum T, °C		Snowy days	Rain days
		absolute	average	average	minimum		
1,455	14 °C	47.0	21	8	11.0	10	90

The andosols and the andic soils are exceptionally developed on the vulcanosedimentary levels, which are rare in the stratigraphic series (Gallardo et al., 1973), and appear only on the Synclinal axis. Elevation (superior to 1350 m) and the Northern orientation play an important role in the soil formation.

## EXPERIMENTAL PART

The methods used for the chemical determinations are the followings: organic Carbon by means of the «Wöstoff» Carmograph (Gallardo, 1975); total Nitrogen with a Kjeldahl method; granulometric analysis by means of the International pipette method\*; the total exchange capacity by the ammonium acetate method; and the exchangeable basic cations by flame photometry.

The humus fractionation was effected by successive extractions with a mixture of  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0.1 M plus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  7 % (twice) to finish with an extraction with  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0.1 M plus  $\text{NaOH}$  0.1 M; subsequent fulvic and humic acids were separated by adding  $\text{H}_2\text{SO}_4$  till pH 1.0. The humic and fulvic fractions are expressed in percentage of the total Carbon (Gallardo, Bacas, 1972). Extractable sesquioxides and silica were determined using the «combined reagent» (Duchaufour, 1970); the total element analysis by means of a method suggested by two of the authors (Saavedra, García Sánchez, 1972); and, at last, clay minerals were characterized by differential thermal analysis and X-ray techniques.

The profile descriptions were made according to the O.R.S.T.O.M.

\* Sodium hexametaphosphate was used as dispersing.

recomendations (1969); the soil classification system followed is that proposed by Duchaufour (1970), although it is an attempt to give the equivalent F.A.O. soil units (1973).

#### STUDY MATERIAL

Three profiles were sampled in a reduced area (inferior to a km<sup>2</sup>) and they were representative of the possible different evolutions.

##### *Profile I.* Andosol (humic andosol)

*Topography:* slope, 10 %, upper part. NNE orientation.

*Drainage:* external, rapid; internal, good.

*Vegetation:* gramineous grasses; leguminous and labiates.

Horizon	Morphology
A (0-40 cm)	7.5 YR 3/2, dark brown, semimoist; humous, loamy sand; crumbly, spongy, loose, very porous, unctuous; with abundant roots; angular rock fragments about 5 cm diameter, rounded gravel. (One could take two subhorizons into consideration, but with an extremely diffuse transition); gradual transition to.
B <sub>w</sub> (40-80 cm)	10 YR 5/6, yellowish brown, semimoist; loamy sand, subangular, friable; rather unctuous; common, medium and fine roots; frequent angular stones.

##### *Profile II.* Andic soil (humic cambisol)

*Topography:* smooth slope, 5 %; W orientation.

*Drainage:* external, moderate; internal, good.

*Vegetation:* gramineous grass and labiate shrubs.

Horizon	Morphology
A (0-40 cm)	10 YR 3/4, dark yellowish brown, dry; humous, sandy loam; crumbly to granular, moderate; loose, very porous, slightly adhesive; abundant roots; few, rounded to granular gravels. (One could take two horizons into consideration: the first up to 20 cm, strongly rooted). Gradual transition to.
B <sub>w</sub> (40-60 cm)	2.5 Y 5/6, light olive brown, semimoist; loamy sand; slightly subangular, a little hard; frequent roots; frequent angular rock fragments; gradual transition to.
B <sub>w</sub> /C <sub>1</sub> (+ 60 cm)	10 YR 5/6, yellowish brown; loamy sand; the same characteristics as the previous horizon, but harder and more compact.

*Profile III.* Brown soil eutric (cambisol)

*Topography:* steep slope, 40 %, upper part; SE orientation.

*Drainage:* external, very rapid; internal, slow.

*Vegetation:* gramineous grass and labiate shrubs.

Horizon	Morphology
A (0-25 cm)	10 YR 3/3, dark brown, dry; loamy sand; loose, powdery, very porous; coprogenous bullets; abundant fine and medium roots; frequent angular stones; wavy and clear transition to.
B <sub>w</sub> /C <sub>1</sub> (25-60 cm)	2.5 Y 5/4, light olive brown, dry; loamy sand; subangular, firm, hard; hardly porous; few roots; with diffuse transition to.
C <sub>1</sub> (+ 60 cm)	7.4 YR 4/4, dark brown, semimicist; loamy sand; similar characteristics to the anterior horizon, but with frequent fragments of very weathered rock, in form of rounded boulders.

## RESULTS

The results are shown in Tables II, III, IV and V. The following abbreviations are used in this paper:

Sg, coarse sand; Sf, fine sand; L, silt; A, clay; T, cation exchange capacity; S, sum of the exchangeable cations; V, degree of base saturation; M. O., organic matter; AF, fulvic acids; AH, humic acids; Hna, humin; M. V., volatile components.

TABLE II

*Average composition of the parent rock*

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	M. V.
43.0	14.0	13.3	9.6	7.5	6.1	2.6	0.9	0.7	0.2	1.5	4.1	10.1



TABLE III  
 General characteristics of the soils

Profile	Horizons	pH			Granulometric analysis, %				Absorbing complex, meq/100 g			Extractable elements, %		
		H <sub>2</sub> O	KCl	NaF	Sg	Sf	L	A	S	T	V %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
I	A	5.1	4.2	10.5	14.5	22.5	38.7	11.7	8.3	29.1	28.5	2.5	6.4	0.17
	(B)	5.8	4.5	10.7	18.0	25.2	35.1	11.5	7.7	16.7	46.1	2.3	6.7	0.10
II	A	5.8	4.6	8.9	11.5	24.0	33.5	19.3	7.0	21.3	32.9	3.2	5.8	0.12
	(B)	6.1	4.6	8.7	17.5	34.0	33.5	10.5	4.8	12.9	37.5	2.9	6.9	0.09
	(B)/C <sub>1</sub>	6.0	4.5	9.0	18.5	33.5	34.0	9.6	5.4	13.0	41.7	2.7	6.7	0.10
III	A	5.7	4.5	9.2	26.5	34.0	22.4	12.5	7.2	16.7	43.1	2.5	6.4	0.08
	(B)/C <sub>1</sub>	5.6	4.3	8.5	31.0	39.5	23.5	8.0	10.6	16.1	65.9	2.2	6.7	0.05
	A <sub>1</sub>	6.3	4.6	8.5	35.5	40.0	17.5	6.4	10.4	15.3	68.0	1.8	7.2	0.06

TABLE IV

*Fractionation of the organic matter*

(The humic fractions are expressed in percentage of the total carbon)

Profile	Horizons	C %	C/N	M. O. %	AF %	AH %	AF + AH %	AF/AH	Hna %	Bulk Density
I	A	7.38	14.3	12.72	9.4	23.6	33.0	0.40	67.0	0.8
	(B)	2.64	11.5	4.55	12.9	21.2	34.1	0.61	65.9	1.0
II	A	4.63	11.1	7.92	16.2	33.0	49.2	0.49	48.6	0.9
	(B)	1.22	9.6	2.16	27.9	34.4	62.3	0.81	40.2	1.0
	(B)/C <sub>1</sub>	1.06	10.0	1.85	27.4	39.6	67.0	0.69	45.3	1.1
III	A	2.93	9.8	5.05	13.7	37.5	51.2	0.36	41.6	1.0
	(B)/C <sub>1</sub>	0.46	7.7	0.79	26.1	37.0	63.1	0.71	45.6	1.3
	C <sub>1</sub>	0.28	6.0	0.48	—	—	—	—	—	1.3

## DISCUSSION

The original material is poor in non-combined silica (absence of quartz), and rich in Mg and ferrous Fe (table II). It must therefore be chiefly composed of ferromagnesian minerals which are difficult to identify by microscopic techniques because of the micrograne in the rock. It has a high volatile components content, which could be an indication of the former existence of the later magmatic phenomena of hydratation.

The weathering of this material is rather rapid and intense; the temperature and the rainfall contributes to the rapid removal of the more soluble elements (chiefly basic cations and silica, Hetier, 1973). The superficial horizons of these soils are therefore acidic, and the deeper horizons are weakly acidic.

The soils of this study are morphologically differentiated from each other by their texture (the profile I is more silty) and their structure, which goes from crumbly and unctuous in the last one to loose in the A horizon of the profile III.

The granulometric analysis (table III) shows that the silt fraction (characteristic of the andosol) descends from values greater than 35 % in the profile I to values less than 25 % in the profile III. The clay fraction also decreases probably because of the interruption of the

pedophogenetic process during the dry season of the last mentioned soil. It is important to note that the bulk density of the A horizon of the profile I is lower than the same horizon of the others profiles.

One observes also (table IV) a parallel diminution of the content of the organic matter and total Nitrogen: while values greater than 1 % in Carbon on a 60 cm depth are found in the profile I, it does not reach 0.5 % between 25 and 60 cm in the profile III. This is in agreement with the observations of Fernández Caldas et al's. (1971 b), who state that the andosols situated on the Southern part of the Teide (Tenerife) are poorer in organic matter than ones situated in the North-orientated Zone. The C/N ratio equally decreases, which agrees with the above mentioned authors, who have noted how C/N decreases passing from the moister to drier zones.

The exchange capacity is in concordance with the characteristics of the colloidal fraction of these soils: there is a decrease from 29.1 meq/100 g (A horizon of the profile I), to 16.7 meq/100 g (profile III). It has to be noted that T has been measured at pH 7, consequently the variable charges take part in same extension in that value (Duchaufour, 1970). The data of the sum of bases, however, are similar in all of the soils, as one observes a greater unsaturation in proportion with the increase of the variable charges (i. e., from profile III to profile I).

There is a minimum in pH (5.1) in the A horizon of the andosol, because of the abundance of humified material and the strong leaching of these soils. The NaF test (Fieldes et al's., 1966) is only positive in the first soil, even if the extractable Al is the same for all of the soils; however, the values are never less than 8.5. The content of extractable Fe is high also; the similarity of the formation factors conditionates doubtless the similarity of the values.

The presence of strong endothermic peaks between 100 and 200° C and exothermic peaks up to 400° C in the thermal differential figures shows that the sesquioxides are mainly present in an amorphous form. There is, however, some gibbsite and some goethite in all the soils, which increase with depth (table V). The proportion of extractable silica is small, which suggests that there are very ancient soils or that they have been extensively leached (Hetier, 1973).

One can observe in the table IV that the fulvic acids are less abundant in the profile I than in the rest of the soils, and that there always is an emigration of these fractions (Fernández Caldas et al's., 1971 a), caused by the leaching. The humic acids vary little along the profiles, although in the profile I the humic acids are less abundant in the cambic horizon than in the umbric epipedon (Fernández Caldas et al's., 1971 a). AF/AH therefore (Table IV) increases with depth, but is nevertheless less than the unit for all the soils. This is an indication that there is a rapid humic polymerisation, which can be a result of intense biological activity. In agreement with Tokudome & Kan-

no (1965) these soils are not recent because of the small proportion of fulvic fractions and the relatively high amount of organic matter. In the profile III, however, the humic acids and the sum of the organic extractable substances are higher than expected due to the protecting action of the amorphous compounds in these soils (Duchaufour, 1970).

TABLE V

*Clay mineralogy*

Profile	Amorphous oxides	Goethite Gibbsite	Kaolinite	Illite	Chlorite	Vermiculite	Others
I	++++	+ (increase with depth).	+	+	++++	O	quartz
II	++++	+	+	+	++++	O	quartz
III	++++	+	O	+	++++	+	quartz feldspars

*Note:* o, means absence; +, low content; ++, discret content; +++, medium content; +++++, abundant content; ++++++, very abundant content.

Within the clay fraction the most abundant mineral, beside allophane, is certainly, trioctaedrical chlorite. This ferromagnesian chlorite is unstable in an acid environment, which suggests that it comes directly from the alteration of the parent rock (Rodríguez Pascual et al., 1971). In the profile I and II, one also finds some kaolinite and some illite; in the third profile, instead of kaolinite appears vermiculite along with interstratified illite-chlorite mineral. This is an indication of the existence of two divergent edaphogenetic processes: while in the first profile (andosol) the evolution of the allophane is proposed as follows: (Besoin, 1969; Duchaufour, 1972, etc.): allophane → imogolite → → haloisite → kaolinite; in the profile III (brown soil) an illite-chlorite interstratification or a illite → vermiculite transition occurs. One can observe, moreover, that the alteration in profile III is less intense because of the existence of hardly altered feldspars in the clay fraction (table V). This has been also observed by Rodríguez Pascual and cols. (1971) in connection to Canarian soils where the South orientated soils are less chemically altered.



## CONCLUSIONS

1) In the «Castillo» zone (Sierra de Tamames, Spain) it is possible to identify two types of soils: the first with characteristics of an andosol, the second with characteristics of a Brown soil.

2) These andosols are characterized by a low bulk density, high content of organic matter, low proportion of fulvic acids, high exchange cation capacity, and small amounts of kaolinite.

3) These Brown soils are characterized by a higher bulk density (greater to 1.0), low content of organic matter, strong formation and migration of fulvic fractions, greater saturation of the exchange complex, and absence of kaolinite (but presence of vermiculite and feldspars).

4) The major difference which results in the delimitation of the two soils is topography (with slope orientation the dominant factor), therefore that is a determinant factor in edaphogenetic processes, when parent material is constant or uniform.

*Acknowledgements*

The authors thank Dr. Sánchez-Camazano for her help in the clay-mineral identification and Dr. Luisa Prat for her technical collaboration.

## SUMMARY

Three soils from «El Castillo» (Tamames Synclinal, Salamanca, Spain) are studied. It is concluded that it is possible to differentiate two types of soils: one with Andosols characteristics, the other with Cambisol characteristics, in accordance with the particular orientation of these profiles.

## BIBLIOGRAPHY

- BESOAIN, E. (1969). Mineralogía de arcillas de suelos derivados de cenizas volcánicas de Chile. Centro de Enseñanza e Investigación, I. I. C. A., Turrialba.
- DUCHAUFOUR, PH. (1970). Précis de Pédologie. 3ème edn., Masson, Paris.
- DUCHAUFOUR, PH. (1972). Processus de formation des sols. C. R. D. P., Nancy.
- F. A. O. (1973). The legend. Soil Map of the World. F. A. O., Roma.
- FERNÁNDEZ CALDAS, E., GUTIÉRREZ JEREZ, F. (1971 a). Estudio de la fracción orgánica de andosuelos de la zona húmeda de Tenerife. An. Edaf. Agrobiol., 30, 565-610.
- FERNÁNDEZ CALDAS, E., GUTIÉRREZ JEREZ, F. (1971 b). La materia orgánica en andosuelos de diferentes regiones climáticas de Tenerife. An. Edaf. Agrobiol., 30, 750-760.

- FIEDES, M., PERROT, K. W. (1966). The nature of allophane in soils. III. N. Z. J. Sci., 9, 623-629.
- GALLARDO, J. F. (1965). Nota sobre la determinación de carbono orgánico en suelos. An. Edaf. Agrobiol., 34, 313-321.
- GALLARDO, J. F., BACAS, F. (1973). Estudio de la materia orgánica de un ranker pardo. An. Edaf. Agrobiol., 32, 591-597.
- GALLARDO, J. F., GARCÍA SÁNCHEZ, A., SAAVEDRA, J. (1973). Sobre la presencia y caracterización de andosuelos en la Sierra de Francia. An. Edaf. Agrobiol., 32, 1135-1141.
- GARMENDÍA, J. (1964-1965). Estudio climatológico de la provincia de Salamanca. I-II. I. O. A. T. O., Salamanca.
- HETIER, J. M. (1971). Caracterization et repartition de quelques sols sur roches volcaniques du Massif Central. Sci. Sol. (2), 51-82.
- HETIER, J. M. (1973). Caractères et répartition de sols volcaniques du Massif Central. Bull. A. F. E. S. (2), 97-114.
- JIMÉNEZ, E., SAAVEDRA, J. (1971). Contribución al conocimiento del silúrico superior de la Sierra de Tamames. Studia Geologica, 2, 7-24.
- O. R. S. T. O. M. (1969). Glossaire de Pédologie. ORSTOM, Bondy.
- RODRÍGUEZ PASCUAL, C., FERNÁNDEZ CALDAS, E. (1971). Mineralogía de arcillas de algunos suelos volcánicos de Tenerife. An. Edaf. Agrobiol., 30, 1031-1053.
- SAAVEDRA, J., GARCÍA SÁNCHEZ, A. (1972). Método rápido de determinación de elementos mayores, menores y trazas en rocas y suelos. An. Edaf. Agrobiol., 31, 649-672.
- SAAVEDRA, J., GARCÍA SÁNCHEZ, A., MORENO ABATI, L. (1973). Sobre la existencia de un vulcanismo silúrico en El Castillo, Sinclinal de Tamames. Acta Geol. Hisp., 8, 30-32.
- TOKUDOME, S., KANNO, I. (1965). Nature of the humus of humic allophane soils in Japan. I. Soil Sci., Plant. Nutr., 11, 185-192

Recibido para publicación: 10-VI-76

# ESTUDIOS RECAPITULATIVOS

## ESTUDIO DE LA INTERACCION AGUA-ARCILLA

### I. MODOS DE INTERACCION Y ESTRUCTURAS PROPUESTAS (\*)

p o r

M. I. TELLERIA

#### S U M M A R Y

A review of the principal modes of clay-water interaction and proposed structures for the interlayer water has been made.

#### I N T R O D U C C I Ó N

A medida que se profundiza en el estudio de los materiales arcillosos, se va descubriendo la importancia del papel que juega el agua en estas estructuras, tanto desde el punto de vista de su constitución como de las propiedades y modos de reaccionar de estos materiales. Se han escrito varios trabajos de recopilación durante los últimos años, como los de Low (1961), T. Martin (1962), Graham (1964), Grim (1968), y la conferencia de Fripiat (1970), que prestan atención a los diferentes aspectos bajo los cuales se puede considerar el problema. La puesta en marcha de nuevas técnicas que han ampliado el campo de estudio y los resultados obtenidos, justifica el esfuerzo de ofrecer una nueva visión de conjunto de lo que referente a la estructura del agua adsorbida en arcillas y propiedades de la misma se conoce hasta el presente.

Es de sobra sabido que el agua en los silicatos laminares se encuentra adsorbida en sus superficies o formando parte de la estructura de las láminas, en forma de OH del edificio cristalino. Esta última parte no se desprende de la estructura sino a temperaturas superiores a 300° C y de ella no nos ocuparemos en el presente trabajo. El agua adsorbida, a su vez, puede encontrarse, bien en los orificios interparticulares, y para separarla se necesita elevar la temperatura solo unos pocos grados sobre la temperatura ambiente, o adsorbida sobre la superficie

---

(\*) Este estudio se ha realizado en el C. S. I. R. O. (Commonwealth Scientific Industrial Research Organization) de Adelaide, Australia, con la ayuda de una beca para la formación del personal investigador del C. S. I. C. (España).

interlaminar de estos silicatos, necesitando unas temperaturas aproximadamente de 100 a 300° C para poderse eliminar en gran parte. Es de esta última «clase» de agua de la que nos ocuparemos. La amplitud del tema nos obliga, además, a ceñirnos al estudio únicamente de la estructura de estas moléculas en el interior del espacio interlaminar, en una primera parte, y de las propiedades de la misma, en una segunda parte que tendrá el trabajo. Dejamos por ahora sin tocar todo lo referente a los interesantes problemas de hidratación y deshidratación de los silicatos laminares que han sido muy competentemente estudiados ya.

## I. MECANISMOS DE INTERACCIÓN ENTRE LAS MOLÉCULAS DE AGUA Y LA RED DEL SILICATO

Para un más claro entendimiento de las posibilidades de unión entre la molécula de agua y la red del silicato, convendrá brevemente recordar las características estructurales de la molécula de agua, presentadas ya en 1933 por Bernard y Fowler, las cuales determinarán uno u otro tipo de interacción. Se sabe que los tres átomos H O H se encuentran a una distancia H — O igual a 0,96 Å y formando un ángulo H—O—H de 103 a 106°, próximo al ángulo tetraédrico (109°). De los 6 electrones que tiene el oxígeno en su capa externa, dos de ellos se hallan compartidos con los átomos de H formando el enlace, mientras que los otros dos pares de electrones no compartidos, se orientan en las otras dos posiciones posibles del espacio formando ángulos muy aproximadamente de 109° también. El resultado es la acumulación de un exceso de carga negativa en una parte de la molécula, contrarrestada por un exceso de carga positiva en la parte opuesta. La magnitud del momento dipolar originado es igual a  $1,83 \times 10^{-18}$  unidades electrostáticas.

### A) Formación de enlaces de hidrógeno

Después de un intento de explicar la estructura del agua adsorbida basándose en la naturaleza dipolar de las moléculas de agua (Terzaghi, 1928), postulando que éstas se encontraban orientadas de modo que la parte más positiva de las mismas se veía atraída por la superficie del silicato, cargada negativamente, Hendricks y Jefferson (1938) propusieron una estructura, en la cual superponían una red de moléculas de agua de tipo hexagonal, sobre la superficie formada por los oxígenos de la capa más externa del silicato orientados también formando hexágonos. La unión entre las moléculas de agua y los oxígenos de la superficie se realiza en esta estructura mediante enlaces de hidrógeno. La posibilidad de formación de puentes de hidrógeno ha sido desarrollada después más ampliamente por Low (1961), que considera



éste el mecanismo que realmente condiciona la estructura del agua interlaminar, incluso más fuertemente que la presencia de los cationes de cambio. Low afirma que el par de electrones no compartidos de los átomos de oxígeno en la superficie del mineral puede sufrir fácilmente distorsión debido al exceso de electrones de la red del silicato. Por consiguiente se puede pensar que las moléculas de agua adyacentes a la superficie puedan estar unidas a ésta mediante un enlace de H con fuerte carácter covalente. La existencia de estos enlaces alteraría a su vez la distribución electrónica de las moléculas de agua haciendo fácil la posibilidad de enlaces del mismo tipo entre las primeras y nuevas moléculas en la misma capa o capas próximas. Las moléculas de agua se colocarán adoptando una orientación tetraédrica debido a las propiedades direccionales de los enlaces, pero el grado de covalencia de los mismos decrecerá con la distancia, siendo el edificio tetraédrico así construido cada vez menos rígido. De igual manera, postula la posibilidad de construir una estructura semejante sobre los grupos OH del silicato, aunque en este caso el par de electrones no compartidos del oxígeno de las moléculas de agua experimentará menor distorsión y el grado de covalencia del enlace, por tanto, será menor, dando lugar a una estructura más lábil. Parece ser, sin embargo, a la luz de estudios efectuados utilizando la técnica de espectroscopía IR, que los enlaces de H encontrados en el agua adsorbida en estos silicatos son siempre muy débiles. Trabajos de este tipo se han desarrollado desde hace unos veinte años. Fronhnsdorff y Kington (1958) estudian de esta forma el agua adsorbida en los canales de la estructura de zeolitas, Prost y Chaussidon (1960) estudian el mismo problema en hectoritas, con otros autores que citaremos a continuación.

En efecto, se sabe que la formación de enlaces de H produce un desplazamiento de la frecuencia de tensión OH hacia valores más bajos, lo cual hace relativamente sencilla la observación de estos enlaces. A lo largo de la exposición veremos que la presencia de otros factores puede hacer más complicada la situación y, por tanto, más difícil la asignación correcta de un determinado desplazamiento de las frecuencias. Utilizando estos principios, la mayoría de los autores están de acuerdo en afirmar que los enlaces de H entre las moléculas de agua y los oxígenos de la superficie del silicato son muy débiles (Jogerson, 1968; Leonard, 1970) y más débiles incluso que los formados por las moléculas de agua entre sí en el espacio interlaminar (Fripiat y col., 1960; Russell y Farmer, 1964; Farmer y Russell, 1967; Fripiat, 1970).

Fripiat y col. (1960) aplican la teoría de Lippincott y Schroeder (1955), según la cual en un enlace de H entre dos átomos de O, tan pronto como la distancia O — O alcanza un valor de 3 Å, el desplazamiento de la frecuencia correspondiente es menor que  $100 \text{ cm}^{-1}$ . A partir de consideraciones geométricas deducen que en estado de hidra-

tación con una monocapa de moléculas de agua, la distancia teórica existente entre los átomos de O para una posible interacción horizontal es de 3 Å. Los desplazamientos observados por ellos son siempre mayores que  $100 \text{ cm}^{-1}$ , lo que indica que las distancias O — O en la realidad son siempre menores que 3 Å. En el estado de hidratación con dos capas, encuentran valores de  $\Delta \nu = 500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , que conducen a distancias del orden de 2,75-2,8 Å existentes, no entre los oxígenos de la misma capa sino entre un átomo de oxígeno de una de las capas y otro en posición vertical con respecto al primero. En el estado de hidratación con una sola capa de moléculas de agua, el desplazamiento de frecuencias es menor, pero aún mayor que  $250 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual hace descartar de nuevo la posibilidad de una interacción entre O de la misma capa, que requeriría un desplazamiento del orden de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Estos autores afirman que en este caso la interacción se produce entre los O de las moléculas de agua y los O superficiales de la red del silicato, poniendo en evidencia, además, que esta interacción es más débil que la originada cuando las moléculas de agua se unen entre sí, ya que el desplazamiento de la frecuencia producido entonces es mayor. Russell y Farmer (1964) estudian el mismo fenómeno en saponita saturada con los cationes más comunes:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{NH}_4^+$ . En el caso de la muestra saturada con Mg, el agua que se desplaza con mayor facilidad se caracteriza por una banda de absorción de tensión OH ancha y fuerte, con un máximo alrededor de  $3.415 \text{ cm}^{-1}$  y una banda de deformación H — O — H mucho más débil a  $1.640 \text{ cm}^{-1}$ . Estos datos, que son similares a los del agua en estado libre, se asignan a moléculas de agua unidas entre sí mediante enlaces de H en el espacio interlaminar. El agua que necesita mayor energía para su eliminación presenta un máximo de absorción a  $3.610 \text{ cm}^{-1}$ , cuya alta frecuencia indica la presencia de puentes de H muy débiles. La banda de la frecuencia de deformación correspondiente en este caso, se encuentra a  $1.630 \text{ cm}^{-1}$ , con una banda más fuerte que la que presenta la vibración de tensión. Este hecho se puede comparar con los valores obtenidos para las frecuencias de vibración del agua en  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , en los que la banda de absorción a  $1.630 \text{ cm}^{-1}$  es mayor que la banda presente a  $3.560 \text{ cm}^{-1}$ . Basándose en el hecho de que en estas sales el agua está coordinada al catión y formando enlaces muy débiles con el anión más voluminoso, Russell y Farmer asignan estas frecuencias al agua coordinada a los cationes y formando enlaces de H muy débiles con el gran anión representado por las superficies del silicato. Encuentran los mismos hechos en muestras de saponita, saturadas con  $\text{Li}^+$  y  $\text{Ca}^+$  y con las correspondientes montmorillonitas, aunque en este caso, los cambios de frecuencias en la región de  $3.600 \text{ cm}^{-1}$  están enmascarados por la presencia de la banda correspondiente a los OH de la red del silicato. En saponita, ésta sólo se presenta como una banda muy débil a  $3.670 \text{ cm}^{-1}$ . Resultados similares se deducen

del trabajo de Farmer y Russell (1967). La banda de absorción del agua normalmente es ancha y compleja, debido a las distintas posibilidades de interacción entre las moléculas (sin enlaces de H, enlazadas mediante uno o ambos átomos de H de la molécula). Al mismo tiempo, esta banda no es única, sino que según Falk y Ford (1966), está compuesta por la vibración de tensión simétrica ( $\nu_1$ ) y la vibración de tensión asimétrica ( $\nu_2$ ) más un sobretono de la banda de deformación ( $2\nu_2$ ). La interpretación del espectro del agua se puede simplificar mucho, utilizando la molécula HDO en lugar de  $H_2O$  o incluso  $D_2O$ , que aunque simplifica el problema separando las vibraciones del agua adsorbida de las correspondientes a los OH del silicato, no elimina la complejidad de la banda de absorción del agua en sí. Este es el método que emplea Leonard (1970). A partir del espectro del DHO adsorbida en montmorillonita saturada con Na, se puede ver que hay un desplazamiento de la banda correspondiente a la vibración D—O desde  $2.512\text{ cm}^{-1}$  en HDO libre a  $2.533\text{ cm}^{-1}$ , indicando que los puentes formados por el D son más débiles que en el DHO libre. Además, aparece una segunda banda a  $2.670\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a  $3.630\text{ cm}^{-1}$  en los enlaces O—H. Este valor, que encuentran también Farmer y Russell (1967) y Chaussidon y Prost (1967), es el mismo que el obtenido para los OH de la red. Sin embargo, se sabe que el intercambio de estos H por deuterio no es fácil, y la banda desaparece deshidratando en vacío, lo cual hace suponer que corresponde a HDO adsorbido. Al mismo resultado llegan Chaussidon y Prost (1967) deuterando las muestras. La conclusión que se deduce de estos valores es la misma que la obtenida a partir de los anteriores trabajos. El agua en el espacio interlaminar está débilmente unida a los oxígenos de la superficie con enlaces de H más débiles, incluso de los que unen las moléculas de agua entre sí, siendo éstos a su vez de menor energía que los existentes en el agua libre. Todos estos hechos apuntados, además de la observación de que parte del agua unida a la arcilla resiste hasta temperaturas de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (Fripiat y col., 1960), hacen suponer que existe algún otro mecanismo de interacción, de gran importancia, entre el agua y la red del silicato.

### B) *Interacción con los cationes de cambio*

Desde hace muchos años se ha encontrado evidencia de que los cationes influyen de algún modo en la posibilidad de adsorción del agua en arcillas y en la colocación de las moléculas adsorbidas en el espacio interlaminar: Bayer y Winterkorn (1936), Sullivan (1939), Hendricks y colaboradores (1940), Walker (1949), Barshad (1949), Mackenzie (1950), Forslind (1950), etc.

En efecto, los cationes tienen tendencia a formar complejos de coordinación con las moléculas de agua, captando un par de electrones



libres de éstas. Las moléculas de la primera esfera de coordinación estarán sometidas a un campo polarizante interno, no contrarrestado por la presencia de aniones, puesto que el grado de curvatura del gran anión que representan las láminas del silicato es lo suficientemente grande para que su influencia sea muy pequeña. De la existencia de este tipo de interacción se han obtenido pruebas usando muy diversas técnicas. Gutiérrez Ríos y Vivaldi (1949), a partir del estudio de curvas de deshidratación, encuentran que en bentonitas la cantidad de agua adsorbida es función de la capacidad de polarización del catión de cambio para cada presión parcial de vapor de agua, obedeciendo a la ecuación general:

$$H = A + \beta \frac{z e}{r^2}$$

siendo H la cantidad de agua adsorbida,  $\beta$  un factor complejo que depende de la naturaleza del material y otros factores,  $z e^2/r^2$  la capacidad de polarización del catión, y A una constante que para los cationes alcalinos es igual a:

$$A = \frac{b p}{i} \quad \text{y} \quad A = \frac{b p}{i} + 108 i$$

para los cationes alcalinotérreos.

En ambas ecuaciones,  $b$  es una constante y  $p$  es la presión parcial de equilibrio, siendo  $i$  el número de iones gramo por gramo de sustancia.

Sobre la base de las ecuaciones propuestas deducen los autores que en la bentonita estudiada hay dos tipos de agua adsorbida, una de las cuales depende de la capacidad de polarización del catión. En el caso de los cationes alcalinotérreos, además, éstos se presentan formando hidratos con 6 moléculas de agua.

Aplicando la termodinámica estadística al estudio de los fenómenos de adsorción física, en montmorillonita saturada con Na y Ca, sometida primero a un tratamiento de vacío a unos 150° C, Jelli y Poncelet (1966) muestran que la adsorción de agua se realiza en dos etapas. En la primera se adsorben las moléculas necesarias para completar la esfera de hidratación de los cationes interlaminares, y que habían sido desplazadas, no en una gran proporción ciertamente, mediante el tratamiento previo a que se habían sometido las muestras. En la segunda fase, la adsorción se realiza preferentemente a partir de núcleos de adsorción localizados, que son precisamente los cationes de cambio con su primera esfera de hidratación. Wu (1964), mediante medidas de RMN, deduce también la presencia de lugares favorables para la adsorción, que están ocupados por las primeras moléculas de agua adsorbidas.



Hemos hecho referencia anteriormente a los trabajos de IR que revelan la presencia de moléculas de agua existentes en muestras de montmorillonita y vermiculita estudiadas por Fripiat y col. (1960), al someterlas a una temperatura incluso de 400° C. Las cantidades de agua y las temperaturas necesarias para su desplazamiento, dependen de los distintos cationes, así como del mineral en estudio. De esta forma, el ión Sr muestra una mayor afinidad por el agua en montmorillonita, mientras que el Li juega el mismo papel en vermiculitas. Para Russell y Farmer (1964), las muestras de montmorillonita saturadas con Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> necesitan una temperatura de 150 a 200° C para desplazar el agua directamente coordinada al catión, y de 150 a 300° C si se trata de saponitas. Cuando las muestras están saturadas con Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> o Mg<sup>2+</sup>, a 100° C los cationes Ca y Mg se encuentran trihidratados en saponitas y en montmorillonita Mg, necesitándose todavía temperaturas más altas para desplazar este agua de hidratación. A 350° C en vacío todavía encuentran bandas de absorción del agua en las muestras de saponita saturada con Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>. La temperatura de 400° C encontrada por Fripiat y col. (1960) puede ser debida a que ellos emplearon películas de agregados orientados de mayor espesor (30 mgr/cm<sup>2</sup>) que las utilizadas por Russell y Farmer (1-4 mgr/cm<sup>2</sup>). A estas experiencias se añade el trabajo de Baverez y Touret-Poinsignon (1973), que utilizando también técnicas de IR y medidas volumétricas, determinan el número de moléculas de agua existentes por catión una vez de haber calentado las muestras de montmorillonitas homoiónicas hasta 100° C: 1,25 H<sub>2</sub>O para el H<sup>+</sup>, 0,88 para el Li<sup>+</sup>, 1,1 para el Ca<sup>2+</sup>, 1,5 para el Mg<sup>2+</sup>, etc. Los valores numéricos no concuerdan exactamente con los obtenidos por Russell y Farmer (1964), pero aquí de nuevo pueden ser factores decisivos para explicar esta discrepancia, la diferente preparación de las muestras e incluso las características de las mismas. En esta experiencia se necesitaron temperaturas hasta los 400-450° C para la eliminación completa del agua unida a los cationes.

La dependencia del agua adsorbida con los cationes de cambio ha sido demostrada también por medidas dieléctricas (Mamy y Chaussidon, 1967).

Como hemos visto anteriormente, se ha utilizado bastante durante los últimos años, la técnica de deutero las muestras con objeto de poder observar con mayor claridad las bandas correspondientes al agua, sin la interferencia producida por las frecuencias debidas a los grupos OH<sup>-</sup> de la red del silicato. Así se ha demostrado que en el proceso de deshidratación de montmorillonitas saturadas con Li<sup>+</sup> y Cs<sup>+</sup>, la muestra de Li<sup>+</sup> presenta una banda a 2660 cm<sup>-1</sup> (correspondiente a 3590 cm<sup>-1</sup> para el grupo OH), que no aparece en la muestra de Cs<sup>+</sup> (Chaussidon y Prost, 1967), atribuida al agua residual unida al Li<sup>+</sup> y más difícil de desplazar debido a su mayor capacidad de polarización. En hectorita saturada con Mg<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>, el agua adsorbida a estos cationes con gran poder

de polarización, es capaz además, de formar enlaces de H con otras moléculas de agua en esferas más externas de coordinación (Farmer y Russell, 1967). Esta influencia del poder polarizante del catión es estudiada también por Leonard (1970). Obtiene frecuencias de 2533, 2530, 2526 y 2506  $\text{cm}^{-1}$ , para vibraciones de tensión del grupo OD en montmorillonitas saturadas con  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  respectivamente, comparadas con el valor de 2512  $\text{cm}^{-1}$  para la misma banda de absorción del grupo OD en estado no adsorbido. En la misma línea, estudiando la deshidratación de muestras de hectorita saturadas con  $\text{Li}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , se observa (Prost, 1971) que para contenidos de agua inferiores al 5 por 100 aparece un doblete situado a 3580 y 3640  $\text{cm}^{-1}$ . Si la arcilla está saturada con cationes cuya energía de hidratación es débil (Na, K) se observa, al contrario, una reducción progresiva de las densidades ópticas del conjunto de los puntos del espectro. Lo mismo acontece con la montmorillonita donde se observa el mismo fenómeno en la región de 2500  $\text{cm}^{-1}$ , después de la deuteraación del agua adsorbida.

Del estudio de las características energéticas de las posibles diferentes categorías de moléculas de agua adsorbidas en montmorillonita (Calvet, 1973), se puede ver que las energías de las moléculas próximas a los cationes (tabla 1), indican la misma dependencia con el poder de polarización del catión.

T A B L A 1

(Valores tomados de Calvet, 1973)

*Valores para la energía de las moléculas de agua unidas a los cationes*

$\text{Li}^+$	- 31.1	kcal/mol
$\text{Na}^+$	- 25.9	kcal/mol
$\text{K}^+$	- 19.1	kcal/mol
$\text{Rb}^+$	- 16.8	kcal/mol
$\text{Cs}^+$	- 14.6	kcal/mol

Por otra parte, para las moléculas alejadas de los cationes se han calculado valores del orden de 8.8 a 5.8 kcal/mol, mucho más débiles.

La evidencia en favor del papel preponderante de los cationes de cambio en la organización de la estructura del agua adsorbida en el espacio interlamilar está hoy, pues, fuera de duda, aunque no debemos considerar el fenómeno desde el punto de vista puramente estático, ya que las moléculas de agua en un estado u otro se intercambian continuamente (Samoilov, 1957); Fripiat, 1970). Esta facilidad de intercambio se reduce, además, a medida que aumenta el poder polarizante del catión (Calvet, 1973). Siendo constantes otras condiciones, el agua en las esferas más externas de coordinación está sostenida con menos fuerzas

que la que forma la primera esfera de hidratación. Muchas moléculas polares, como piridina, nitrobenzeno y ácido benzoico, pueden desplazar el agua de estas esferas más externas, a la humedad ambiente (Farmer y Mortland, 1966; Yariv, Russell y Farmer, 1966). Si el catión saturante tiene menor poder de polarización, se puede desplazar el agua de la primera esfera de hidratación incluso. El agua directamente unida a cationes de gran poder de polarización ( $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ) se desplaza con mayor dificultad, aunque puede realizarse (Parfitt y Mortland, 1968). El desplazamiento de gran parte del agua de hidratación, sin embargo, produce la disociación de las moléculas residuales (Mortland, 1968), pero esto será objeto de la segunda parte de este estudio. Por otra parte, el afirmar la importancia de la interacción entre los cationes de cambio y el agua adsorbida, no negamos la existencia de una interacción moléculas de agua-oxígenos de la superficie. De hecho se ha visto (Doner y Mortland, 1971) que los silicatos en los cuales la carga procede de sustituciones tetraédricas, retienen el agua con mayor fuerza que aquellos en los cuales tiene su origen en sustituciones en la capa octaédrica.

## II. ESTRUCTURA DEL AGUA ADSORBIDA

Es indudable, como hemos visto, que el medio en que se encuentran las moléculas de agua adsorbidas impone sobre ellas una determinada orientación, reconocida por la mayor parte de los especialistas en esta materia. Por citar sólo algún ejemplo, diremos que la existencia de esta orientación preferencial fue observada ya por Mattson (1932). Mucho más recientemente, aplicando RMN en muestras de vermiculita y hectorita (Woessner y Snwoden, 1969) se ha confirmado la idea de que las moléculas de agua en los primeros estadios de hidratación se encuentran orientadas con respecto a las láminas del silicato.

Al momento de hacer una posible descripción de esta estructura hay que tener en cuenta dos factores fundamentales. En primer lugar, el material en estudio y el catión de cambio con el que éste está saturado, ya que la estructura del silicato considerado modificará las condiciones en que se sitúa la molécula de agua en el espacio interlamínar. El segundo factor que condiciona una posible estructura es el grado de hidratación en que se encuentra la muestra. En efecto, se sabe que en montmorillonita saturada con  $Na^+$ , por ejemplo, cuando el grado de hidratación es el correspondiente a una capa de moléculas de agua, los átomos de  $Na$  se encuentran parcialmente hundidos en las cavidades hexagonales formadas por los oxígenos de la superficie, y el agua, por tanto, ocupando el centro del espacio interlamínar (Pezerat y Mering, 1967). Para mayores contenidos de humedad, sin embargo (30 por 100 de humedad, con dos capas de moléculas de agua) los átomos de  $Na$  pasan a ocupar el centro de los octaedros formados por las moléculas de agua



(Matyash y col. 1974). Es interesante notar, además, que al hablar de estructura en este caso, debemos referirnos al término considerándolo desde un punto de vista estadístico. Por una parte, es posible el intercambio entre las moléculas de agua situadas en las proximidades de los cationes y las moléculas de agua en posiciones alejadas de los mismos. Es posible prever que este intercambio se hará con una facilidad creciente según el orden  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$  (Calvet, 1973). Por otra parte, hay que tener en cuenta la existencia de defectos en el edificio formado por las moléculas de agua (Fripiat, 1970): A) Defectos de orientación: un eje O ... O está ocupado por dos protones o bien existe el vacío de un protón. B) Defectos de ionización: un  $\text{H}^+$  se une a una molécula de agua dando lugar a un grupo  $\text{H}_3\text{O}^+$  y otro  $\text{OH}^-$ . Estos defectos se difunden además a lo largo de la red mediante movimientos de rotación y traslación.

Los factores apuntados, además de la dificultad de obtener superficies incontaminadas para estudiar la adsorción del agua (T. Martín, 1962), hacen que el problema sea difícil y necesite todavía serios esfuerzos para ser resuelto en su totalidad.

Los estudios más antiguos sobre el agua adsorbida en montmorillonitas, le han asignado una estructura hexagonal plana, o bien una estructura similar a la del hielo. Hendricks y Jefferson (1938) han propuesto que cada capa de moléculas de agua está formada por diversos grupos hexagonales. Cada lado del hexágono es un grupo hidróxilo, con el átomo de H dirigido hacia el centro de la carga negativa de la molécula vecina. Una cuarta parte de los átomos de hidrógeno no están implicados en la unión de las moléculas de agua entre sí, sino que unen la capa de moléculas de agua, con la superficie de la arcilla. Se supone que todos los átomos de O están en un mismo plano. En esto se diferencia de la estructura del hielo. Esta ha sido propuesta por Forslind (1949) basándose en datos de difracción electrónica, y por Macey (1942). Barshad (1949) propone otra estructura basándose en determinaciones muy cuidadosas de deshidratación. De acuerdo con él, a muy bajos estados de hidratación, las moléculas tienden a formar tetraedros con los oxígenos de la capa tetraédrica de la red. Esto dará lugar a anillos hexagonales de moléculas de agua, similares a los formados por los átomos de O de los tetraedros Si, Al. Estos esquemas propuestos han sido ampliamente discutidos. De hecho, tropiezan con la dificultad seria de que no explican los valores obtenidos para la densidad del agua en arcillas (Anderson y Low, 1958; T. Martín, 1962), y no tienen en cuenta la presencia de los cationes de cambio. Mamy (1968) hace un estudio crítico de estas estructuras, de acuerdo con una serie de criterios que deben cumplir para estar de acuerdo con los estudios experimentales. Enuncia nueve condiciones:

1. El espaciado interlamilar debe ser de 12.4 Å, correspondiente a una monocapa de moléculas de agua.



2. Los cationes deben situarse sobre las cavidades hexagonales.
3. Los cationes deben repartirse en igual cantidad sobre las dos superficies de la lámina del silicato.
4. Este reparto, sobre cada lámina, debe ser desordenado.
5. La superposición de los paquetes debe realizarse de forma turbostática.
6. Se debe explicar: el estado de hidratación de los cationes.
8. La unión entre las moléculas de agua.
9. La libertad de movimientos de las moléculas de agua, de acuerdo con las medidas dieléctricas obtenidas por él.

De acuerdo con estos criterios, Mamy propone una estructura que puede verse esquematizada en la figura 1. El hexágono ABCDEF representa el anillo hexagonal formado por los oxígenos de la capa inferior, en el centro del cual se encuentra la molécula de agua representada por el cuadro negro. Desplazada una distancia  $b/3$  con respecto a la anterior está dibujada la lámina adyacente, inmediatamente superior, en el centro de cuyos huecos hexagonales (A'B'C'D'E'F') está ahora situada otra molécula de agua (cuadrado blanco). La posición de los cationes de

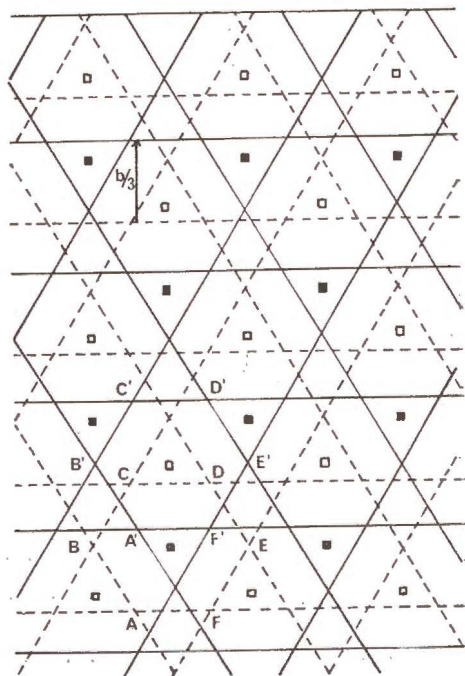


Fig 1.—Distribución de las moléculas de agua en el espacio interlaminaar de la montmorillonita. Esquema trazado utilizando los datos propuestos por Mamy (1968).

cambio es la misma que la de las moléculas de agua. Es decir, para tener una visión más real de la estructura bastará sustituir parte de las moléculas de agua en ambas superficies, por los cationes, de una forma no ordenada, hasta que el número sea suficiente para saturar la carga de la arcilla. La capa de agua interlamilar propuesta por Mamy tiene una estructura semejante a la del hielo, pero con la red en este caso ligeramente diferente (la dimensión «*a*» de la celda elemental mide ahora 9 Å, mientras que en el hielo su valor es de 7.8 Å). Esto tiene como consecuencia una debilitación de los enlaces de H. Cada catión está coordinado a tres moléculas de agua mediante uno de los orbitales del oxígeno, de modo que la posición de los cationes y la energía de la unión agua-catión son dos factores que determinan la estabilidad de la capa de agua. Considerando la posibilidad de proponer una estructura para el agua adsorbida en montmorillonita cuando el estado de hidratación es el correspondiente a dos capas de moléculas de agua, Mamy tropieza con la dificultad de que la distancia interlamilar sería entonces de 16.5 Å, si se intenta superponer una monocapa idéntica a la anterior mientras que el espaciado real encontrado es de 15.5 Å. Es necesario, pues, más estudio, pues es probable que se originan importantes cambios estructurales al pasar a estados de hidratación más elevados. Cambios semejantes se pueden observar cuando se trata de minerales del grupo de la vermiculita. En efecto, De la Calle y col. (1975) han mostrado que se encuentran dos tipos diferentes de edificios cristalinos cuando se estudian cristales de vermiculita saturados con Mg (los paquetes de la red del silicato se hallan desplazados unos con relación a otros en una magnitud igual  $a \pm b/3$ , o saturados con Na y Ca (los huecos hexagonales de los paquetes adyacentes están alineados perpendicularmente), en el estado correspondiente a dos capas de moléculas de agua. La serie de reflexiones  $h0l$  es la misma en todas las muestras por ellos estudiadas, que tienen un ángulo  $\beta$  constante, y por tanto no se consideran desplazamientos a lo largo de la dimensión «*a*». En un estudio que se está llevando a cabo en un equipo de estos laboratorios (\*) sobre cristales de vermiculita saturados con Na y Ba, con una sola monocapa de moléculas de agua en el espacio interlamilar, por otra parte, se ha advertido incluso un cambio en la serie de reflexiones  $h0l$  de la muestra de Ba con respecto a la de Na, que conduce a postular un ángulo  $\beta$  distinto para la celda elemental y como consecuencia la existencia de posibles desplazamientos incluso a lo largo de «*a*». La explicación del problema con detalle será objeto de una próxima publicación.

El estudio de la adsorción de agua en vermiculitas presenta una diferencia entre otras, con respecto a los minerales del grupo de montmorillonitas. En estos últimos, la carga está originada por sustituciones Al-Mg, en la capa octaédrica, mientras que en vermiculita el origen de

---

(\*) SLADE P. G., TELLERÍA, M. I.: C. S. I. R. O. División of Soils, Adelaide, Australia.

la carga negativa está localizada en la capa de tetraedros mediante intercambios Si-Al. Esto tiene como consecuencia que, en el primer caso, la carga se distribuye sobre la superficie de oxígenos de la lámina de una forma mucho más difusa que lo hace en vermiculitas donde se encuentra mucho más localizada a través de los oxígenos del tetraedro en el que ha tenido lugar la sustitución.

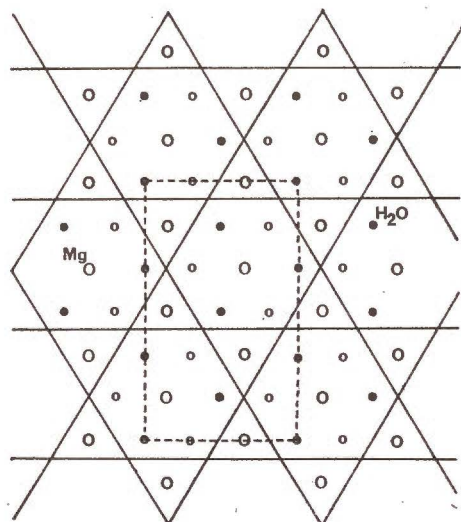


Fig. 2.—Distribución de las moléculas de agua en el espacio interlaminar de la vermiculita. Esquema trazado a partir de los datos de Mathieson y Walker (1954).

Mathieson y Walker (1954) hacen un estudio cristalográfico espléndido sobre la estructura de la vermiculita, incluyendo en él, además, una distribución de las moléculas de agua en el espacio interlaminar. Estudian una muestra de Kenya, saturada con  $Mg^{2+}$  y en el estado normal de hidratación (2 capas de moléculas de agua). La posición de las moléculas de agua propuesta por ellos puede verse en la figura 2, trazada a partir de sus datos, sobre un dibujo esquemático de los huecos hexagonales formados por los oxígenos superficiales. El rectángulo en trazo discontinuo representa la celda elemental. Los círculos que representan las moléculas de agua son blancos o negros en la figura, según representen moléculas de agua sobre la superficie de oxígenos inferior o superior del espacio interlaminar.

La posición de las moléculas de agua debe de estar localizada con respecto a la lámina del silicato, por tanto, la capa completa de dos moléculas deberá formarse superponiendo las dos monocapas de moléculas de agua en las dos posiciones en las que se realiza el empaqueta-



miento de las láminas (mediante desplazamientos relativos  $b/3$  y  $2b/3$ ). La colocación de las moléculas en el espacio interlaminar se asemeja a la distribución catión-oxígeno en la capa octaédrica del mineral ligeramente distorsionada ahora. Además, de acuerdo con los análisis químicos no todas las posiciones posibles estarán ocupadas al mismo tiempo. Debido a que no todos los lugares representados en la figura con el catión  $Mg^{2+}$  están ocupados, alrededor de la primera capa octaédrica de hidratación de los cationes realmente existentes, puede formarse una segunda en la cual las moléculas de agua estarán menos fuertemente unidas al catión. Si cada molécula de agua está unida al oxígeno próximo por medio de un enlace de H (2.8 Å), el segundo H puede dirigirse hacia otra molécula de la misma capa, de modo que el ángulo H-O-H será  $104^\circ$ . Walker (1956) estudia el mismo problema en vermiculitas de West Chester, de capacidad de cambio algo superior a la anterior. Para la fase correspondiente a una doble capa de moléculas de agua (14.36 Å) encuentra resultados muy similares a los de Mathieson y Walker (1954), aunque en el caso de la muestra de West Chester el espectro de reflexiones del tipo  $k \neq 3n$  tendía a ser más difuso, indicando menor regularidad en el empaquetamiento. Cuatro años más tarde y usando series diferenciales de Fourier; Mathieson (1958) afina el modelo anteriormente propuesto. Altera el parámetro  $z$  de las moléculas de agua, de modo que mientras la distancia Mg-H<sub>2</sub>O era considerada previamente igual a la distancia Mg-O en la capa octaédrica (1.06 Å), ahora el valor asignado para la misma es 1.14 Å. Encuentran también una distribución asimétrica de la densidad electrónica alrededor de los lugares asignados a las moléculas de agua. Para explicar este hecho ofrecen las dos interpretaciones siguientes que deben ser probadas todavía: las moléculas de agua pueden hallarse dispuestas en un edificio hexagonal regular, pero vibrando asimétricamente o bien pueden hallarse desplazadas de las posiciones hexagonales aproximadamente una distancia del orden de 0,2 Å. En 1960 Bradley y Serratos proponen una estructura algo distinta para el agua adsorbida en vermiculita del Llano (fig. 3). Cada triple celda unidad representada por el rectángulo ABCD, contiene dos átomos de  $Mg^{2+}$ , rodeados por 6 moléculas de agua en coordinación octaédrica. La cantidad de  $Mg^{2+}$  por celdilla unidad la deducen mediante análisis químicos. En la misma «triple celda» representada se encuentran, además, otros cuatro cuadrados formados por moléculas de agua a 5,2 Å aproximadamente a lo largo del eje «a», entre los octaedros. Las líneas de trazo discontinuo muestran el sistema de enlaces de H que estos autores proponen uniendo las moléculas de agua entre sí. Los círculos negros representan las moléculas de agua de la superficie superior, y los círculos blancos los de la superficie inferior. Bradley y Serratos postulan esta estructura para vermiculita del Llano, libre de iones  $Fe^{3+}$  prácticamente. Afirman que la diferencia entre el modelo propuesto por ellos y el propuesto por Mathieson y Walker (1954) se debe sólo a que estos autores tratan de acomodar un número menor de moléculas de agua basándose



en el hecho de que el ion  $\text{Fe}^{3+}$  no contribuye a la compensación de la carga interna. Bradley y Serratosa suponen que el ion  $\text{Fe}^{3+}$  que se ha oxidado después de la formación del sólido en estado neutro, se compensa fácilmente por pérdida de protones de los grupos OH de la red. Cuidadosos estudios de deshidratación, sin embargo, realizados en este laboratorio (\*) sobre muestras de vermiculita Young River, analizadas por Norrish (1972), con un contenido elevado de  $\text{Fe}^{3+}$ , no muestran evidencia de que el contenido en OH sea menor que el postulado normalmente.

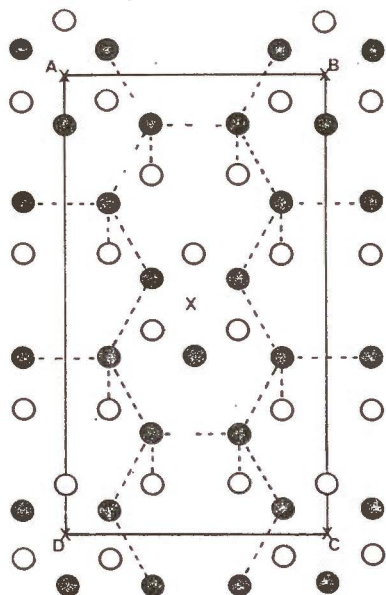


Fig. 3.—Distribución de las moléculas de agua en el espacio interlaminar de la vermiculita. Esquema trazado utilizando los datos propuestos por Bradley y Serratosa (1960).

De todo lo apuntado podemos deducir que a pesar de que se han conseguido resultados importantes, aún queda por probar muchos aspectos de la estructura del agua adsorbida en esmectitas, donde el estudio cristalográfico está muy limitado debido a la imposibilidad de trabajar con monocristales. No falta quien propone como una posibilidad para el agua adsorbida en arcillas, una estructura semejante a la poliagua (Low y White, 1970). Esta y otras, son todavía hipótesis sin probar. En vermiculitas, el estudio estructural presenta mayores ventajas por el estado cuasi-cristalino en que se pueden manejar. Todavía, sin

(\*) DR. P. G. SLADE: Comunicación personal.

embargo, hay un amplio campo de investigación abierto, por ejemplo, al estudio de las transformaciones estructurales que se pueden seguir de un intercambio de los cationes interlaminares o modificando el estado de hidratación de los mismos, así como utilizando muestras de carga y composición química distinta.

### *Agradecimiento*

La autora agradece a la División of Soils del C. S. I. R. O. de Adelaide (Australia), las facilidades ofrecidas en el uso de la biblioteca, que han hecho posible la realización del presente trabajo.

### RESUMEN

Se ha realizado un estudio de recopilación de los principales modos de interacción agua-arcilla y de las estructuras propuestas para el agua interlamina.

### BIBLIOGRAFÍA

- (1) ANDERSON, D. M. and LOW, P. F. (1958). The density of water adsorbed by Lithium, Sodium and Potassium-bentonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **22** (2), 99-103.
- (2) BARSHAD, I. (1949). The nature of lattice expansion and its relation to hydration in montmorillonite and vermiculite. *Amer. Min.*, **34**, 675-684.
- (3) BAVER, L. D., WINTERKORN, H. W. (1936). Sorption of liquids by soil Colloids. II. Surface behaviour in the hydration of clays. *Soil. Sci.*, **40**, 403-418.
- (4) BAVEREZ, M. y TOURET-POINSIGNON, C. (1973). Détermination par spectrométrie infrarouge de l'eau d'hydratation de montmorillonites mono-ioniques. *C. R. Acad. Sc. Paris*, **276**, 2423-2426.
- (5) BERNAL, J. D., FOWLER, R. H. (1933). A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *J. Chem. Phys.*, **1**, 515-548.
- (6) BRADLEY, W. F. and SERRATOSA, J. M. (1960). A discussion of the water content of vermiculite. *Proc. Seventh Natl. Conf. Clays and Clay Min.*, Pergamon Press, 260-270.
- (7) DE LA CALLE, C., SUQUET, H., PEZERAT, H. (1975). Glissement de feuillets accompagnant certains échanges cationiques dans les monocristaux de vermiculites. *Bull. Gr. Fr. Arg.*, t. XXVII, 31-49.
- (8) CALVET, R. (1973). Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs. I. *Ann. Agron.*, **24** (1), 77-133.
- (9) CHAUSSIDON, J., PROST, R. (1967). Infrared valence vibration spectrum of water adsorbed on montmorillonite. *Bull. Gr. Fr. Arg.*, **19**, 25-38.
- (10) DONER, H. E., MORTLAND, M. M. (1971). Charge location as a factor in the dehydration of 2:1 Clay Minerals. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **35**, 360-361.
- (11) FALK, M. and FORD, T. A. (1966). Infrared spectrum and structure of liquid water. *Can. J. Chem.*, **44**, 1699-1707.
- (12) FARMER, V. C., MORTLAND, M. M. (1966). An infrared study of the coordination of pyridine and water to exchangeable cations in montmorillonite and saponite. *J. Chem. Soc.*, 344-351.

- (13) FARMER, V. C., RUSSELL, J. D. (1967). Infrared absorption spectrometry in clay studies. *Clays Clay Min. Proc. 15th Natl. Conf.*, 121-141.
- (14) FORSLIND, E. (1948). The clay water system. I. Crystal structure and water adsorption of clay minerals. *Swead. Cement. Concrete Res. Inst. Bull.*, 11.
- (15) FORSLIND, E. (1950). Some remarks on the interaction between the exchangeable cations and the adsorbed water layers in montmorillonite. *Trans. 4th Inter. Congr. Soil Sci.*, 1, 110-113.
- (16) FRIPIAT, J. J. (1970). Interaction agua-arcilla. *Anales reunión hispano-belga Min. de Arc.*, C. S. I. C., Madrid, 3-9.
- (17) FRIPIAT, J. J., CHAUSSIDON, J., TOULLAUX, R. (1960). Study of dehydration of montmorillonite and vermiculite by I R. *J. Phys. Chem.*, 64, 1234-41.
- (18) FROHNSDORFF, G. J. C., KINSTON, G. L. (1958). A note on the thermodynamic properties and IR spectra of sorbed water. *Proc. Roy. Soc. A.*, 247, 469-472.
- (19) GRAHAM, J. (1964). Adsorbed water on clay. *Rev. Pure Appl. Chem.*, 14, 81-90.
- (20) GRIM, R. E. (1968). *Clay Mineralogy*. Mc Graw-Hill Book Co., 2 Ed. New York.
- (21) GUTIÉRREZ RÍOS, E., VIVALDI, M. (1949). Hidratación de silicatos de estructura laminar con cationes de cambio. *Anal. Edaf. Fisiol. Veg.*, 8, 289-366.
- (22) HENDRICKS, S. B. and JEFFERSON, M. E. (1938). Structure of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of clays. *Amer. Min.*, 23, 863-875.
- (23) HENDRICKS, S. B., NELSON, R. A., ALEXANDER, L. T. (1940). Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1457-1464.
- (24) JELLI, A. N., PONCELET, G. (1966). Etat du film d'eau adsorbé par des montmorillonites. Application de la thermodynamique statistique à l'étude des phénomènes d'adsorption. *Bull. Gr. Fr. Arg.*, 17, 39-51.
- (25) JORGENSEN, P. (1968). IR study of water adsorbed on Wyoming bentonite. *Geologiska Fören. Stockholm. Förh.*, 90, 213-220.
- (26) LEONARD, R. A. (1970). Infrared analysis of partially deuterated water adsorbed on clay. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 34, 339-343.
- (27) LIPPINCOTT, E., SCHROEDER, E. (1955). *J. Chem. Phys.*, 23, 1099.
- (28) LOW, PH. F. (1961). Physical Chemistry of clay-water interaction. *Advanc. Agron.*, 13, 269-327.
- (29) MACEY, H. H. (1942). Clay-water relationship and the internal mechanism of drying. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 41, 73-121.
- (30) MACKENZIE, R. C. (1950). Some notes on the hydration of montmorillonite. *Min. Soc. Brit. Clay. Min. Bull.*, 4, 115-120.
- (31) MAMY, J. (1968). Recherches sur l'hydratation de la montmorillonite: Propriétés diélectriques et structure du film d'eau. *Ann. Agron.*, 19 (3), 251.
- (32) MARTIN, R. T. (1962). Adsorbed water on clay: A review. *Proc. 9th Nat. Clay Conf.*, New York., 28-70.
- (33) MATHIESON, A. MC. L. (1958). Mg-vermiculite: A refinement and re-examination of the crystal structure of the 14,36 Å phase. *Amer. Min.*, 43, 216-227.
- (34) MATHIESON, A. MC. L. WALKER, G. F. (1954). Crystal structure of magnesium-vermiculite. *Am. Min.*, 39, 231-255.
- (35) MATTSON, S. (1932). Laws of soil Colloidal Behaviour. VII. Form and function of water. *Soil Sci.*, 33, 301-322.
- (36) MATYASH, I. V., LITOVCHENKO, A. S., VASIL'EV, N. G. (1974). NMR spectra of the exchange cation nuclei of montmorillonite with different degrees of hydration. *Kolloidnyi Zh.*, 36, 3, 576-578.
- (37) MORTLAND, M. M. (1968). Protonation of compounds at clay mineral surfaces. *Trans. 9th. Int. Congr. Soil Sci. Adelaide*, 1, 691-699.
- (38) NORRISH, K. (1972). Factors in the weathering of mica to vermiculite. *Proc. 1972. Int. Clay Conf.*, Madrid, 417-431.
- (39) PARFITT, R. L., MORTLAND, M. M. (1968). Ketone adsorption on montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 32, 355-363.

- (40) PEZERAT, H., MERING, J. (1967). Recherches sur la position des cations échangeables et de l'eau dans les montmorillonites. C. R. Acad. Sci. Paris, 265, 529-532.
- (41) PROST, R. (1971). Spectres infrarouge de l'eau adsorbée sur les argiles. C. R. Acad. Sc. Paris, 273, 1347-1350.
- (42) PROST, R., CHAUSSIDON, J. (1969). The infrared spectrum of water adsorbed on hectorite. *Clay Min. Bull.*, 8, 143-149.
- (43) RUSSELL, J. D., FARMER, V. C. (1964). Infrared spectroscopic study of the dehydration of montmorillonite and saponite. *Clay Min. Bull.*, 5, 443.
- (44) SAMOILOV, O. YA. (1957). A new approach to the study of hydration of ions in Aqueous solutions. *Dis. Far. Soc.*, 24, 141-146.
- (45) SULLIVAN, J. D. (1939). Physical Chemical Control of Properties of clays. *Trans. Electr. Chem. Soc.*, 75, 71-98.
- (46) TERZAGHI, K. (1928). The physical properties of clays. *M. I. T. Tech. Eng. News.*, 9, 11-36.
- (47) WALKER, G. F. (1949). Water layers in vermiculite. *Nature*, 163, 726.
- (48) WALKER, G. F. (1956). The mechanism of dehydration of Mg-vermiculite. *Clays and Clay Min.*, Pub. 456, 101-115.
- (49) WOESSNER, D. E., SNOWDEN, B. S. (1969). NMR doublet splitting in aqueous montmorillonite gels. *J. Chem. Phys.*, 50, 1516-1523.
- (50) WU, T. H. (1964). A nuclear magnetic resonance study of water in clay. *J. Geophys. Res.*, 69, 1083-1091.
- (51) YARIV, S., RUSSELL, J. D., FARMER, V. C. (1966). Infrared study of the adsorption of benzoic acid and nitrobenzene in montmorillonite. *Israel J. Chem.*, 4, 201-203.

Recibido para publicación: 30-IX-75



## NOTAS

### NUEVO ACADEMICO DE FARMACIA

Ha sido elegido nuevo Académico de la Real de Farmacia el profesor Gutiérrez Ríos, en la sesión celebrada por esta Corporación el día 16 de junio de 1977.

El Prof. Gutiérrez Ríos ocupará la vacante de D. Francisco Hernández Pacheco y viene a cubrir las actividades que se corresponden con «Ciencias Afines».

### VII REUNION NACIONAL DE SUELOS

Conforme se acordó en la VI Reunión Nacional de Suelos, celebrada en Badajoz, el tema de la reunión correspondiente a este año será el estudio de los suelos de la provincia de Castellón.

Está previsto que esta Reunión se celebre en dicha provincia durante los días 26 al 30 del próximo mes de septiembre.

El programa previsto es el siguiente:

Día 26.—Llegada a Vinaroz. Cena y alojamiento en el hotel.

Día 27.—Excursión.

Día 28.—Reunión científica.

Día 29.—Excursión.

Día 30.—Excursión y regreso.

Con objeto de facilitar la Reunión se han hecho gestiones con un hotel en Vinaroz. En principio, el precio aproximado del mismo es del orden de 3.000 pesetas (habitación doble), e incluirá: cena y alojamiento el día 26; alojamiento y media pensión los días 27, 28 y 29, y desayuno el día 30.

Es imprescindible para la organización de la Reunión el tener idea del número aproximado de asistentes a la misma, por lo que se agradecerá que, antes del próximo día 1 de julio, se comunique la posible asistencia, advirtiéndose que habrá acompañantes y que, si el número de ellos lo justifica, se organizará un programa especial para los mismos.

Igualmente se ruega que se dé a conocer esta nota a todas aquellas personas que puedan estar interesadas en asistir a esta Reunión.

La cuota de inscripción será de 1.500 ptas. y, estando patrocinada

por la Sociedad Española de Ciencia del Suelo, los miembros de la misma están libres de derechos de inscripción. La cuota de acompañantes se fijará en el momento oportuno.

#### CLAUSURA DEL IV CURSO INTERNACIONAL DE FERTILIDAD DE SUELOS Y NUTRICION VEGETAL

La Clausura de este Curso Internacional, organizado por la Universidad Complutense con la colaboración del C. S. I. C., y la Universidad Politécnica de Madrid tendrá lugar el día 14 de julio a las doce horas en el Salón de Actos del Pabellón de Gobierno de la Universidad Complutense. En dicho acto se precederá a la entrega de los diplomas a los alumnos que hayan seguido el curso con aprovechamiento.

El orden del día del acto será el siguiente:

1.º Conferencia final del Curso, que versará sobre el tema «La extensión agraria en España», que estará a cargo de D. Antonio Salvador Chico, Director general de Capacitación y Extensión Agraria.

2.º Palabras del Director del Curso D. Valentín Hernando Fernández.

3.º Entrega de diplomas del Curso.

4.º Clausura por el Excmo. y Mgco. Sr. Rector de la Universidad Complutense Prof. D. Angel Vian Ortuño.

#### RELACION DE CAMPOS DE ESPECIALIZACION CIENTIFICOS Y TECNOLOGICOS DE LOS CENTROS DEL C. S. I. C.

El «B. O. del Estado» número 153 de 28 de junio incluye una Resolución del Consejo Superior de Investigaciones Científicas por la que se publica la relación total de campos de especialización científicos y tecnológicos en que desarrollan su actividad los Centros dependientes de dicho Organismo, que literalmente dice así:

El Comité de Dirección del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, en sesión celebrada en el día de hoy, ha acordado aprobar la relación de campos de especialización científicos y tecnológicos en que desarrollan sus actividades los Centros dependientes de dicho Organismo, a todos los efectos previstos en el artículo 9.º de la Orden de 29 de octubre de 1976 («Boletín Oficial del Estado» de 24 de noviembre); tal como se publica para la debida constancia y conocimiento general en el siguiente anexo.

Madrid, 6 de junio de 1977.—El Secretario general, Jaime Suárez Alvarez.

## ANEXO QUE SE CITA

00. *Matemáticas*0001. *Algebra*

01. Algebra conmutativa; 02. Teoría de grupos; 03. Algebras universales y teoría de categorías.

0002. *Topología*

01. Topología algebraica; 02. Topología diferencial; 03. Topología de variedades.

0003. *Geometría*

01. Geometría algebraica; 02. Geometría analítica; 03. Grupos y Algebras de Lie; 04. Variedades diferenciales.

0004. *Teoría de funciones*

01. Análisis funcional; 02. Análisis armónico; 03. Teoría de la medida.

0005. *Ecuaciones funcionales*

01. Ecuaciones diferenciales ordinarias; 02. Ecuaciones diferenciales en derivadas parciales.

0006. *Estadística matemática*

01. Cálculo de probabilidades; 02. Inferencia estadística; 03. Análisis multivariante; 04. Teoría de muestras; 05. Teoría de la Información.

0007. *Investigación operativa*

01. Programación matemática; 02. Teoría de la decisión; 03. Teoría de juegos; 04. Teoría de Colas y Stocks; 05. Teoría de Grafos.

0008. *Teoría de sistemas y procesos estocásticos*

01. Teoría de sistemas estocásticos; 02. Métodos de control estocásticos; 03. Procesos estocásticos; 04. Procesos de decisión markovianos.

0009. *Astronomía y Geodesia*

01. Astronomía fundamental; 02. Astronomía geodésica; 03. Instrumentación; 04. Mareas terrestres; 05. Geodesia matemática.

01. *Física*0101. *Óptica*

01. Espectroscopia óptica; 02. Imágenes ópticas y visión; 03. Óptica física; 04. Radiometría, fotometría y colorimetría; 05. Óptica cuántica; 06. Transmisión y procesamiento de datos ópticos.

0102. *Acústica*

01. Acústica arquitectónica; 02. Acústica psicofisiológica; 03. Aero y vibroacústica; 04. Electroacústica; 05. Hidroacústica; 06. Ultrasonidos.

0103. *Electricidad*

01. Máquinas eléctricas; 02. Metrología eléctrica.

0104. *Electromagnetismo*

01. Antenas y propagación; 02. Circuitos de microondas; 03. Radiometría; 04. Irradiación por microondas.

0105. *Electrónica*

01. Palabra; 02. Comunicaciones en baja frecuencia; 03. Comunicaciones en alta frecuencia; 04. Tratamiento de señales; 05. Instrumentación; 06. Microelectrónica; 07. Física y tecnología de semiconductores.

0106. *Física del estado sólido*

01. Teoría del estado sólido; 02. Física de superficies; 03. Imperfecciones en sólidos; 04. Energía solar y detectores de radiación; 05. Dispositivos de estado sólido; 06. Dieléctricos; 07. Defectos puntuales en cristales iónicos.

0107. *Física de materiales*

01. Superficies sólidas e interacción gas-superficie; 02. Física de bajas presiones; 03. Materiales en estado de lámina delgada; 04. Materiales ferroeléctricos; 05. Materiales magnéticos; 06. Propiedades de materiales a bajas temperaturas.

0108. *Física molecular*

01. Teoría cuántica; 02. Interacción radiación-materia; 03. Espectroscopia molecular; 04. Propiedades ópticas y espectroscopia del estado sólido; 05. Física de macromoléculas; 06. Física de polímeros; 07. Fenómenos de scattering.



0109. *Física química*

01. Cristalografía; 02. Fotofísica y conversión de energía; 03. Física química de superficies; 04. Tribología; 05. Química cuántica.

0110. *Termodinámica y mecánica estadística*

01. Termodinámica fundamental; 02. Termodinámica del aire; 03. Termodinámica de líquidos; 04. Propiedades térmicas de sólidos.

0111. *Física teórica*

01. Física matemática; 02. Teoría de campos; 03. Mecánica cuántica; 04. Partículas elementales.

0112. *Física nuclear*

01. Física de partículas; 02. Reacciones nucleares; 03. Radiactividad y radioisótopos.

0113. *Automática*

01. Estructuras lógicas y secuenciales; 02. Análisis y síntesis de sistemas en control automático; 03. Control adaptativo y óptimo; 04. Procesos estocásticos, estimación y filtrado; 05. Computadores en automatización de procesos; 06. Medición e instrumentación en control; 07. Sistemas electrónicos digitales en automatización de procesos; 08. Sistemas electrónicos analógicos en automatización de procesos.

0114. *Informática*

01. Arquitectura de computadores; 02. Programación de computadores; 03. Simulación y cálculo híbrido; 04. Reconocimiento de formas; 05. Sistemas de tiempo real.

0115. *Biocibernética*

01. Señales y sistemas biológicos; 02. Biónica; 03. Modelización y simulación de biosistemas; 04. Organos artificiales y ayudas funcionales; 05. Instrumentación biomédica.

0116. *Astrofísica*

01. Fotometría estelar; 02. Física solar; 03. Medio interplanetario e interestelar; 04. Atmósferas planetarias; 05. Física solar terrestre; 06. Radioastronomía.

02. *Química*0201. *Química física*

01. Cinetoquímica y Fotoquímica; 02. Electroquímica; 03. Espectroscopía molecular; 04. Química física de macromoléculas y sistemas bio-

lógicos; 05. Radioquímica; 06. Termodinámica y Termoquímica; 07. Química del estado sólido.

0202. *Química inorgánica*

01. Química inorgánica estructural; 02. Compuestos de coordinación y organometálicos; 03. Reacciones químicas en estado sólido; 04. Sales básicas y óxidos metálicos; 05. Silicatos y compuestos interlaminares; 06. Elementos representativos y sus compuestos; 07. Elementos de transición y sus compuestos; 08. Química de superficies; 09. Análisis químico inorgánico; 10. Análisis instrumental.

0203. *Química orgánica estructural y de síntesis*

01. Síntesis orgánica; 02. Análisis orgánico estructural; 03. Cinética y mecanismos de reacción; 04. Química percloroorgánica; 05. Radicales libres e iones.

0204. *Química orgánica biológica*

01. Química de enzimas; 02. Química de insectos.

0205. *Macromoléculas*

01. Síntesis de macromoléculas; 02. Modificación química de macromoléculas; 03. Análisis y caracterización de polímeros; 04. Fisicoquímica macromolecular; 05. Física macromolecular; 06. Química de la lana; 07. Química de péptidos sintéticos.

0206. *Química de los productos naturales orgánicos*

01. Química de los productos naturales orgánicos.

0207. *Química médica*

01. Química médica.

0208. *Catálisis*

01. Catálisis homogénea; 02. Catálisis heterogénea.

0209. *Petroquímica*

01. Química del petróleo; 02. Petroquímica.

0210. *Química del carbón*

01. Constitución y estructura del carbón; 02. Propiedades físicas y químicas del carbón; 03. Análisis del carbón; 04. Microbiología del carbón.

0211. *Contaminación química*

01. Contaminación ambiental.

### 03. *Geología y Geofísica*

#### 0301. *Cristalografía*

01. Difracción de rayos X y estructuras cristalinas; 02. Síntesis y crecimiento de fases cristalinas.

#### 0302. *Mineralogía*

01. Propiedades físicas de los minerales; 02. Mineralogía de silicatos; 03. Yacimientos minerales; 04. Gemología; 05. Estudio de menas minerales; 06. Sistemática mineralógica.

#### 0303. *Petrología y Geoquímica ígnea y metamórfica*

01. Plutonismo; 02. Metamorfismo; 03. Vulcanología; 04. Procesos y energía geotérmica; 05. Distribución de elementos y métodos geoquímicos; 06. Geocronología; 07. Bancos de datos petrológicos y geoquímicos.

#### 0304. *Petrología y Geoquímica sedimentaria*

01. Sedimentología dinámica; 02. Procesos postsedimentarios; 03. Petrogénesis de rocas carbonatadas; 04. Sedimentos salinos; 05. Yacimientos exógenos; 06. Geoquímica orgánica; 07. Rocas industriales.

#### 0305. *Estratigrafía*

01. Litoestratigrafía y facies; 02. Correlaciones y unidades estratigráficas; 03. Bioestratigrafía.

#### 0306. *Paleogeografía*

01. Análisis paleogeográfico de cuencas; 02. Sedimentología evolutiva; 03. Medios sedimentarios.

#### 0307. *Paleontología*

01. Paleontología general y de invertebrados; 02. Micropaleontología; 03. Paleontología vegetal; 04. Paleontología de vertebrados; 05. Paleoecología; 06. Paleontología y paleoecología humana.

#### 0308. *Geotectónica*

01. Tectónica; 02. Geología estructural; 03. Prospección geofísico-tectónica.

#### 0309. *Geomorfología*

01. Procesos geomorfológicos; 02. Geomorfología estructural; 03. Sistemas morfogenéticos.

0310. *Hidrogeología*

01. Hidrogeología; 02. Hidráulica de aguas subterráneas; 03. Hidroquímica; 04. Prospección de aguas subterráneas; 05. Explotación y gestión de sistemas de recursos hidráulicos; 06. Prevención y control de la polución de las aguas.

0311. *Geología aplicada a la ingeniería*

01. Geotecnia y geomecánica; 02. Análisis de las deformaciones rocosas; 03. Geología aplicada al medio ambiente; 04. Mineralotecnia.

0312. *Geología marina* (véase 0706)

01. Geología marina.

0313. *Geofísica*

01. Sismología; 02. Geomagnetismo y paleogeomagnetismo; 03. Geoelectricidad; 04. Gravimetría.

0314. *Físico-química mineral*

01. Físico-química mineral.

04. *Tecnologías e ingenierías*0401. *Tecnología de materiales poliméricos*

01. Tecnología de procesos con materiales plásticos; 02. Caracterización tecnológica de materiales plásticos; 03. Tecnología de procesos con elastómeros; 04. Caracterización tecnológica de elastómeros.

0402. *Tecnología textil*

01. Metrología textil y estadística; 02. Procesos textiles mecánicos.

0403. *Tecnología de tensioactivos*

01. Detergencia; 02. Interacción de tensioactivos-proteínas.

0404. *Tecnología de curtidos*

01. Química de curtidos; 02. Metrología de curtidos.

0405. *Ciencia y tecnología de los combustibles*

01. Ciencia de los combustibles; 02. Análisis y caracterización; 03. Preparación y utilización del carbón.



0406. *Ciencia y tecnología de los derivados de los combustibles*

01. Pirólisis del carbón; 02. Carboquímica; 03. Carbones activados; 04. Fertilizantes húmicos; 05. Gasificación y licuefacción de lignitos.

0407. *Ingeniería química y desarrollo de procesos*

01. Procesos de separación; 02. Diseño de reactores químicos; 03. Tecnología de catálisis; 04. Procesos químicos y su desarrollo; 05. Ingeniería bioquímica.

0408. *Tratamiento y depuración del agua*

01. Fisicoquímica del agua; 02. Biología y microbiología del agua; 03. Control de contaminación del agua; 04. Acondicionamiento del agua; 05. Tratamiento y depuración del agua; 06. Tratamiento y depuración de aguas residuales.

0409. *Ingeniería del frío*

01. Producción de frío; 02. Tecnología de instalaciones frigoríficas; 03. Transmisión de calor; 04. Acondicionamiento de aire.

0410. *Ciencia y tecnología de materiales metálicos*

01. Metalurgia física; 02. Metalografía y tratamientos térmicos; 03. Ensayo de materiales metálicos; 04. Corrosión; 05. Tratamientos de superficie; 06. Aleaciones industriales; 07. Análisis metalúrgicos.

0411. *Metalurgia extractiva*

01. Preparación de minerales; 02. Fabricación de hierro; 03. Fabricación de acero; 04. Metalurgia no férrea; 05. Refino de metales no férreos.

0412. *Metalurgia de transformación*

01. Fundición y moldeo; 02. Procesos de conformación y pulvimetalurgia; 03. Soldadura.

0413. *Ciencia y tecnología de la cerámica y del vidrio*

01. Fisicoquímica de la cerámica y del vidrio; 02. Tecnología y procesos de fabricación de los materiales cerámicos y del vidrio.

0414. *Cementos, afines y derivados*

01. Fisicoquímica de cementos, cales y yesos; 02. Tecnología de la fabricación de cementos, cales y yesos; 03. Morteros y hormigones.

0415. *Construcción*

01. Análisis de estructuras; 02. Ingeniería civil; 03. Tecnología de la edificación; 04. Física de la construcción; 05. Estructuras metálicas soldadas.

0416. *Pesquerías* (véase 0704)

01. Zoología y ecología marinas; 02. Recursos pesqueros; 03. Dinámica de poblaciones.

05. *Biología y biomedicina*

0501. *Biofísica y Biología molecular*

01. Biofísica molecular; 02. Bioelectricidad; 03. Estructura y biosíntesis de ácidos nucleicos; 04. Estructura y ensamblaje de proteínas; 05. Biosíntesis de proteínas; 06. Genética molecular; 07. Biología molecular del cromosoma; 08. Expresión cromosómica; 09. Virología molecular; 10. Biología del desarrollo; 11. Bioquímica perinatal; 12. Bioquímica del cerebro; 13. Patología molecular.

0502. *Biología celular*

01. Estructuras celulares; 02. Fisiología celular; 03. Biomembranas; 04. Cultivos celulares.

0503. *Microbiología e inmunología*

01. Bioquímica de membranas; 02. Genética microbiana; 03. Fisiología bacteriana; 04. Biología de anaerobios; 05. Ecología microbiana; 06. Relación huésped-parásito; 07. Bioquímica de virus; 08. Virus oncogénicos; 09. Biología de infecciones virales; 10. Antibióticos; 11. Bioquímica de resistencias microbianas; 12. Micología general; 13. Genética de levaduras; 14. Biología de infecciones fúngicas; 15. Protozoología; 16. Inmunoquímica; 17. Biología de inmunorespuestas; 18. Inmunología viral; 19. Inmunología clínica; 20. Trasplante de órganos; 21. Inmunología oncológica.

0504. *Genética*

01. Citogenética; 02. Genética del desarrollo; 03. Genética humana (véase 1901.03); 04. Genética de poblaciones y evolutiva; 05. Mejora vegetal.

0505. *Bioquímica*

01. Oligoelementos; 02. Toxicología y metabolismo; 03. Bioquímica de semillas; 04. Bioquímica hormonal metabólica; 05. Bioquímica farmacológica del miocardio; 06. Mecanismos bioquímicos de acción de fármacos; 07. Transporte gastro-intestinal; 08. Bioquímica y fisiología de actinomicetos, levaduras y hongos.

0506. *Enzimología*

01. Enzimología general; 02. Mecanismo y regulación de enzimas.

0507. *Endocrinología y metabolismo*

01. Endocrinología general; 02. Endocrinología comparada; 03. Fisiología de la reproducción; 04. Metabolismo y regulación hormonal perinatales; 05. Metabolismo; 06. Regulación metabólica de lípidos.

0508. *Neurobiología*

01. Neurobiología general; 02. Neuroquímica de aminas biógenas y prostaglandinas; 03. Neuroanatomía; 04. Neurobiología humana.

0509. *Farmacología*

01. Farmacología química; 02. Farmacocinética; 03. Farmacología y toxicología bioquímica; 04. Toxicología celular; 05. Trombosis y arteriosclerosis; 06. Farmacología del sistema nervioso; 07. Neurosicofarmacología; 08. Farmacología clínica.

0510. *Anatomía*

01. Morfobiología dinámica; 02. Embriología comparada.

0511. *Patología*

01. Patología experimental; 02. Patología comparada; 03. Patología morfológica; 04. Patología animal; 05. Inmunopatología; 06. Fisiopatología digestiva; 07. Fisiopatología hepática; 08. Porfirias; 09. Parasitología; 10. Oncología general; 11. Oncología experimental y comparada; 12. Oncología clínica; 13. Medicina interna.

0512. *Antropología biológica*

01. Somatología (véase 1901.02); 02. Peleoantropología (véase 1901.01).

0513. *Historia de la medicina* (véase 1210)

01. Historia de los saberes antropológicos normales; 02. Historia de los saberes antropológicos patológicos; 03. Historia de los saberes antropológicos terapéuticos; 04. Historia de la asistencia médica.

06. *Zoología y Botánica*

0601. *Ecología*

01. Ecología y sociología vegetal; 02. Fitotopografía; 03. Ecología de invertebrados (insectos y otros grupos); 04. Ecología de vertebrados; 05. Bioclimatología; 06. Ecología de las aguas continentales; 07. Ecología forestal y de poblaciones

0602. *Botánica*

01. Taxonomía vegetal; 02. Palinología (polen y esporas); 03. Fitoquímica; 04. Micología; 05. Floricultura; 06. Botánica aplicada; 07. Ultraestructura vegetal.

0603. *Zoología*

01. Invertebrados; 02. Vertebrados; 03. Anatomía comparada; 04. Etología; 05. Citotaxonomía y evolución animal.

0604. *Entomología*

01. Taxonomía de insectos; 02. Desarrollo y morfología de insectos; 03. Fisiología de insectos y bioensayos; 04. Invertebrados terrícolas; 05. Patología de insectos; 06. Entomología económica.

0605. *Parasitología*

01. Bioquímica del parasitismo; 02. Inmunología del parasitismo; 03. Parasitismo por nemátodos en plantas; 04. Parasitismo por protozoos; 05. Parasitismo por helmintos; 06. Artroparasitología.

0606. *Microbiología*

01. Bioquímica bacteriana; 02. Bacterias fitopatógenas; 03. Microbiología industrial; 04. Virología animal; 05. Virología vegetal; 06. Fisiología y bioquímica de hongos.

0607. *Biología marina* (véase 0702)

01. Bacteriología; 02. Producción primaria y fitoplancton; 03. Zooplancton; 04. Algas superiores.

07. *Oceanología*0701. *Oceanografía*

01. Oceanografía física; 02. Oceanografía química.

0702. *Biología marina* (véase 0607)

01. Bacteriología; 02. Producción primaria y fitoplanctón; 03. Zooplanctón; 04. Algas superiores.

0703. *Acuicultura*

01. Cultivos de moluscos; 02. Cultivos de crustáceos; 03. Piscicultura; 04. Cultivos de planctón.



0704. *Pesquerías* (véase 0416)

01. Zoología y ecología marinas; 02. Recursos pesqueros; 03. Dinámica de poblaciones.

0705. *Tecnología de productos pesqueros* (véase 1105)

01. Tecnología industrial de conservas y semiconservas; 02. Transformación de productos pesqueros.

0706. *Geología marina* (véase 0312)

01. Geología marina.

08. *Edafología*

0801. *Génesis y sistemática de suelos*

01. Morfología y micromorfología de suelos; 02. Formación y evolución del suelo; 03. Tipología y clasificación de suelos.

0802. *Mineralogía de suelos*

01. Mineralogía de limos y arenas; 02. Mineralogía de arcillas; 03. Físico-química de arcillas; 04. Génesis y geoquímica de arcillas.

0803. *Biología del suelo*

01. Bioquímica del suelo; 02. Microbiología del suelo.

0804. *Cartografía de suelos*

01. Prospección y cartografía de suelos; 02. Fotointerpretación y teledetección en suelos y recursos naturales; 03. Evaluación y capacidad de uso del suelo para la ordenación del territorio.

09. *Producción vegetal*

0901. *Física del suelo y bioclimatología*

01. Física del suelo; 02. Bioclimatología.

0902. *Química agrícola*

01. Dinámica química de nutrientes; 02. Química analítica aplicada; 03. Biogeoquímica; 04. Fertilizantes.

0903. *Biología vegetal*

01. Fisiología vegetal; 02. Ecofisiología vegetal; 03. Bioquímica vegetal.

0904. *Fertilidad de suelos y nutrición vegetal*

01. Fertilidad de suelos; 02. Nutrición vegetal.

0905. *Mejora vegetal*

01. Mejora vegetal.

0906. *Protección vegetal*

01. Protección vegetal.

0907. *Cultivos*

01. Pastos; 02. Cultivos de secano; 03. Horticultura; 04. Cultivos bajo cubierta; 05. Fruticultura; 06. Citricultura; 07. Floricultura.

10. *Producción animal*1001. *Nutrición animal*

01. Fisiología de la nutrición; 02. Alimentación; 03. Bromatología zootécnica; 04. Pastos y forrajeras.

1002. *Producciones animales*

01. Fisiología; 02. Genética; 03. Mejora y selección animal; 04. Reproducción; 05. Productos ganaderos.

1003. *Patología animal*

01. Patología infecciosa; 02. Parasitología y enfermedades parasitarias.

11. *Ciencia y tecnología de alimentos*1101. *Materias grasas y sus derivados*

01. Química y bioquímica de las grasas, semillas y frutos oleaginosos; 02. Análisis y control de calidad de materias grasas y oleaginosas; 03. Jabones y detergentes; 04. Tecnología de las materias grasas y de aprovechamiento de sus subproductos.

1102. *Productos lácteos*

01. Química y bioquímica de alimentos; 02. Microbiología de alimentos; 03. Análisis y control de calidad de alimentos; 04. Física de alimentos; 05. Tecnología de productos lácteos.

1103. *Productos cárnicos*

01. Química de alimentos; 02. Microbiología de alimentos; 03. Análisis y control de calidad de alimentos; 04. Tecnología de la conservación de alimentos; 05. Tecnología de productos cárnicos.

1104. *Productos vegetales*

01. Química de alimentos; 02. Microbiología de alimentos; 03. Análisis y control de calidad de alimentos; 04. Tecnología de la conservación de alimentos; 05. Tecnología de cereales y derivados; 06. Tecnología de conservas y zumos; 07. Tecnología del aderezo y de la conservación de la aceituna de mesa.

1105. *Tecnología de productos pesqueros* (véase 0705)

01. Tecnología industrial de conservas y semiconservas; 02. Transformación de productos pesqueros.

1106. *Conservación de alimentos por el frío*

01. Bioquímica de alimentos; 02. Microbiología de alimentos; 03. Tecnología de la conservación de alimentos por el frío.

1107. *Fermentaciones industriales*

01. Bioingeniería; 02. Control de calidad de derivados de la uva; 03. Enología; 04. Tecnología de bebidas de alta graduación y derivados vínicos; 05. Maltería y cervecería; 06. Microbiología de las fermentaciones industriales.

1108. *Nutrición*

01. Nutrición humana aplicada; 02. Nutriología de los alimentos elaborados; 03. Toxicología alimentaria; 04. Socioeconomía de la alimentación.

1109. *Bromatología*

01. Análisis de alimentos; 02. Hidrología alimentaria; 03. Control de calidad y legislación alimentaria; 04. Toxicología alimentaria.

VISITA DEL PROF. GOMEZ GUTIERREZ A ISRAEL

Invitado por el Prof. J. Vaadia, Director del Agricultural Research Organization (A. R. O.) de Israel, el Prof. Gómez Gutiérrez ha visitado el Estado de Israel del 25 de mayo al 1 de junio.

En seis apartados puede resumirse el informe de su visita.

### 1.º *Visita a la Zona Centro; regadíos y cultivos de secano*

Se distingue como Zona Centro la comprendida entre dos paralelas trazadas de Oeste a Este, la superior desde Akko hasta el Mar de Galilea y la inferior desde Aschkelon a Jerusalén.

Es la zona agrícola más rica del país, base de la producción en cultivos de regadío.

Fue la zona más transitada en los viajes a la Zona Norte y a la Sur. Sin embargo, por su carácter eminentemente agrícola, no es la zona de interés preferente para la especialidad del visitante. Los cítricos y otras frutas, hortalizas, flores, algodón, girasol, son los cultivos más representativos.

Dada la situación de intensa competencia de la mayor parte de los frutos obtenidos en esta zona con la producción española, los investigadores israelitas no se muestran muy propicios a incidir demasiado intensamente en la explicación de sus últimos adelantos técnicos o los resultados de sus mejoras genéticas, técnicas de cultivo o sistemas de riego.

Dominan los regadíos en valles más o menos amplios con suelos de buena o muy buena calidad. Muchos de estos valles fueron focos de malaria, erradicada hace unos veinte-veinticinco años.

### 2.º *Visita a la zona montañosa del Norte*

Es la que, para este informe, se sitúa al norte de la línea trazada desde Akko (San Juan de Acre de los Cruzados) hasta el Mar de Galilea (208 m. bajo el nivel del mar).

Dentro de ella aún se pueden distinguir tres zonas: Zona del Oeste de Galilea, Valle del Jordán en el Centro y Zona del Golán al Este.

El valle del Jordán, desde el Líbano hasta su desembocadura en el Mar de Galilea, es un valle muy fértil, particularmente después de la desecación de los pantanos.

El valle es amplio, hasta que el río queda encajonado antes de verter sus aguas al lago.

Se utiliza para el cultivo en regadío, frutales y algodón principalmente. En la antigua zona pantanosa se han cercado 500 Ha. para una reserva importantísima para su avifauna, con el último reducto de búfalos salvajes en el Oriente Medio. Asimismo se han establecido extensos estanques para cría de peces. Un intento de explotación de nutrias por parte de un inmigrante argentino, fracasó; ahora las nutrias dañan a la pesca y a los diques de los estanques.

En toda la Zona Norte se ha establecido un considerable número de kibutzin, punta de lanza en las zonas conquistadas particularmente en las zonas del Golán.

El altiplano o meseta del Golán ostenta un alto potencial para la producción de pastizales, que puede llegar a los 15.000 Kg/Ha. de materia seca, con las especies introducidas del género *Phalaris*. Las legu-



minosas anuales, *Medicago* y *Trifolium*, responden intensamente a la adición de superfosfato.

Aunque la zona se presenta como prácticamente no utilizada por los sirios ahora despojados, la presencia de pequeñas áreas de arbolado (*Eucaliptus*) y restos de viviendas, así como la composición florística de la comunidad herbácea, denotan una anterior época de sobrepastoreo, con dominio de anuales y nitrófilas.

Es una zona de rocas basálticas y otras eruptivas (hay varios cráteres de gran belleza) con dominio de grumosols y rendsinas empardecidas, alternando. La meseta del Golán, salvo las zonas de influencia de los escasos kibutzim establecidos, está ahora casi despoblada. Destacan algunas áreas de pastoreo. Aún quedan bastantes superficies intransitables por las alambradas, campos de minas y defensas de los anteriores ocupantes sirios. Los despojos bélicos de la pasada contienda de '73 son patentes por doquier. Cerca de Kuneitra está establecido un kibutz bastante próspero (Meren Go'an).

Los ensayos realizados, en el campo de los pastizales, pueden encuadrarse en dos grandes grupos: a) Ensayos de introducción de especies, con resultados altamente positivos que, como dije antes, pueden alcanzar la considerable cifra de 15.000 Kg/Ha. de materia seca, equivalente a la producción media en las praderas de nuestros regadíos; la calidad, sin embargo, es muy inferior. b) Ensayos de fertilización de los que merecen destacarse los magníficos resultados obtenidos con la adición de fósforo (superfosfato), al que responden enérgicamente las leguminosas, que permiten incrementar sustancialmente la carga ganadera.

La comunidad vegetal acusa los notables efectos de un sobrepastoreo en la época de dominio asirio, con abundancia de terofitas y nitrófilas (*Scolimus spanicus*, *Hordeum*, *Chicorium*, etc.).

La evolución, sin pastoreo o con escasa carga, está permitiendo la entrada del matorral (*Quercus*) según la seriación natural.

El porvenir de esta zona es claro: cereales y forrajeras en las zonas laborables, con alto potencial de producción; pastizales naturales en los que, bien por la pendiente, bien por el dominio de roca basáltica, no permiten la mecanización de cultivos. De una forma u otra, el potencial es muy alto.

Dentro de esta Zona Norte la parte Oeste fue la más intensamente estudiada en esta visita. Es una zona montañosa con abundancia de rocas basálticas, que recientemente se ha abierto al pastoreo después de un estudio inicial realizado por un equipo de investigadores americanos. Los pastos naturales denotan, como en el Golán, un intenso sobrepastoreo anterior. Dominan terofitas y nitrófilas. Con exceso de pastoreo llega a dominar *Psoralea vituminosa*. La producción es de unos 2.000 Kg/Ha. de materia seca, que complementada con residuos de gallinero permite mantener unos 250 Kg. (peso vivo)/Ha.

Se llevan a cabo intensos estudios de carga ganadera y sus efectos sobre la cubierta vegetal. El exceso de pastoreo anterior ha propiciado la erosión arrastrando el suelo (grumosols) y dejando al descubierto las rocas basálticas que ocupan un 50 por 100 de la superficie. Se han establecido sistemas de pastoreo controlado, tratando de establecer mo-

delos matemáticos. Estos modelos son elementales, con base en los primitivos modelos de Lotka y Volterra (1925). Su base determinística no refleja más que un estado ideal solamente reproducible en condiciones absolutamente controladas (invernadero o laboratorio). Los modelos estocásticos lo único que pondrán de manifiesto es la enorme variabilidad de las condiciones naturales y los parámetros a controlar.

### 3.º *Zona Sur: desierto del Negev*

Zona semiárida-árida (200 mm.) con abundancia de suelos loes. La producción de cereales viene a corresponder a un Kg. de trigo por mm. de agua caída.

Se riegan algunas zonas con agua traída del Mar de Galilea, donde la producción de frutas y cereales es elevada (3.000-4.000 Kg/Ha. trigo).

Se intenta utilizar agua salobre del subsuelo para el riego (200-300 m. de profundidad). A este respecto se lleva a cabo en la Universidad de Negev y estaciones de Gilat y Migda una serie de experimentos con introducción de especies resistentes; principalmente arbusto y matorral (*Atriplex* y *Acacia*) para el pastoreo con ovejas.

La introducción de especies del género *Medicago*, anuales, permite aumentar la carga ganadera. Dicha carga no fue posible estimarla debido al complejo planteamiento de los experimentos, donde se trabaja con las siguientes variables: ovejas/Ha.; ovejas sin cría, ovejas con cría, con adición de nitrógeno, con siembra de medicagos anuales, con siembra de trigo. Se han desarrollado modelos matemáticos muy completos para simular el pastoreo en esta zona.

La adición de nitrógeno es el tratamiento más eficaz hasta el momento.

Los meses productivos son 2-3 (enero-marzo), pero no este año; la pluviosidad total no ha rebasado los 100 mm.

### 4.º *Centros de Investigación de A. R. O. (Agricultural Research Organization)*

a) *Neve Yaar Experiment Station*.—Se organizaron dos coloquios, uno sobre autoecología de especies introducidas para la implantación o mejora de pastizales, otro sobre utilización y conservación del agua.

En el primero, se simultaneó el coloquio con la visita a las parcelas de introducción establecidas en los campos de la propia estación experimental. Se inició con los resultados de un ensayo y estudio de las especies mediterráneas del género *Trifolium*, *Trifolium alexandrinum* y el cultivar «Revital» de *Trifolium subterraneum* introducido por el doctor K. Katznelson. Los resultados fueron ampliamente discutidos. Otro tanto sucedió con las especies de los géneros *Lupinus*, *Phalaris*, *Hordeum*, etc. Esta primera fase concluyó con una amplia y detallada exposición de un ensayo sobre manejo de pastizales y efectos de la carga de pastoreo sobre la comunidad herbácea. Los resultados se mostraban muy coherentes con las previsiones previamente planificadas.

En el segundo coloquio se discutió ampliamente sobre los peligros de eutrofización, y aun salinificación del Mar de Galilea (fuente esencial de la prosperidad agrícola del país), si no se estudiaba detenidamente los aportes salinos del Jordán como consecuencia de la canalización de la zona pantanosa aguas arriba de este río. Parece ser que las extracciones están muy aquilatadas respecto a las aportaciones, conservándose el nivel del lago, pero reduciendo el caudal del río aguas abajo. Los fenómenos de eutrofización no obstante parecen ser uno de los puntos más delicados a tener en cuenta en el futuro. Otro de los grandes peligros que se ciernen sobre el país es el de la posible contaminación de los acuíferos más importantes, dada la creciente industrialización y superpoblación de la zona. El Dr. Lanir, Jefe del Departamento, se manifestó de acuerdo con las puntualizaciones del visitante y le mostró un trabajo en preparación donde se expresaban las ideas que se acaban de manifestar.

b) *The Volcany Center, Bet-Dagan*.—Se inició la visita con una entrevista con el Director Prof. Vaadia, del que se había recibido la invitación directa para visitar el país, varios centros de investigación y tres Universidades. Se visitaron varios establecimientos y laboratorios.

Al día siguiente se participó en un coloquio sobre establecimiento y utilización del matorral en zonas semiáridas, dirigido por el Prof. M. Kell, de la Universidad de Utah. Se encontró el trabajo presentado demasiado ideal, y con pocas posibilidades de proyección a nuestras zonas similares (Almería).

c) *Estaciones experimentales de Gilat y Migda*.—Asimismo fueron visitadas dos estaciones experimentales, ya en los confines del desierto.

Además de los ensayos de introducción de especies, fertilización y utilización ya reseñadas, llamaron especialmente la atención del visitante los puntos de vista, extremadamente realistas, del Prof. R. Benjamín sobre la zona de Extremadura, que había visitado hace dos años.

### 5.º *Visita y entrevistas en las Universidades*

a) *Universidad de Haifa (Technicon)*.—Se inició con una serie de visitas a diversos Departamentos y laboratorios.

El coloquio más interesante fue el mantenido sobre el tema de uso y economía del agua, riego por goteo, riego por pulsaciones. Han desarrollado sistemas altamente eficaces para el uso del agua, su factor limitante primordial.

b) *Universidad Hebrea de Jerusalén*.—Sin duda fue esta visita la más útil e interesante de todo el ciclo. El Prof. Orshan, Director del Departamento de Botánica, organizó varias entrevistas con el personal de su Departamento. En realidad, según manifestación del propio Prof. Orshan, es un Departamento de Ecología, que conserva el nombre por tradición, y en el que la Botánica propiamente dicha ha pasado a ser una de las secciones.

La discusión con el Prof. Orshan se centró en la utilización de modelos matemáticos y del análisis multivariable. Sorprendió al Sr. G. Gutiérrez que sólo utilizaran la correlación múltiple y no el análisis en componentes principales y el de correspondencias. Mostraron gran interés en *el intercambio tanto de material bibliográfico como de personal científico*. Poseen un herbario muy completo y han realizado el estudio fitosociológico de todo el Oriente Medio.

c) *Universidad de Negev-Beer-Sheba*.—El coloquio más interesante quedó centrado en el uso de agua salobre para riego y la introducción de especies resistentes.

Han desarrollado un sistema de invernaderos para producción invernal. El techo es una fina película de agua entre dos capas de materia plástica transparente. Este agua así calentada pasa al interior para el riego.

A lo largo de toda la visita echó de menos la falta de unas relaciones que permitieran establecer intercambios científicos más frecuentes, sólidos y programados.

d) *Vivir en un Kibutz*.—El Dr. Karznelson, uno de los más prestigiosos investigadores israelíes en el campo agrobiológico, organizó la visita a uno de los kibutz más prósperos, en la zona del Negev. Se compartió durante dos días la vida comunitaria, lo cual permitió adquirir una visión real de la vida del Kibutz, ciertamente diferente del concepto que se tenía formado antes a través de otros informes, artículos y reportajes.

Dos de los responsables, argentinos de origen, acompañaron al visitante, facilitando cuantos datos e informes eran requeridos. Pueden destacarse los siguientes aspectos: organización social con base en el núcleo familiar, planificación del trabajo, no utilización de la moneda, alto nivel cultural de la población, planificación del área rural (zona de actos públicos al aire libre, Zona administrativa, Zona de servicios comunes (comedor, cine, biblioteca, etc.), Zona escolar, zona de recreo, zona de viviendas, zona industrial y de maquinaria, zona ganadera y agrícola).

## CONFERENCIA DEL PROF. HAUSSMANN

El día 22 de julio, a las doce treinta horas de la mañana, el Prof. G. Haussmann pronunciará, en el salón de actos del Instituto de Edafología y Biología Vegetal de Madrid, una conferencia, cuyo título es «Suelo, pastos y su aprovechamiento».

## PRIX ASSINSEL

L'Association Internationale des Sélectionneurs pour la Protection des Obtentions Végétales (Assinsel) a décidé le 27 mai 1977 à Monterey, Calif., U. S. A., de créer un Prix se montant à SFr. 5.000, pour des



travaux de recherches effectués dans le domaine de l'obtention variétale. Le Prix doit être attribué à des scientifiques, qui par leurs travaux fondamentaux de ces quatre dernières années, ont considérablement contribué à améliorer les méthodes d'obtention. Tout travail d'obtention ou résultat d'obtention proprement dit ne sera primé en aucun cas.

Le Prix Assinsel sera attribué pour la première fois en mai 1978, à l'occasion de l'Assemblée Générale de l'Assinsel, à Hambourg, Rép. Fédérale d'Allemagne.

Toute publication concernée peut être adressée à Assinsel, Poststrasse, 10, CH-4500-Soleure, Suisse. Par les auteurs, les instituts scientifiques de recherches ou des membres de l'Assinsel, jusqu'au 1er décembre 1977, dernier délai.

La décision du travail à primer reviendra à un jury international composé de trois scientifiques. Leur décision est irrévocable.



## BIBLIOGRAFIA

*Agroquímica*. Vol. XX, núm. 4-5, 1976. Fascículo dedicado a J. M.<sup>a</sup> Albareda nel X aniversario della sua scomparsa. Pisa.

La prestigiosa Revista Internacional de Química Vegetal, Edafología y Fertilización del Suelo, que dirige el Prof. O. T. Rotini, del Instituto di Chimica Agraria della Università de Pisa, ha tenido el acierto de dedicar el núm. 4-5 del pasado año a conmemorar el X aniversario del fallecimiento de D. José María Albareda.

Este número llega justamente ahora a nuestras manos y nuestras primeras palabras al examinarle deben ser de gratitud, de profunda gratitud al Prof. Rotini por su ejemplar iniciativa, excelentemente plasmada, de rendir este homenaje a un científico español tan destacado como lo fue el Prof. Albareda. Satisface que la obra científica de éste, el que hacer profundamente humano que imprimió a su tarea, su singladura terrena, no sólo no se han desvanecido sino siguen siendo recordados y reconocidos sus valores por los más caracterizados científicos en las áreas edafológicas.

Es de subrayar el comportamiento y actitud de Rotini y sus colaboradores e igualmente el de los investigadores que han enviado sus trabajos para ser incluidos en el volumen que comentamos, que saben guardar en su corazón y en su memoria el recuerdo de la profunda personalidad de Albareda y la trascendencia de sus investigaciones, que traspasando las fronteras de nuestro país supieron reconocerse en el exterior por quienes por su relevancia y prestigio científico tenían sobrada autoridad y títulos para poder juzgar su labor. Quede constancia por ello de nuestro reconocimiento emocionado por cuanto significa su delicado gesto, al que los españoles debiéramos ser sensibles y corresponder como en justicia merece.

En el volumen homenaje encontramos entrañables colaboraciones de distinguidos científicos, que fueron admiradores y amigos sinceros de Albareda. Estos científicos saben aprovechar cualquier circunstancia para mostrar que siguen siendo fieles a su memoria.

Por seguir el orden de las colaboraciones, debemos mencionar entre ellos al Prof. Hoyos, que abre con palabras justas y emotivas el volumen, recordando el significado de D. José María para el desarrollo y consolidación del estudio de la Edafología en nuestro país, con breves pero vigorosos trazos que sirven para subrayar las facetas más importantes de quien fuera nuestro Director. Debe resaltarse que Albareda fue

prácticamente el promotor de la Edafología en nuestra Patria —habrá que repetirlo muchas veces— y en él debe verse el origen y extenso desarrollo de esta Ciencia entre nosotros. Los numerosos cultivadores de la Edafología que ha habido en España a partir del año 1940 han sido colaboradores o discípulos suyos, que han continuado su tarea en diversas líneas de investigación, en los numerosos Centros por él creados. Por otro lado nunca será ocioso insistir en su vertiente organizadora de la investigación, que ha sido la base de la existente en el C. S. I. C. y que resiste en sus líneas maestras la acción del tiempo y los intentos de reformas. Afortunadamente el Consejo está aún viviendo de las rentas de su visión de la investigación, de las estructuras creadas por su iniciativa y del decisivo impulso que supo dar a áreas de investigación, Centros, Patronatos, Organismos Autónomos y organización a nivel de entidades Centrales. En este sentido sus indudables aciertos como Secretario general, en una etapa de escaseces, que se contrarrestaban con ilusión y esfuerzo, debían ser motivo de reflexión para todos. Bastará mencionar, en otro sentido, el amplio horizonte que bajo su orientación, se abrió en el terreno de las relaciones científicas internacionales; si su conducta y ejemplo hubieran tenido una continuación proporcional a lo que por él se hizo nuestras vinculaciones y participaciones constituirían una amplia y tupida red con organismos y países, que desafortunadamente —y a pesar de lo mucho que se ha avanzado— no ha tenido la densidad ni la consistencia que aquel impulso inicial merecería.

Después de esta introducción del Prof. Hoyos, sigue un trabajo del Prof. Rotini, sobre materia orgánica, con una delicada dedicatoria a D. José María, recordando sus hechos, sus aportaciones a los simposios de Agroquímica, su condición de miembro fundador de la Revista internacional del mismo nombre y sus virtudes y categoría humana.

Siguen a continuación las colaboraciones del Prof. Hernando; Profesor Henin, Director de Investigación del INRA de París; Prof. Russell, de la Universidad de Reading; Prof. Hoyos, Director del Instituto de Edafología y Biología Vegetal de Madrid; Prof. Tombesi, del Instituto Experimental para la nutrición de las plantas, de Roma, Profesor Douchaufour, del Instituto de Edafología biológica del CNRS, de París; Prof. Laatsch, del Instituto del Suelo, de Munich; Prof. Homés, del Instituto de Botánico de la Universidad Libre de Bruselas; Profesor Lucena (+), y Prof. García Rodríguez, del Centro de Edafología y Biología Aplicada de Salamanca; Prof. Franz, del Instituto de Ciencias del Suelo, de Viena; Prof. Fernández Caldas, del Centro de Edafología y Biología Aplicada de Tenerife; Prof. Scheffer, de la Universidad de Göttingen; Prof. Machkenhansen, de la Universidad de Bonn; Prof. Lotti, del Instituto de Química Agraria de la Universidad de Pisa; Prof. Travernier, de la Universidad de Gante; Prof. Dhap, de la Universidad de Allahabad, y Prof. González García, del Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto (Sevilla).

Puede verse en este ramillete de nombres —científicos todos de primerísima fila—, y en el de los colaboradores que firman con ellos sus trabajos, una muestra muy representativa principalmente de los mejores edafólogos europeos, que dedican sus trabajos a Albareda, le re-



cuerdan incluso en sus textos, en muchos casos utilizan materiales o temas de España para el desarrollo de sus colaboraciones, y citan a científicos españoles en sus referencias. Pensamos por ello que el esfuerzo hecho por Agroquímica y el Prof. Rotini es quizá el más serio y el más acertado que, a un científico y a su patria, puede rendírsele por sus colegas y amigos a los diez años de su desaparición de entre nosotros, al que los españoles nos unimos fervorosamente, agradeciendo con sinceridad el bello gesto de sus promotores.—G. B.



## 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:

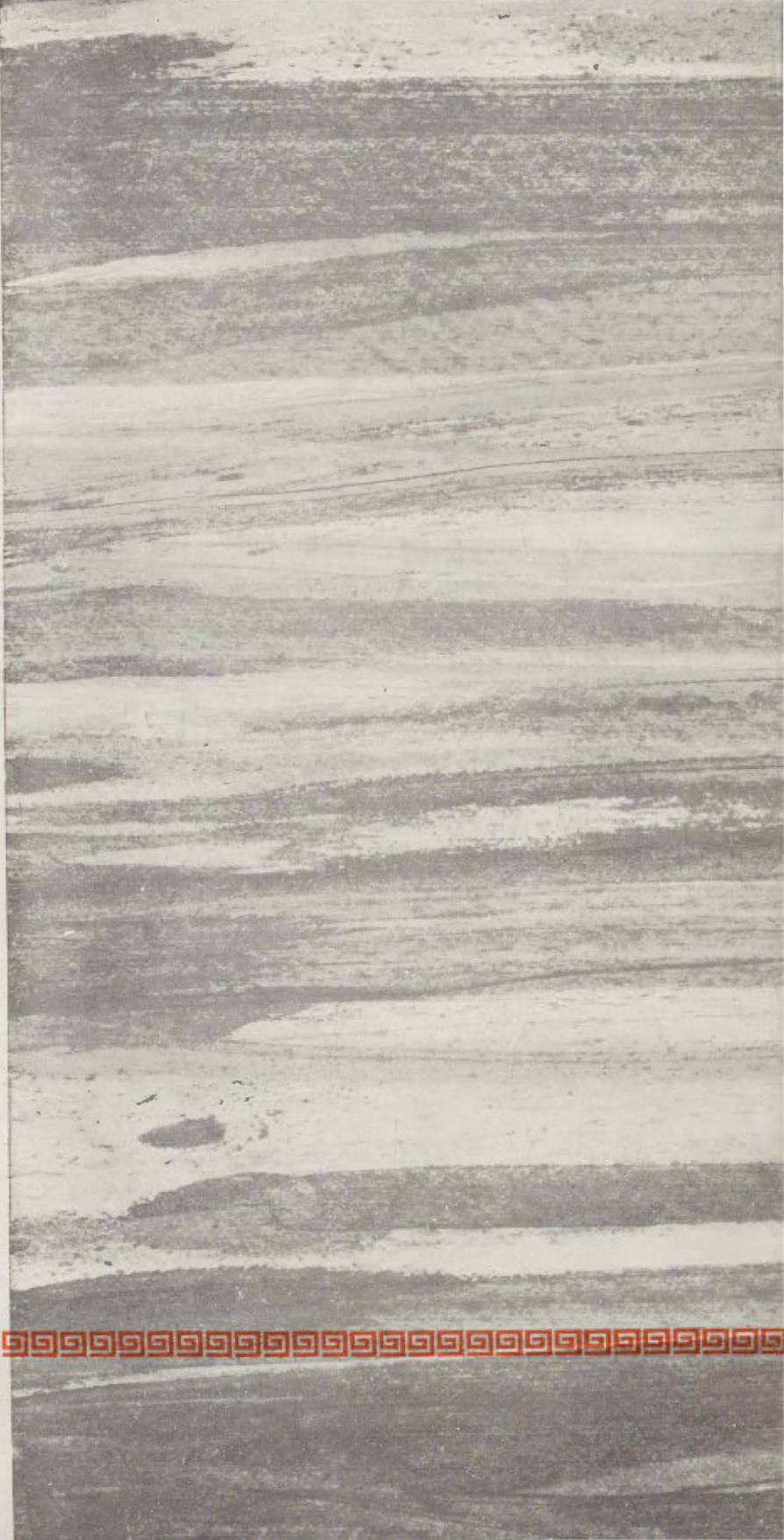
Apellidos e iniciales del autor. Año de la publicación a que se refiere la cita-título del trabajo citado. Título del trabajo. Nombre de la publicación —abreviada de acuerdo con las normas internacionales—, en cursiva, y tomo y página a que se refiera la nota.

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.

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
ANALES DE EDAFOLOGIA Y AGROBIOLOGIA





Tommo. NÁMĚ 5-6. AN ALBES DE FOLIOLOGIÁ Y AGRICOBIOLOGIÁ. Mayo-Junio 1977.