

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES:
TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA.

Inmaculada Menéndez González

AUTORA:
Inmaculada Menéndez González

DIRECCIÓN / COORDINACIÓN:
Inmaculada Menéndez González

DISEÑO / MAQUETACIÓN:
Cristóbal Morón Macías



PATROCINA ÉSTA EDICIÓN:
AIQB (Huelva)

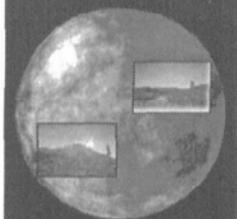


IMPRESIÓN / ENCUADERNACIÓN:
ROTULINE *publicidad e imagen*
(☎ 929 57 56 59 - 959 27 13 04)

ISBN: 84 - 89076 - 28 - 6
Depósito Legal: H - 54 - 97

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES,

TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN,
ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA.



I. Menéndez González

PRÓLOGO

Con la publicación de este libro, la Asociación de Industrias Químicas y Básicas de Huelva (AIQB) escala un peldaño más en su política de expansión que en ningún momento se antoja voraz por engordar -casi cien son los libros hasta la fecha catalogados-, sino que, por el contrario, se nutre de un celoso proceso de estudio para atrapar aquellas obras que mejor, en el momento de su edición, repercuten en la ciudadanía y en los universitarios onubenses.

Cantidad y calidad no se repelen, se guían para ser mejores. Este método, después de diez años de existencia de AIQB, jalona con notable éxito nuestra intención editora. A lo largo del ejercicio presente, casi diez libros han visto la luz. Unos en coedición -Universidad de Huelva, Delegación Provincial de Educación y Ciencia, etc.-, otros, como el que hoy prologamos, con la exclusividad de AIQB. Todos ellos nos conducen a un día a día más entregado a la consolidación de un programa comunicativo, como, a su vez, a un respeto al compromiso adquirido con la sociedad de Huelva.

Inmaculada Menéndez y su libro "El agua en suelos forestales", compendio pulcro y riguroso de su excelente Tesis Doctoral, que alcanzó la más alta calificación en noviembre de 1995 por la Universidad de Salamanca, ponen de manifiesto que el estudiante onubense cada día alcanza las cotas más altas de investigación.

Es, sin dudar, todo un orgullo para la Asociación de Industrias Químicas y Básicas de Huelva (AIQB) sacar a la luz este interesantísimo libro, ejemplo, reitero, palpable de la labor científica de nuestros universitarios. Enhorabuena.


Gerardo Rojas Pacheco
Presidente AIQB
Huelva

La investigación de ciclos biogeoquímicos de nutrientes en bosques ha adquirido un gran auge en las últimas décadas, tanto en el ámbito internacional como en el nacional, respaldado por nuevas líneas de investigación en esta especialidad. En el dominio europeo se han puesto en marcha una serie de proyectos encaminados al conocimiento de las características y funcionamiento de los ecosistemas forestales, con el objeto de servir de base para estudios de posibles cambios naturales o antrópicos en este ecosistema y, con ello, modelizar los procesos que intervienen en el ciclo biogeoquímico de nutrientes en bosques.

El presente trabajo forma parte de Proyectos pluridisciplinares: «*Nutrient cycling in the degenerate natural forests of Europa in relation to their rehabilitation*», «*Biological criteria for sustainable development in natural degenerate forests of Mediterranean Europe*» e «*Improvement coppice forests in the mediterranean region*», con un objetivo primordial, que es, la cuantificación del ciclo de nutrientes en bosques de frondosas poco productivos (*Quercus pyrenaica*, *Castanea sativa*) y su comparación con otras regiones europeas, para poder determinar si la nutrición mineral es, o puede ser, un factor limitante de primer orden en el crecimiento forestal, a deducir por los flujos de nutrientes y, en consecuencia, proponer técnicas o recomendaciones sobre el manejo forestal que maximicen su aprovechamiento de modo sostenible. En el presente estudio, se ha tratado la dinámica de bioelementos en la solución edáfica (agua matricial), delimitando posibles influencias climáticas, fisicoedáficas y del roquedo, entre las más destacables.

La circulación del agua en el suelo puede presentar un flujo rápido o lento. La circulación rápida incluye al agua gravitacional que fluye por los macroporos. La circulación lenta corresponde al agua de la microporosidad, que presenta mayor posibilidad de conseguir un equilibrio con la matriz del suelo y de interactuar con ella. El estudio del agua de circulación lenta y sus relaciones con el agua de circulación rápida será uno de los temas de este trabajo, además de aspectos hidrofísicos del suelo.

Este trabajo forma parte de la Tesis Doctoral de la autora, dirigida por los investigadores Julio Saavedra Alonso y Juan Gallardo Lancho, en el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Salamanca (CSIC), y realizada gracias al disfrute de una beca-contrato de proyecto de la Unión Europea y la financiación de la DGCYT, Junta de Castilla y León y de Proyectos Europeos pertenecientes a los Programas STEP e AIR. La defensa de esta Tesis Doctoral fue el 17 de noviembre de 1995 en el aula Unamuno de la Universidad de Salamanca, teniendo como tribunal al Dr. Díaz Fierros (Departamento de Edafología de la Universidad de Santiago de Compostela), el Dr. Blanco Sánchez (Departamento de Geología de la Universidad de Salamanca), el Dr. Delmás (Institut National de la Recherche Agronomique, INRA, Francia), la Dra. Abreu (Escuela Superior de Agronomía de la Universidad Técnica de Lisboa), y el Dr. Martín Martín (ETSI Agrónomos de la Universidad Politécnica de Madrid). La calificación otorgada fue de *apto cum laude* por unanimidad.

Índice

Capítulo 0. EL AGUA EN EL SUELO.

0.1. El agua: características estructurales.

0.1.1. Estructura molecular.	11
0.1.2. Estructura del agua líquida.	11

0.2. El agua: propiedades físicas.

0.2.1. Densidad.	12
0.2.2. Tensión superficial.	12
0.2.3. Viscosidad.	13
0.2.4. Compresibilidad.	13

0.3. Agua edáfica forestal: propiedades hidráulicas.

0.3.1. Capilaridad.	13
0.3.2. Fenómeno de histéresis.	14
0.3.3. Potencial de agua en el suelo.	15
0.3.4. Movimiento de agua en el suelo.	16

0.4. Agua edáfica forestal: composición química.

0.4.1. Conductividad eléctrica y pH.	20
0.4.2. Carbono orgánico disuelto (COD) y complejos organo-minerales.	20
0.4.3. Cationes mayoritarios: Na, K, Ca y Mg.	24
0.4.4. Silicio.	24
0.4.5. Cationes minoritarios: Al, Fe, Mn, Cu y Zn.	26
0.4.6. Aniones: fluoruros, fosfatos , cloruros, sulfatos y nitratos.	29

0.5. Agua edáfica forestal: disoluciones y coloides.

0.5.1. Principios de las soluciones.	30
0.5.2. Hidratación e hidrólisis.	30
0.5.3. Solutos y estructura de agua.	31
0.5.4. Formación de complejos.	32
0.5.5. Los coloides: características.	32

0.6. Agua edáfica forestal: equilibrios con el sustrato.

0.6.1. Factores de disolución.	34
0.6.2. Disolución y termodinámica.	34
0.6.3. Absorción e intercambio iónico.	35

Capítulo 1. TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN DEL AGUA EN EL SUELO.

1.1. Material de campo: lisímetros sin tensión.

1.1.1. Características.	37
1.1.2. Instalación.	37
1.1.3. Recogida de muestras.	38
1.1.4. Limitaciones.	38

1.2. Material de campo: lisímetros con tensión.

1.2.1. Características.	38
1.2.2. Instalación.	41
1.2.3. Calibración.	41
1.2.4. Recogida de muestras.	42
1.2.5. Limitaciones.	42

1.3. Material de campo: cámaras de presión o de Richards.

1.3.1. Características.	44
1.3.2. Especificaciones de muestreo.	44

Capítulo 2. ANALÍTICA DEL AGUA DEL SUELO.

2.1. Preparación y conservación.	46
2.2. Analítica previa: pH, conductividad eléctrica y COD.	47
2.3. Análisis de cationes mayoritarios.	47
2.4. Análisis de Silicio.	48
2.5. Análisis de cationes minoritarios.	48
2.6. Análisis de aniones.	48
2.7. Tratamiento Estadístico de Datos.	48

Capítulo 3. ZONA DE ESTUDIO.

3.1. Localización.	49
3.2. Climatología.	49
3.3. Vegetación.	50
3.4. Geología.	50
3.5. Suelos:	57
3.5.1. Generalidades.	57
3.5.2. Características texturales del suelo.	57
3.5.3. Características hidrofísicas del suelo.	61

Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL AGUA EN EL SUELO.

4.1. Lisímetros sin tensión: aguas de drenaje.

4.1.0. Consideraciones previas.	63
4.1.1. Resultados de la analítica del agua de drenaje: Variabilidad entre parcelas y profundidades.	63

4.2. Tubos de succión: aguas matriciales

4.2.1. Consideraciones hidrofísicas.	67
4.2.2. Calibración química de la cerámica de los tubos de succión.	71
4.2.3. Análisis de resultados de los tubos de succión	77
4.2.4. Balance de cargas.	151
4.2.5. Correlación entre parámetros.	153
4.2.6. Comparaciones de los resultados analíticos de las aguas obtenidas con los tubos de succión con las de los lisímetros sin tensión.	155

4.3. Cámaras de presión o de Richards: aguas matriciales.

4.3.0. Consideraciones previas.	159
4.3.1. Propiedades técnicas.	159
4.3.2. Datos analíticos.	160
4.3.3. Balance de cargas.	174
4.3.4. Correlación entre parámetros.	176
4.3.5. Comparación de resultados de las cámaras de Richards con los obtenidos con los tubos de succión y los lisímetros sin tensión. .	177

**Capítulo 5. CESIÓN DE BIOELEMENTOS DEL ROQUEDO
AL AGUA EDÁFICA.**

5.1. Aguas de entrada en el perfil y solución edáfica.	179
5.2. Consideraciones termodinámicas.	180
5.3. Consideraciones finales.	181

Capítulo 6. Conclusiones.	189
--------------------------------	-----

Capítulo 7. . Bibliografía.	193
----------------------------------	-----

SE INICIA el apartado poniendo de relieve algunas cualidades específicas del agua, tales como modelos estructurales y de formación, sus características, etc. Se prosigue considerando el agua en el medio edáfico forestal, incluyendo los componentes en disolución y los coloides, además de la capacidad propia del agua como disolvente. También se tratará la analítica de aguas en este medio y sus especificaciones. Para concluir, se introducirán propiedades físicas de la solución del suelo, tales como: capilaridad, histéresis, potenciales hídricos y el movimiento del agua en el espacio poroso del suelo forestal. El agua es el agente más importante en la alteración química de las rocas, debido a que es un agente activo y a que varias sustancias que reaccionan con los minerales son solubles en agua. Las aguas naturales son ligeramente ácidas, lo cual favorece generalmente algunos de los procesos de alteración tales como la disolución y disociación de minerales (Hansen & Vlek, 1985).

0.1. EL AGUA: CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES.

0.1.1. Estructura molecular.

La molécula de agua está constituida por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. Está saturada desde el punto de vista de sus valencias ordinarias (dos negativas del oxígeno y una positiva de cada hidrógeno), pero posee restos de cargas (fuerzas de van der Waals-London). La estructura electrónica del oxígeno en la molécula no es ortodoxa, y no se conoce aún la causa; no obstante han sido propuestos varios modelos (Catalán, 1990). Uno de ellos explica que el átomo de oxígeno posee ocho electrones en la corteza, dos en la capa K y seis en la capa L. Esta última se divide a su vez en tres: dos de ellas estables, con espines antiparalelos y opuestos, y una tercera subcapa con espines en paralelo, que son responsables de la valencia del oxígeno. Dos electrones de dos hidrógenos se asocian en antiparalelo, formando una capa estable de ocho electrones, con estructura de gas noble. Los dos átomos de hidrógeno se aproximan a $2s^2p^4$, formando dos enlaces covalentes, que provocan la polaridad en la molécula (véase Figura 0.1). La diferencia de electronegatividad conlleva el desplazamiento de las cargas, formando un dipolo que explica sus propiedades: disolvente, capacidad de adsorción, de hidratación de iones y de coloides (Riou, 1992).

0.1.2. Estructura del agua líquida.

El agua presenta una estructura con una ordenación a cortos intervalos de espacio y tiempo, que prevalece momentáneamente, incluso a una distancia de varios diámetros moleculares. El agua es un líquido abierto y sólo el 60% más denso de lo que podría ser. La conducta del agua difiere mucho respecto a otros líquidos descritos como normales, y se ha deducido que no es una sustancia simple, sino que existe un equilibrio mixto de dos o más grupos de moléculas (isoméricos y/o poliméricos; o proporciones de líquido más compactos y/o más orientados que el resto), variando estos grupos con la presión y la temperatura. La mayoría de autores admiten que en el agua hay un

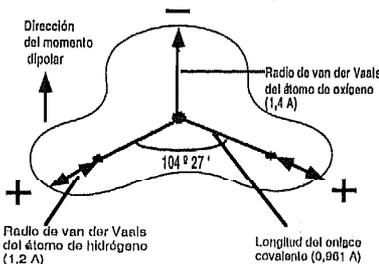


Figura 0.1. Estructura molecular del agua.
(Catalán et al., 1990).

enlace de hidrógeno de corto recorrido, formando estructuras inestables con el aumento de la temperatura. Ello implica la existencia de una o varias especies voluminosas (estructuras deformadas de hielo, hielo polimorfo de alta presión, estructuras de enrejados o caltratos, racimos en piña, etc.) y, al menos, una especie más densa. En definitiva, el agua líquida se considera constituida por racimos de moléculas mezclados entre sí (modelo mixto de formación del agua líquida; Westall & Stumm, 1980), alternativamente ordenados, en un tipo de fluido que las engloba y que constituye el resto de la muestra (Catalán, 1990).

0.2. EL AGUA: PROPIEDADES FÍSICAS.

En este apartado se tratarán algunas propiedades genéricas del agua (densidad, tensión superficial, viscosidad y compresibilidad), que puedan servir de introducción a otros aspectos más centrales de este trabajo, es decir, el agua en el suelo forestal.

0.2.1. Densidad.

La densidad del agua es exáctamente 0.998 g/cm³ a 20°C y 1 bar, teniendo un máximo de densidad de 1 g/cm³, a +3.98°C y 1 bar, y un mínimo que se encuentra a -210 °C. La temperatura está en relación inversa con la densidad en un amplio intervalo de temperatura. A 0 °C el agua se transforma en hielo, disminuyendo la densidad un 10%. La cualidad de expandirse al solidificarse la comparte con el Bi, el Ge, el Ga y el Si. Al licuarse el hielo aumenta el número de coordinación (aumenta la densidad), pero también aumenta la distancia entre las moléculas más cercanas (disminuye la densidad). Entre 0 y 3.98°C influye más el aumento del número de coordinación, mientras que por encima de 3.98°C afecta más el distanciamiento entre moléculas cercanas (Catalán, 1990).

0.2.2. Tensión superficial.

La tensión superficial es el trabajo mecánico que hay que realizar, a temperatura constante, para incrementar la superficie de un líquido en una cantidad igual al área de una cara de un cubo, que contiene una masa de líquido igual a un mol de vapor. Su ecuación es la siguiente:

$$\gamma_m = \gamma(M / \rho)^{2/3} \dots\dots\dots (4)$$

donde:

- γ_m = energía superficial molecular.
- γ = tensión superficial del líquido en contacto con su propio vapor puro.
- M = peso molecular del líquido.
- ρ = densidad del líquido.

El agua tiene una de las más altas tensiones superficiales (72.8 din/cm a 20 °C), disminuyendo linealmente al aumentar la temperatura (Catalán, 1990). La tensión superficial está causada por la mayor atracción de las moléculas de agua entre ellas que por las de aire (Fenwick & Knapp, 1982). Es un fenómeno de interfases entre una fase líquida y una gaseosa, de tal modo que parece existir una atracción de las moléculas de superficie del líquido hacia el interior de la fase líquida, constituyéndose una especie de membrana bajo una tensión que tendiera a reducir la superficie de la misma. Se pueden diferenciar tres casos:

1. Superficie plana, cuando la tensión es igual en las dos interfases.
2. Superficie convexa hacia la fase gaseosa, cuando la presión de la fase líquida es mayor que la de la fase gaseosa.
3. Superficie cóncava hacia la fase gaseosa, cuando la presión de la fase gaseosa es mayor que la de la fase líquida.

No obstante, un modelo más realista es aquel que tiene en cuenta también una fase sólida, considerando que el borde de las interfases es un punto triple, donde es posible determinar el ángulo (α) que forman el líquido con el sólido, el cual definirá la capacidad de mojar del líquido (Riou, 1992; véase Figura 0.2).

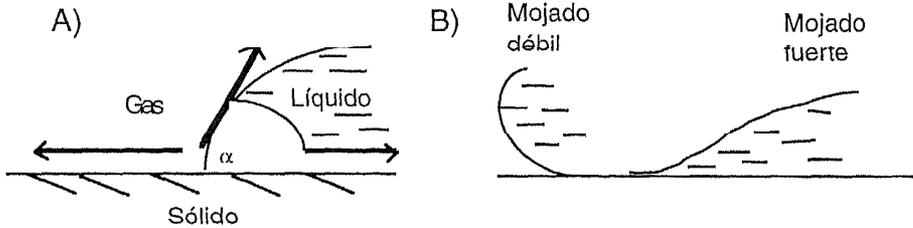


Figura 0.2. A) Punto triple entre las fases líquida, sólida y gaseosa y ángulo de contacto, a
B) Aspectos del mojado de un líquido en una superficie sólida (Riou et al., 1992).

El ángulo de contacto (α) también depende del tipo de material que «moje». Así, para una misma solución, los valores mayores de α se dan en las sustancias húmicas y en los óxidos de hierro libre, por este orden. La caolinita es la que presenta menores valores de α (Kutilek & Nielsen, 1994).

0.2.3. Viscosidad.

La viscosidad es la resistencia que opone un fluido a circular debido al cizallamiento de capas superpuestas resbalando unas sobre otras. La inversa es la fluidez. La viscosidad del agua disminuye al aumentar la temperatura (3% / grado) y, de este modo, la viscosidad del agua a 35°C es la mitad que a 5°C, dato importante al considerar las precolaciones en suelos tropicales (Riou, 1992). También disminuye con la presión, siendo el único líquido que presenta este comportamiento (Catalán, 1990). La viscosidad aumenta con la mayor concentración de partículas en solución.

0.2.4. Compresibilidad.

El agua es compresible a temperaturas y presiones ordinarias, pero con un coeficiente bajo ($5 \cdot 10^{-5}$ bar). Aún así, gracias a esta capacidad de compresión del agua, la superficie de los océanos reduce su nivel hasta unos 40 m, un factor del descenso del agua y el no anegamiento de la mitad de la superficie terrestre emergida (Catalán, 1990).

0.3. AGUA EDAFICA FORESTAL: PROPIEDADES HIDRAULICAS.

0.3.1. Capilaridad.

En 1934 Wisdon (Catalán, 1990), descubrió que si se introducía agua en capilares de vidrio, obtenía agua con distintas propiedades; por ejemplo, su presión de vapor. La ascensión de agua, a pesar de la energía gravitacional, por un tubo capilar se debe a una verdadera succión ejercida sobre las moléculas de agua por fuerzas de enlace a las interfases líquido-sólido. La ascensión de una columna de agua «capilar» por encima de un plano de agua «libre», se explica por la ley de Jurin (Riou, 1992; véase Figura I.3):

$$h = (2T / R \delta) * \cos \alpha \dots \dots \dots (5)$$

en la que:

h: altura de la ascensión capilar (columna de agua en el tubo, en cm).

T: tensión superficial entre el agua y la atmósfera. Para el agua 72.7 dinas/cm².

R: radio capilar, en cm.

δ : densidad del líquido. Del agua: 1 g/cm³.

α ángulo de contacto del menisco

De lo expuesto anteriormente se pueden hacer varias observaciones (Riou, 1992): La altura de la columna de agua es inversamente proporcional al diámetro del tubo; de este modo, la ascensión capilar en el suelo estará favorecida por la existencia de poros muy finos. Esta porosidad no sólo está constituida por «túbulos» más o menos cilíndricos, sino por todas las cavidades y fisuras de la misma escala, condicionadas por la textura y por la actividad de la microfauna del suelo (con la formación de galerías y agregados porosos). La porosidad activa del suelo respecto a la capilaridad es la microporosidad, que corresponde teóricamente a huecos con dimensiones inferiores a 3

μm (capaces de contrarrestar la fuerza de la gravedad), aunque al depender el ascenso capilar de fenómenos de interfases que aumenten las energías de retención del agua, la microporosidad puede extenderse a diámetros mayores. Ligado al concepto de tensión superficial está el de energía de capilaridad, que equivale a la presión hidrostática; ésta es el resultado del equilibrio entre las presiones del agua y el aire, siendo directamente proporcional a la tensión superficial (Ingelmo & Cuadrado, 1986). La energía de capilaridad es una de las causas más importantes de la retención del agua en el suelo (Fenwick & Knapp, 1982).

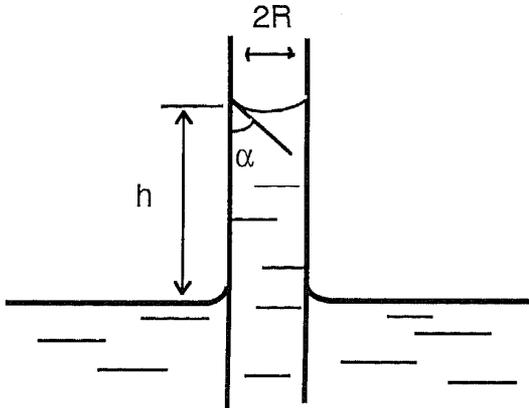


Figura 0.3. Ascensión capilar (Riou, 1992).

0.3.2. Fenómeno de histéresis.

El fenómeno de histéresis corresponde a la diferencia entre la succión ejercida y el contenido de humedad, bien se refiera al proceso de secado o al de humectación (véase Figura 0.4). Wild (1993) lo explica del siguiente modo: debido a las irregularidades de los poros, la succión requerida para extraer el agua estará determinada por las zonas más estrechas de los poros. Cuando los poros se vuelven a humedecer, muchas zonas estrechas tardarán en humedecerse, llenándose sólo las zonas más anchas, de baja succión, y cuando éstas se saturen empezarán a llenarse las más estrechas. Como resultado, el suelo retiene más agua, a la misma succión ejercida, durante el secado que durante la humectación (fenómeno de histéresis). Traduciendo el concepto de histéresis a los suelos naturales se observa que la riqueza de agua es siempre más alta en períodos de drenaje que en los de humectación (Riou, 1992). Jury *et al.* (1991) diferencian tres casos de histéresis (véase Figura 0.5):

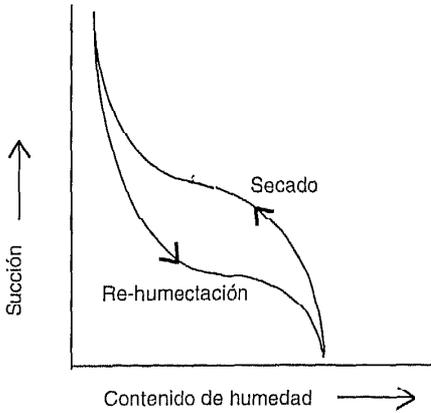


Figura 0.4. Fenómeno de histéresis (Wild, 1993).

1. Los poros que estén conectados a microporos (caso a), en el que el potencial matricial está determinado por la curvatura de la interfase del líquido (llamado también «botella de tinta»).

2. El caso b) representa los poros sin microporos conexiónados a éstos. El poro inicialmente se comporta como un capilar, con un potencial ligeramente positivo y, que bruscamente, pasa a un potencial negativo, formándose una condensación interior (un menisco cóncavo) por fuerzas de tensión superficial.

3. El tercer caso (c) se daría en superficies con un comportamiento regido por la tensión superficial de las tres interfases: sólido-agua-aire (véase apartado 0.2.2).

0.3.3. Potencial de agua en el suelo.

El agua del suelo se puede caracterizar por su cantidad de energía (cinética y potencial). La energía cinética se considera despreciable, dadas las reducidas velocidades de desplazamiento del agua en el suelo, sin considerar en este caso las aguas de drenaje. La energía potencial está determinada por la posición del agua en el espacio (suelo). En esta energía potencial se integran variables muy diferentes: intensidades (temperatura, presión, concentración de sales), extensiones espaciales (masa, volumen), fuerzas de interacción entre fase líquida y sólida (adsorción, uniones y cambios iónicos, capilaridad) y la gravedad (Riou, 1992).

El agua que rellena los poros está sujeta a las siguientes energías: gravitacional, de presión (Riou, 1992) o matricial (de adsorción y capilar), térmica y osmótica (Ingelmo & Cuadrado, 1986). Si domina la energía gravitacional el agua drenará por gravedad. Si ésta energía se compensa con las energías matriciales, el agua quedará retenida en los poros. Las fuerzas de atracción de las partículas y la atracción por parte de partículas con carga residual del suelo (arcillas y materia orgánica, energías de adsorción) ocasionan en conjunto la disminución del peso efectivo del agua en el sistema. A su vez, en la interfase agua-aire, las fuerzas de cohesión de las moléculas, que actúan por igual en todas las direcciones, quedan descompensadas y generan la tensión superficial que provoca la forma cóncava de la superficie de separación agua-aire. Los factores de la tensión superficial son las características propias del líquido, del soluto y de la temperatura. Las diferencias de temperatura ente dos puntos (energía térmica), o la distinta concentración de solutos entre disoluciones conectadas (energía osmótica), provocarán el movimiento del agua de unas zonas a otras de menor energía (Ingelmo & Cuadrado, 1986). Según lo expuesto, se puede afirmar que las energías presentes en el suelo son de dos tipos, unas que provocan el movimiento del agua: energía gravitacional, térmica y osmótica; y otras que fundamentalmente retienen el líquido: las energías matriciales, las cuales hay que superar para extraer el agua de los poros. Todas estas energías constituyen el potencial del agua en el medio poroso del suelo (Ψ). Una característica de este potencial es que son valores negativos, ya que se requiere contrarrestar el potencial del agua. El rango de variación de éste es amplio (desde 1 milibar hasta más de 15 bares). Por ello, y con el fin de simplificar su manejo, se utiliza el concepto de pF , que es:

$$pF = - \log \Psi \dots\dots\dots(5)$$

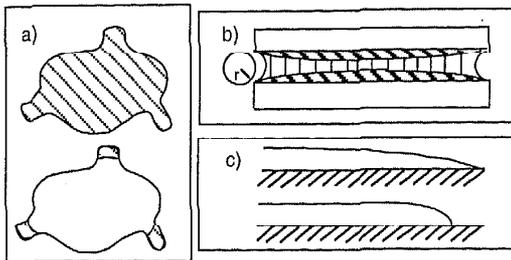


Figura 0.5. Representación de tres tipos de histéresis en función de la forma del sólido. El caso a) presenta dos dibujos: el de arriba considerando el poro lleno de agua y el de abajo el caso de histéresis de «botella de tinta». El caso b) incluye dos situaciones sucesivas; la primera dibujada con trama vertical, y la segunda con trama oblicua; r = radio del poro. El caso c) se da en superficies y, su comportamiento está regido por la tensión superficial de las interfases sólido, agua y aire (Jury et al., 1991).

el drenaje del agua de gravedad, después de una lluvia drenante. El valor de pF en estas condiciones es aproximadamente 2.5 y la equivalencia en presión es de aproximadamente de 1/3 de bar.

2. **Capacidad de retención.** Es la cantidad máxima de agua retenida en la microporosidad. No existe un pF fijo, ya que depende de la estructura del suelo, aunque se aproxima a un pF de 3 (alrededor de 1 bar).

3. **Punto de marchitamiento permanente.** Cuando este valor de potencial se alcanza, el agua retenida por los poros no puede ser absorbida por las raíces. El pF en este caso es 4.2 (aproximadamente de 15 bares) o superior, dependiendo del tipo de planta.

También hay que tener en cuenta la histéresis propia de este proceso de extracción de agua del suelo, ya que la energía necesaria para extraer agua del suelo es superior a la empleada por el suelo para captarla.

Relacionando el pF con la humedad, y partiendo de una muestra de suelo saturada que se va desecando por efecto de la presión ejercida, se confecciona una curva característica para cada suelo y, más que de cada suelo, del porcentaje de tamaños de poros, ya que cada tamaño de poro cede el agua a una determinada presión ejercida, cualidad válida para caracterizar y diferenciar los tamaños de poros (Ingelmo & Cuadrado, 1986). A valores bajos de pF (entre 0 y 2), el factor más influyente es la estructura, y, por ende, la distribución de los tamaños de macroporos y de sus interconexiones; sin embargo a pF mayores (de 2 a 7), la textura es el factor dominante, determinando la microporosidad (Ingelmo & Cuadrado, 1986).

0.3.4. Movimiento de agua en el suelo.

El movimiento del agua viene condicionado por la diferencia de potencial entre los puntos de más alto a más bajo potencial del suelo. Los parámetros asociados son la conductividad hidráulica, que es la velocidad con la que fluye el agua de un punto a otro, y la difusividad hidráulica, que representa la superficie abarcada por el frente de humectación (Ingelmo & Cuadrado, 1986). La conductividad hidráulica tiene las mismas unidades que la velocidad (cm/día o m/s), y está determinada por el tamaño y la continuidad de los poros. El volumen de agua que circula por unidad de tiempo (Q) viene definido por la ecuación (Jury et al., 1991):

es decir, el logaritmo del valor absoluto del potencial del agua (Ψ). El pF es un término definido por Schofield (1935; Bourrie & Pedro, 1979; Ingelmo & Cuadrado, 1986), para explicar los fenómenos de retención de agua en el suelo a partir de consideraciones energéticas. Hay ciertos valores de pF que corresponden a umbrales importantes en el gradiente de potencial de agua en el suelo, que además delimitan también relaciones planta/agua del suelo (Riou, 1992):

1. **Capacidad de campo.** Corresponde a cantidad de agua retenida en el suelo en el momento en que cesa

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

$$Q = (\pi R^4 DP) / (8L\eta) \dots\dots\dots(6)$$

donde:

- R: radio del tubo o capilar.
- L: longitud del tubo o capilar.
- DP: diferencia entre presiones hidrostáticas a través de una longitud (L).

Esta ecuación también se conoce como la ley de Poiseuille. Esta ley afirma que el flujo de agua que circula en un capilar es proporcional a la cuarta potencia del radio (Wild, 1993). Por otro lado, a velocidad del flujo de agua será más rápido en texturas finas (arcillas) que en gruesas (arenas) para una misma diferencia de potencial en suelos insaturados (potencial matricial alto). Sin embargo, en flujos saturados, la velocidad es mayor en texturas arenosas que arcillosas (Ingelmo & Cuadrado, 1986; véase Figura 0.6).

En los suelos forestales la conductividad hidráulica está condicionada por la vegetación y sus cambios en la actividad. Los árboles succionan, por medio de las raíces, el agua matricial, del suelo, de un modo más o menos intenso, dependiendo de la demanda de agua requerida por la evapotranspiración de la planta (Hasegawa & Kasubuchi, 1993).

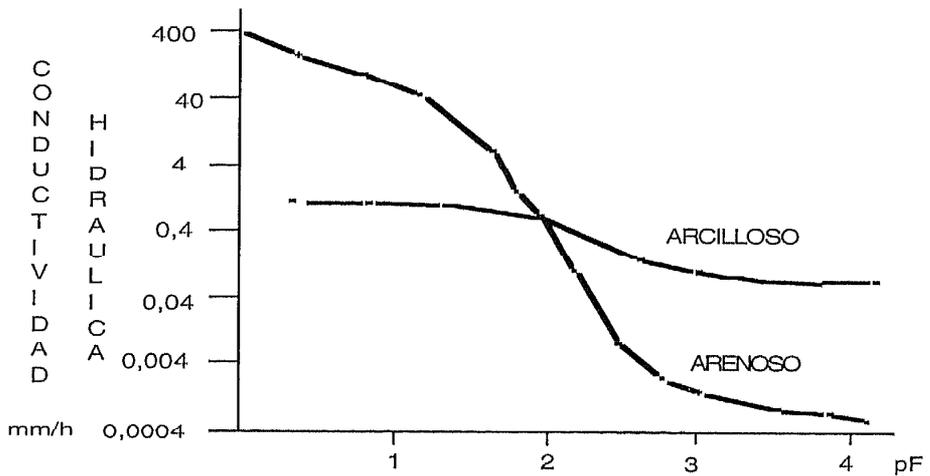


Figura 0.6. Variación de la conductividad hidráulica con el potencial matricial (pF) en dos suelos de distinta textura (Koorevaar et al., 1983, Ingelmo & Cuadrado, 1986).

Los microorganismos del suelo (bacterias y hongos en su mayoría) también modifican la conductividad hidráulica del suelo, reduciéndola. Existen del orden de 10 a 10000 bacterias por cada em² de superficie de suelo, siendo éste el medio de mayor abundancia en microorganismos (más que los lagos o el mar). Los modelos de «taponamiento» del suelo por microorganismos son los siguientes: el de biocapa, en el que las bacterias cubren la superficie de los poros; y un segundo modelo de microcolonias, en el que las colonias de bacterias están dispersas por la superficie del suelo, creciendo a partir del sustrato y en contacto con la solución del suelo (Miyazaki, 1993).

El agua en el suelo puede seguir vías y permanencias distintas, estando influenciada esta última por el tamaño de la vía por la que circule. De este modo, las dimensiones del poro condicionarán el potencial matricial del agua que lo llene, siendo mayor el potencial matricial cuanto menor sea el poro. Por tanto, el agua de la microporosidad tendrá un flujo más lento que el de una porosidad mayor. La distribución de la porosidad condicionará también la velocidad de circulación.

Hay dos tipos de flujo según el medio por donde se dé: flujo en medio insaturado y flujo en medio saturado. El primero refleja la facilidad de movimiento y penetración del agua, mientras que el segundo lo hace respecto a la velocidad de redistribución del agua en el suelo (Ingelmo & Cuadrado, 1986).

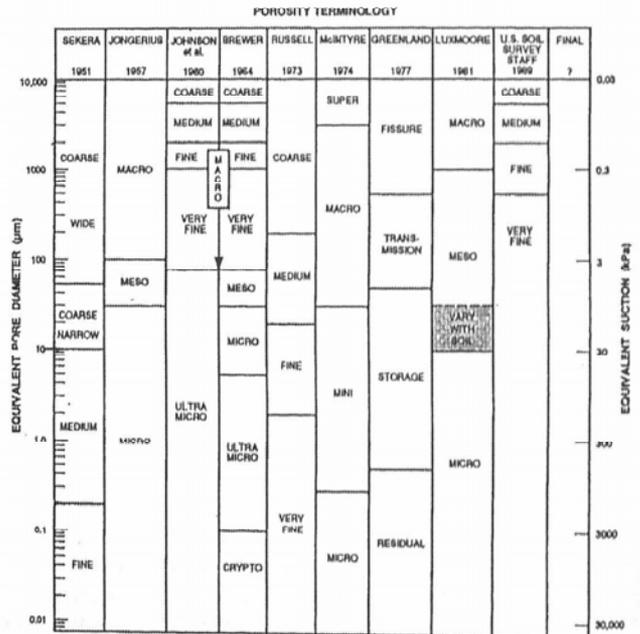
En la macroporosidad (sea suelo saturado o insaturado) el agua puede circular por vías preferentes, diferenciando tres tipos (véase Figura 0.7; Miyazaki, 1993):

- a) vía de paso («*bypassing flow*»), donde el flujo se localiza en las zonas de más alta permeabilidad (macroporos y grietas) siendo un flujo más rápido que el de la matriz;
- b) el flujo digital («*fingering flow*»), que se da en suelos con una capa de textura fina por encima de una textura gruesa, y en suelos encharcados;
- c) el flujo en tunel («*funneled flow*»), en el que el plano de circulación del agua va entre una textura fina y otra inferior de textura gruesa inclinada que, llegado a un punto crítico, penetra dándose el caso del flujo digital.

El agua gravitacional que drena rápidamente por el perfil no está, en principio, en equilibrio con la fase mineral, ya que su permanencia es breve (Luxmoore *et al.*, 1990). Sin embargo, aquella que queda constituyendo la humedad del suelo (el agua de los microporos), refleja con mayor fidelidad la evolución de la fase mineral, la cual constituye la estructura de la porosidad y con la que está en mayor contacto.

La fuerza con la que el poro mantiene el agua estará en función inversa al tamaño del poro (véase Tabla 0.1). Para definir el flujo de agua en el suelo se hace diferenciación entre macro y microporosidad (Bouma & Dekker, 1978; Beven & German, 1982; Luxmoore *et al.*, 1990), defendiendo incluso algunos

Tabla 0.1. Comparación de varias clasificaciones de tamaños de poros en relación con su diámetro equivalente de poro y la succión correspondiente (Luxmoore *et al.*, 1990).



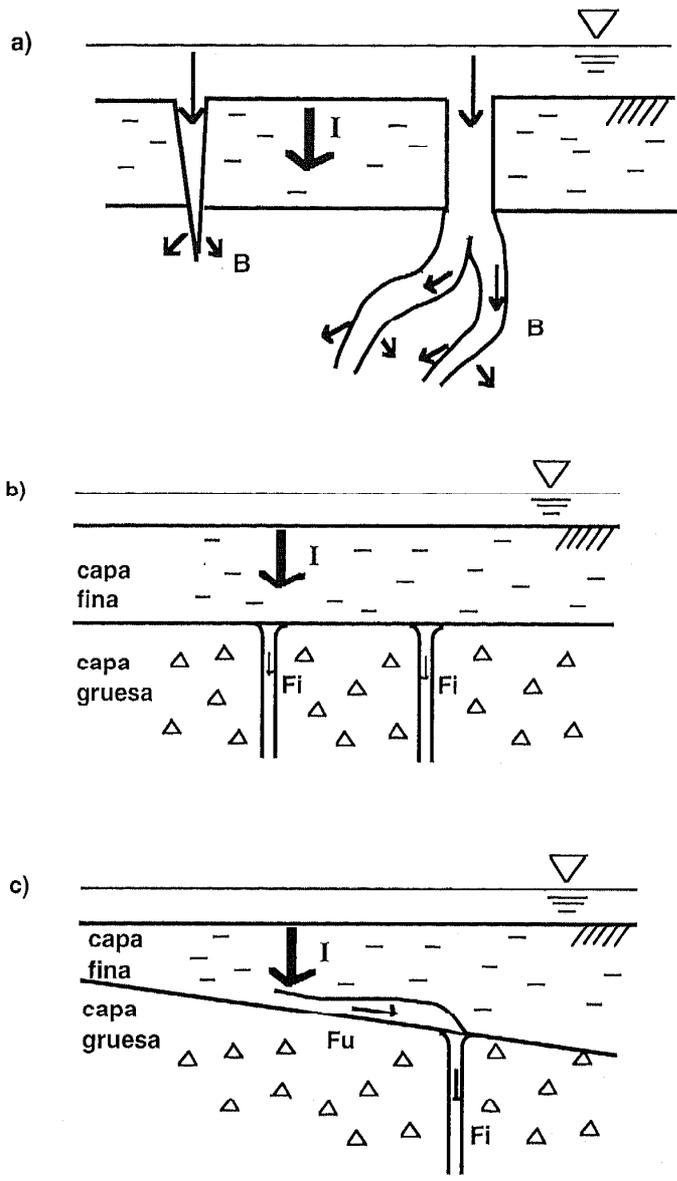


Figura 0.7. Tres casos de flujos preferenciales de infiltración en el suelo (a, b y c):
 a) flujo de paso (B), b) flujo digital (Fi), y c) flujo en túnel (Fu; Miyazaki, 1993).
 El nivel del agua se encuentra por encima del perfil.

autores la independencia entre el flujo de macroporos y de microporos (Germán *et al.*, 1981), aunque generalmente se reconoce una entramada y compleja conexión.

0.4. AGUA EDÁFICA FORESTAL: COMPOSICION QUIMICA.

El análisis de las aguas naturales requiere, en primer lugar, de un muestreo correcto que garantice la estabilidad y representatividad de las muestras. También es importante la normalización y calidad de las técnicas analíticas. Aún así, muchas veces las comparaciones entre datos de distintos estudios es compleja, o la variabilidad en los valores obtenidos de las muestras tampoco permiten llegar a conclusiones definitivas, ya que la analítica del medio natural está condicionada por múltiples variables, no siempre fáciles de detectar ni cuantificar.

Los análisis generalmente realizados en aguas edáficas forestales (Feller, 1977; Johnson *et al.*, 1986; Stevens *et al.*, 1989; Swistock *et al.*, 1990; Edmonds *et al.*, 1991; Alvarez *et al.*, 1992; Falkengren-Grerup & Tyler, 1993; Moreno, 1994) se desarrollan en los apartados 0.5.1. a 0.5.6. La analítica de metales traza ha sido menos habitual, ya que requiere técnicas más resolutivas debido a sus bajas concentraciones.

0.4.1. Conductividad eléctrica y pH.

Según la teoría de la disociación electrolítica (Arrhenius, 1887, Catalán, 1990) se admite que cuando se disuelve en agua un ácido, una base o una sal, una parte variable de los mismos, se disocia espontáneamente en iones positivos y negativos:



pudiéndose mover dichos iones independientemente, con posibilidad de dirigirse a los electrodos de signo opuesto como consecuencia de un campo eléctrico; dicho fenómeno hace posible medir la **conductividad eléctrica** de una disolución. No todos los iones tienen la misma movilidad y, por ello, la medida de la conductividad eléctrica representa la movilidad de los iones en conjunto. La conductividad eléctrica, a su vez, no sólo depende de la cantidad de electrolito disuelto, sino también de su carga relativa y su movilidad. Las aguas naturales son soluciones salinas, pero mantienen también sustancias no disociadas que pueden provocar una variación de conductividad eléctrica importante con respecto a lo esperado. El agua pura presenta una conductividad eléctrica muy baja, del orden de 0.05 µS/cm. La conductividad eléctrica depende de la temperatura, aumentando alrededor de un 2% por cada incremento de 1°C; por ello se toma la temperatura de 20°C como referencia para su medida. Por lo demás, la conductividad eléctrica es el modo más adecuado para medir las concentraciones de sólidos disueltos (Catalán, 1990). El

pH se define como:

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = \frac{E - E'}{0,0002 T} \dots\dots\dots(8)$$

es decir, como el logaritmo de la inversa de la concentración del ión hidrógeno en una solución, aunque en la práctica se obtiene dividiendo la diferencia de potencial (**E - E'**) entre los dos electrodos de una pila de concentración por un factor dependiente de la temperatura (**T**; Catalán, 1990). El pH de la solución edáfica está muy influenciado por el CO₂ disuelto, procedente de la respiración de organismos presentes en el suelo y de la descomposición de materia orgánica. Las variaciones diurnas y nocturnas en el contenido de CO₂ de la solución suelo (por una mayor actividad de organismos durante el día), ha llegado a dar variaciones de hasta ± 0.5 de pH (Cata-

lán, 1990). Las variaciones de pH en la solución edáfica pueden ser estacionales (Feller, 1977; Emeades *et al.*, 1985; Karathanasis, 1991).

0.4.2. Carbono orgánico disuelto (COD) y los complejos organo-minerales.

La concentración media de Carbono Orgánico Disuelto (COD) en aguas intersticiales de suelos oscila entre 2 y 30 mg/L (Thurman, 1985). El COD en aguas de suelos forestales lo constituyen en su mayoría las sustancias húmicas, que son mezcla de compuestos de peso molecular elevado (entre 500 y 10⁶). El COD está formado por fenoles policondensados de estructura definida, encontrándose disueltos o en estado coloidal, con propiedades fuertemente complejantes y tensoactivas. Se pueden dividir a su vez en tres grupos (Thurman, 1985; Catalán, 1990; Cepeda, 1991), sin discontinuidad :

- Ácidos fúlvicos con un peso molecular entre 500 y 5000, presentes en gran cantidad (hasta un 85% del COD), y solubles en un amplio intervalo de pH.
- Ácidos húmicos con un peso molecular entre 10⁴ y 10⁶, solubles a pH alcalino (precipitando a pH < 2).
- Ácidos himatomelánicos, que son una compleja mezcla de sustancias derivadas de los ácidos húmicos; estos ácidos son de color pardo, en suspensión o como coloides en la solución del suelo (Cepeda, 1991).

Además de estas sustancias en la solución del suelo existen hidratos de carbono, materias proteicas, aminas y enzimas procedentes del metabolismo de hongos y bacterias, además de sustancias de desechos de animales (urea, cadaverina, putrescina, etc.).

Los compuestos orgánicos que forman complejos estables con iones metálicos se pueden diferenciar en dos grupos (Stevenson, 1986):

- Aquellos que ocurren en organismos vivos (ácidos orgánicos, polifenoles, aminoácidos, péptidos, proteínas y polisacáridos).
- Los polímeros complejos formados por reacciones secundarias sintetizadas sin ningún parecido con los productos naturales (ácidos húmicos y fúlvicos).

Los ácidos fúlvicos son los más efectivos complejantes de metales, y ayudan a mantener los metales traza en solución (Greering & Hodgson, 1969; Stevenson, 1982). La capacidad de formar complejos de los ácidos fúlvicos se atribuye a su alto contenido en grupos funcionales con oxígeno, incluyendo carboxilos

(-COOH), fenoles (-OH), aromáticos y alifáticos, que les confiere características hidrófugas (Stumm, 1992). Las reacciones más comunes en la interacción de ácidos fúlvicos con metales son las similares a las de la Figura 0.8 (Stevenson 1985). Los ácidos húmicos se componen de un núcleo de N (de 3,5 a 5,0% de N). Mediante la hidrólisis ácida, aproximadamente, la mitad del nitrógeno pasa a la disolución. Los ácidos fúlvicos contienen me-

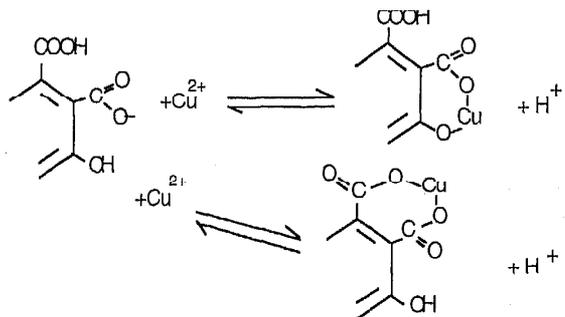


Figura 0.8. Interacción de los ácidos fúlvicos con el Cu (Stevenson, 1985).

nos carbono y más oxígeno que los ácidos húmicos (Thurman, 1985; Cepeda, 1991).

Los ácidos húmicos y fúlvicos forman complejos solubles e insolubles, dependiendo del grado de saturación. Debido al menor peso molecular y mayor cantidad de grupos funcionales de los ácidos fúlvicos, éstos serán más solubles que los húmicos. Otros factores de solubilidad son: el pH, la adsorción de materia mineral (arcillas) y la biodegradación. Las arcillas pueden adsorber complejos organo-minerales inmovilizándolos. Las sustancias húmicas pueden reducir especies iónicas (Fe^{3+} a Fe^{2+}), con la consiguiente modificación de la solubilidad. Por ello, las sustancias orgánicas son agentes de eluviación de iones a horizontes inferiores (Stevenson 1986).

Aplicando métodos fisicoquímicos y de espectroscopía los ácidos orgánicos de la solución del suelo denotan cuatro características estructurales que influyen en su reactividad química (Sposito, 1989), que son:

- La polifuncionalidad, es decir, una gran variedad de grupos funcionales con amplia reactividad (véase Figura 0.9), reflejo de la heterogeneidad de polímeros existentes.

- Una carga macromolecular de carácter aniónico, cuyo resultado es la alta reactividad.

- La hidrofiliía, que tiende a formar enlaces de hidrógeno con el agua aunque, como se puede observar en la Tabla 0.2 también pueden presentar carácter hidrófugo.

- Una estructura lábil, con capacidad de asociarse intermolecularmente y cambiar la conformación molecular en función del pH, condiciones redox, concentración de electrolitos y grupos funcionales implicados.

La materia orgánica (con carácter reductor), presenta capacidad de formar complejos con elementos trazas, eliminándolos del equilibrio de la solución, y alterando los equilibrios termodinámicos y

geoquímicos. Los complejos organo-minerales también pueden ser adsorbidos por las arcillas (Duchaufour, 1987). La materia orgánica gobierna las reacciones de los metales trazas en el suelo, formando complejos que modifican su solubilidad. Los efectos de la formación de estos complejos organo-minerales son los siguientes (Stevenson, 1986):

- Amplían el rango de solubilidad respecto al pH de los metales traza.
- Mejoran la disponibilidad de los elementos traza para la nutrición de plantas superiores y microorganismos.
- Reducen la toxicidad de elementos metálicos, siendo los complejos organo-metálicos más efectivos los complejos orgánicos de menor solubilidad (ácidos húmicos y otros compuestos orgánicos de mayor peso molecular).

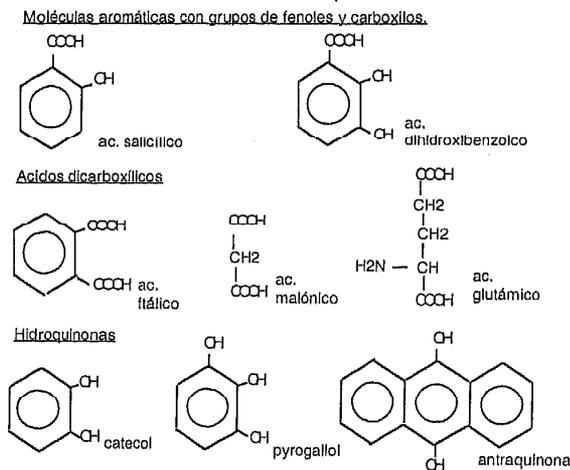


Figura 0.9. Modelos de compuestos de los ácidos húmicos y sus grupos funcionales (Morel & Hering, 1993).

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES. TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Fracción de COD	Comp. de las fracciones	Propiedades químicas	Comentarios
Hidrofugos:			
ácida	ácidos aromáticos simples; mezcla de ac. aromáticos polifuncionales y fenoles; ácidos complejos alifáticos carboxílicos.	capacidad de intercambio ácido 8 -12 meq/Kg C; pH dependiente de la densidad de carga	30-70% del COD
básica	aminas polinucleares, éteres y quinonas; polianillos.		generalmente <1% del COD
neutra	hidrocarburos; complejos alcohólicos, amidas, ésteres y cetonas.		más del 15% del COD.
Hidrofílos:			
ácida	ac. alifáticos simples; mezcla de ácidos y fenoles polifuncionales alifáticos y aromáticos.	capacidad de intercambio ácida 10-14 meq/Kg C; pH dependiente de la densidad de carga	30-50% del COD
básica	compuestos proteínicos anfóteros; azúcares y aminoácidos.		5-10% del COD
neutra	carbohidratos; alcoholes polifuncionales.		más del 12% del COD

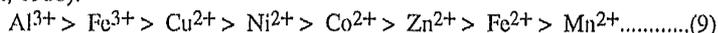
Tabla 0.2. Composición y propiedades de las fracciones hidrófugas e hidrófilas del fraccionamiento el COD, ácidas (solubles en bases), básicas (solubles en ácidos) y neutras, de muestras de ecosistemas forestales fundamentalmente (Vance & David, 1991).

- La quelación juega un papel importante en la desintegración de rocas y minerales. Así, los líquenes, hongos y bacterias meteorizan la roca a través de la producción de agentes orgánicos quelantes.

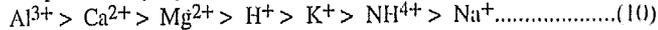
- Los agentes complejantes (normalmente los ácidos fúlvicos) son los transportadores de metales pesados en las aguas naturales.

- La interacción del ión Al^{3+} con la materia orgánica determina los niveles de Al en la solución de suelos ácidos.

La estabilidad de los complejos organo-minerales depende de la valencia (trivalentes mejor que divalentes). Para los divalentes el orden de estabilidad generalizado (aunque también puede variar dependiendo de la naturaleza del ligando, de la interacción con otros iones y del pH), es el siguiente (Stevenson, 1986):



Fenwick y Knapp (1982) proponen la siguiente lista de cationes ordenados de mayor a menor fuerza de adsorción por parte de coloides y arcillas, en función de su carga y su radio iónico (el hidrógeno es un caso particular, ya que su comportamiento es como el de un ión di- o trivalente):



La estabilidad de los metales divalentes en complejos de ácido fúlvico se ha visto que decrece en el siguiente orden (Schnitzer & Hansen, 1970):

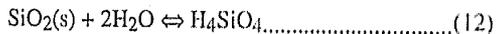


0.4.3. Cationes mayoritarios en aguas: Na, K, Ca y Mg.

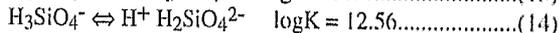
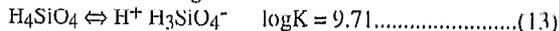
Estos cationes proceden principalmente de minerales silicatados (Westall & Stumm, 1986). El Mg se encuentra en aguas naturales, por lo general, en menor cantidad que el Ca, siendo normalmente este último, el catión más abundante. El Mg tiene un comportamiento distinto al Ca debido a una mayor relación carga/radio (Mg = 3.3 y Ca = 1.8), y por ello, un menor radio de hidratación. La geoquímica de ambos es más complicada que la del Na y K, ya que los primeros participan en el ciclo de carbono, con la formación de los carbonatos (Kronberg *et al.*, 1987). En condiciones de soluciones diluidas de percolación es probable que los iones más absorbidos por parte de los coloides sean el Mg²⁺ y el Ca²⁺. Cuando las soluciones son más concentradas, debido a la mayor solubilidad del Na, el catión predominante es el Na⁺ (Fenwick & Knapp, 1982). La formación de complejos en los sistemas acuosos están afectados por la presencia de Ca²⁺ y Mg²⁺. De este modo, la formación de complejos de Fe(III) y EDTA se ve impedida cuando la relación [Ca²⁺]/[Fe³⁺] es suficientemente alta. No obstante, la competencia en la formación de complejos con la materia orgánica en sistemas naturales es mucho menor, debido a la formación de complejos con modelos multimetálicos, en sistemas de multiligandos (Stumm & Morgan, 1981).

0.4.4. Silicio.

El silicio se encuentra en el suelo en forma de minerales primarios silicatados y secundarios sílico-alumínicos, y en varias formas de SiO₂. La sílice soluble en la naturaleza procede principalmente de la meteorización de los minerales silicatados. La solubilidad de la sílice se define en la siguiente ecuación:



Las disociaciones del ácido silícico son las siguientes:



siendo la especie predominante a pH inferior a 9.7 el H₄SiO₄ (Hansen & Vlek, 1985).

Debido a su carácter anfótero, otra forma de expresar el ácido silícico es Si(OH)₄ (Stumm & Morgan, 1981) en vez de H₄SiO₄, para enfatizar que los metaloides como el Si, presentan una tendencia a coordinarse con ligandos óxidos y oxihidróxidos, formando especies polinucleadas.

En principio se creía que la sílice sólo se encontraba en el agua en estado coloidal. Sin embargo, se descubrió que su solubilidad estaba regida por leyes de polimerización y despolimerización, encontrándose dispersa como monomoléculas de ácido silícico H₄SiO₄ en forma de disolución verdadera, poco influenciado por el pH en un corto intervalo de acidez (véase Figura 0.10). Algunos de los polímeros de Si serían los expuestos en la Figura 0.11 (Iller, 1979).

Por encima de pH= 8.3 la solubilidad de la sílice aumenta notoriamente, y es en estos rangos de pH cuando se puede hablar de solubilidad en su sentido estricto. El valor límite de solubilidad de

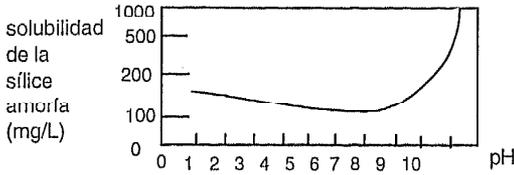


Figura 0.10. Solubilidad de la sílice amorfa respecto al pH; (Iller, 1979).

ductos polinucleares de H_4SiO_4 es importante. A su vez, al aumentar el pH (a partir de 8.3), la solubilidad de la sílice aumenta considerablemente (Hamsen & Vlek, 1985).

La sílice no es iónica en soluciones neutras o ligeramente ácidas. Permanece en formas monómeras, en largos períodos de tiempo a 25 °C, en una concentración menor de $2 \cdot 10^{-3}$ M.; polimeriza rápidamente a mayores concentraciones, formando ácidos polisilícicos de bajo peso molecular, es decir, en especies reconocidas como coloides (Iller, 1979). El comportamiento de la sílice se considera distinto respecto a dos tramos de pH (Iller, 1979):

- En un pH aproximado de 2 a 7 la velocidad de polimerización es muy lenta. Las partículas formadas a ese pH no tienen carga eléctrica, y su crecimiento no supera el diámetro de 2-3 nm, debido a la baja solubilidad de la sílice en estos márgenes de pH. No obstante, la agregación de la sílice en polímeros a estos pH es posible, dependiendo fundamentalmente del número de partículas presentes por unidad de volumen, es decir, de la concentración.

Las moléculas formadas en estas condiciones de pH son oligómeras, de trímeras a dodecámeras, explicando su polimerización del siguiente modo, dependiendo de las constantes de equilibrio de las reacciones (que dependen a su vez sólo de la temperatura):

a) Formación de monómeros en soluciones con un pK de 9.9.

la sílice amorfa a 20-25°C es de 120-140 mg/L de SiO_2 ; los valores por encima de este valor se consiguen debido a la formación de polímeros (Catalán, 1990).

La solubilidad del cuarzo a 25°C es de 6 mg/L de SiO_2 (y a pH 8,3; Iller, 1979). En soluciones concentradas, la posibilidad de encontrar-se las moléculas y chocar es mayor, y por ello la formación de pro-

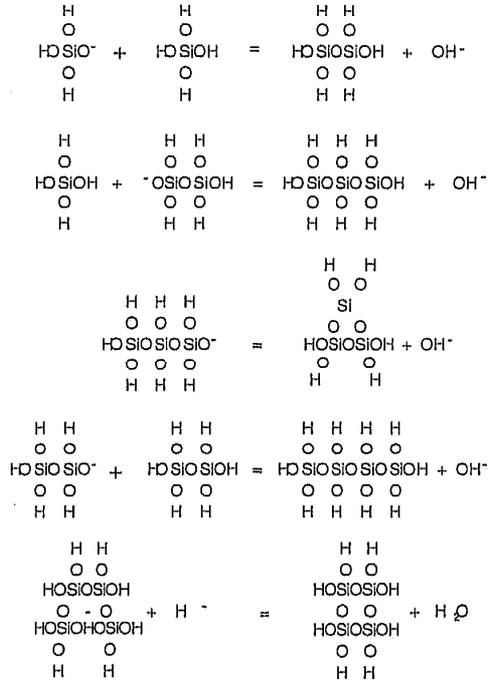


Figura 0.11. Pasos posibles en la polimerización en especies cíclicas de la sílice. Por consideraciones de ángulos de borde, la formación de trímeros cíclicos es menos probable que la de tetrámeros cíclicos. (Iller, 1979).

b) Formación de dímeros, a menores pK, ya que supone un aumento en la constante de equilibrio, con un mayor desplazamiento de la reacción hacia la derecha, y por ello, una mayor disponibilidad de los iones formados en la reacción.

c) Polímeros mayores, alcanzando pK de 6.7 (mayor constante de equilibrio), con ionizaciones mayores que para los monómeros y los dímeros.

Cuando las partículas de sílice no tienen carga eléctrica, éstas se unen en cadenas arracimadas formando una red tridimensional, es decir, un microgel. En estas condiciones de pH bajos el proceso dominante es la agregación de partículas neutras de sílice.

- Por **encima de pH 7** el comportamiento es completamente distinto. La ionización de las especies poliméricas es mucho mayor, debido a la tendencia de la sílice a coordinarse con grupos OH⁻, más abundantes en estos valores de pH. Los monómeros se ionizan, debido a que aumenta la solubilidad de la sílice y decrece la concentración de éstos rápidamente, mientras que las partículas mayores crecen a costa de los monómeros, hasta un tamaño crítico para cada temperatura, siendo mayor el tamaño de las partículas con temperaturas mayores (véase Figura 0.12). En estos pH los iones silíceos no se agregan ni forman cadenas, debido a que se repelen entre ellas, debido a la carga eléctrica. En estas condiciones de pH por encima de 7, el proceso dominante es la polimerización de partículas iónicas de sílice, al coordinarse con grupos OH⁻ y a su vez con otras partículas iónicas de sílice.

En aguas puras la sílice puede estar en una concentración de hasta 110 mg/L, y en presencia de metales polivalentes (Al y Fe) reduce su solubilidad hasta un 90%. Los amorfos de Al, Fe, Mn y Mg reducen la solubilidad de la sílice aún más, hasta un 97% (Harder, 1965; Iller, 1979). Los cationes polivalentes reducen la solubilidad de la sílice o favorecen la formación de silicatos insolubles. (Iller, 1979).

0.4.5. Cationes minoritarios en la solución edáfica: Al, Fe, Mn, Cu y Zn.

El Al no se encuentra generalmente libre en la naturaleza, sino combinado en las rocas silicatadas y, en particular, en las arcillas. En la Figura 0.13 se presentan las especies acuosas del Al en función del pH y la temperatura, y en la Figura 0.14 la solubilidad de la gibbsite en función de la concentración molar de Al y el pH de la disolución.

En las aguas naturales el Al está en forma soluble o coloidal, en concentraciones de 0.1 a 10 mg/L, pudiéndose formar hidróxidos polimerizados de Al. En el suelo es frecuente encontrar el Al complejoado. A pH 5.5 el hidróxido de aluminio presenta un mínimo de solubilidad (0.3 mg/L), aunque puede verse modificado por la acción de otros iones, como por ejemplo el ión Ca, que traslada el mínimo de solubilidad a pH más altos (Catalán, 1990). El Si y el Al son elementos indicadores de la procedencia terrígena de las aguas (Westal & Stumm, 1980).

El Fe no se encuentra generalmente libre en la naturaleza. Sus compuestos más importantes en los suelos son: hematites roja (Fe₂O₃); hematites parda o limonita (Fe₂O₃.n H₂O); magnetita (Fe₃O₄); pirita (FeS₂); goethita (Fe(OH)₃). En el agua del suelo es común que el hierro esté formando complejos organoférricos, y también se encuentre en forma coloidal. Su solubilidad depende de condiciones de pH y de las condiciones redox (Stevenson, 1986). La concentración de Fe en la solución del suelo está influenciada por todos aquellos minerales presentes en el suelo que contengan Fe en su estructura, sobre todo los óxidos, y más en concreto los amorfos. Las especies acuosas de Fe³⁺, en equilibrio con hematites en diferentes condiciones de pH son las expuestas en la Figura 0.15 (Lindsay, 1979; Hamsen & Vlek, 1985). Por debajo del pH 6.75 el catión Fe³⁺ es la especie predominante en disolución.

La solubilidad del Fe viene también determinada por las variables físicas, químicas y biológicas del medio. La importancia del Fe en los ciclos biogeoquímicos radica en los siguientes aspectos (véase Figura 0.16; Stumm, 1992):

- La habilidad de las especies de Fe oxidarse y reducirse, es decir, precipitar y disolverse, involucra al Fe en el ciclo de oxígeno (oxidante) y en el del carbono orgánico (reductor).

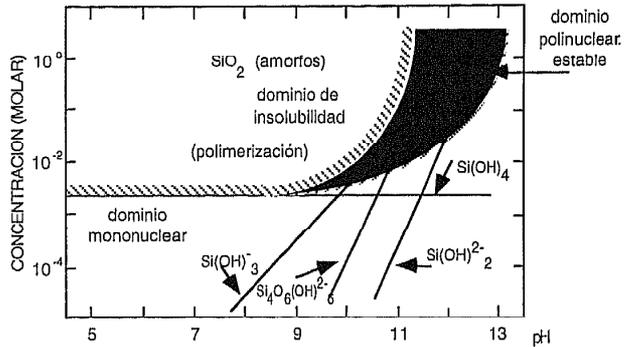


Figura 0.12. Especies en equilibrio con la sílice amorfa (constantes de equilibrio a 25°C; Stumm & Morgan, 1981).

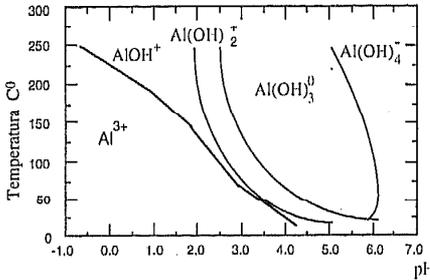


Figura 0.13. Especies acuosas de hidróxido de Al (Bourcier et al., 1993).

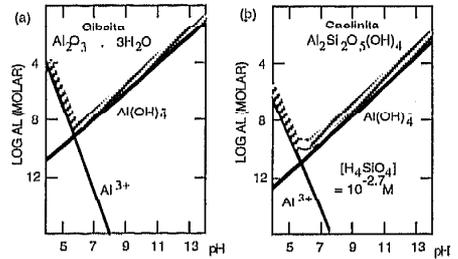


Figura 0.14. (a) Solubilidad de la gibsita en función de la concentración molar de Al y el pH de la disolución; (b) hipotético caso de la solubilidad de la caolinita para $[H_4SiO_4] = 10^{-2.7} M$ (Stumm & Morgan, 1981).

- La gran superficie específica de las fases sólidas de Fe (oxihidróxidos, sulfuros y silicatos), y reactividad de sus superficies facilitan la adsorción específica del Fe en muchos sólidos. El Fe se encuentra interrelacionado con los metales pesados, algunos metaloides y algunos oxianiones como el fosfato.

- Las superficies de los óxidos de Fe pueden catalizar reacciones redox. El Fe(II) puede reducir los óxidos de Mn(III,IV), procesos que se producen en el suelo, relacionados de un modo directo o indirecto con los microorganismos presentes.

El Mn tampoco se encuentra libre en la naturaleza, siendo el compuesto más común la pirrolusita (MnO_2). En la Figura 0.17 se presentan las especies acuosas de Mn en función del pH y el logaritmo de la actividad, siendo el Mn^{2+} el ión más abundante en suelos. El radio iónico del Mn^{2+} es del mismo rango que el del Ca^{2+} , y ambos tienen radios iónicos mayores que el Fe^{2+} , el Cu^{2+} y el Zn^{2+} (Hansen & Vlek, 1985). El límite de concentración para las aguas naturales es de 0.1 a 0.5 mg/L (OMS, 1975; Catalán, 1990). Su comportamiento va asociado al del Fe y ambos disminuyen su solubilidad a pH de solución edáfica altos (Stevenson, 1986).

El Cu se encuentra como traza en minerales ferromagnesianos, pudiendo sustituir al Mn^{2+} y al

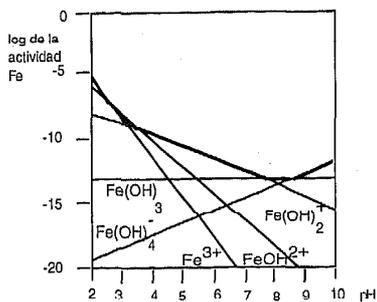


Figura 0.15. Especies acuosas de Fe en equilibrio con hematitas en un ambiente oxidante (Hamsen & Vlek, 1985).

La materia orgánica, y puede ser adsorbido por óxidos de Mn y Fe, y por las arcillas (Wild, 1993). Los ácidos orgánicos oxidantes tales como HNO_3 (a pH bajos y, en ligeras condiciones reductoras netas), pueden oxidar el Mn^{2+} y el Fe^{2+} . Además, la precipitación de estos óxidos hidratados aumenta la movilidad del Zn y el Cu. No obstante, en condiciones naturales la precipitación del Mn^{2+} y del Fe^{2+} puede acompañar la coprecipitación, occlusión o adsorción del Zn^{2+} y Cu^{2+} (Hamsen & Vlek, 1985). En la Figura 0.19 se presentan las especies acuosas del Zn en función del pH y la actividad. Para pH por debajo de 7.7 el Zn^{2+} es el ión predominante.

Las rocas graníticas (ácidas), en principio, presentan concentraciones de Cu y Zn menores que las rocas básicas. Los suelos desarrollados en areniscas, a su vez, tendrán bajas concentraciones en Mn, Cu y Zn. La precipitación de los óxidos está favorecida por el incremento de pH (resultante de la hidrólisis de minerales primarios silicatados) y, de este modo, parte del Fe, Mn, Cu y Zn en

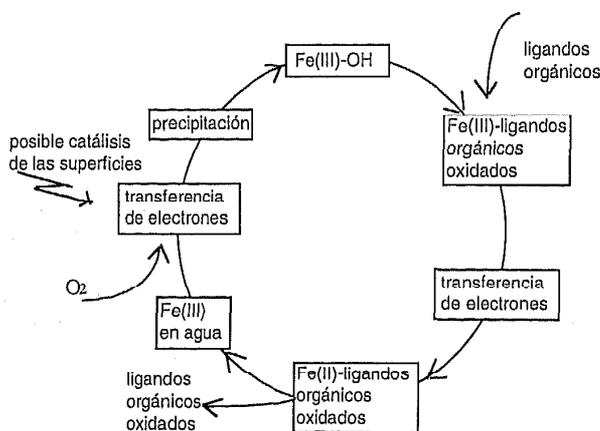


Figura 0.16. Representación esquemática del ciclo acuático del Fe (Stumm, 1992).

Fe^{2+} en estos minerales (Hamsen & Vlek, 1985). La presencia del Cu en las aguas naturales es muy escasa (de 0.005 a 1 mg/L). Se encuentra asociado a la materia orgánica coloidal o disuelta (Catalán, 1990). En la Figura 0.18 se presentan las especies acuosas del Cu en función del pH y la actividad. Por debajo de un pH de 6.9 la especie predominante es Cu^{2+} . Los complejos de pirofosfato con Cu son habituales en el suelo (Lindsay, 1979).

El Zn se encuentra en muy bajas concentraciones en aguas naturales. La solubilidad del ión Zn desciende al aumentar el pH. Los niveles altos de fosfatos también tienden a disminuir la solubilidad del Zn (Stevenson, 1986). El Zn forma complejos con la materia orgánica, y puede ser adsorbido por óxidos de Mn y Fe, y por las arcillas (Wild, 1993).

Los ácidos orgánicos oxidantes tales como HNO_3 (a pH bajos y, en ligeras condiciones reductoras netas), pueden oxidar el Mn^{2+} y el Fe^{2+} . Además, la precipitación de estos óxidos hidratados aumenta la movilidad del Zn y el Cu. No obstante, en condiciones naturales la precipitación del Mn^{2+} y del Fe^{2+} puede acompañar la coprecipitación, occlusión o adsorción del Zn^{2+} y Cu^{2+} (Hamsen & Vlek, 1985). En la Figura 0.19 se presentan las especies acuosas del Zn en función del pH y la actividad. Para pH por debajo de 7.7 el Zn^{2+} es el ión predominante.

Las rocas graníticas (ácidas), en principio, presentan concentraciones de Cu y Zn menores que las rocas básicas. Los suelos desarrollados en areniscas, a su vez, tendrán bajas concentraciones en Mn, Cu y Zn. La precipitación de los óxidos está favorecida por el incremento de pH (resultante de la hidrólisis de minerales primarios silicatados) y, de este modo, parte del Fe, Mn, Cu y Zn en solución, tienden a precipitar en las proximidades de las estructuras parcialmente descompuestas de Al-Si-O de los minerales silicatados primarios, creando un ambiente favorable para la formación de arcillas (Hamsen & Vlek, 1985).

Los factores biológicos afectan en gran medida la distribución del Fe, Mn, Cu y Zn en los suelos. Las raíces profundas de los árboles pueden extraer micronutrientes de zonas profundas del perfil edáfico, y depositarlos en

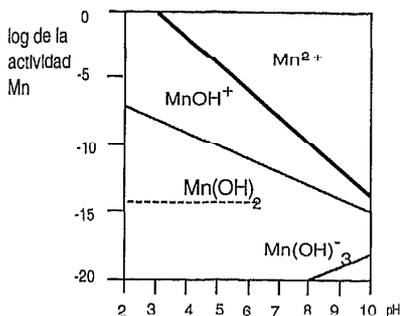


Figura 0.17. Especies acuáticas en equilibrio con la pirolusita ($pe + pH = 18$). La actividad del $Mn(OH)_2$ es estimada (Hansen & Vlek, 1985).

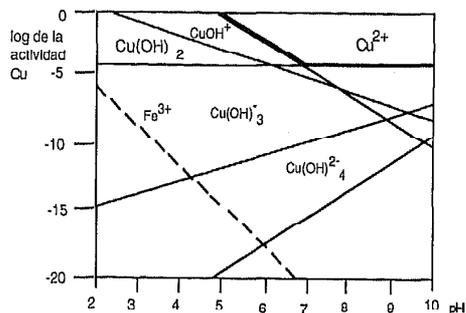


Figura 0.18. Especies acuáticas de Cu^{2+} en equilibrio con la ferrita cúprica y hematites en un ambiente oxidante y la actividad del Fe^{3+} en equilibrio con estas (Hansen & Vlek, 1985).

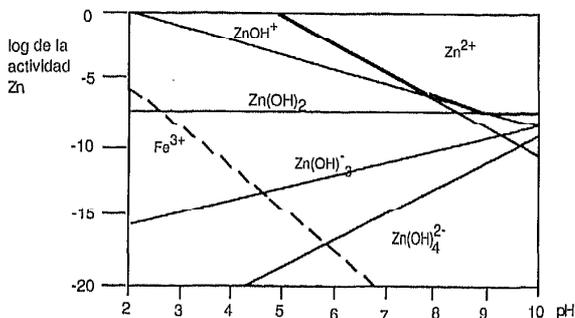


Figura 0.19. Especies acuáticas con Zn en equilibrio con $ZnFe_2O_4$ y hematites y la actividad del Fe^{3+} en equilibrio con esas fases minerales (Hansen & Vlek, 1985).

la superficie del suelo en forma orgánica. La descomposición de la materia orgánica dará como resultado ácidos orgánicos y agentes quelantes que formen complejos con Fe, Mn, Cu y Zn, que se lavarán y acumularán en los horizontes-B, en zonas más profundas o simplemente serán eliminados del perfil por drenaje (Hansen & Vlek, 1985).

0.4.5. Aniones: fluoruros, fosfatos, cloruros, sulfatos y nitratos.

El flúor se encuentra de forma natural en aguas superficiales y subterráneas, existiendo fundamentalmente como **fluoruros**. Está presente en minerales fluorados como la fluorita (CaF_2), la criolita (Al_2F_6NaF), el fluorapatito ($CaF_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$, etc.; Catalán, 1990). El F tiene alta electronegatividad y puede formar complejos estables con Ca y Mg (Stumm & Morgan, 1981).

La fuente inorgánica más común de **fosfatos** es el apatito. Los fosfatos pueden encontrarse como forma orgánica o inorgánica, disueltos en coloides, y su procedencia puede ser inorgánica o animal (Catalán, 1990). La mayoría del fósforo del suelo se encuentra en forma orgánica, que puede originar ésteres fosfatados solubles a causa de rupturas de tejidos celulares. La transformación de compuestos orgánicos solubles de fósforo a fosfato inorgánico es debida a la acción de las enzimas fosfatasas. Los iones fosfato presentes en la solución son: $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-} (Zpender & Zinder, 1980).

Los **cloruros** se encuentran presentes en todas las aguas, y su concentración media para aguas naturales es de 10 a 30 mg/L, aunque el rango de concentración puede ser muy amplio. Su proce-

dencia suele estar ligada al mar, actual o antiguo, a depósitos evaporíticos (Catalán, 1990) y es uno de los componentes de las aguas de lluvia. No obstante, los cloruros pueden también proceder de las biotitas (Pédro & Delmas, 1980).

Los **sulfatos** son los que más contribuyen a la salinidad en aguas continentales. Pueden proceder de la disolución de los yesos o de la oxidación de los sulfuros, y su estabilidad en la solución se debe a su resistencia a la reducción. Los fenómenos de reducción en el suelo pueden ser debidos a bacterias (aunque no se han encontrado bacterias a $\text{pH} < 5$; Zpender & Zinder, 1980). La presencia del sulfatos es incompatible con los metales pesados en disolución, debido a la baja solubilidad de los compuestos que forman (Catalán, 1990).

Los **nitratos** pueden proceder de algunas rocas, o más comunmente, de la oxidación bacteriana de materia orgánica, fundamentalmente animal (Catalán, 1990), aunque también vegetal. El N se encuentra en forma de amonio en la materia orgánica, transformándose por oxidación en nitratos. Los nitratos suponen un porcentaje muy pequeño respecto a otras formas de nitrógeno en el suelo (Stevenson, 1986), aunque son de vital importancia en la nutrición de las plantas. El N entra a formar parte de numerosos procesos, incluso en forma gaseosa (Bringmark, 1980), siendo la dinámica de los nitratos en el suelo difícil de evaluar (Gorham & McFee, 1980; Mochoge & Beese, 1986). El ciclo del N se expone en la Figura 0.20.

0.5. AGUA EDAFICA FORESTAL DISOLUCIONES Y COLOIDES.

Todo agua natural contiene iones en disolución, coloides y materiales en suspensión. Un caso particular es el de las aguas forestales edáficas. Por una parte, son aguas casi en su totalidad procedentes de un modo inmediato de la lluvia, como se dedujo en el trabajo de Moreno (1994), cualidad que les confiere una relativa alta pureza. Las aguas edáficas forestales ejercen un lavado y equilibrio con elementos orgánicos e inorgánicos integrantes del suelo, muchos de ellos solubles, reactivos y con capacidad de acomplejar (ácidos orgánicos en esencia), que reducen sustancialmente su pureza previa, sobre todo en cuanto a compuestos orgánicos edáficos.

0.5.1. Principios de las soluciones.

Los principios más destacables de las disoluciones (Catalán, 1990) son:

- La composición de las disoluciones es variable. La concentración de un ión tiene un límite superior (pero no inferior), que depende de la solubilidad del soluto respecto al disolvente.
- Las disoluciones son homogéneas, existiendo un caos molecular que contribuye a ello.
- Las características químicas de los componentes son las mismas antes y después de la disolución.
- Las propiedades físicas de la disolución son distintas a las del disolvente.

0.5.2. Hidratación e hidrólisis.

El tipo de **hidratación** de un ión en una solución acuosa está relacionado con el potencial iónico de éste. El concepto de potencial iónico se basa en la atracción de fuerzas de Coulomb, entre las cargas positivas de un catión y las cargas negativas de las moléculas de agua que rodean al catión en una solución acuosa. Un catión como el Na^+ , con bajo potencial iónico, tiende a mantenerse libre en la disolución, rodeándose de capas laxas de moléculas de agua (véase Figura 0.21.). Sin embargo, en el caso de los iones di- y trivalentes (Fe, Mn, Cu, Zn), la interacción con los dipolos de agua es fuerte, debido al pequeño radio iónico del ión y a su elevada carga, por lo cual, su radio hidratado es mayor, disminuyendo la relación carga radio para el catión hidratado. Los iones

divalentes se definen en soluciones acuosas del siguiente modo: $[M(H_2O)_6]^{2+}$. Seis moléculas de agua rodean al catión central en disposición octaédrica, creando así un campo electrostático alrededor del catión central, que puede producir un efecto adicional de enlace aumentando su estabilidad. Las moléculas de agua que rodean al catión no pueden moverse libremente en la solución, y las moléculas de agua vecinas ven reducido su movimiento debido a la interacción del dipolo con el ión, formándose puentes de hidrógeno. Las moléculas que rodean al catión aumentan el tamaño efectivo del mismo, lo cual afecta a la reactividad en ciertas reacciones químicas del catión, tales como la formación de complejos y la adsorción del catión en superficies cargadas (Hamsen & Vlek, 1985).

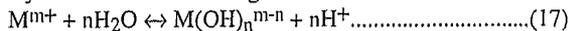
El término **hidrólisis** define la reacción entre el agua y un ión de un ácido débil o una base débil, explicada en términos de disociación. Para una sal de un ácido fuerte y una base débil, tal como el $ZnCl_2$, la disociación en el agua es como sigue:



y como resultado el pH baja. Un modo más apropiado de escribir la ecuación anterior es el siguiente:



es decir, como la disociación de las moléculas coordinadas con el ión acuoso. La hidrólisis de iones acuosos de Mn, Fe, Cu y Zn se escribirán del siguiente modo:



donde hay que destacar que el ión metálico se presenta como un ión acuoso, más que como un catión deshidratado (Hamsen & Vlek, 1985).

0.5.3. Solutos, estructura del agua.

Se conocen como **solutos** de una disolución aquellos elementos pertenecientes a una o varias fases que se han mezclado molecularmente con el disolvente o fase dispersante (en este caso considerado el agua).

En el agua hay solutos que ejercen poca influencia en la **estructura del agua** (solutos con enlaces de hidrógeno), mientras que hay otros cuya influencia es mayor. En estos últimos se diferencian los que refuerzan la estructura del agua (ácidos grasos, hidrocarburos, proteínas, etc.) y los que la destruyen (los solutos iónicos), generando interacciones eléctricas. Frank y Wen (Catalán,

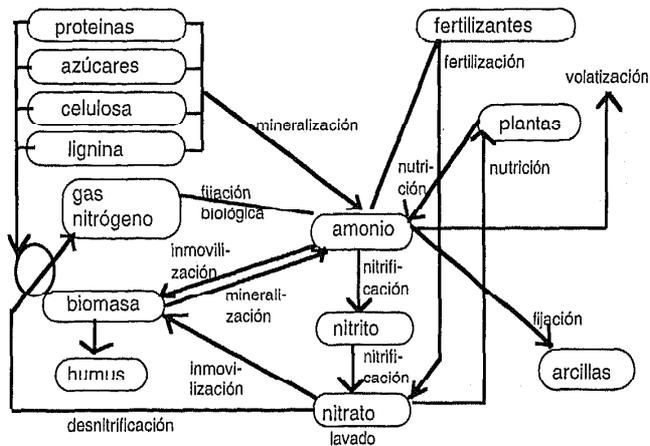


Figura 0.20. Ciclo del N en suelos forestales (Frissel & Van Veen, 1978; Stevenson, 1986)

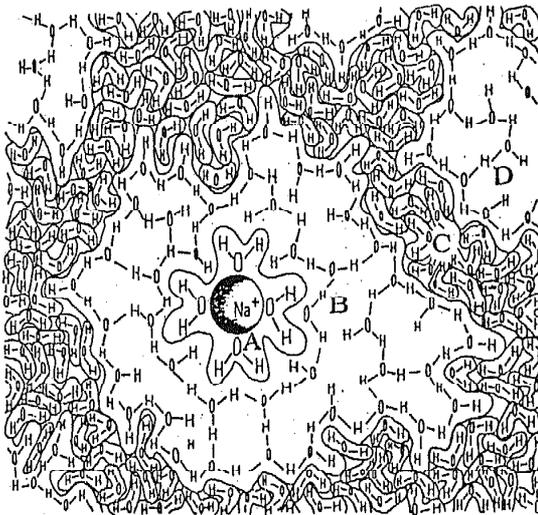


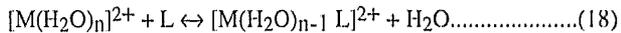
Figura 0.21. Modelo de hidratación iónica del Na⁺ a 25° (Catalán, 1990)

1990) proponen un modelo para explicar la hidratación iónica en soluciones diluidas, menores de 0,1 M. Así, al disolverse en agua una sustancia iónica se formarían tres capas concéntricas (véase Figura 0.21.). La capa A, la más próxima al ión y no muy ancha, tiene los dipolos de agua orientados hacia el ión central, formándose una estructura de mayor rigidez eléctrica. La capa B es una estructura de agua pura, intermedia entre A y C; en C los dipolos se orientan por influencia de iones próximos. Con el criterio de este modelo se han clasificado los iones en:

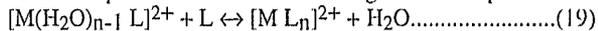
- Formadores de estructuras hidrofugas (iones complejos de gran tamaño).
- Rompedores de estructuras (Cs⁺, Cl⁻, NO₃⁻, etc.).
- Formadores de estructuras con interacciones eléctricas (Na⁺, F⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, etc.).

0.5.4. Formación de complejos.

El desplazamiento de las moléculas de agua de la esfera de coordinación de un ión acuoso por uno o más ligandos se conoce como **formación de complejos**. Para iones metálicos divalentes, la formación de un complejo con un ligando sin carga (L), puede representarse como sigue (Hansen & Vlek, 1985):



y el proceso puede continuar hasta que todas las moléculas de agua sean desplazadas:



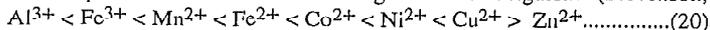
suponiendo que el número de coordinación del metal no cambia. Los factores por los que cambia el número de coordinación son: el tamaño del ligando o las interacciones del ión y el ligando. Los iones en solución pueden coordinarse con ligandos sin carga, tales como H₂O y NH₃; con ligandos monovalentes, como por ejemplo el Cl⁻, NO₃⁻, H₃PO₃⁻ y HCO₃⁻; además de con ligandos divalentes: SO₃²⁻, HPO₃²⁻ y CO₃²⁻.

Los ligandos polidentados (o **ligandos quelantes**; Hansen & Vlek, 1985), son aquellos que contienen más de un grupo donador, y son estructuralmente capaces de permitir donaciones simultáneas de enlaces con un mismo átomo o ión. Los ligandos quelantes tienden a formar estructuras en anillo, incorporando al metal dentro de la estructura. Su estabilidad está determinada por el número de anillos formados, el tamaño de los anillos, etc.

En el suelo aparecen varios agentes quelantes, que van desde los aminoácidos y ácidos orgánicos simples, hasta los complejos de ácidos fúlvicos y húmicos. El enlace donante en los ácidos fúlvicos y húmicos son los grupos:

- Oxilos y carboxilos, hidroxilos y carbonilos.
- Aminas y nitrogenados.
- Sulfuros, sulfónicos y sulfhídricos.

La estabilidad de los quelatos metálicos a menudo siguen el orden siguiente (Stevenson, 1986):



que está relacionado con el radio iónico y con el potencial de ionización del metal concerniente. La estabilidad de los metales divalentes en complejos de ácidos fúlvicos se ha visto que decrecen en el siguiente orden (Schnitzer & Hansen, 1970):



Los quelatos representan un importante papel en la química de los micronutrientes en el suelo. Los elementos en solución acuosa tales como Mn, Fe, Cu y Zn están probablemente muy asociados a los ligandos orgánicos, en particular, bajo condiciones oxidantes y en medios ligeramente alcalinos (Hansen & Vlek, 1985).

0.5.5. Los coloides: características.

En el estado coloidal, las sustancias que se encuentran en suspensión en el disolvente tienen un tamaño de 0,1 a 1 µm. Los coloides presentan carga eléctrica. Sin embargo, muchas veces es difícil distinguir entre sustancias disueltas y coloidales. Así, las sustancias húmicas con grupos carboxilos e hidroxilos forman quelatos estables solubles en aguas naturales que se deben de considerar con reservas en cuanto a su estado disuelto o coloidal, ya que estas sustancias pueden coordinarse y formar quelatos con el Fe(III), de tal modo que pueden unirse al él, previniendo la precipitación del hierro a altas concentraciones. Las aguas coloreadas normalmente presentan grandes concentraciones de Fe(III), y aún no está claro si las sustancias húmicas pueden mantener en disolución al Fe(III) a los pH naturales. Aunque lo más probable es la formación de productos coordinados insolubles entre grupos OH⁻ y Fe(III) en forma de dispersión coloidal, pudiendo ser el diámetro de Fe(OH)₃ menor de 100Å (Stumm & Morgan, 1981). Por ello, el límite entre estado coloidal y soluble es impreciso.

En la solución del suelo, las partículas coloidales más importantes son las moléculas orgánicas y las arcillas, con capacidad de adsorber iones e intercambiarlos. Cuando la solución tiene un exceso de carga del mismo signo que el coloide, éste tiende a flocular, y a seguir disperso, en el caso de tener carga opuesta.

Algunos coloides del suelo (hidratos de Fe y Al) se pueden considerar anfóteros, ya que al pasar por un determinado valor de pH cambian el signo de su carga eléctrica, con cargas positivas en medio ácido y negativas en medio alcalino. Incluso el ácido húmico puede actuar con dos radicales uno básico (-NH₂) y otro ácido (-COOH) que reaccionan según el pH del ambiente (Cepeda, 1991).

Fenwick & Knapp (1982) proponen el siguiente modelo de interacción de los coloides con las moléculas de agua y los cationes: la carga negativa de los coloides crean una doble capa eléctrica con los cationes y las moléculas de agua de alrededor. Una de las capas, la más interna, la forman las cargas negativas de los coloides, el agua y los cationes. Rodeando a ésta, existe otra capa más laxa de cationes y moléculas de agua que interaccionará con la capa interna. De este modo, los cationes presentes en la disolución podrán ser adsorbidos por los coloides. Las arcillas y los coloides orgánicos son los componentes del suelo más involucrados en la retención de elementos trazas, actuando al unísono, formando los complejos organo-minerales. Los cationes trivalentes (Al³⁺, Fe³⁺) forman complejos más estables que los divalentes (Ca²⁺, Mg²⁺; Stevenson, 1986).

Los coloides del suelo pueden ser (Cepeda, 1991): hidrófilos, con una capa muy gruesa de agua, o hidrófugos con una capa delgada de agua siendo los primeros más estables, ya que la capa gruesa de agua dificulta el acercamiento de los iones. Los ácidos húmicos pertenecen a los coloides hidrófilos y las arcillas a los hidrófugos. La estabilidad de los coloides hidrófilos se atribuye a la formación de una doble capa (Stevenson, 1982). Los coloides presentan gran afinidad por el Cu y Pb, y algo menos por el Zn, Cd y Ni, siendo mayor la tendencia de adsorber Cd respecto a Zn en superficies orgánicas y a $\text{pH} < 5.5$ (Tiller *et al.*, 1984).

0.6. AGUA EDAFICA FORESTAL: EQUILIBIOS CON EL SUBSTRATO.

El agua disuelve múltiples sustancias. De hecho, cualquier tipo de roca condiciona la composición del agua que circule por ella, enriqueciéndose de los iones cedidos por la roca. A su vez, muchos de los compuestos orgánicos forestales procedentes de la descomposición de la hojarasca son solubles en agua, e interaccionan de un modo particular en la disolución de las sustancias inorgánicas procedentes del substrato (Wilson *et al.*, 1990).

0.6.1. Factores de disolución.

Los factores que en general influyen en la disolución de solutos en la solución edáfica son los siguientes (Catalán, 1990):

- **Superficie de contacto.** Cuanto menor sea el tamaño de las partículas y mayor la porosidad que les rodee mayor será su potencial de disolución.

- **Longitud del trayecto recorrido en el perfil edáfico.** Directamente relacionado con el factor anterior. A mayor tortuosidad de recorrido mayor capacidad de disolución.

- **Difusión.** Se define como la relación de la conductividad hidráulica insaturada respecto a la capacidad calorífica específica del agua (Miyazaki, 1993). Está en razón directa con la concentración de la disolución.

- **Tiempo de contacto.** Las velocidades de disolución requieren de un tiempo de actuación.

- **Temperatura.** Es una variable en la disolución, favoreciéndose al aumentar la temperatura en casi todas las sustancias, como por ejemplo los silicatos.

- **Presión.** Al incrementar la presión parcial de los gases se favorece la disolución de sustancias en equilibrio con ellos (por ejemplo el CO_2 respecto a los carbonatos).

- **El tipo de ataque químico** que provoque la disolución. Los más conocidos son la **hidratación**: penetración del agua en el sistema reticular de los cristales, formando compuestos químicos definidos; la **hidrólisis**: descomposición de la red iónica de ciertas sales provocada por la ionización del agua o viceversa; la **oxidación-reducción**: pérdidas o ganancias de electrones debidas a la alternancia de condiciones óxicas y anóxicas, que movilizan los iones; el **pH**: concentración de hidrogeniones, que condicionan la solubilidad y estabilidad de las sustancias; **cambio de bases**, de la sustancia con la disolución: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e H^+ , como más importantes, siendo una cualidad de las arcillas y de las sustancias húmicas; y **fenómenos biológicos**: que producen ácidos orgánicos favorecedores de la disolución de las rocas.

0.6.2. Disolución y termodinámica.

Cada sustancia tiene unas propiedades intrínsecas de solubilidad, cuyos rangos están regidos por leyes termodinámicas. A su vez, están condicionados por el comportamiento termodinámico del resto de los componentes de la disolución. Las reacciones de disolución tienen lugar debido a la inestabilidad termodinámica de los materiales de la corteza terrestre en presencia del agua y la atmósfera (Westall & Stumm, 1980).

La solución del suelo es un sistema muy heterogéneo, influenciado por fuerzas de van der Waals y tensiones superficiales. Los iones contenidos en la solución se distribuyen en este campo eléctrico de modo no uniforme y, de este modo, la solución consiste en un número enorme de sistemas aparentemente homogéneo (fases). Su potencial químico y sus valores termodinámicos son distintos, dependiendo de la distancia a la superficie de las partículas del suelo. No obstante, se puede suponer un comportamiento conjunto de la masa de agua (Iwata *et al.*, 1989).

Los sistemas naturales no se aproximan del todo a los modelos de equilibrio termodinámico, y se encuentran discrepancias entre la composición real y la esperada. Stumm y Morgan (1981) proponen varias razones para estas diferencias:

- Limitaciones en la información termodinámica. En los equilibrios teóricos no se consideran todas las especies o fases presentes en la solución. Los datos estándares no son adecuados para todas las situaciones, y necesitarían ser corregidos los valores de temperatura, presión y actividad. En las aguas existen gradientes de temperatura. Para la corrección de la presión se requieren conocer los volúmenes molares parciales de las especies involucradas.

- Necesidad de una caracterización química de las especies en un sistema real. Los datos analíticos de algunos elementos químicos (Fe, Mn, P, C, N, Al, etc.) son inadecuados para distinguir entre formas químicas y físicas distintas (en disolución o en suspensión; oxidado o reducido; monómero o polímero).

- La velocidad de las reacciones químicas, que es baja en sistemas cerrados, no sigue la misma tendencia para sistemas naturales abiertos. Las reacciones irreversibles de velocidad lenta (oxidación de iones metálicos, precipitación de silicatos-metales, conversión de aluminosilicatos, por ejemplo feldespato-caolinita, etc.), pueden ser catalizadas biológicamente y aumentar bastante su velocidad de reacción.

- Diferencia entre sistemas abiertos y cerrados. Las aguas naturales son sistemas abiertos, donde existe un flujo de materia y energía, llegando a un equilibrio dinámico que poco tiene que ver con el conseguido en los sistemas cerrados. No obstante, en sistemas naturales pueden existir condiciones de equilibrio local en sistemas semicerrados.

La solubilidad de las fases minerales presentes en el suelo viene parcialmente determinada por la formación de complejos, que podrían tratarse de modo termodinámico, estableciendo los equilibrios existentes entre las distintas fases y los elementos, en un estado definido para el sistema. Sin embargo, esto es difícil de precisar en el suelo, ya que la temperatura, los niveles de O₂ y CO₂, las condiciones redox, el contenido de humedad y la composición de la solución edáfica están en continuo cambio (Hansen & Vlek, 1985), debido a :

- Las condiciones termodinámicas cambiantes de la superficie del suelo.
- Los procesos de transporte.
- La actividad biológica del suelo.

0.6.3. Adsorción e intercambio iónico.

La **adsorción** de elementos químicos en el suelo, que en su mayoría son nutrientes para las plantas, se hace desde una forma acuosa. Si la adsorción de una o más especies iónicas es acompañada simultáneamente por la desorción de una cantidad equivalente de especies iónicas, este proceso es llamado **intercambio iónico** o adsorción equivalente. Cuando los iones desorbidos están en menor cantidad que los adsorbidos, el proceso se conoce como **adsorción específica**. El intercambio iónico no altera la carga de la superficie, mientras que sí lo hace la adsorción específica. La cantidad de cationes o aniones que pueden ser reversiblemente adsorbidos por una fase sólida,

bajo unas condiciones específicas, se llama **capacidad de intercambio iónico** (Hamsen & Vlek, 1985).

Cuando las concentraciones de iones metálicos en soluciones acuosas están en el mismo orden de magnitud que las concentraciones de iones en competencia con ellos, las interacciones de adsorción se traducen en ecuaciones de intercambio iónico (generalmente de alcalinos y alcalino-térreos). De todos modos, a bajas concentraciones, los metales de transición y el Zn, tienen preferencia en los intercambios iónicos respecto los alcalinos y alcalino-térreos, y esta preferencia tiende a incrementar al disminuir la superficie de intercambio catiónico y al aumentar el pH. Por ejemplo, en un estudio de adsorción de Zn^{2+} y Cu^{2+} , en un suelo con arcillas ilíticas y esmectíticas, se encontró que a bajas concentraciones ambos metales eran adsorbidos selectivamente respecto al Ca^{2+} . Sin embargo, a altas concentraciones, la preferencia era la misma para los tres cationes (Hamsen, 1977; Hamsen & Vlek, 1985).

Las reacciones de adsorción determinan la solubilidad de las formas acuosas de la mayoría de los micronutrientes del suelo. Las superficies orgánicas son especialmente importantes para el Cu^{2+} . La solubilidad de las especies acuosas de Fe y Mn, en condiciones oxidantes está determinada por los óxidos de Fe y Mn presentes, pero bajo condiciones reductoras los de mayor importancia son los complejos orgánicos y las reacciones de adsorción. Las especies adsorbidas que forman una cubierta en las superficies reactivas provocan cambios significativos en los orbitales de las superficies que recubren; este tipo de interacción superficial no se considera adsorción, sino más bien una quimisorción o una **precipitación superficial**. Esta precipitación superficial tiene gran importancia en el suelo, evidenciada por la formación de minerales secundarios recubriendo superficies. La oclusión de los metales adsorbidos, tales como el Cu y el Zn, es posiblemente debida al crecimiento de fases sólidas de óxidos de Fe y Mn, aunque estos óxidos, debido a los cambios en humedad, y en las condiciones redox, tienden a mantenerse activos, con posibilidad de posteriores adsorciones (Hamsen & Vlek, 1985).

"TÉCNICAS DE LA EXTRACCIÓN DEL AGUA DEL SUELO"

1 CAPITULO

LAS técnicas usadas para extraer la solución del suelo son muy variadas: compactación, presión (Richards, 1949; Fernández *et al.* 1984), centrifugación (Zabowski, 1989; Zabowski & Ugolini, 1990), desplazamiento (Fernández *et al.* 1984), succión (Wolt & Gravell, 1986; Ugolini, 1991; Edmonds *et al.*, 1991; Karathanasis, 1991) y por drenaje (Miller *et al.*, 1991; Moreno, 1994). En este trabajo se van a utilizar tres de estas técnicas: el drenaje, con los lisímetros sin tensión y la succión con los tubos de succión (ambas en el campo) y la presión en el laboratorio, con las cámaras de presión o de Richards.

1.1. MATERIAL DE CAMPO: LISÍMETROS SIN TENSION.

La colocación de estos aparatos tuvo la finalidad de establecer el balance de aguas y de nutrientes en bosques (Moreno, 1994). De todos modos, su utilidad se puede ampliar a este trabajo, ya que el agua recogida con estos lisímetros sin tensión representa el lavado de los macroporos (Luxmoore *et al.*, 1990) y, en cierto modo, está relacionado con el agua que queda retenida por el suelo (Ganoukis, 1989; Kutilek & Nielsen, 1994). Con esta premisa se van a referir en este estudio.

1.1.1. Características.

Los lisímetros sin tensión se colocaron a distintos niveles del suelo, siendo específicos para cada tipo de flujo. De este modo, se tiene:

- Lisímetros que recogen la escorrentía superficial, llamados **trampas Gerlach** (Sala, 1988; Morgan, 1986; Moreno, 1994), que son canalones con tapa y red conectados a una garrafa por un tubo de goma
- Lisímetros de **drenaje subsuperficial**, que captan el agua de los horizontes húmicos, colocados entre 20 y 30 cm; consisten en media bandeja de PVC, encajada y llena de suelo, conectada a una garrafa por un tubo de goma.
- Lisímetros de **drenaje profundo**, que consisten en bandejas de PVC (re llenas de canicas de vidrio y una malla que las recubre) conectadas a una garrafa por un tubo de goma.

1.1.2. Instalación.

Se abrieron sólo tres calicatas por parcela (en la de [P1] se abrieron dos por problemas técnicos) con el objeto de controlar la variabilidad espacial de las parcelas hasta la profundidad del horizonte R. Se colocaron del siguiente modo (véase Figura 1.1):

- Los lisímetros de escorrentía superficial (ES), a ras de suelo, con una solapa en el borde para un mejor contacto.

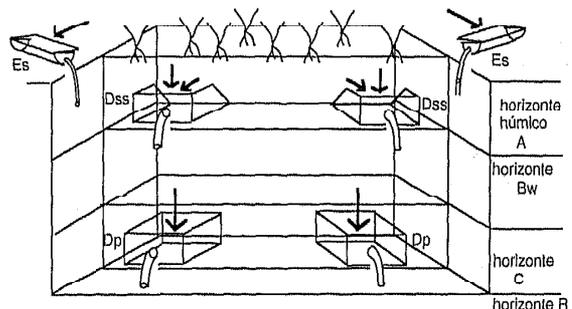


Figura 1.1. Lisímetros sin tensión, aspecto y esquema de colocación en el perfil edáfico. Las flechas indican el sentido de movimiento del agua obtenida en los lisímetros.

- Los lisímetros de drenaje subsuperficial (DSS) colocados entre 20 y 30 cm (captando el agua de los horizontes húmicos), para que quedaran bien incluidos en este horizonte, y con cierta inclinación para facilitar la salida del agua.

- Para los lisímetros de drenaje profundo (DP) se excavó un agujero en el contacto del horizonte C con el R, y se colocó el lisímetro procurando un buen contacto de la bandeja con el techo del agujero.

Se colocaron filtros de nylon a la entrada de cada garrafa con el objeto de mantener limpias las muestras y las garrafas.

1.1.3. Recogida de muestras.

La recogida de muestras estuvo condicionada por el drenaje del suelo, y se limitó a momentos puntuales en los que el suelo drenaba agua. El drenaje de agua en el suelo se producía unos días después de descargas continuadas de lluvias, y era entonces cuando el agua obtenida por los lisímetros sin tensión se trasvasaba a botes de PVC y se llevaba al laboratorio.

1.1.4. Limitaciones.

El muestreo en estos lisímetros en algunas profundidades es, por lo general, escaso (por ejemplo, del drenaje profundo). Además este agua de lavado es de flujo rápido y discontinuo, por lo cual este flujo rápido representa un aspecto parcial de la dinámica del agua en el suelo. Se considera que las aguas recogidas con los lisímetros sin tensión apenas interactúan con la matriz y la solución edáfica de los microporos (Gorham & McFee, 1980; Barbee & Brown, 1986).

1.2. MATERIAL DE CAMPO: LISÍMETROS CON TENSION.

La obtención de muestras de la solución del suelo en el campo se realizó mediante los tubos de succión (Wagner, 1962). La elección de esta técnica se debió a que su utilización no destruye la estructura del suelo, que era posible recoger agua por debajo de la capacidad de campo en condiciones insaturadas, y que además, la toma de muestras se realiza directamente en el campo (Barbee & Brown, 1986).

1.2.1. Características.

Los muestreadores de agua utilizados son de la casa «Soilmoisture», modelo 1900, adaptados de los diseñados por Wagner (1962). Cada colector (véase Figura 1.2) se compone de un tubo de PVC de 4.8 cm de diámetro, variando la longitud del tubo de unos 15, 30, 60, 90 y 110 cm. En el extremo inferior lleva acoplado una cápsula de cerámica porosa de 2 bares de entrada de aire. En el extremo superior se colocó un tapón de goma, atravesado por un tubo de vacío de goma. En el interior, el tubo de vacío se conectó a una varilla de metacrilato, de 0.5 cm de diámetro, llegando hasta la base de la cerámica.

El valor de entrada de aire o también llamada **presión de burbujeo** de una cerámica porosa es la presión requerida para forzar la entrada de aire en un poro de una cerámica saturada (véase Figura 1.3). Está definido por la siguiente ecuación:

$$D = 30 * \partial / P \dots \dots \dots (48)$$

donde:

- D: diámetro máximo de poro efectivo, en μm . A diámetros mayores de poro entraría aire en vez de agua.
- ∂ : tensión superficial del agua, en dinas/cm (72 a 20°C).

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES. TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

- P: presión de burbujeo, en mm de Hg.

De este modo, para un valor de entrada de aire de 2 bares: $D = 30 * \sqrt{2/1500} = 1.44 \mu\text{m}$. Debido a que los poros de la cerámica son irregulares, el diámetro efectivo corresponde al mayor diámetro del poro.

La cápsula de cerámica es el componente básico del tubo de succión. Su tamaño de poro (1.44 μm) es de una importancia crítica, ya que afecta directamente al valor de entrada de aire y a la conductividad hidráulica de la misma. Su composición de materiales porcelánicos (caolín, talco, alúmina, y otros minerales feldespáticos) permite el intercambio catiónico con el suelo y su solución (Soilmoisture, 1989). Presenta tendencia a alcanzar el equilibrio, y por lo tanto, tiene poca influencia en el quimismo de la solución del suelo, ya que cuando la capacidad de intercambio catiónico de la cerámica y el suelo es similar, la solución del suelo no se ve afectada (Soilmoisture, 1989) No obstante se creyó conveniente un calibrado del intercambio catiónico de la cerámicas, que se ha detallado en la sección 4.2.2.

La **conductividad hidráulica** de una cerámica saturada o permeabilidad es la capacidad de la cerámica de conducir agua bajo un potencial de gradiente hidráulico. Está condicionada por el tamaño del poro, la porosidad total y la distribución de poros. Se expresa con la siguiente fórmula (Soilmoisture, 1989):

$$K = (Q * L) / (A * \Delta h * \Delta t) \dots \dots \dots (49)$$

donde:

- K: conductividad hidráulica, en cm/s.
- Q: volumen de agua, en cm^3 , que fluye a través de un área y tiempo dados.
- L: grosor de la cerámica, en cm.
- A: superficie de la cerámica, en cm^2 .
- Δh : gradiente hidráulico de la cerámica, en cm de columna de agua.
- Δt : tiempo en segundos en el que se produce el flujo.

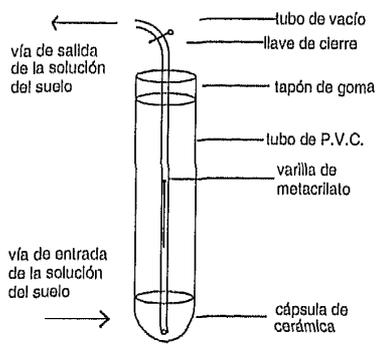


Figura 1.2. Dibujo esquemático de un tubo de succión, indicando el flujo de entrada y salida de agua.

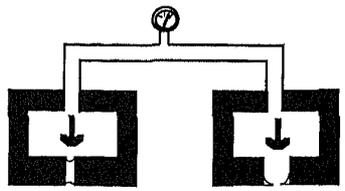


Figura 1.3. Presión de entrada de aire o burbujeo: alta en pequeños poros (izquierda) y baja en grandes poros (derecha; Soilmoisture, 1989).

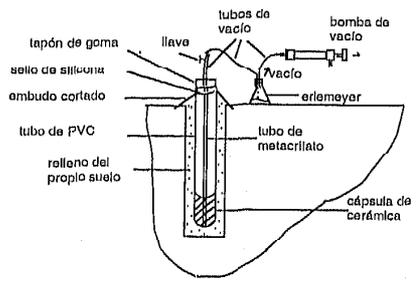


Figura 1.4. Tubo de succión, aspecto de su colocación y de la extracción de la muestra.

Además del análisis químico de elementos inorgánicos de las soluciones de suelo extraídas con los tubos de succión, se consideraron los siguientes parámetros:

- **Succión inicial**, conseguida en el tubo en el inicio del muestreo, que rondó -78-80 cb.
- **Succión final**, es decir tensión residual medida en el momento de la recogida de las muestras de agua.
- **Tiempo transcurrido** entre el momento de hacer el vacío al tubo y la recogida de muestra, que osciló entre 1 y 2 semanas desde el inicio del ciclo hidrológico (octubre) hasta su finalización (julio). El muestreo se realizó durante 28 meses (marzo 1992 - julio 1994), con un total de 61 tomas.
- **Volumen** de muestra obtenida en cada recogida.

a). **Succión inicial, succión final de los tubos de succión.**

La **succión inicial** conseguida en cada tubo al inicio de cada muestreo osciló entre -75 y -80 cb. Partiendo de las mismas succiones iniciales, el volumen interno del tubo condiciona la velocidad de entrada de agua (Morrison & Lowery, 1990), aunque no el volumen de muestra conseguida al final del muestreo (Wu *et al.*, 1995). Por otra parte, la efectividad de la succión ejercida en el tubo, estará en relación directa con el volumen interno del tubo, ya que en tubos mayores se tiene que desalojar más aire para conseguir una misma succión. En las ocasiones en que fue posible recoger agua de los tubos de succión (períodos en los que existía agua en el suelo retenida con tensiones iguales o más altas que las ejercidas por el tubo de succión), la **succión final** después de transcurridas de una a dos semanas, no llegó a ser nula. Cuando no se obtuvo agua, períodos en los que la tensión del agua presente en el suelo empezaba a ser más baja que la ejercida por el tubo, el valor de la succión final fue prácticamente igual al de la succión inicial con una pérdida de unos 2 a 4 cb. El valor de succión final vino a corroborar un aislamiento aceptable de los tubos de succión, de modo que las pérdidas de succión vendrían dadas por el estado de sequedad del suelo y, no por pérdidas de succión por defecto de estanqueidad del tubo. Se ha considerado apropiado, por simplificar, sustituir los valores de la succión inicial y final por el **rango de succión**, como la diferencia de ambas.

b) **Capacidad del tubo de succión de captar agua.**

Con un contenido similar de humedad en un perfil de suelo, los tubos con mayor volumen interno recogerán más agua (Narasimhan & Dreiss, 1986). Considerando ahora cambios en el estado de humedad del suelo se podrán distinguir tres casos:

1. Aquél en el que existe agua del suelo a tensiones más altas o iguales a las ejercidas por el tubo de succión, que permitirá la obtención de agua. Las fuerzas de retención del agua en el suelo están muy condicionadas por las características texturales del suelo, ya que el contenido de humedad de una textura fina puede ser mayor que el de una textura más gruesa y, sin embargo, la posibilidad de obtener agua sea mayor en el segundo caso (Ingelmo & Cuadrado, 1986). De hecho, esto sucede al comparar un perfil (textura limo arenosa) y otro (textura limosa).

2. Otro caso es aquél en que las tensiones comienzan a ser mayores que las ejercidas por los tubos de succión, por lo que no se recogerá agua, aunque tampoco se pierde la succión. Este período puede durar de una a dos semanas, tanto como si pertenece al período de humectación o de desecación (iniciado el verano) o de humectación del suelo (en otoño).

3. Por último, se considera el caso en el que toda el agua retenida por el suelo se hace inaccesible a las tensiones del tubo, y se han superado los valores de la presión de burbujeo de la cerámica,

que está en torno a 2 bares . En esta situación no se recoge agua en los tubos ni se mantiene el vacío, y correspondió a los meses de sequía (verano y principios de otoño).

1.2.2. Instalación.

Previamente a su instalación en las parcelas experimentales, se hizo un lavado de las cerámicas en el laboratorio. Los tubos de succión se sumergieron en agua desionizada, aplicándoles vacío, repitiendo la operación tres veces. Varios autores (Alberts *et al.*, 1977; Haines *et al.*, 1982; Ranson & Smeck, 1986) optaron por un lavado con clorhídrico diluido; otros, sin embargo, prefirieron simplemente el agua desionizada para el lavado inicial de las cerámicas (Hansen & Harris, 1975; Botcher *et al.*, 1984; Barbee & Brown, 1986), argumentando estos últimos autores que el lavado ácido aumenta la capacidad de adsorción del fosfato. Por ello, y como medida de precaución en el presente trabajo, sólo se utilizó el agua desionizada. Para la instalación en el campo se transportó un bidón de agua desionizada, con objeto de saturar los tubos antes de su colocación en el suelo.

Los lisímetros con tensión requieren un contacto íntimo con el suelo. Para ello se realizó una perforación de unos 5 cm de radio y con la profundidad requerida por la longitud del tubo. En la parcela de [P2], la perforación se hizo con una barrena manual, aprovechando una zona alterada profunda. En el resto de las parcelas, debido a la mayor dureza del suelo y en la roca, se utilizó una barrena automática. Con el suelo obtenido con la perforación a mayor profundidad, se consiguió una pasta con agua desionizada, de tal modo que la cerámica quedara embebida en el emplaste. El suelo sobrante se utilizó para rellenar el hueco dejado después de haber introducido el tubo de succión. Con el fin de evitar la percolación exterior del tubo se colocó un aislante consistente en un embudo cortado, dispuesto boca abajo alrededor del tubo, y sellado con silicona (véase Figura 1.4). El tubo de vacío de salida del lisímetro con tensión se cerró con un tapón de goma para evitar la entrada de polvo e insectos.

En la instalación de los muestreadores se han tenido en cuenta dos criterios:

-La **profundidad** del perfil edáfico, colocando cada tubo en un horizonte edáfico y de un modo más o menos equidistante y alejado, para conseguir con ello una disposición homogénea entre los tubos, y la representatividad de la solución edáfica de cada horizonte.

-La **litología** de la roca madre, instalando una serie de tubos por profundidades en cada parcela experimental de tal modo que fuera posible la extracción de muestras de agua en perfiles graníticos, de Complejo Esquisto Grauváquico y Complejo Esquisto Grauváquico afectado metamorfismo de contacto, es decir, una representación de las litologías del área.

El esquema de colocación fue el siguiente (véanse Figuras 1.5 y 1.6):

- 4 tubos en la parcela experimental de Trevejo [P1] : T25 cm, T60 cm, T90 cm y T110 cm.
 - 5 tubos en la parcela experimental de Fuenteguinaldo [P2] con la siguiente simbología: F15, F30, F60, F90 y F110 cm.
 - 3 tubos en la parcela experimental de Villasrubias [P3]: V15 cm, V30 cm y V60 cm.
 - 4 tubos en la parcela experimental de Navasfrías [P4]: N15 cm, N30 cm, N60 cm y N90 cm.
- Por lo tanto, un total de 16 tubos de recogida de muestra.

1.2.3. Calibración.

Una vez terminado el período de muestreo se recogieron los tubos del campo para su calibración en el laboratorio. Tras un lavado previo con agua desionizada, se sumergieron una vez en agua ultrapura y otras cuatro veces en soluciones obtenidas en las parcelas con lisímetros sin tensión, que supuestamente equivaldrían a la disolución de entrada a los tubos de succión (aguas de drena-

je). Cada muestra obtenida se comparó con la de entrada, analizando cada uno de los parámetros considerados en este estudio (pH, conductividad eléctrica, COD, Na, K, Ca, Mg, Si, Al, Fe, Cu, Mn, Zn, fosfatos, cloruros, sulfatos y nitratos) obteniendo, de este modo, un factor de corrección que se aplicó a los resultados finales. Se controló también la conductividad hidráulica de cada tubo (tiempo de muestreo, volumen recogido) y el rango de succión.

1.2.4. Recogida de muestras.

Como paso preliminar para la obtención de agua en los tubos de succión, se hizo el vacío en los mismos con una bomba manual de succión, alcanzado una tensión aproximada de -80 cb, la cual fue aumentando conforme fue entrando el agua a través de la cerámica, en un plazo de una a dos semanas, tiempo considerado suficiente para un registro estacional de la solución edáfica. Se extrajeron las muestras en erlenmeyers (la utilización estos recipientes de vidrio se debió a que los botes de plástico no sopotan la succión) y se llevaron al laboratorio para su análisis. El período de muestreo fue el siguiente: en los tubos de las parcelas de [P2] y [P4] fue desde el 28 de febrero de 1992 al 11 de julio de 1994; en los tubos de las parcelas de [P1] y [P3] del 9 de junio de 1992 al 4 de julio de 1994. La diferencias de fechas se debió a que se delimitaron dos pedidos, uno de prueba, en el que se colocaron en las parcelas de [P2] y [P4], y otro, para completar el muestreo, en las de [P1] y [P3]. De todos modos, el tiempo transcurrido hasta el verano (febrero-junio 1992) se ha considerado como etapa de estabilización, con lo cual las diferencias en el tiempo de colocación de los tubos quedaron mitigadas.

1.2.5. Limitaciones.

Los principales problemas que plantean estos muestreadores son:

- La succión máxima que se puede aplicar es de inferior -1 atmósfera (alrededor de -1 bar), ya que no es posible evacuar más que 1 atmósfera. En la práctica sólo se llegó a aproximadamente -0.8 bares, pudiendo aún quedar agua en la porosidad del suelo. Por otro lado, la correlación entre presión y succión (véase Figura 1.7) no es proporcional debido a este tope físico de succión, que no existe en la presión. Así, conforme va aumentando la succión (hasta -1 atmósfera como máximo), la correspondencia con presiones es de mayor escala (en principio no existe límite de presión).

- Con los tubos de succión no se puede hacer fraccionamiento de muestras por tensión. El agua recogida estará entre un amplio rango de succión entre la succión inicial (unos -80 cb hasta 0 bares, cuando el suelo esté drenando. O de la succión inicial (aproximadamente -80 cb) hasta la tensión del suelo en ese momento, por ejemplo, la correspondiente a 33 cb de presión, en el caso de que el suelo haya drenado y se encuentre a la capacidad de campo.

- Conforme el agua va entrando, se pierde vacío, y se recoge agua a menos succión.

- El valor de entrada de aire de la cápsula es de 2 bares; por lo tanto, si el suelo se seca a más de este valor, entrará aire en la cápsula y se perderá o no recogerá agua.

- La cerámica presenta capacidad de intercambio iónico (Soilmoisture, 1989) y por ello requiere una calibración.

- El área de muestreo sólo se puede aproximar, ya que el contenido de agua en el suelo no es estático, y conforme se succiona en la zona próxima del tubo, se crea un flujo hacia el mismo (Narasimhan & Dreiss, 1986),

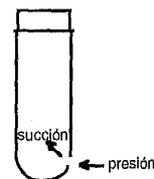


Figura 1.7. Efecto de la presión-succión en un poro de la cerámica.

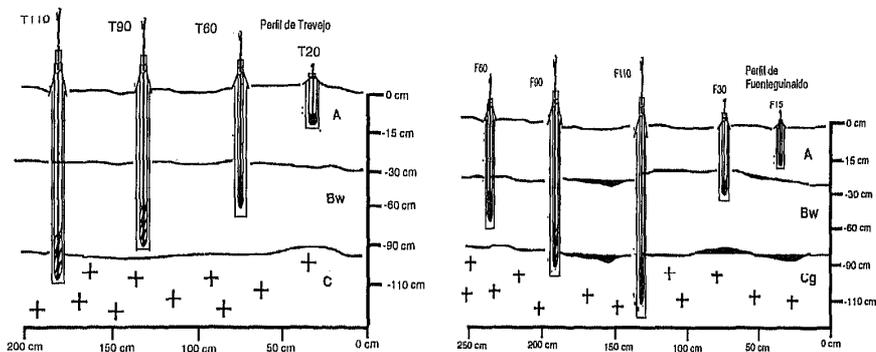


Figura 1.5. Esquema de colocación, a escala aproximada, de los tubos de succión en las parcelas experimentales de [P1] y [P2]. Eje vertical: profundidad; eje horizontal: escala horizontal.

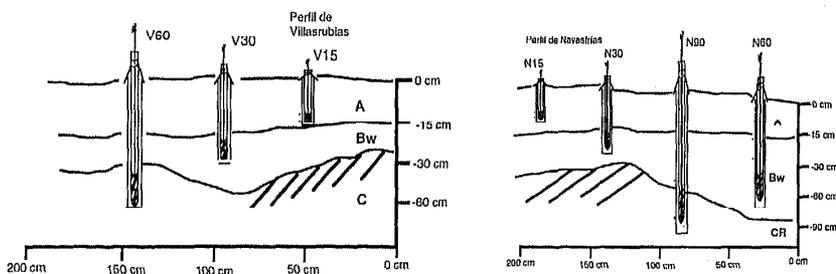


Figura 1.6. El esquema de colocación, a escala aproximada, de los tubos de succión en la parcela experimental de [P3] y [P4]. Eje vertical: profundidad; eje horizontal: escala horizontal.

extensión que es difícil de precisar. Intentar solucionar este problema sobrepasaría los objetivos de este trabajo. No obstante se intentará hacer una aproximación teórica de las áreas de muestreo.

- Los tubos de succión tienen un área de influencia reducida, hecho que se tendrá en cuenta en el estudio de la variabilidad espacial (Barbee & Brown, 1986).

1.3. MATERIAL DE LABORATORIO: CAMARAS DE RICHARDS.

Las muestras recogidas en el campo corresponden a aguas desde tensión 0 hasta la tensión máxima aplicada en el tubo (aproximadamente -80 cb), sin posibilidad de diferenciación. Por ello, se ha considerado conveniente un estudio complementario en el que se puedan separar fracciones de solución de suelo en función de su potencial hidráulico. Una de las técnicas idóneas es la de las cámaras de presión de Richards, ya que en un plazo moderado de tiempo (dos muestras fraccionadas por semana), se obtiene, en general, agua suficiente para su análisis.

1.3.1. Características.

Las cámaras de Richards son ollas de presión, con una entrada de aire o gas comprimido y una salida de agua conectada a una placa circular de se detallará más adelante. Según la presión que se deba ejercer dentro de la cámara, así será la robustez de ésta. En el experimento se utilizaron dos tipos de cámaras: una para presiones bajas (1/3 de bar) que es una olla a presión doméstica y, otra para presiones medias y altas (1 a 15 bares) específica para estas presiones (véase Figura 1.8).

Las placas utilizadas en los análisis físicos de la solución del suelo se comercializan en material cerámico, con una base de goma y una salida hacia el tubo exterior. En este caso y, para interferir lo menos posible en el quimismo de la solución extraída, la placa se construyó de modo artesanal, sin material cerámico, siguiendo las recomendaciones de los equipos del Laboratorio de Edafología de la Facultad de Biología y de Farmacia de la Universidad de Santiago de Compostela. La base de la placa se fabricó de metacrilato, con un orificio circular conectado al tubo exterior. Encima de la placa se dispusieron dos círculos de tela de nylon y otro de celofán (acetato de celulosa, especial para soportar altas presiones y con una presión de burbujeo adecuada), de la casa Heijelkamp (Ref. 08.01.10 filtro de tela de tamaño de malla 140-150 μm ; Ref. 08.03.02 membrana de celofán PT600, tamaño de poro 0.2 μm). La finalidad de la tela es servir de canal para el agua que penetra en el acetato, el cual actúa como filtro conductor. Con una lámina de plástico rígido se hizo una arandela de unos 5 cm de altura, y de unos 2 cm de radio menos que el círculo de metacrilato, que sirvió de soporte de la muestra de suelo (véase Figura 1.9).

Para sellar la instalación se impregnó el borde del celofán con grasa especial de presión y se colocó una regla blanda, de hacer curvas, alrededor del soporte circular de plástico. La placa se dispuso encima de unos tacos de metacrilato y así no presionar el tubo de salida. Para evitar la evaporación de la muestra dentro de la cámara, se colocó un recipiente con agua en el fondo.

1.3.2. Especificaciones de muestreo.

De cada horizonte edáfico de las parcelas de experimentación se tomaron duplicados de muestra de suelo y, se secaron al aire para su posterior análisis. Unos 300 g de suelo, que corresponden a la capacidad de la placa construida (véase Figura 1.9), se saturaron en una lámina de agua desionizada dentro de una bandeja de laboratorio de plástico durante 48 h, momento en el cual, el suelo se considera en estado de saturación. El primer fraccionamiento se produjo en la olla de baja presión (1/3 de bar), durante 24 h, tiempo en el que deja de salir agua.

El segundo y el tercer fraccionamiento requirieron, a su vez, de un día cada uno. Se reservó una alcuota del agua empleada en la saturación de la placa con suelo para utilizarlo como muestra control.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

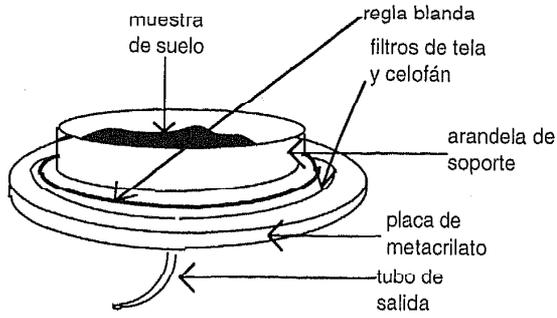


Figura 1.8. Placa para la obtención de la solución del suelo.

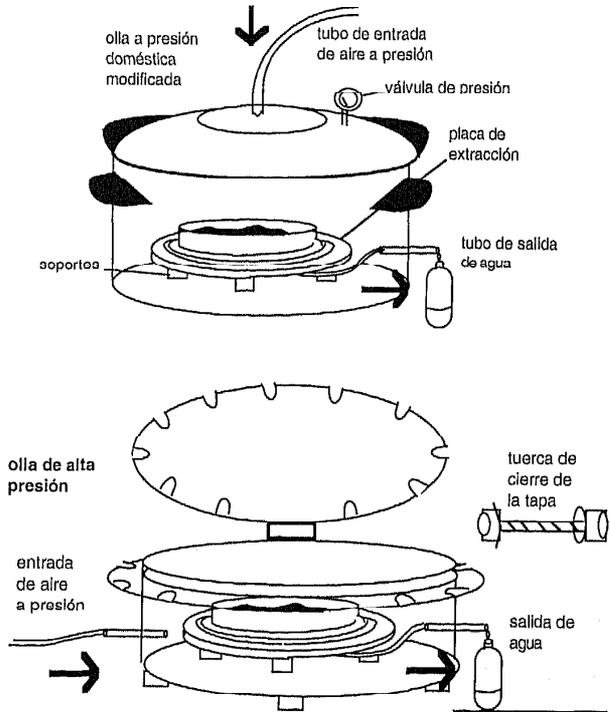


Figura 1.9. Cámaras de presión de Richards de baja presión (arriba) y de baja alta presión (abajo). Las flechas indican por un lado, la entrada de aire y, por otro, la vía de salida del agua.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2005

2

"ANALÍTICA DE LA SOLUCIÓN DEL SUELO."

CAPITULO

MENCIÓN aparte del carbono orgánico disuelto (COD), y siguiendo las directrices del proyecto global que financiaron este trabajo de investigación, los iones de la solución de suelo analizados en este trabajo fueron los inorgánicos. Estos iones y el COD del suelo presentan una dinámica común, formando complejos organo-minerales. En el suelo estos complejos pueden influenciar la concentración, la distribución y los equilibrios de los elementos químicos presentes en la solución edáfica (Thurman, 1985).

2.1. PREPARACION Y CONSERVACION.

La preparación de muestras de agua para análisis de inorgánicos es relativamente simple, ya que no requiere de incineraciones, moliendas ni digestiones. En contrapartida, su conservación es más delicada, debido a que cualquier perturbación en las condiciones de redox, pH y de temperatura, además de los crecimientos biológicos, pueden modificar los resultados del análisis. Según las normas de la *American Public Health Association* (1980), los requisitos para conservación y análisis de muestras de aguas son los siguientes:

- Los recipientes para la conservación del agua deben ser de polietileno de alta densidad o de PVC, materiales inertes en cuanto a la modificación química del agua.
- La urgencia para hacer cualquier tipo de análisis en aguas es inevitable, y el análisis se realizará en el menor tiempo posible.
- La temperatura óptima para la conservación es de 4° C, ya que a esa temperatura no hay crecimientos biológicos. No es interesante congelar porque ésto perturbaría las condiciones de equilibrio de la solución.
- El registro del pH y COD debe de hacerse, como máximo, en las horas siguientes a la toma de la muestra de agua.
- Para los análisis de cationes metálicos es conveniente que el pH de la solución sea inferior a 2. La acidificación se hará con unas gotas de ácido nítrico (reactivo análisis): a ese valor de pH aumenta la solubilidad de los cationes metálicos y, de este modo, se evita la formación de moléculas mayores que queden atrapadas en los poros del recipiente. No se debe mantener la muestra más de tres meses, en espera para realizar los análisis de los cationes metálicos.
- Para los análisis de aniones no se debe modificar el pH, y se analizará en un máximo de dos semanas.

En el presente trabajo todas las recomendaciones expresadas arriba se siguieron del modo más estricto posible. Se utilizó material de plástico de PVC para conservar las muestras de agua, aunque por problemas técnicos para la recogida y transporte de aguas procedentes de los tubos de succión, hubo que utilizar material de vidrio. Los análisis se efectuaron en el menor tiempo posible, intentando no sobrepasar los márgenes descritos. Las muestras se conservaron en nevera a 4 °C. La alícuota para análisis de metales se acidificó a un pH < 2 con ácido nítrico reactivo análisis.

Los parámetros analizados fueron:

- Análisis previos: pH, conductividad eléctrica y COD.
- Cationes mayoritarios: Na, K, Ca y Mg.
- Cationes minoritarios: Al, Fe, Cu, Mn y Zn, y Si.
- Aniones: fluoruros, fosfatos, cloruros, sulfatos, nitratos.

Las muestras de agua analizadas procedían de los tubos de succión del campo y de las cámaras de presión de Richards. Se hicieron las siguientes alcuotas:

- Una para los análisis de pH, conductividad eléctrica y COD, en un máximo de 24 h después de su obtención.

- Otra para cationes, acidificada con nítrico hasta alcanzar un $\text{pH} < 2$. El análisis se hizo antes de los dos meses posteriores a su recogida.

- Y una última para aniones, cuyo análisis se realizó en el plazo de dos semanas.

Todos los recipientes (erlenmeyers y botes) sufrieron el siguiente proceso de lavado antes de su utilización: alrededor de 5 minutos con unos mL de ClH diluído (al 2%); dos lavados con agua desionizada, un último lavado con agua ultrapura, y secado en estufa a 40°C .

2.2. ANALÍTICA PREVIA: pH, CONDUCTIVIDAD ELECTRICA Y COD.

Las medidas de pH se hicieron con un pHmetro digital automático CRISON micropH 2002 y un electrodo INGOLD-104053931. Los patrones usados fueron los de pH 7 y 4, comercializados por Crison. La temperatura de la muestra al medir el pH fue de $20\text{-}25^\circ \text{C}$. El dato se tomó con la muestra en reposo pero después de agitarla. La **conductividad eléctrica** se midió con un electrodo (WTW-LF91). La medida se leyó en $\mu\text{S}/\text{cm}$, y el dato se tomó agitando la muestra.

El **carbono orgánico disuelto** (COD), se analizó con un TOCA 315A BECKMAN, aparato que incluye dos hornos: uno de alta temperatura para el carbono total, ajustado a 750°C , que consta de un cilindro metálico relleno de otro cilindro grueso cerámico y refractario; el segundo horno es de baja temperatura para el análisis del carbono inorgánico, ajustado a 150°C , consistente un tubo de vidrio relleno de un inerte y de unas gotas de ácido sulfúrico. De la diferencia entre el dato del carbono total y el inorgánico se obtiene el carbono orgánico. La muestra se introduce en el horno por inyección con una jeringa automática (HAMILTON CR-700-500) ajustada a una capacidad de $40 \mu\text{L}$. El circuito está movido por una entrada de oxígeno a 0.6 bares que arrastra el CO_2 de la muestra hasta un detector de infrarrojos de emite una señal calibrada con patrones de rango de 1 a 100 ppm, preparados a partir de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ para el carbono total, y $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ para el inorgánico.

Debido a las características del sustrato fuente de estas aguas, ya se preveía la práctica ausencia de carbono inorgánico, debido a los perfiles son de rocas ácidas sin carbonatos. No obstante, se hicieron unas comprobaciones en el horno de carbono inorgánico dando un resultado del mismo $< 5\%$ de media respecto al carbono total en las muestras, por lo cual, el dato de carbono total se consideró como carbono orgánico.

2.3. ANALISIS DE CATIONES MAYORITARIOS.

El Ca y Mg se analizaron por Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS), el Na y el K por Fotometría de Llama, y todos se realizaron en un VARIAN AA-1475. El funcionamiento fue el siguiente: en la ASS, la muestra fue inyectada por aspiración hasta un nebulizador, y de ahí a una llama de aire-acetileno, a 2600°K para el Na, K y Mg, y de nitroso-acetileno, a 3220°K para el Ca, donde se ionizó. Para la ASS se utilizó una lámpara específica para cada elemento. Esta lámpara emite la energía desprendida por el cátodo, al pasar los átomos con cambio de estado. El haz de energía de la lámpara atraviesa la llama, donde se absorbe por los átomos excitados, que pasan a estado fundamental. La absorción de energía es proporcional a la concentración del elemento determinado. El haz de luz, debilitado en energía, llega posteriormente a un detector, que registra la longitud de onda propia de cada elemento.

La señal fue calibrada de forma directa por el aparato. En el caso de la fotometría de llama la energía desprendida por los átomos excitados en la llama, al pasar a su estado fundamental, se mide a una determinada longitud de onda, característica de cada elemento. Las condiciones de medida fueron las convencionales para cada elemento (Manual Varian AA-1475, 1979).

Con el fin de eliminar interferencias que pudieran distorsionar la medidas se utilizaron las siguientes soluciones: KCl a 40000 mg/L, en una proporción de 1/10 para la determinación del Ca y el Mg; KCl a 20000 mg/L, en una proporción 0.5/5 para el Na; y CsCl a 20000 mg/L para el K.

2.4. ANALISIS DE SILICIO.

El silicio se analizó espectrofotométría de emisión en plasma (ICP), ya que esta técnica se considera suficientemente satisfactoria para la analítica de este elemento.

2.5. ANALISIS DE CATIONES MINORITARIOS.

La baja concentración de los cationes minoritarios hizo poco práctico el uso de la ASS, debido a que se requiere más precisión y sensibilidad. El aparato más idóneo en este caso fue la espectrofotometría de plasma (ICP), con una llama de mayor temperatura (entre 6000 y 8000° K.) y un mayor rendimiento de ionización. El ICP presenta un sistema electromagnético que mantiene más tiempo la muestra en la llama y un nebulizador muy efectivo. Los detectores del ICP son monocromadores que se pueden utilizar en conjunto permitiendo la detección de hasta siete cationes minoritarios a la vez. El rango de medida es muy amplio (hasta siete rangos, es decir ,de porcentaje (g/ Kg) a partes por billón (mg/Kg) y con alta sensibilidad (µg/L).

La muestra no necesitó pretratamiento. La precisión es elevada y con ausencia de interferencias (Sanz, 1991). Los cationes minoritarios analizados fueron: Al, Fe, Cu, Mn y Zn El modelo de plasma usado fue ICP2 de Perkin-Elmer del Servicio de Análisis de la Universidad de Salamanca.

2.6. ANALISIS DE ANIONES.

La Cromatografía Iónica Líquida de Alta Presión (HPLC), es la técnica habitualmente usada para análisis de aniones en agua. En HPLC la muestra se inyectó en un «loop» de 50 µL y fue arrastrada hacia la columna donde quedaron los iones retenidos de una manera diferencial, de tal modo, que los iones de menor tamaño, fluoruros y cloruros, salen los primeros, a un tiempo aproximado de 1.3 y 1.5 minutos respectivamente. Alrededor de los 2.9 minutos salen los iones de nitratos, los iones de fosfato a 4.4 minutos y los sulfatos a 5.5 minutos. Todas estas señales van a un integrador, que origina un cromatograma. El aparato usado fue un Dionex-350, con precolumnas (A644) y columnas (A54A) aniónicas. Los eluyentes fueron carbonato-bicarbonato (1.8 mM Na₂CO₃/1.7 mM NaHCO₃) y como supresor se utilizó H₂SO₄ (50 mM). La velocidad de flujo fue de 2 mL/ m.

2.7. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE DATOS.

Para el tratamiento de datos se utilizó una estadística descriptiva: cálculo de medias, varianzas, representaciones gráficas, etc. Las comparaciones entre datos se ha realizado mediante el análisis de la varianza (ANOVA), utilizando los *tests de Tukey* (para grupos apareados) y de *Fisher PLSD* (para grupos no apareados; Martín & Luna, 1989).

Los programas informáticos (de Macintosh) utilizados fueron: *Statview II*, para tratamientos estadísticos; *Microsoft Excel*, como hoja de cálculo; *Deltagraph Professional* y *Adobe Photoshop 2.1* para figuras; *Image 5.5* para el tratamiento de imagen de las fotografías; y el *Word 5.1* como procesador de texto.

El estudio de campo se realizó en bosques del Centro-Oeste peninsular, en las estribaciones del Sistema Central (Sierra de Gata), en la denominada Comarca de «El Rebollar», poblada de robledales (*Quercus pyrenaica* Willd.), pinares (*Pinus* sp) de repoblación, y castañares en su vertiente Sur (*Castanea sativa* Miller), correspondientes a las hojas del Servicio Geográfico del Ejército, (1:5000), 550 ([P2]), 572 (Valverde del Fresno) y 573 (Gata).

Para una mejor conservación de los aparatos instalados en los bosques, se cercaron cuatro parcelas (véase Tabla 3.1) cedidas por la Conserjería de Medio Ambiente de la Junta de Castilla y León, repartidas en puntos previamente seleccionados para el estudio.

3.1. LOCALIZACION.

Sus localizaciones son las siguientes (véase Figura 3.1):

-Término municipal de San Martín de Trevejo [P1], Coord UTM: PE888560.

-Término municipal de Fuenteguinaldo [P2], Coord UTM: PE953707.

-Término municipal de Villasrubias [P3], Coord UTM: QE176750.

-Término municipal de Navasfrías [P4], Coord UTM: PE835638.

En adelante, cuando se hable de San Martín de Trevejo, para simplificar, se dirá Trevejo [P1].

3.2. CLIMATOLOGIA.

La región presenta características de clima mediterráneo, con un fuerte componente atlántico, con inviernos lluviosos y veranos cálidos. Garmendia (1965) lo clasificó como húmedo, mesotérmico y sin aridez, según los índices de Thornthwaite (1948); y De León (1991) como Mediterráneo templado. Durante el otoño el clima es de tipo ciclónico, con vientos dominantes del NO que propician épocas de estabilidad frías con nieblas frecuentes de fondo de valle y posibilidad de inversiones térmicas locales. Las nevadas invernales se relacionan con las entradas ciclónicas del O, en los meses centrales del invierno. En el verano son habituales las tormentas, estabilizándose el clima a mediados de esta estación, con probabilidad de nieblas de altura. El mes de mayo suele ser lluvioso, provocando una recarga hídrica antes del período seco (la evapotranspiración excede a las reservas y a las lluvias), que engloba alrededor de tres meses. La evapotranspiración media anual oscila entre 589-725 mm. En otoño e invierno se produce un exceso de agua (Moreno, 1994).

La tasa de irradiación solar recibida es de las menores de la provincia de Salamanca, siendo aún así alta al corresponder a un clima mediterráneo y a una latitud de 40° (Santa Regina, 1987; Moreno, 1994).

Existen cinco estaciones climatológicas repartidas por la comarca ([P2], [P4] y El Payo, con registro termopluviométrico; Robleda y [P3], con registro pluviométrico). Se instalaron tres torretas metálicas dentro de las parcelas experimentales ([P2], [P1] y [P4]), donde se montaron estaciones meteorológicas (con «dataloggers» de la casa UNIDATA), de registro continuo, cada 5 segundos, de:

-Lluvias: con un pluviómetro de balancín.

-Viento: con un anemómetro modelo 6503 B.

- Temperatura: termómetro modelo 6505 D.
- Radiación global: sensor modelo 6505 D.

Los sensores se conectaron a un «Datalogger» (Starlog modelo 7000 B, UNIDATA), tomando 24 registros diarios de cada equipo y haciendo descargas mensuales en un ordenador portátil. El inicio de las medidas fue octubre de 1990, y el final marzo de 1995. Para una información más detallada se remite a la Tesis doctoral de Moreno (1994).

Las parcelas siguen un gradiente pluviométrico y térmico (véase Tabla 3.1). Las isoyetas se encuentran muy juntas cerca de las cumbres, disminuyendo en dirección SO-NE (1500-800 mm/año). Conforme la precipitación desciende y la temperatura aumenta es menor el lavado invernal y mayor el déficit estival (De León, 1991; Moreno, 1994). Las fórmulas climáticas deducidas por Quilchano (1993) definen para la parcela de [P1] un clima subhúmedo mesotérmico, con deficiencia de agua en verano; la de [P2] con un clima subhúmedo mesotérmico, con deficiencia grande de agua en verano; [P3] con un clima húmedo mesotérmico, con deficiencia de agua en verano; y [P4], un clima perhúmedo mesotérmico, con deficiencia moderada de agua en verano.

3.3. VEGETACION.

La comarca se encuentra situada en una zona de ecotonía, pues está incluido en la zona Mediterránea recibiendo influencias Eurosiberianas y Luso-extremeñas. Esta ecotonía, unida a las alteraciones antrópicas, hacen que las unidades de vegetación estén bastante entremezcladas, con una flora rica y variada. Todo el área se incluye dentro del piso bioclimático supra-mediterráneo, con ombroclimas que van desde subhúmedo inferior (Martiago, Fuenteginaldo) a húmedo superior próximo y a hiperhúmedo (El Payo; Moreno, 1994; véase Figura 3.2).

3.4. GEOLOGIA.

La zona se encuadra dentro del Macizo Hespérico, en el área de la Unidad Geológica Centroibérica (Julibert *et al.*, 1974). A grandes rasgos, se distingue un basamento paleozoico, constituido por pizarras y grauwacas, pertenecientes al complejo esquisto grauwáquico, con metamorfismo regional

y de contacto (García de Figuerola, 1970; García de Figuerola *et al.*, 1985), e intrusiones de granitos de dos micas (Arribas & Jiménez, 1978). En todo el área existe un entramado de fallas, con direcciones SO-NE (tardí-Hercínicas), y NO-SE (Hercínicas: López de Azcona *et al.*, 1970; véase Figura 3.3).

Una introducción geológica amplia de la zona desbordaría con mucho el espacio y los fines de este trabajo, por lo que necesariamente se han delimitado sucintamente los

Componente	parcelas			
	1 (Trevejo)	2(Fuenteg.)	3(Villagrubias)	4(Navasfrías)
Area, en m ²	4600	9400	4300	7800
Altitud, en m	990	870	900	1000
Tipo de suelo (FAO, 1979)	Cambisol húmico	Cambisol gleico	Cambisol húmico	Cambisol húmico
Litología del substrato del suelo	granito s.l.	granito s.l.	Esquistos y grauwacas	Esquistos y grauwacas molendadas
Temperatura media anual (C°)	N.d.	13	N.d.	10
Precipitación media anual, en mm	1150	720	872	1580
Años de toma de datos	19	20	17	13

Tabla 3.1. Características generales de las parcelas de experimentación (N.d. = no determinado).

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

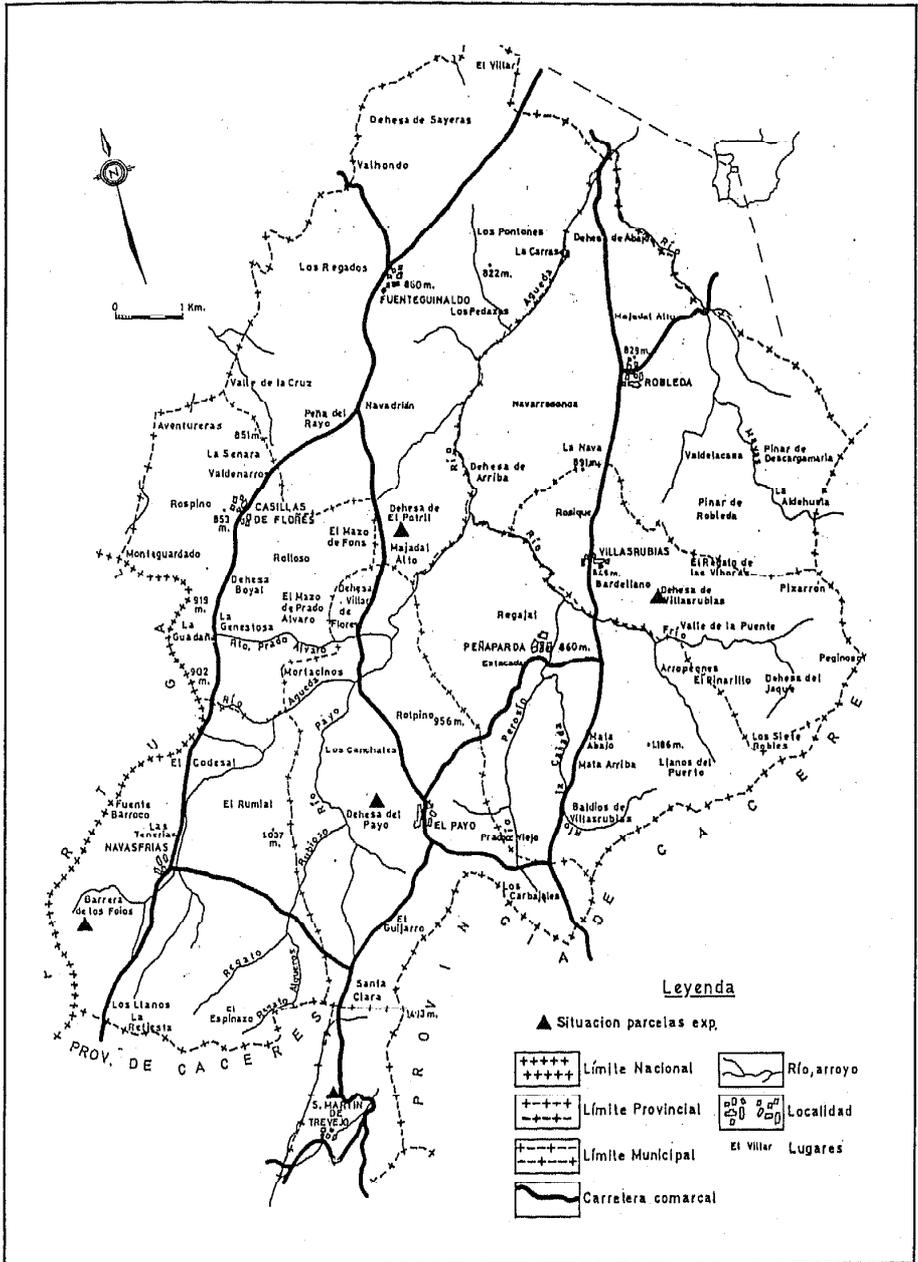


Figura 3.1. Mapa geográfico de la zona de estudio (Gallardo et al., 1992).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital. 2005

temas a tratar. Estos van a ser:

- a) La petrografía del material concerniente a las parcelas.
- b) Los procesos de alteración sobre el zócalo.
- c) La geomorfología .
- d) La hidrogeología.

Para la confección del mapa de síntesis geológica del área se han utilizado los mapas geológicos de España del ITGE (1:50000); hojas, 550 de [P2] (Rodríguez *et al.*, 1990), 572 de Valverde del Fresno (Martín *et al.*, 1988) y 573 de Gata (García de Figuerola *et al.*, 1988; véase Figura 3.3).

a) La **petrología** de las rocas ubicadas en las parcelas es la siguiente:

[P1] PARCELA DE TREVEJO: Las rocas son granitos de dos micas de grano grueso a muy grueso, con carácter porfídico variable, perteneciente a la Unidad Plutónica del Jálama (Martín *et al.*, 1988). Presenta un diaclasado vertical o subvertical. Su carácter porfídico viene dado por los fenocristales de feldespato potásico, muy variables en proporciones, y tamaño de unos puntos a otros. La composición mineralógica corresponde a la de un granito de dos micas con bastantes variaciones en cuanto a las proporciones de las distintas fases (Martín *et al.*, 1988). El **cuarzo** no es siempre el componente dominante, siendo intersticial o bien constituyendo un contacto entre varios minerales. Hay frecuentes casos de cuarzo gotiforme, tanto de feldespato potásico como de las plagioclasas. El **feldespato potásico** se presenta en forma intersticial o constituyendo los fenocristales maclados de tendencia euhedral y peritizados. Es un componente póstumo, ya que engloba los demás constituyentes, sobre todo a las plagioclasas. Cuando la **biotita** queda englobada se altera casi siempre a clorita. La biotita puede presentarse en grandes y en pequeños cristales, apareciendo pocas zonas de reacción o transformación con otros componentes fundamentales.

Las **plagioclasas** son de composición variable, considerándose la mayoría como oligoclasa ácida con algún contenido en anortita, y no son zonadas. Hay también albita originada en los bordes de los cristales de feldespato potásico. Se pueden establecer zonas en las que las plagioclasas aparecen en grandes cristales encontrándose sustituciones de feldespato potásico por la albita, aunque también podemos encontrar el fenómeno contrario. La proporción de plagioclasa/feldespato potásico puede acercarse a valores de uno (calcocalcino). La **moscovita** aparece en láminas grandes y en proporciones muy variables, llegando a ser dominante sobre la biotita, lo cual, unido al paso de biotita a clorita, da a la roca un carácter muy leucocrático. Cuando la moscovita se encuentra en contacto con el feldespato potásico origina una simplicítita intermedia, y cuando lo hace con las plagioclasas son frecuentes las finas prolongaciones del filosilicato dentro de éstas. Como accesorios están el topacio, circón (dentro de la biotita), apatito, rutilo y turmalina. Los minerales de alteración son clorita, sericita y otros minerales arcillosos (Martín *et al.*, 1988).

[P2] PARCELA DE FUENTEGUINALDO: Granito biotítico ± moscovita de grano grueso y porfídico, perteneciente a la Unidad Plutónica de Gata (Rodríguez *et al.*, 1990). El carácter porfídico del granito se debe al feldespato potásico, creciendo generalmente el número de fenocristales de orientación SE a NW. Los constituyentes fundamentales son: cuarzo-feldespato potásico-plagioclasas-biotita y cantidades variables y menores de moscovita. El **cuarzo** es siempre anhedral. El **feldespato potásico** puede aparecer intersticial, en cristales o en fenocristales englobando a los demás minerales, y con estructura peritítica; algunos de alta triclinicidad. La **biotita** se presenta a veces en láminas grandes con minerales accesorios en su interior. La alteración más común es a clorita (identificada casi siempre como pennita). La **moscovita** aparece casi siempre en menor

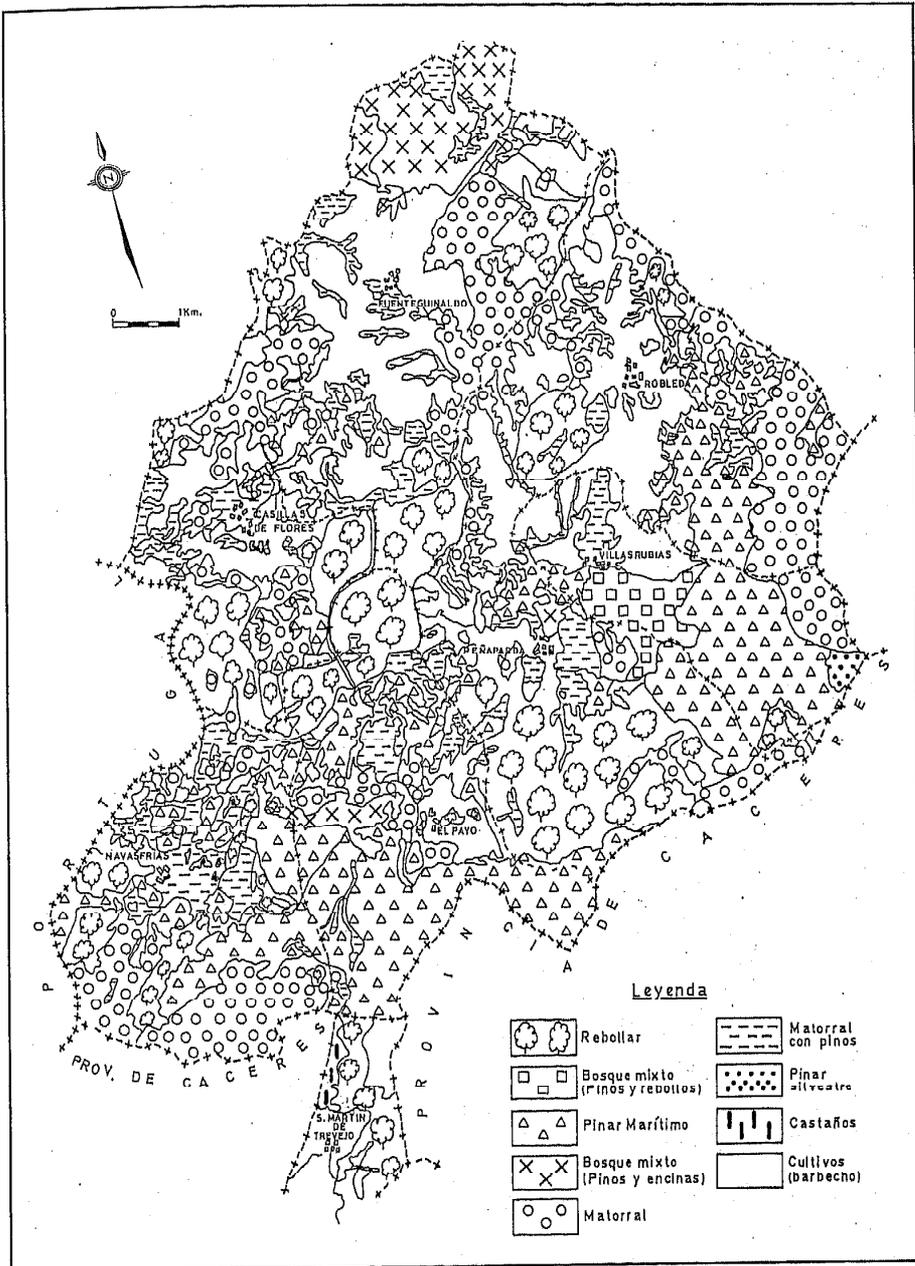


Figura 3.2. Mapa de vegetación de la zona de estudio (Gallardo et al., 1992)

proporción que la biotita, y no es raro que tenga en su interior restos de sillimanita y/o andalucita. Su contacto con las **plagioclasas** es muy irregular e impreciso. Como minerales accesorios aparecen el topacio, el apatito (a veces radioactivo), circón, rutilo, opacos, turmalina, andalucita y sillimanita. Los productos de alteración son: clorita, pinnita, sericita y minerales arcillosos (Rodríguez *et al.*, 1990).

[P3] PARCELA DE VILLASRUBIAS: Complejo esquistos-grauváquico. Se trata de rocas constituidas fundamentalmente por una fina masa de **filosilicatos** (sericita, biotita y clorita), con proporciones variables de **cuarzo**, de tamaño limo a arena fina. Como accesorios tienen moscovita, feldspatos, opacos, turmalina y circón (Rodríguez *et al.*, 1990). La roca alterada, sin embargo, presenta muy poco contenido en plagioclasas; las biotitas están muy decoloradas y desfoliadas, e incrementa el porcentaje de matriz y de óxidos. Esta tendencia va aumentando hacia la superficie, y en los horizontes orgánicos abundan los esqueletos de feldspatos y cuarzo, aunque también se conservan algunos de ellos. En la matriz abundan arcilla y amorfos.

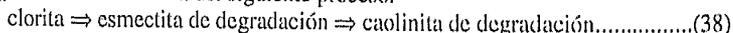
[P4] PARCELA DE NAVASFRÍAS: Grauvacas moteadas (metamorfismo de contacto), con **cuarzo**, **moscovita**, **biotita**, **cordierita**, **andalucita** y **clorita**. Las máculas se desarrollan en los niveles más pelíticos y presentan formas redondeadas y globulosas, que se identifican como cordieritas pinnitizadas (García de Figuerola *et al.*, 1988).

De los análisis químicos realizados los **granitos** de la zona (véase Tabla 3.2) se deduce que corresponden a leucogranitos peraluminosos ricos en K₂O. Las rocas de **metamorfismo** regional presentan asociaciones mineralógicas de metamorfismo de bajo grado que no sobrepasa la zona de la biotita. Se reconoce una blastesis de biotita y/o clorita generalizada. Las rocas de metamorfismo de contacto son las afectadas por un metamorfismo de grado bajo regional con cordierita y andalucita en los niveles más pelíticos, generalmente alterada a pinnita, siendo la asociación de metamorfismo térmico de bajo grado a medio (García de Figuerola *et al.*, 1988; Martín *et al.*, 1988; Rodríguez *et al.*, 1990).

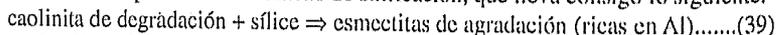
b) Los **procesos de alteración** sobre el zócalo han sido estudiados por varios autores (Molina *et al.*, 1987; Vicente *et al.*, 1987; Molina *et al.*, 1989). Se podrían resumir en lo siguiente (Molina, 1991):

- Sobre las rocas estudiadas y bajo cualquier cobertera, el manto de alteración presenta un progresivo enriquecimiento de caolinitas hacia techo. Desde el punto de vista geoquímico, ello lleva consigo la progresiva evacuación de sílice y de bases del manto de alteración a gran escala, en condiciones tropicales con suficiente aporte de agua y buen drenaje.

- Existe un paso intermedio entre niveles inferiores (con menor alteración), y superiores (con máxima caolinización), caracterizado por la aparición de minerales de arcilla con un «comportamiento esmectítico» en los difractogramas de RX, originado por la degradación de la clorita. En este nivel intermedio se produce: 1) una pérdida de Na (destrucción de plagioclasas) y, 2) una pérdida de Mg, como consecuencia del siguiente proceso:



- Superpuesto a ésto se produce el fenómeno de silificación, que lleva consigo lo siguiente:



El origen de la sílice (ópalo amorfo, y C-T) en este último proceso pudo ser lateral o externo al perfil (Bustillo & Martín Serrano, 1980; Arenilla & Saavedra, 1982; Saavedra *et al.*, 1985); o

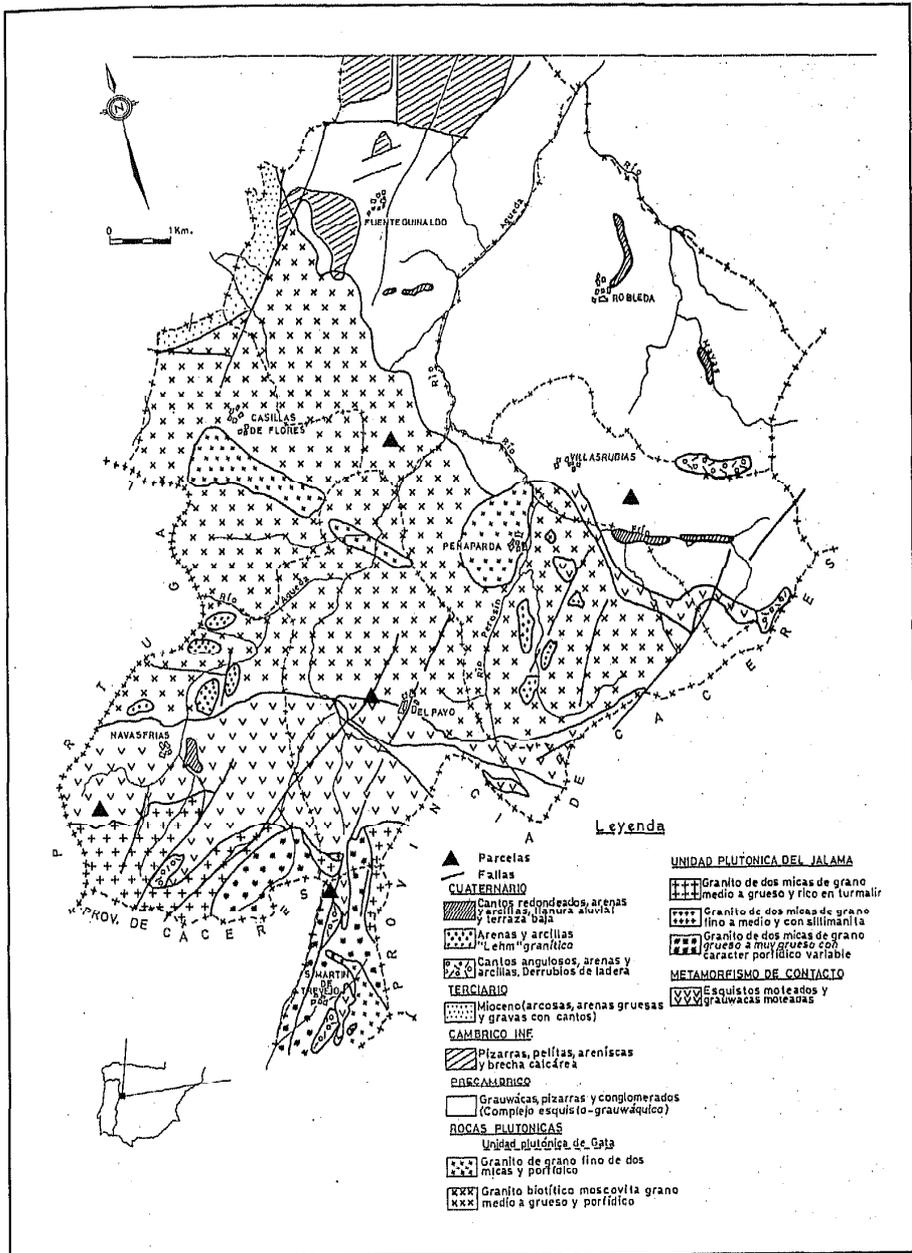


Figura 3.3. Mapa geológico de la zona de estudio (García de Figuerola et al., 1988; Martín et al., 1988; Rodríguez et al., 1990).

interno, por migración vertical dentro de los sedimentos siderolíticos (Blanco & Cantano, 1983). Otro rasgo importante es la aparición de acumulaciones de oxihidróxidos de Fe, debidos a problemas de drenaje a gran escala y de carácter general (Saavedra *et al.*, 1985), o relacionado con la evolución fini-Mesozoica del borde E del Macizo Hercínico Ibérico (Molina *et al.*, 1987), correspondiendo a unas condiciones de mínimos relieves de tipo residual con relación a un nivel del mar lentamente regresivo, que en conjunto, dificultaría una buena evacuación de material (Molina, 1991).

c) En cuanto a la **geomorfología** esta región se considera dentro del Dominio Hercínico, caracterizada por la homogeneidad del relieve, tan sólo interrumpido por dos hechos: uno de ellos ligado a su propia génesis, que es la existencia al SE de las estribaciones de la Sierra de Gata de cotas no muy altas; y el segundo, el encajamiento del río Agueda y algunos de sus afluentes hacia el N. Esta penillanura a la que se hace referencia corresponde a un extenso proceso de pedimentación que parte de los relieves de la Sierra de Gata, desarrollándose hacia el N y el O. El pedimento está degradado por la red fluvial y sobre él no aparecen sedimentos detríticos, pero sí restos alterfíticos, los cuales son la base de un perfil de alteración que corresponde presumiblemente a la alteración fini-Mesozoica o pre-Paleocena, cuyo desmantelamiento constituyó el área fuente de los sedimentos terciarios que rellenaron la cuenca adyacente. La litología condiciona la morfología del pedimento, donde se diferencian claramente los afloramientos graníticos de las series del Complejo Esquisto-Grauváquico. En las áreas de granito destaca el paisaje de berrocal, con formas de tipo «inselberg». En las áreas metamórficas destacan algunas alineaciones de material más resistente. La red fluvial está encajada, salvo en las cabeceras de los afluentes del río Agueda (García de Figuerola *et al.*, 1988; Martín *et al.*, 1988; Rodríguez *et al.*, 1990).

d) El área pertenece **hidrológicamente** a dos cuencas: la del Tajo, al Sur y, la del Duero, al Norte. Se pueden distinguir los siguientes materiales en cuanto a su comportamiento (García de Figuerola *et al.*, 1988; Martín *et al.*, 1988; Rodríguez *et al.*, 1990):

	Bea (1975)	Arribas & Jimenez (1978)	Cuchi (1978)
SiO ₂	67,2	71,6	70,5
Al ₂ O ₃	15,3	14,9	16,1
K ₂ O	4,3	5,5	6,5
Na ₂ O	3,4	3,6	3,2
CaO	2,2	0,9	0,4
MgO	1,3	0,6	0,6
P ₂ O ₅	0,3	0,3	N.d.
FeO	2,3	N.d.	N.d.
Fe ₂ O ₃	3,6	1,7	2,1
MnO ₂	0,06	0,05	N.d.
TiO ₂	0,6	0,2	0,3
Mat. Volátil	1,2	0,9	N.d.

Tabla 3.2. Análisis geoquímico de los granitos de la Sierra de Gata. N.d.= no determinado (Martín *et al.*, 1988).

- Sedimentos precámbricos del Complejo Esquisto Grauváquico. Tienen permeabilidad muy baja o nula, tanto de porosidad como de fracturación, ya que aún siendo esta última importante, se encuentra sellada.

- Materiales graníticos, con gran desarrollo de áreas de meteorización, que provocan manantiales con un caudal casi continuo.

- Derrubios de ladera, que quedan diseminados por la zona. Con cierta continuidad espacial pueden dar caudales bajos pero continuos.

3.5. SUELOS.

3.5.1. Generalidades.

Los suelos de la zona son ácidos debido a la naturaleza de los granitos y grauwacas. El desarrollo del suelo es de pobre a moderado (de 10 a 60 cm) cuando se asienta sobre roca fresca, y bueno (de 60 a 120 cm) en rocas ya alteradas. El clima lluvioso y con temperaturas no demasiado extremas favorecen la formación de materia orgánica. El Fe como elemento edáfico significativo se libera formando sesquióxidos, siendo el empardecimiento el proceso edafogénico predominante (Gallardo *et al.*, 1980). Los suelos más representativos, según la clasificación de la F.A.O. (1989), son los *Cambisoles* (*dústricos*, *húmicos* y *gleicos*) y los *Leptosoles* (*líticos*, *dústricos* y *úmbricos*; véase Figura 3.4). Los *Leptosoles* presentan un horizonte A ócrico o úmbrico, con un bajo grado de saturación (< 50%). Cuando el epipedón es úmbrico, la humificación y mineralización completa de la materia orgánica está impedida por la fuerte acidez del medio (clima lluvioso, rocas ácidas y pH ácido), apareciendo un humus tipo moder. Los *Leptosoles* se localizan en la parte más meridional de la comarca. Los *Cambisoles* más abundantes son los húmicos, sobre granitos o Complejo Esquistos-Grauwáquico. Se presentan en áreas de fuertes precipitaciones y de poca pendiente. El perfil modal es ABwC con una potencia de 50 a 90 cm. El horizonte A es normalmente úmbrico, bien estructurado y de color oscuro, debido al contenido en materia orgánica. El horizonte B es de alteración, con un color pardo más claro debido a la desaparición en materia orgánica. Los *Cambisoles gleicos* se desarrollan en zonas de mal drenaje interno, generalmente sobre los granitos. Los *Cambisoles éutricos* tienen poca representación; su saturación se debe al catión Ca, suministrado por el material original y la acción del ciclo biogeoquímico.

Los *Arenosoles*, reducidos a una estrecha franja en el NO, tienen escasa representación. Se tratan de *Arenosoles cámbicos*, con un horizonte Bw incipiente. El substrato es arcósico y de arenas feldespáticas del Terciario. Asociados a los *Cambisoles dústricos* aparecen Alisoles (Bt) al N de [P2], en substratos pelíticos y asociados a palcoalteraciones.

Los suelos de la Sierra de Gata presentan una historia compleja, debido a que sobre un perfil antiguo de alteración laterítica y truncado, siendo en unos casos de granito y en otros de Complejo Esquistos Grauwáquico (Saavedra *et al.*, 1978; Sánchez & Vicente, 1979; Molina, 1991), se desarrolla el suelo forestal actual (Holoceno; González *et al.*, 1977). La profundidad del suelo está muy influenciada por el tipo de horizonte y el material presente, ya que estando la roca meteorizada es más fácil de edafizar. Por lo general, los suelos de granito son los más profundos (más de 1.5 m) cuando encuentran roca ya alterada, aunque también los hay de poco espesor si se desarrollan sobre granito fresco (*Leptosoles*). Los suelos de las parcelas son *Cambisoles húmicos*, aunque en [P2] también se dan *Cambisoles gleicos*.

Las profundidades de la parcela de [P4] son las más homogéneas (entre 55 y 80 cm), y en [P3] se encuentran los suelos menos desarrollados, aunque aparecen bolsadas arcillosas en las que el suelo puede llegar hasta 75 cm.

3.5.2. Características texturales del suelo.

a) Metodología.

El término textura define el contenido de partículas elementales de una muestra de suelo. Es un parámetro relativamente estable y que condiciona a otros muchos parámetros del suelo, como la distribución del espacio poroso (Ingelmo & Cuadrado, 1986). Se separaron las siguientes clases texturales, definidas por la Sociedad Internacional de la Ciencia del Suelo (1926; Porta, 1986):

- Elementos gruesos; incluyendo gravas gruesas (>1 cm de ϕ), y las finas (1-2 mm de ϕ).

- Elementos finos; que incluyen:

- arena gruesa (2 - 0.2 mm de ϕ)
- arena fina (0.2 - 0.05 mm de ϕ)
- limo grueso (0.05 - 0.02 mm de ϕ)
- limo fino (0.02 - 0.002 mm de ϕ)
- arcillas (< 0.002 mm de ϕ)

Para la extracción de las fracciones texturales se siguió el método de tamizado con las arenas y el limo grueso, y el de sedimentación discontinua para el limo fino y la arcilla, utilizando la pipeta de Robinson, tomando alcuotas en una suspensión dispersa a diferentes tiempos y profundidades, según la ley de Stokes. Los tiempos de sedimentación están muy influenciados por la temperatura (Rouiller & Jeanroy, 1971) por ello, la temperatura se mantuvo alrededor de los 20°C. Se partió de 20 g de cada muestra de suelo, y se mantuvieron agitando durante 8 horas con 10 mL de hexametafostato sódico (122.4 g/L) como agente dispersante; se eliminó la materia orgánica con peróxido de hidrógeno. Para la obtención de las arcillas la muestra se mantuvo en suspensión acuosa en reposo, después de una agitación manual fuerte de la misma; a las 8 h, se separaron los primeros 10 cm de la columna de agua, donde ya se supone encontrar sólo las arcillas (ley de Stokes). El resto de las fracciones requeridas, se pipetearon en los primeros 10 cm de la columna de agua, a los siguientes tiempos (ley de Stokes):

- Arcilla + limo grueso y fino a los 45 segundos.
- Arcilla + limo fino a los 4 minutos y medio.

Las fracciones de arena fina y gruesa se separan con un tamiz de 0.2 mm de luz de malla. En la alcuota para obtener la fracción de arena fina también quedan los limos gruesos, que se restaron de los obtenidos por sedimentación, y así se consigue el porcentaje de arena fina.

b) Análisis textural.

El perfil de [P1] presentó un porcentaje de gravas de un 10 a un 25 %, concentrándose en dos niveles preferentes de 30 y 60 cm de profundidad aproximadamente; la textura se clasifica como franco-arenosa (véase Figura 3.5); la materia orgánica llegó a un 10%.

El perfil de [P2] presentó un contenido de gravas variable, del 20 al 70 %, y textura franco-arenosa (véase Figura 3.5); el porcentaje de materia orgánica fue de un 5%.

El perfil de [P3], el contenido de gravas fue de un 30-40 %, con textura franco-limosa (véase Figura 3.5), y de un 10 % de materia orgánica en el horizonte A. En general, el contenido de gravas fue alto y las texturas equilibradas (Moreno, 1994), y el contenido de materia orgánica también alto, como cabía esperar para suelos forestales.

El contenido en gravas de la parcela de [P4] fue de un 40-50 % y la textura franca o franco-limosa (véase Figura 3.5), según el criterio del USDA (1972; Porta, 1986), y el contenido en materia orgánica de un 15% en el horizonte húmico.

Se pueden establecer las siguientes sucesiones (en orden decreciente) en función de la materia orgánica presente, y los contenidos texturales del perfil:

- Contenido en **materia orgánica**: [P4] > [P2] \approx [P3] > [P1].
- Contenido en **gravas**: [P1] > [P4] > [P3] > [P2].
- Contenido en **arena gruesa**: [P1] > [P2] > [P4] > [P3].
- Contenido en **arena fina**: [P4] > [P2] \approx [P1] > [P3].
- Contenido en **limo grueso**: [P4] > [P3] > [P2] > [P1].
- Contenido en **limo fino**: [P3] > [P4] > [P2] > [P1].
- Contenido en **arcilla**: [P4] \approx [P2] > [P3] > [P1].

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

perfil de Trevejo (prof. en cm)	arena gruesa (2000-200 μm)	arena fina (200-50 μm)	limo grueso (50-20 μm)	limo fino (20-2 μm)	arcilla (<2 μm)	perfil de Villasr. (prof. en cm)	arena gruesa (2000-200 μm)	arena fina (200-50 μm)	limo grueso (50-20 μm)	limo fino (20-2 μm)	arcilla (<2 μm)
	0-25	51	11	8	15		15	0-20	8	12	17
25-35	51	11	8	14	15	20-40	8	2	14	59	18
35-60	53	14	7	16	11	>40	7	2	13	62	16
60-80	58	12	8	12	10						
>80	53	20	7	10	11						

perfil de Fuent. (prof. en cm)	arena gruesa (2000-200 μm)	arena fina (200-50 μm)	limo grueso (50-20 μm)	limo fino (20-2 μm)	arcilla (<2 μm)	perfil de Navasf. (prof. en cm)	arena gruesa (2000-200 μm)	arena fina (200-50 μm)	limo grueso (50-20 μm)	limo fino (20-2 μm)	arcilla (<2 μm)
	0-20	39	14	9	24		13	0-20	20	16	21
20-30	46	11	9	18	16	20-40	12	15	23	31	19
30-45	36	15	9	26	16	40-55	18	17	24	26	14
45-70	35	11	10	24	20	55-80	23	19	13	24	21
>70	33	15	11	23	17						

Tabla 3.3. Porcentajes (en peso) de arena, limo y arcilla en los perfiles de las parcelas.

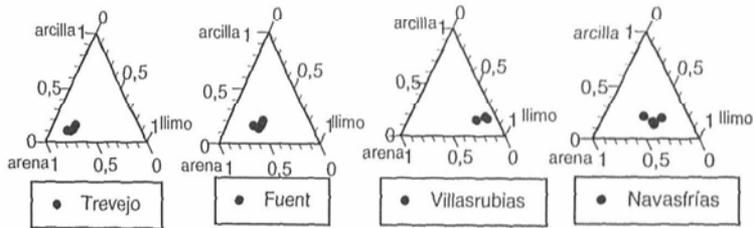


Figura 3.5. Diagrama textural de los perfiles edáficos de cada parcela.

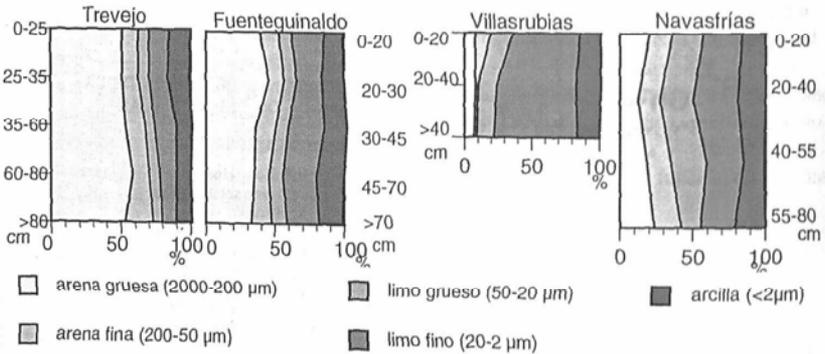


Figura 3.6. Porcentajes (en peso) de arena, limo y arcilla en los perfiles de las parcelas.

La variación textural con la profundidad del perfil no se han registrado grandes cambios (véase Tabla 3.3 y Figura 3.6). Tampoco se registra una emigración apreciable de arcillas en profundidad, como ya apuntaron en su trabajo para los suelos de esta Comarca Gallardo et al. (1980).

3.5.3. Características hidrofísicas del suelo.

a) Densidad real y aparente.

El aparato utilizado para hallar la **densidad real** fue un picnómetro de vacío. Se expresa como la relación entre el peso y el volumen real de la muestra. Para la **densidad aparente**, se tomaron tres muestras (próximas a la capacidad de campo) de cada horizonte en cilindros de acero viselado con volumen conocido. Se pesaron tras secarse a 105°C, y se refirieron al volumen conocido del cilindro.

Observaciones de láminas delgadas de suelo. Los valores medios de **densidad real** obtenidos (véase Tabla 3.4) en las muestras de suelo de superficie rondaron los 2.5 g/cm³ para las parcelas graníticas, y entre 2.4-2.3 g/cm³ para las del Complejo Esquisto Grauváquico, aumentando en profundidad hasta 2.7 g/cm³, presentando la parcela de [P3] valores más altos.

b) Curva característica de humedad.

La curva de humedad, también llamada curva de pF, es característica de cada suelo, y se obtiene a partir de los valores de presión ejercida, expresados en forma de -logaritmo, para extraer el agua retenida por el suelo a su tensión equivalente a esa presión. Las fracciones hídricas definidas en el presente trabajo fueron las siguientes:

- Desde 0 hasta 0.01 bares de presión (pF = 0 - 1).
- Desde 0.01 bares hasta 0.1 bares de presión (pF = 1 - 2).
- Desde 0.1 bares hasta 0.33 bares de presión (pF = 2 - 2.5).
- Desde 0.33 bares hasta 15.2 bares de presión (pF = 2.5 - 4.2).

	D. Real	D. Aparente	Por. Tot. (%)	Microp. (%)	Macrop. (%)	Permeab. (mm/h)
Trevejo						
A1 (0-20)	2,5	0,9	62,0	24,6	37,4	M-BAJA
A2 (20-50)	2,5	1,0	62,0	23,6	38,2	M-BAJA
B (50-85)	2,6	1,1	55,8	19,1	36,7	MEDIA
C (+85)	2,6	1,2	52,7	16,9	35,8	M-BAJA
Fuenteguinaldo						
Ah (0-20)	2,5	1,1	57,4	25,8	31,6	BAJA
ABW (20-30)	2,6	1,2	53,0	22,5	30,4	M-BAJA
BW (30-45)	2,6	1,4	48,1	24,3	23,7	M-BAJA
BC (45-70)	2,6	1,5	43,0	27,4	15,5	MUY BAJA
CG (70-110)	2,6	1,4	45,0	27,6	17,4	MUY BAJA
Villasrubias						
Ah (0-20)	2,4	0,7	70,2	41,6	28,7	M-BAJA
BW (20-40)	2,7	0,7	73,7	37,2	36,5	M-BAJA
C (+40)	2,8	1,1	59,7	35,1	24,6	M-BAJA
Navasfrías						
A (0-15)	2,3	0,8	64,6	39,7	24,9	M-BAJA
AB (15-40)	2,4	0,8	65,6	37,1	28,5	M-BAJA
B (40-55)	2,7	1,1	57,9	24,6	33,3	M-BAJA
C (+55)	2,6	1,4	45,3	22,1	23,2	M-BAJA

Tabla 3.4 Características hidrofísicas de los perfiles edáficos seleccionados.

* Valores de permeabilidad calculados en el campo para los perfiles seleccionados (Moreno, 1994); N.d.= dato no determinado.

c) Contenido en humedad edáfica.

La medida de la reserva de agua en el suelo se midió con una sonda de neutrones (Troxler 3321 A; 10 mC) de ²⁴¹Am en donde el Be era la fuente radioactiva y ³He el detector de electrones termalizados (la actividad de salida al exterior de neutrones era < 0.005 mC). Para las medidas se instalaron doce tubos de acceso de PVC por parcela, colocados de tal manera que recogieran la heterogeneidad de la misma (vegetación, pendiente y profundidad de suelo), evitándose las zonas más pedregosas por cuestiones técnicas. La profundidad de los

tubos fue de 60 a 110 cm. En su construcción se siguieron las recomendaciones de Gardner *et al.* (1991). Las medidas se hicieron en los tubos de 20 en 20 cm de profundidad cada una, salvo en superficie que fue a 5 cm, midiéndose gravimétricamente. Para ello se tomaron directamente entre 50 y 100 g de suelo en cilindros herméticos y, posteriormente, se calculó la humedad de la muestra en el laboratorio por secado en estufa a 110° C.

Los resultados de la sonda de neutrones se refirieron al volumen de agua. La técnica gravimétrica se utilizó en los primeros 5 cm de suelo y se refirieron al peso; su calibración se basó en la densidad aparente.

La frecuencia de muestreo fue de una vez al mes, salvo en los períodos de desecación-humectación del suelo, que fue de una cada 15 días. El tiempo de muestreo se extendió a tres años (21/3/90-21/3/93).

La calibración de la sonda se hizo de fábrica, pero con tubos de aluminio. Además cada tipo de suelo tiene un comportamiento propio, por lo que se procedió a realizar una segunda calibración (Moreno, 1994).

d) Variación temporal de la humedad edáfica.

A partir de los resultados de medida entre los años 1990 y 1993 y la calibración de los datos de humedad edáfica se hizo una representación gráfica por medio de cronoisopletas (Moreno, 1994), indicando los puntos del suelo y los momentos en que la humedad era la misma.

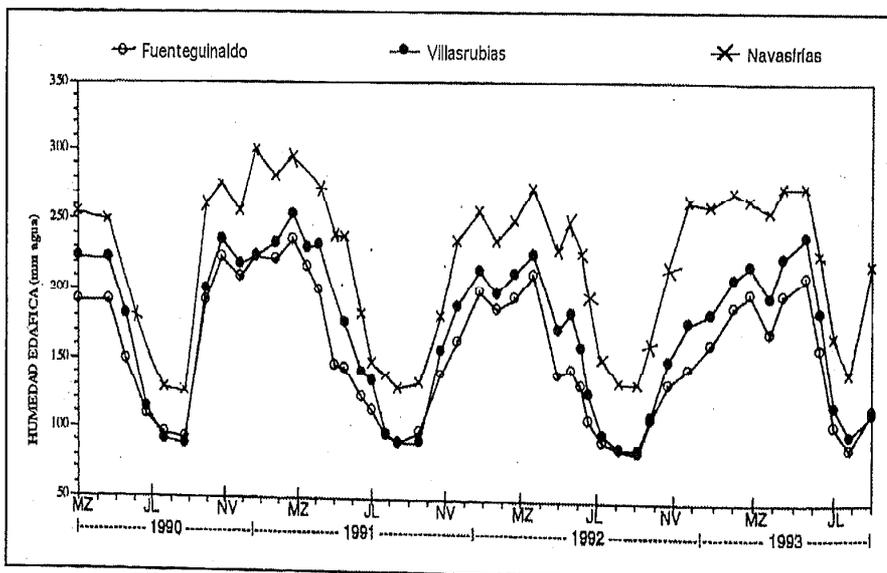
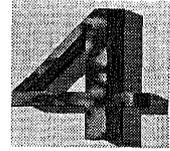


Figura 3.7. Evolución del contenido del agua (mm) en el suelo de tres perfiles, durante 3 años (Moreno, 1994)

"RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL AGUA DEL SUELO."



CAPITULO

Las aguas de drenaje rápido representan un volumen considerable en el conjunto hídrico del perfil edáfico, ya que hasta un 90% del agua que circula por el suelo lo hace por macroporos (Barbee & Brown, 1986). Los datos obtenidos se exponen en la Tabla 4.1. y Figura 4.1.

4.1. LISIMETROS SIN TENSION: AGUAS DE DRENAJE.

4.1.1. Consideraciones previas.

Los lisímetros sin tensión recogen agua gravitacional, de circulación rápida, es decir, la que fluye por los macroporos (Haines *et al.*, 1982). Por ello, el agua obtenida con los lisímetros sin tensión apenas interacciona con la matriz (la mayor parte drenada en 48 h; Moreno, 1994).

El período de muestreo de las aguas de drenaje fue de 1991 a 1993, solapándose sólo un ciclo hidrológico con el muestreo de los lisímetros con tensión. La recogida de muestras se realizó en los casos en los que el suelo drenó agua (que no siempre correspondía a las mismas fechas para las cuatro parcelas, ni a todas las profundidades de una misma parcela; Moreno, 1994). Además, estas situaciones fueron más ocasionales que las requeridas para obtener agua con los tubos de succión. De todos modos, los valores de error estándar de las aguas recogidas con lisímetros sin tensión fueron, por lo general, muy inferiores a las medias, lo cual indica un grado aceptable de significación de los resultados (véase Tabla 4.1.).

Las procedencias de las muestras obtenidas con los lisímetros sin tensión fueron:

- Escorrentía superficial (ES), correspondiendo a los primeros cm de suelo. La penetración en el suelo del agua obtenida por este lisímetro fue porcentualmente baja. Corresponde al agua procedente del lavado de la hojarasca, que circula por la superficie y potencialmente puede penetrar en algún punto del perfil edáfico.
- Drenaje subsuperficial (DSS), recogiendo agua del horizonte húmico, a unos 20 cm del suelo, que corresponde al nivel superficial de los tubos de succión.
- Drenaje profundo (DP), obtenida en la base del perfil, que equivale a la recogida por los tubos de succión más profundos en cada parcela.

4.1.2. Resultados de la analítica del agua de drenaje: variabilidad entre parcelas y profundidades.

Los pH de las muestras obtenidas con los lisímetros de DSS (véase Tabla 4.1.) fueron relativamente homogéneos (5.7-6.0); sin embargo, los pH de ES y DP tuvieron valores dispersos entre parcelas (6.6-5.4). Esto podría deberse a la capacidad tamponadora del horizonte húmico, en el que se ha recogido el agua de DSS. En las aguas de los lisímetros DP los valores de pH volvieron a ser más homogéneos (6.1-5.5), aunque menos que los de de superficie. Los valores de pH de las aguas de superficie están muy afectados por el aporte exterior del lavado de la hojarasca (Van Breemen *et al.*, 1989), y por la pluviosidad y el drenaje. De este modo, se establece un gradiente de pH de las parcelas más lluviosas, y con drenajes más rápidos (más pendiente; [P1], [P4]; pH más bajos) a las menos lluviosas y menor drenaje (menor pendiente; [P3], [P2]; pH más altos). Esta tendencia se mantiene en profundidad, de un modo más amortiguado.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

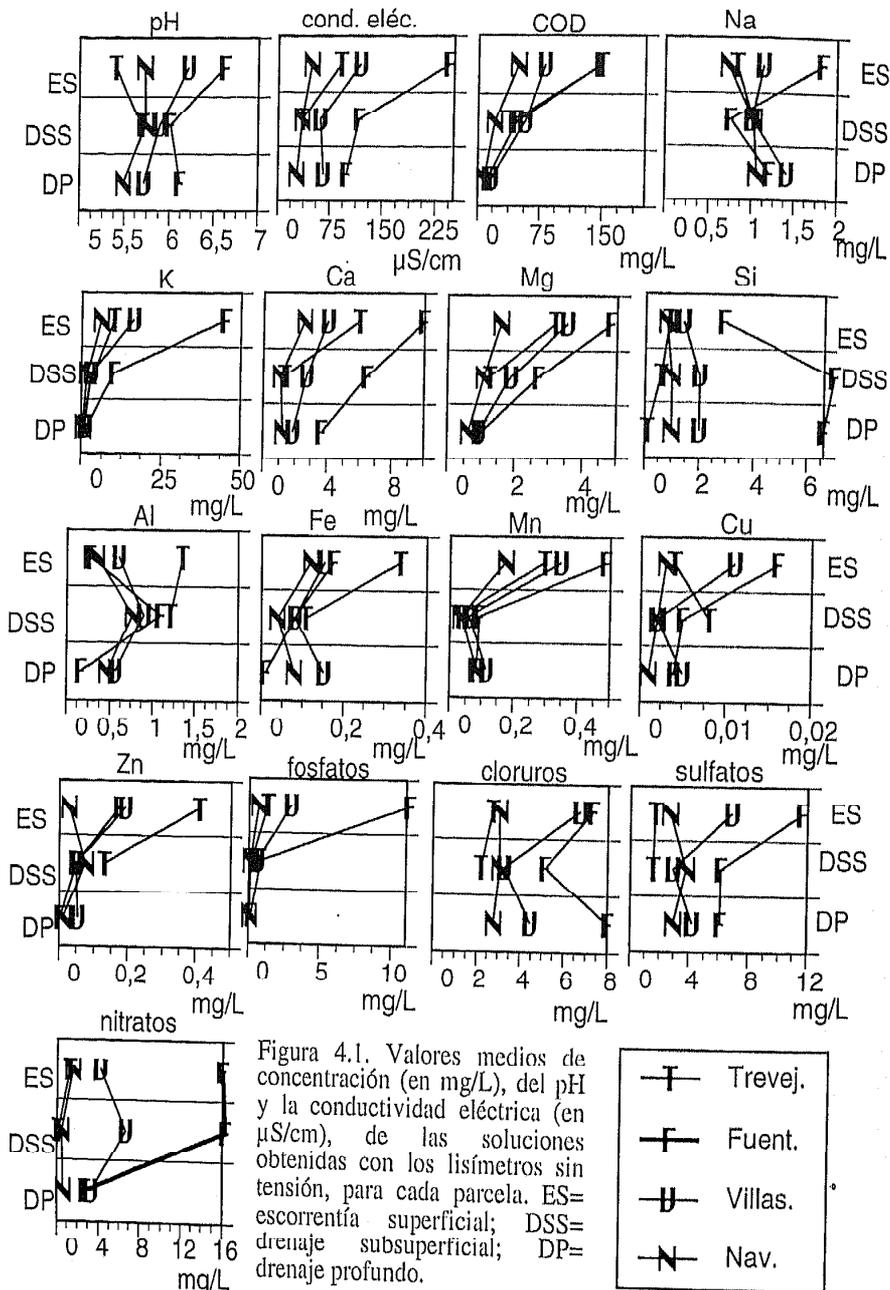


Figura 4.1. Valores medios de concentración (en mg/L), del pH y la conductividad eléctrica (en µS/cm), de las soluciones obtenidas con los lisímetros sin tensión, para cada parcela. ES=escorrentía superficial; DSS=drenaje subsuperficial; DP=drenaje profundo.

- T — Trevej.
- F — Fuent.
- V — Villas.
- N — Nav.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

	Trevej. ES	Trevej. DSS	Fuent. ES	Fuent. DSS	Fuent. DP	Villas. ES	Villas. DSS	Villas. DP	Navasf. ES	Navasf. DSS	Navasf. DP
pH	5,4	5,7	6,6	6,0	6,1	6,2	5,9	5,7	5,7	5,7	5,5
Er	N.d.	N.d.	±0,16	±0,23	±0,05	±0,09	±0,06	±0,06	±0,04	±0,08	±0,2
cond.	90,4	35,7	244,3	116,9	98,7	118,5	61,7	66,0	48,9	35,2	27,4
Er	N.d.	N.d.	±23,8	±17,8	±20,3	±26,9	±13,1	±26,7	±7,2	±3,9	±2,9
COD	148,8	40,1	147,2	47,8	12,3	81,0	57,2	17,2	48,8	21,0	8,4
Er	N.d.	N.d.	±15,8	±6,7	±1,6	±14,3	±7,7	±7,6	±6,7	±3,4	±2,3
Na	0,83	1,02	1,83	0,76	1,20	1,13	1,00	1,41	0,73	1,02	1,06
Er	N.d.	N.d.	±0,27	±0,26	±0,02	±0,22	±0,21	±1,23	±0,07	±0,22	±0,17
K	9,90	3,74	45,06	10,14	1,68	16,35	2,88	1,14	5,87	1,72	0,54
Er	N.d.	N.d.	±5,97	±3,24	±0,46	±1,56	±1,14	±0,72	±1,01	±0,3	±0,08
Ca	6,01	1,32	9,97	6,51	3,70	4,06	2,74	1,85	2,58	1,08	1,22
Er	N.d.	N.d.	±1,63	±1,14	±1,34	±0,54	±0,94	±0,98	±0,4	±0,15	±0,25
Mg	3,19	1,27	4,84	2,70	1,04	3,55	1,89	0,94	1,59	1,08	0,63
Er	N.d.	N.d.	±0,85	±0,49	±0,21	±0,44	±0,3	±0,25	±0,23	±0,12	±0,08
Si	0,9	0,6	2,9	7,0	6,6	1,4	2,0	2,0	0,8	1,0	1,0
Er	±0,4	±0,3	±1,5	±4,4	±2,2	±0,4	±0,6	±0,8	±0,2	±0,4	±0,3
Al	1,350	1,200	0,260	1,090	0,170	0,600	0,900	0,560	0,340	0,770	0,460
Er	N.d.	N.d.	±0,03	±0,05	±0,04	±0,09	±0,14	±0,25	±0,07	±0,08	±0,07
Fe	0,335	0,108	0,175	0,081	0,011	0,154	0,080	0,152	0,120	0,038	0,079
Er	N.d.	N.d.	±0,014	±0,026	±0,002	±0,031	±0,020	±0,051	±0,024	±0,01	±0,013
Cu	0,004	0,008	0,016	0,005	0,004	0,011	0,002	0,005	0,003	0,002	0,001
Er	N.d.	N.d.	±0,004	±0,004	±0,001	±0,004	±0,004	±0,003	±0,001	±0,002	±0,000
Mn	0,296	0,026	0,487	0,093	0,083	0,348	0,060	0,116	0,176	0,034	0,085
Er	N.d.	N.d.	±0,128	±0,042	±0,019	±0,103	±0,037	±0,074	±0,045	±0,014	±0,034
Zn	0,410	0,130	0,173	0,051	0,003	0,193	0,049	0,055	0,029	0,076	0,011
Er	N.d.	N.d.	±0,031	±0,015	±0,001	±0,084	±0,009	±0,043	±0,010	±0,021	±0,002
clor.	2,77	2,21	7,34	5,17	8,01	6,75	3,29	4,46	3,07	3,09	2,81
Er	N.d.	N.d.	±4,58	±1,3	±1,57	±1,02	±0,48	±1,23	±0,42	±0,86	±0,47
fosf.	1,34	0,21	11,25	0,84	0,17	2,96	0,63	0,78	0,69	0,13	0,07
Er	N.d.	N.d.	±3,07	±0,39	±0,06	±0,51	±0,30	±0,34	±0,16	±0,02	±0,01
sulf.	1,69	1,56	11,67	6,15	6,11	6,92	2,93	4,22	2,73	3,81	2,96
Er	N.d.	N.d.	±2,92	±0,85	±2,03	±1,63	±0,62	±0,88	±0,59	±0,73	±1,14
nit.	1,28	0,16	16,00	16,29	2,74	4,12	6,67	3,28	1,56	0,49	0,67
Er	N.d.	N.d.	±4,67	±12,1	±6,31	±0,82	±1,03	±5,79	±0,22	±0,16	±0,19

Tabla 4.1. Valores de concentración de las muestras de agua de escorrentía superficial (ES), que corresponde a los primeros cm del suelo; de drenaje a 20 cm (DSS) y en profundidad (DP), que corresponde a la base del perfil (60, 90 ó 110 cm según los casos). Er= error estándar; concentración en mg/L, conductividad eléctrica (µS/cm; Moreno, 1994). N.d.= no determinado

Los mayores valores de **conductividad eléctrica** para las aguas de los lisímetros sin tensión correspondieron a las procedentes de la parcela de [P2], debido a que fue la parcela más seca y con menor cantidad de agua de lavado de hojarasca (Moreno, 1994), sumado a que es la parcela con mayor producción de hojarasca, y mayor retorno potencial de bioelementos (Martín, 1995). Los valores de conductividad eléctrica descendieron con la profundidad de la toma de muestra, debido al descenso del ciclo biogeoquímico con la profundidad (Duchaufour, *et al.*, 1987), menos acentuado en el perfil de [P3].

El **COD** presenta una tendencia paralela a la del pH y la conductividad eléctrica en los tubos de succión. Tipping *et al.* (1995) establecen una interacción entre estos tres componentes edáficos, de tal modo que sus tendencias se ven interafectadas.

El **Na** de las aguas recogidas en los lisímetros de profundidad (DP) presentó valores superiores a los de superficie (DSS), salvo en el perfil de [P2]. Se observaron pocas diferencias entre parcelas, y entre profundidades. El resto de los cationes mayoritarios descendieron su concentración con la profundidad en las muestras de los lisímetros sin tensión. Estos cationes muestran un comportamiento similar en los procesos edáficos (Stevens *et al.*, 1989; Moreno, 1995). Destacaron los mayores valores de **Ca**, **K** y **Mg** (sobre todo en las aguas de superficie) en las muestras de la parcela de [P2] en relación con las recogidas en las demás, siendo esta parcela donde se registraron, en general, las mayores concentraciones de estos cationes, siendo ésta la que presenta condiciones más favorables para un ciclo biogeoquímico eficaz (alta producción de hojarasca; pendiente suave, mal drenaje interno y menor pluviosidad). El orden de concentración de los cationes mayoritarios es el siguiente: $K < Ca < Mg < Na$, el cual podría ser un indicador del grado de movilidad (de menor a mayor) de los cationes en las condiciones actuales, ya que estas aguas son de drenaje (flujos rápidos). Este mismo orden de concentración de cationes mayoritarios fue establecido por Feller (1977) en función del lavado de nutrientes. Es de destacar el paralelismo de estos cationes con el COD, que como ya apuntan otros autores, reflejen la asociación de éstos con el COD (Bringmark, 1980; Tan, 1982).

El **Si** y el **Al** tuvieron un máximo de concentración en las aguas procedentes de los lisímetros DSS. La causa de ello puede deberse a que estos dos elementos tienen una procedencia fundamentalmente mineral (Westall & Stum, 1980; Díaz Fierros *et al.*, 1982), y por ello el mayor contacto con la matriz del suelo aumenta su concentración. La pérdida de Al en las aguas de DP respecto a las de DSS puede deberse a que la formación de complejos organo-minerales en los horizontes superficiales mantiene mayores cantidades de Al en el agua edáfica (Voig, 1980; Dalva & Moore, 1991).

El **Fe**, **Mn**, **Cu** y **Zn** tuvieron un comportamiento similar en todas las aguas recogidas en todas las parcelas, con un máximo de concentración en las aguas de los lisímetros de ES, es decir, los mayores aportes de estos elementos se produjeron en los lavados de la hojarasca (aporte externo al suelo). No obstante, hubo una recuperación en las aguas de DP respecto a las de DSS para el Fe y Mn, ya que solubilidad de éstos se ve favorecida por las condiciones más reductoras de los niveles profundos del suelo (Stevenson, 1986; Monge & Val, 1990).

Los **fosfatos** se encuentran más concentrados en las aguas de lavado de la hojarasca (ES), procedente la descomposición de la misma por efecto de los organismos descomponedores (Yannai, 1991), con mayores valores de fosfatos para el perfil de [P2]. La concentración de fosfatos en las aguas de DSS disminuye debido a la capacidad de adsorción de éstos por parte del suelo (Feller, 1977; Van Breemen *et al.* 1989; Edmonds *et al.*, 1991).

Los **cloruros** en las parcelas con mayor pluviosidad se mantienen constantes en las aguas de los distintos lisímetros. Sin embargo, en las parcelas más secas ([P2] y [P3]), además de presentar mayores concentraciones, registran un mínimo de concentración en las aguas de DSS. La procedencia de los cloruros en esta zona de estudio es fundamentalmente atmosférica (Moreno, 1995), ya que aunque las biotitas también pueden aportar cloruros (Pédro & Delmas, 1980), se supone una escasa interacción de estas aguas con la matriz edáfica. Las concentraciones son mayores en las parcelas menos lluviosas, ya que al producirse un lavado de hojarasca menor, éstos están más concentrados. Por otro lado el COD (con una contribución importante de cargas negativas al agua) disminuye considerablemente con la profundidad sin embargo, la conductividad eléctrica lo hace en menor medida. Es de esperar que los cloruros sean aniones compensadores de cargas y, por ello, se encuentran mayores concentraciones en los niveles del suelo con menor contenido en COD (DP) y en las parcelas con soluciones más concentradas y menos lluviosas.

Los **sulfatos** presentan un comportamiento diferenciado en función de la pluviosidad en las de ES. Las parcelas más secas ([P2] y [P3]) registran mayores contenidos, por el lavado menos continuado (y concentrado) de la hojarasca (Moreno, 1995). El contenido en sulfato de las aguas de drenaje se mantuvo constante con la profundidad, posiblemente debido a la escasa retención de este anión por parte del suelo (Vance & David, 1991b).

Los **nitratos** presentaron un comportamiento diferencial en función de la pluviosidad, detectando mayores contenidos en las parcelas menos lluviosas ([P2] y [P3]), con un máximo en las aguas de los lisímetros DSS, debido a la mayor tasa de nitrificación de estas parcelas (Martín, 1995).

En resumen, del análisis de las aguas de drenaje rápido se ha deducido lo siguiente: -El pH, la conductividad eléctrica y el COD de las aguas de drenaje están afectados por la pluviosidad de cada perfil, dándose los mayores valores para sendos parámetros en las parcelas menos lluviosas.

- Las aguas procedentes del lavado de la hojarasca (ES) se han encontrado, en general, más concentradas que las aguas de drenaje del perfil edáfico, salvo ciertos elementos, como el Si, el Al (elementos de procedencia mineral en su mayoría), y el Na (elemento fácilmente lixiviable), en las parcelas más lluviosas.

4.2. TUBOS DE SUCCION: AGUAS MATRICIALES.

En este apartado se incluirán algunas características hidrofísicas de los tubos de succión, la calibración de los mismos, las concentraciones de los iones obtenidas en los ciclos hidrológicos estudiados y, por último, la comparación de resultados de las aguas obtenidas con los lisímetros sin tensión.

4.2.1. Consideraciones hidrofísicas.

Se tratarán en este apartado las conductividades hidráulicas de las cerámicas y el área de captación de agua, y la calibración de la cerámica respecto a la reactividad de los componentes de ésta con la solución edáfica que penetraron por ellas.

a) Conductividades hidráulicas de las cerámicas.

Las conductividades hidráulicas de las cerámicas de los tubos de succión (Soilmoisture, 1989), se han calculado con la siguiente fórmula:

$$K = (Q * L) / (A * \Delta h * \Delta t) \dots \dots \dots (1)$$

donde:

K: conductividad hidráulica, en cm/s.

Q: volumen de agua, en cm^3 , que fluye a través de un área y tiempo dados.

L: grosor de la cerámica, en cm; en este caso es de 0.24 cm.

A: superficie interna de la cerámica, en cm^2 ; en este caso es de 68 cm^2 (véase Figura 4.2).

Δh : gradiente hidráulico de la cerámica, en cm de columna de agua. En este caso, se consideró un gradiente de pérdida progresiva de succión con el tiempo, aproximadamente desde 750 a 100 cm de agua, al igual que sucedió en su funcionamiento en el campo.

Δt : tiempo en segundos en el que se produce el flujo, controlado en cada caso.

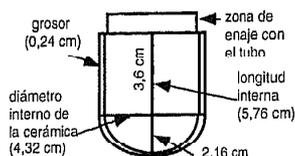


Figura 4.2. Medidas utilizadas para la calibración de la cerámica.

Los valores medios de **conductividad hidráulica** oscilaron entre $1-7 \text{ E-}7 \text{ cm/s}$ (véanse Tabla 4.1 y Figura 4.3), siendo los valores más altos los de los tubos con mayor volumen y, más en concreto los de [P2]. Al aumentar el tamaño del tubo aumentó la conductividad hidráulica. Considerando éste es el único parámetro inicial que cambie en cada tubo, este resultado que vendría a corroborar que el volumen en el se ejerce el vacío es un factor determinante. Morrison & Lowery (1990) afirman que para vacíos no constantes, es decir, en los casos en los que la succión se

ejerce puntualmente, la conductividad hidráulica de la cerámica es proporcional al volumen interno del muestreador. Sin embargo, algunos tubos presentaron un comportamiento distinto al que cabría esperar, desviándose de la tendencia de aumentar la conductividad con el aumento del tamaño del tubo. No obstante, el calibrado de laboratorio se realizó al finalizar el muestreo de campo, para no retrasar el inicio de la recogida de la solución edáfica y, las condiciones propias de cada punto (contenido de material en suspensión, condiciones de humectación-secado, crecimientos bacterianos y fúngicos, etc.), han podido modificar diferencialmente la conductividad hidráulica de la cerámica. Comparando el tubo control (060), con los otros tubos de 60 cm (véase Tabla 4.1 y Figura 4.3) se observó un descenso tangible de la conductividad hidráulica en el tubo de 60 cm de la parcela de [P3], en la que se registró mayor porcentaje de texturas finas, que han podido hacer descender la conductividad hidráulica de la cerámica. Además, en la parcela de [P3] la conductividad hidráulica fue menor para todas las profundidades (véase Figura 4.3).

Los tubos de las parcelas de [P2] y [P4] registraron una mayor conductividad hidráulica en los tubos de profundidad (60-110 cm) que los de superficie, siguiendo esta tendencia en los tubos de [P3], salvo en el de 60 cm. La parcela de [P1], sin embargo, no mostró diferencias claras entre tubos de distinto tamaño, siendo ésta la parcela con texturas más arenosas. Estos resultados pueden hacer pensar que las cerámicas que han recogido aguas con más contenido en material en suspensión han hecho descender la conductividad hidráulica de la cerámica.

De los resultados expuestos en la Tabla 4.2 del análisis de la varianza respecto a la conductividad hidráulica de los tubos de succión, se dedujo que:

- Los tubos con igual volumen no fueron significativamente distintos (salvo V15, V30 y V60, véase Figura 4.4). Ello podría deberse a supuestas diferencias de fabricación y/o de los puntos de muestreo seleccionados, aunque los tubos que obtuvieron menores conductividades hidráulicas fueron los de los niveles con mayor contenido en texturas finas. Por ello, cabe pensar que haya sido más influyente el lugar de colocación del tubo, que no las características propias de cada tubo, lo cual validaría la homogeneidad de fabricación de las cerámicas respecto a la conductividad hidráulica.

- En las parcelas de [P2] y [P4] se diferenciaron dos grupos de distinta conductividad, uno de superficie, que comprenderá al área de influencia de los tubos de 15 y 30 cm, y otro de profundidad, con el resto de los tubos. En la parcela de [P3], también se da esta diferenciación, discriminando el tubo de 15 cm con los profundos. En [P1], la conductividad es igual para todos. Como ya se dijo anteriormente, para vacíos no constantes (es decir, succiones puntuales) la conductividad hidráulica está en función del tamaño del tubo (Morrison & Lowery, 1990) y es probable que por ello se obtuvieran entre los tubos de mayor y menor tamaño.

Con lo dicho, se podría deducir que el factor más diferenciable fue el punto de muestreo seleccionado para el estudio y el volumen del tubo, más que las características de fabricación.

b) Área de captación de agua.

El área de captación de agua de los tubos se circunscribe a una zona de radio variable alrededor de la cerámica porosa. El flujo del agua en el suelo se ve irremediamente modificada al utilizar este tipo de muestreadores (Narasimhan & Dreiss, 1986, Wu *et al.*, 1995). Además el área de influencia estará principalmente condicionada por el tamaño del tubo (Narasimhan & Dreiss, 1986). Una aproximación simplista del área de captación de agua sería el supuesto en el que el suelo estuviera a capacidad de campo y en el tiempo cero de muestreo, es decir, en el momento en el que el tubo de succión no ha creado aún un flujo hidrodinámico modificado hacia la cerámica. Bajo estas circunstancias y, utilizando los valores de humedad en función del pF, el agua susceptible a ser captada por el tubo de succión correspondería a la retenida por el suelo a una presión de 0 a 2 bares (siendo esta última la presión límite de entrada de aire de la cerámica, correspondiente a un pF= 3.2). Los porcentajes volumétricos de agua recogidos en cada punto de muestreo son los expuestos en la Tabla 4.3 y en la Figura 4.5.

Conociendo el volumen de agua que ha entrado en el tubo, y suponiendo las condiciones ideales del caso propuesto, el área de influencia (en cm³), el área de influencia vendría determinado por la siguiente relación:

$$\text{Área de influen.} = \text{vol. muestra} * \text{vol. agua del suelo a pF 3.2} / 100 \dots \dots \dots (2)$$

donde los volúmenes se expresan en mL. Esta relación es simplemente un factor de corrección entre el volumen de agua recogida en este volumen de suelo y el volumen del suelo donde se recoge al agua. Los volúmenes medios de recogida de agua para cada tubo (mL) y sus correspondientes áreas de influencia teóricas serían las expuestas en la Tabla 4.4. Según se observan en la Tabla 4.4 y en la Figura 4.6, las áreas de captación de agua oscilaron de 68 a 1058 cm³. Es decir, bajo las condiciones descritas anteriormente, al aumentar el volumen recogido, aumentó el área de muestreo. Las parcelas con mayores áreas de influencia fueron las graníticas ([P2] y [P1]). Las variaciones encontradas en tubos de igual tamaño se pueden atribuir a diferencias entre parcelas (porcentaje de texturas finas, potencial del agua, etc.; véase Figura 4.6). La representación de las áreas de influencia de cada tubo se exponen en las Figuras 4.7., 4.8. y 4.9.

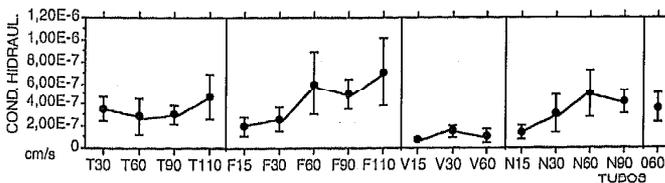


Figura 4.1. Conductividad hidráulica media (cm/s) y error estándar de cada tubo. Las abreviaturas son las mismas que las de la Tabla 4.1.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Esta aproximación de la realidad en la que se averigua el área de influencia de los tubos de succión a partir del volumen de agua recogida por el tubo no es tan idealizada, ya que el área de influencia está condicionada fundamentalmente por el volumen del tubo de succión (Wu *et al.*, 1995), aunque el comportamiento dinámico del flujo de agua en el suelo y su influencia en la solución edáfica es un tema ya más complejo de precisar.

	MEDIA	COEF. VAR.	N		MEDIA	COEF. VAR.	N
T30	3,6E-07	30	5	V15	7,3E-07	24	5
T60	2,9E-07	56	5	V30	1,5E-07	35	5
T90	3,1E-07	30	5	V60	1,1E-07	59	5
T110	4,7E-07	45	5	N15	1,4E-07	40	5
F15	2,0E-07	43	5	N30	3,1E-07	56	5
F30	2,6E-07	41	5	N60	5,0E-07	43	5
F60	6,0E-07	49	5	N90	4,2E-07	26	5
F90	5,0E-07	27	5	0 60	3,6E-07	37	5
F110	7,0E-07	44	5				

Tabla 4.1. Conductividad hidráulica media (cm/s), coeficiente de variación y número de datos (N) de cada tubo. Leyenda de las muestras: parcela y profundidad, en cm. 0 corresponde a un tubo control.

F15		F15		F30		F60		F90		F110		N15		N30		N60		N90		T30		T60		T90		T110		V15		V30		V60		0 60		
F30	1	1																																		
F60	1	1	1																																	
F90	1	1	1	1																																
F110	1	1	1	1	1																															
N15					1	1																														
N30						1																														
N60	1		5																																	
N90									1	1																										
T30											1																									
T60												1																								
T90													1																							
T110	1										5	1																								
V15														5	1																					
V30																																				
V60																																				
0 60																																				
	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60	0 60																			

Conductividad hidráulica ANOVA
1= diferencias significativas al 1%
5= diferencias significativas al 5%

Tabla 4.2. Análisis de la varianza respecto a la conductividad hidráulica de los tubos de succión. Las abreviaturas son las mismas que en la Tabla 4.1.

profundidad	15cm	30cm	60cm	90cm	110cm
Parcela					
Trevejo	-	76	74	82	84
Fuenteguinaldo	80	78	76	70	70
Villasrubias	76	74	67	-	-
Navasfrías	76	72	74	77	-

Tabla 4.3. Porcentaje de contenido de agua en el perfil edáfico a pF 3.2 (2 bares) para los perfiles a estudio.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital. 2005

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

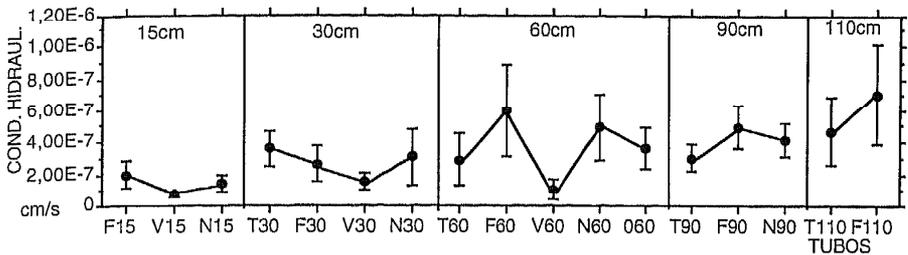


Figura 4.4. Conductividad hidráulica, en cm/s (eje de ordenadas), en función de la longitud del tubo, en cm (eje de abscisas). Las abreviaturas son las mismas que en la Tabla 4.1.

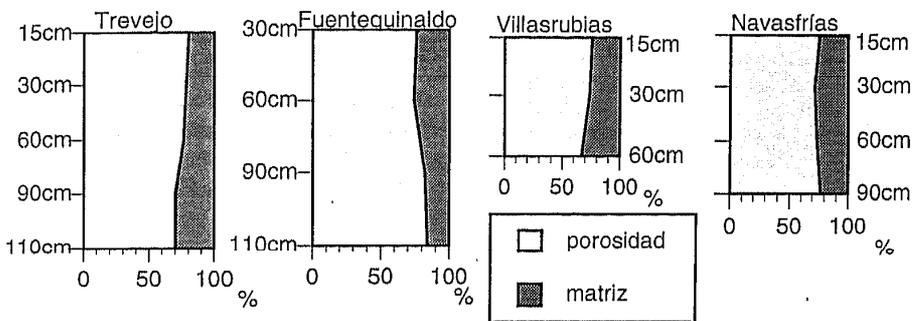


Figura 4.5. Porcentaje de porosidad y matriz obtenido a partir del dato de pF 3.2 (entre 300-1,5 µm de diámetro de poro) en los perfiles edáficos de las parcelas.

En resumen y, bajo las condiciones restringidas descritas en este apartado, se puede afirmar que, para cada periodo de muestreo (de 1 a 2 semanas), el agua recogida procede de un área alrededor de la cerámica bastante limitado y, por ello, se puede suponer que el agua recogida en cada tubo para cada muestreo no ha tenido interferencias con la recogida en otros tubos.

En definitiva, se considera que el agua ha sido extraída en unos márgenes aceptables incluidos en el nivel de profundidad de suelo correspondiente para cada tubo.

4.2.2. Calibración química de la cerámica de los tubos de succión.

La cápsula es la zona de entrada por donde penetra el agua en los tubos de succión es una cerámica porosa, cuya composición (caolín, talco, alúmina, etc.) permite el intercambio iónico con la solución del suelo (Soilmoisture, 1989). Por ello, se creyó conveniente hacer un calibrado químico de la cerámica en el laboratorio. Se consideraron dos tipos de muestra: la solución de entrada en la cerámica (**Sec**) y la solución blanco (**Sbl**) (véase Figura 4.10). Los datos obtenidos de la calibración se relacionaron por rectas de regresión (véanse Figuras 4.11. y 4.12), para poder aplicar un factor de corrección a los valores de concentración de las muestras de agua obtenidas en el campo.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

	vol. recogido (mL)	vol. pF (%)	area de influencia (cm ²)	radio de influencia (cm)
T20	383	76	291	4,1
T60	727	74	538	5,0
T90	1043	82	855	5,9
T110	1259	84	1058	6,3
F15	205	80	164	3,4
F30	382	78	282	4,1
F60	507	76	385	4,5
F90	555	70	389	4,5
F110	775	70	543	5,1
V15	118	76	90	2,8
V30	229	74	169	3,4
V60	163	68	111	3,0
N15	151	70	115	3,0
N30	94	72	68	2,5
N60	684	74	506	4,9
N90	366	78	285	4,1

Tabla 4.4. Areas de influencia en cm² de cada tubo. (Leyenda la misma que en la Tabla 4.1).

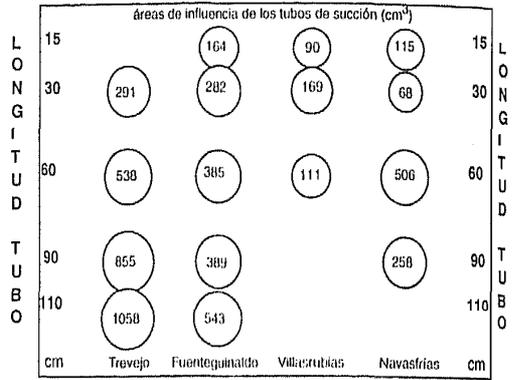


Figura 4.6. Areas de influencia de los tubos de succión. La única medida representativa del área de influencia es la vertical.

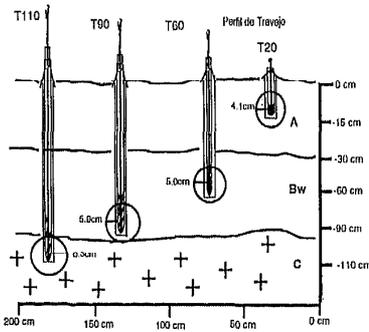


Figura 4.7. Areas de influencia de los tubos de succión del perfil de [P1].

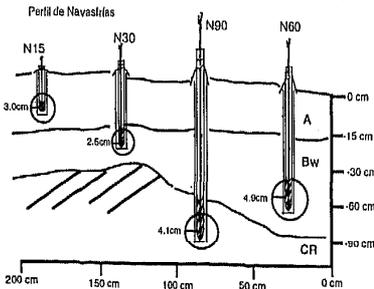
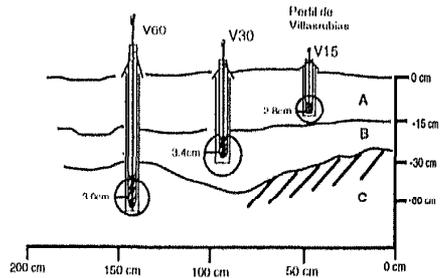


Figura 4.9. Areas de influencia de los tubos de succión del perfil de [P4].

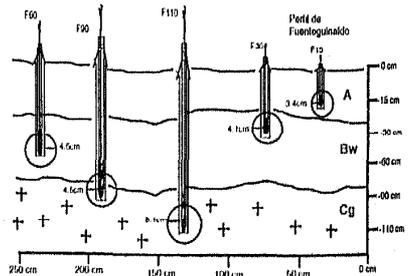


Figura 4.8. Areas de influencia de los tubos de succión colocados en el perfil de [P2] (arriba) y [P3] (abajo).

A continuación se exponen las ecuaciones de regresión entre Sec (variable dependiente) y Sbl (variable independiente) para los diferentes parámetros de concentración de la solución edáfica considerados (todas las ecuaciones son significativas al 0.1%; número de datos (n=64):

- Para el pH: $Sec = 0.601 Sbl + 2.409$; $r^2 = 0.57$
- Para la conductividad eléctrica: $Sec = 0.877 Sbl + 3,744$; $r^2 = 0.93$
- Para el Si: $Sec = 0.934 Sbl + 0.247$; $r^2 = 0.94$
- Para el Al: $Sec = 0.878 Sbl + 0.048$; $r^2 = 0.83$
- Para el Fe: $Sec = 0.407 Sbl + 0.014$; $r^2 = 0.50$
- Para el Mn: $Sec = 0.729 Sbl + 0.004$; $r^2 = 0.93$
- Para el Zn: $Sec = 0.746 Sbl + 0.14$; $r^2 = 0.68$
- Para el Cu: $Sec = 19.49 Sbl + 0.005$; $r^2 = 0.28$
- Para el COD: $Sec = 0.748 Sbl + 0.683$; $r^2 = 0.82$
- Para el Na: $Sec = 0.657 Sbl + 0.604$; $r^2 = 0.52$
- Para el K: $Sec = 0.855 Sbl + 0.219$; $r^2 = 0.90$
- Para el Ca: $Sec = 0.783 Sbl + 0.12$; $r^2 = 0.92$
- Para el Mg: $Sec = 0.842 Sbl + 0.109$; $r^2 = 0.78$
- Para el Cl: $Sec = 0.887 Sbl + 0.339$; $r^2 = 0.93$
- Para el NO_3^- : $Sec = 0.968 Sbl + 0.047$; $r^2 = 0.99$
- Para el $PO_4H_2^-$: $Sec = 0.708 Sbl + 0.42$; $r^2 = 0.47$
- Para el SO_4^{2-} : $Sec = 0.873 Sbl + 0.225$; $r^2 = 0.90$

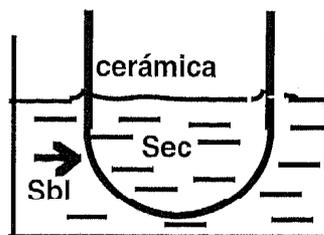


Figura 4.10. Esquema de obtención de las muestras de calibrado: Sec = solución de entrada de la cerámica; Sbl = solución blanco. La flecha indica el sentido de circulación del agua (del vaso hacia la cerámica)

Por lo general, los ajustes fueron buenos, salvo para el Fe, aunque también se puede considerar significativo. El ajuste del Cu que no fue bueno, quizás debido a la muy baja concentración detectada de este elemento ($\mu g/l$). Los resultados analíticos de las aguas procedentes de los tubos de succión recogidas en el campo, se modificaron con los siguientes porcentajes de corrección, a partir de las ecuaciones anteriores (véase Figura 4.13):

- Para el pH: Sec = 109.2% de Sbl (aumentó un 9.2%)
- Para la conductividad eléctrica: Sec = 95.2% de Sbl (retuvo un 4.8%)
- Para el COD: Sec = 82% de Sbl (retuvo un 18%)
- Para el Si: Sec = 106.2% de Sbl (aumentó un 6.2%)
- Para el Al: Sec = 92.6% de Sbl (retuvo un 7.4%)
- Para el Fe: Sec = 54.7% de Sbl (retuvo un 45.3%)
- Para el Mn: Sec = 76.9% de Sbl (retuvo un 23.1%)
- Para el Zn: Sec = 109.6% de Sbl (aumentó un 9.6%)
- Para el Cu: Sec = 1999% de Sbl (aumentó un 1899%)
- Para el Na: Sec = 95.9% de Sbl (retuvo un 4.1%)
- Para el K: Sec = 89.9% de Sbl (retuvo un 10.1%)
- Para el Ca: Sec = 82.3% de Sbl (retuvo un 17.7%)
- Para el Mg: Sec = 89.7% de Sbl (retuvo un 10.4%)
- Para el Cl: Sec = 95.5% de Sbl (retuvo un 4.5%)
- Para el NO_3^- : Sec = 99.2% de Sbl (retuvo un 0.8%)
- Para el $H_2PO_4^-$: Sec = 112.8% de Sbl (aumentó un 12.8%)
- Para el SO_4^{2-} : Sec = 93% de Sbl (retuvo un 7%)

Así se puede afirmar que bajo las condiciones de esta calibración, el H, Na, Zn, $H_2PO_4^-$ y Si, en general, aumentaron su concentración al atravesar la cerámica, aunque el incremento fue modera-



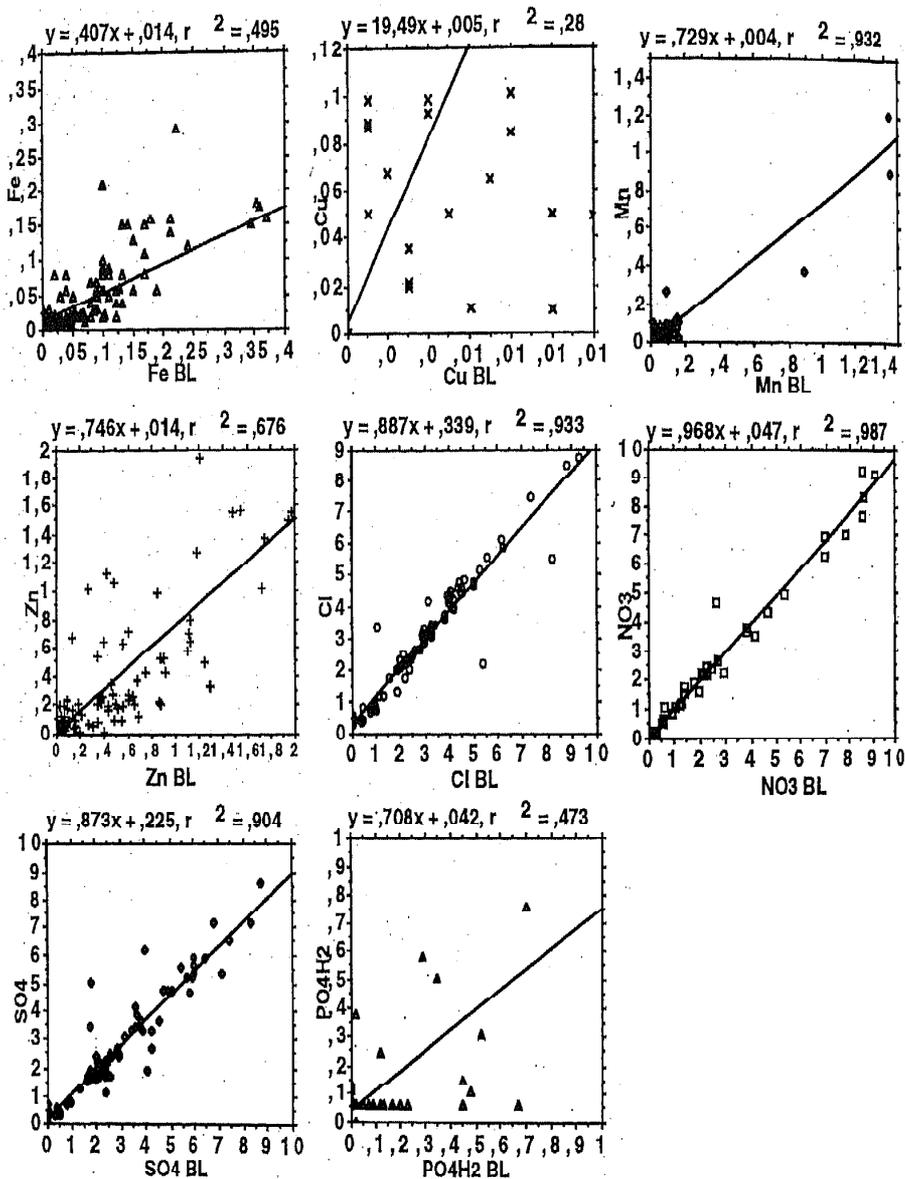


Figura 4.11. Rectas de regresión del correspondiente parámetro analizado en el calibrado (eje de ordenadas): valor de cada parámetro para la muestra de entrada de agua en la cerámica (Sec); eje de abscisas: valor del blanco (Sbl).

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

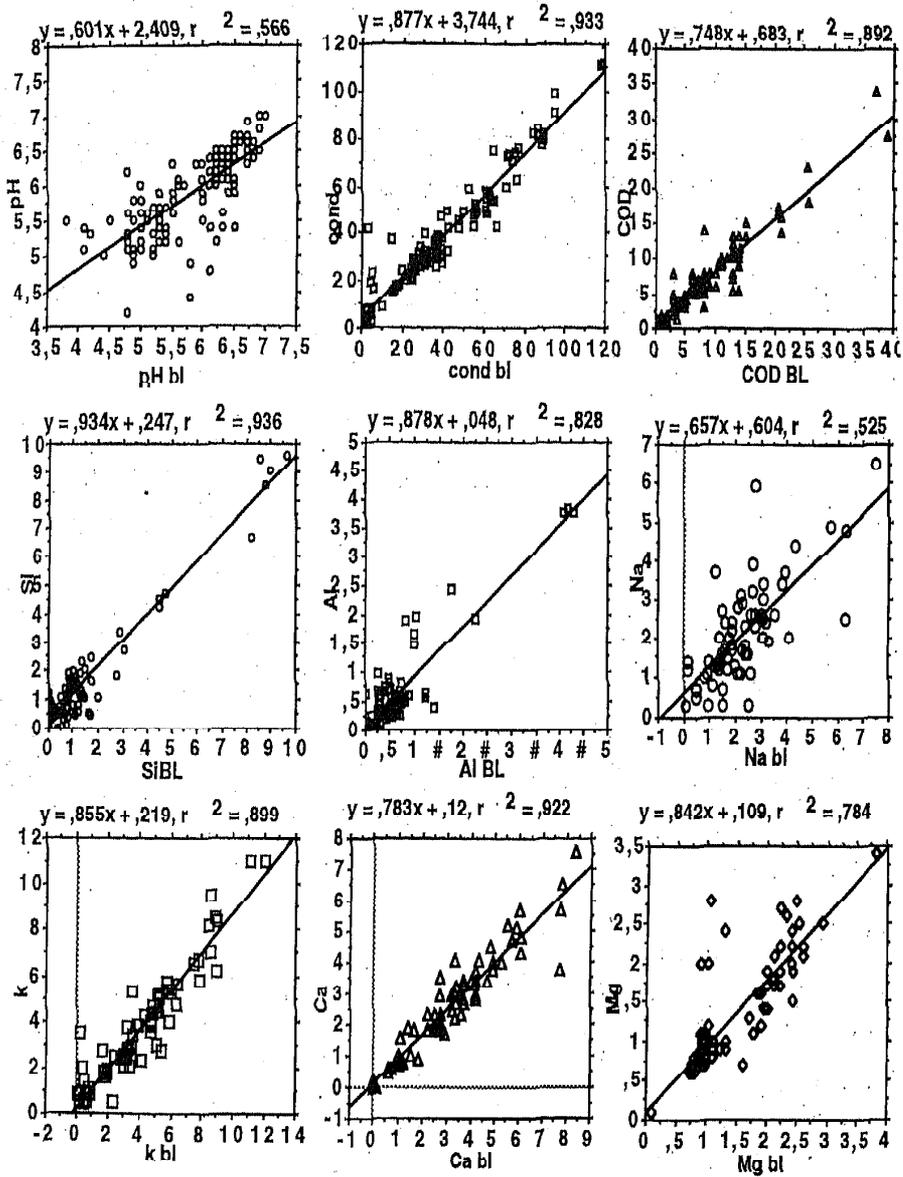


Figura 4.12. Rectas de regresión del correspondiente parámetro analizado en el calibrado (eje de ordenadas): valor de cada parámetro para la muestra de entrada de agua en la cerámica (Sec); eje de abcisas: valor del blanco (Sbl).

do, entre un 4.1 y 12.8%. Para el Cu, además de presentar un ajuste poco aceptable ($r^2 = 0.28$), el aumento sufrido al atravesar la cerámica fue exageradamente alto, y por ello, todas las consideraciones respecto al Cu se harán con muchas reservas. Por otro lado, el K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, los aniones inorgánicos, el COD y la conductividad eléctrica en general redujeron su valor al atravesar la cerámica (retenidos o filtrados, si estos elementos se encontraban asociados a moléculas mayores del diámetro de poro de la cerámica, 1.44 μm ; Moreno, 1994). La disminución de concentración al atravesar la cerámica fue poco apreciable para el Cl^- , NO_3^- y el $\text{SO}_4^{=}$ (entre un 0.8 y un 7% de pérdida), y el resto entre un 23.1 y un 7.4%. Un caso particular fue el Fe, con unas diferencias del 45.3% entre las soluciones del suelo (Sbl) y las que penetraron por la cerámica (Sec). Es decir, los componentes de la solución edáfica menos afectados al entrar en el tubo fueron: Cl, NO_3^- , $\text{SO}_4^{=}$, Na, Si y la conductividad en general, cuyos valores entre muestras de entrada y de salida rondaron el 5% de cambio. Un caso excepcional fue el NO_3^- , con una variación casi inapreciable, del 0,8%. Cabe destacar que el fosfato no es uno de los iones con mayores variaciones ni peores ajustes, pudiéndose considerar dentro de los márgenes normales encontrados en este estudio. Sin embargo, hay autores como Bothcer *et al.* (1984), que detectaron una retención importante de fosfato en cerámicas usadas para la extracción de solución del suelo.

En resumen, los componentes de la solución edáfica se clasificaron según el porcentaje de cambio sufrido al atravesar la cerámica, y se definieron los siguientes grupos, sin considerar el cambio desproporcionado del Cu:

- Porcentaje de cambio del 1 al 7%: Cl, NO_3^- , $\text{SO}_4^{=}$, Na, Si, Al y la conductividad eléctrica.
- Porcentaje de cambio del 9 al 23%: H_2PO_4^- , pH, COD, K, Ca, Mg y Mn.
- Porcentaje de cambio del 45%: el Fe.

Este comportamiento pudo ser un reflejo de la composición aproximada de la cerámica (Soilmoisture, 1989): 56% SiO_2 , 15% Al_2O_3 , 12% MgO, y pequeñas cantidades de Fe_2O_3 , CaO, K_2O y Na_2O . Los óxidos de los componentes principales de la cerámica corresponden a los componentes de la solución edáfica menos modificados al atravesar la cerámica, excepto el Mg. Los iones, en general, se han visto poco afectados, al igual que el Na que es un elemento muy móvil. El resto de componentes de la solución edáfica se ha visto retenida en mayor medida, sobre todo el Fe.

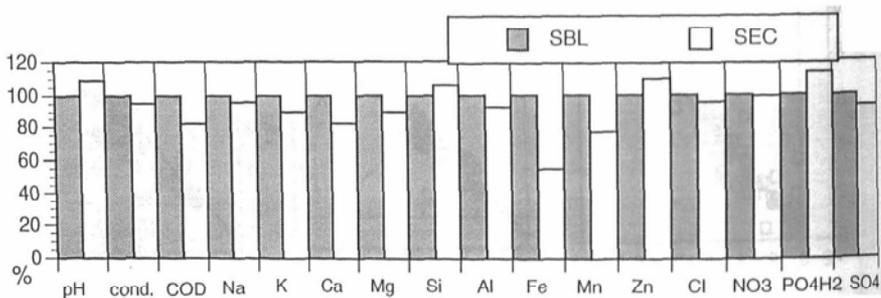


Figura 4.13. Concentraciones de la solución de blanco (Sbl) y de entrada en la cerámica (Sec). El blanco toma el valor del 100%, mientras que el valor de entrada de la cerámica está referido a las variaciones sufridas de aumento o disminución respecto al blanco.

4.2.3. Análisis de resultados de los tubos de succión.

El registro de datos de solución edáfica obtenida con los tubos de succión ha consistido en una repetición temporal, con el objeto de estudiar su variación. Para ello se ha realizado un análisis de la varianza aplicando el test factorial de Fisher PLSD, y la correlación entre parámetros mediante el test de Spearman. Los valores de concentración media anuales de la solución edáfica se exponen en las Tablas 4.6 y 4.7.

A) VARIACION TEMPORAL.

La recogida de muestras de agua en los tubos de succión, colocados en los perfiles edáficos forestales de las parcelas seleccionadas, se extendió a más de dos años (primavera 1992-verano 1994), correspondiendo a algo más de dos ciclos hidrológicos. Con este muestreo se han intentado deducir las tendencias de los parámetros analizados a lo largo del tiempo, diferenciando entre los períodos de humectación y de secado del ciclo hidrológico del suelo. En los **períodos de humectación** el suelo se recarga de agua, después de la sequía estival, comenzando en otoño y finalizando a mediados de la primavera. En los **períodos de desecación** el suelo comienza, a mediados de la primavera, a perder agua sin recargas suficientes hasta llegar a los mínimos del verano (véase Figura 3.7.). Otro posible planteamiento de la variación temporal de la concentración de la solución edáfica hubiera sido la diferenciación por estaciones: otoño, invierno, primavera y verano (Feller, 1977; Ransom & Smeck, 1986; Karathnasis, 1991; Ponizovskiy & Polubesova, 1991). Teniendo en cuenta que los ciclos hidrológicos considerados en este estudio comenzaron en noviembre y terminaron a principios de julio (Moreno, 1994), la diferenciación por estaciones resulta fragmentaria. Por ello, se consideró más adecuado, para los objetivos del presente trabajo, utilizar como criterio el estado de humedad del suelo, aprovechando además que el comienzo del periodo de **actividad vegetal** coincide con el inicio del periodo de desecación (Moreno, 1994). Esta diferenciación entre periodo húmedo y seco fue utilizada también en el trabajo de Swistock *et al.* (1990).

La diferenciación entre los períodos de humectación y de secado se ha hecho a partir del trabajo de Moreno (1994) realizado en estas mismas parcelas respecto a la evolución temporal del contenido de agua del suelo (véase Figura 4.14). Del ciclo hidrológico 1993/94 no se dispuso de datos de la humedad del suelo, por lo cual, éstos se extrapolaron de los obtenidos por Moreno (1994) para los años anteriores. Los períodos de humectación se extendieron desde el inicio del ciclo hasta **finales de abril**; los de desecación de finales de abril hasta el término del ciclo en cuestión.

El muestreo de la solución edáfica con los tubos de succión se empezó casi en la finalización de un ciclo hidrológico (principios de marzo), sobretudo para las parcelas de [P1] y [P3] (principios de junio) y, por ello, este ciclo inicial se consideró tan sólo como una etapa de estabilización. El primer y el segundo ciclo comenzaron en noviembre (aunque en el perfil de [P2], en los niveles 90 y 110 cm el primer ciclo empezó en febrero, ya que la disponibilidad de agua en este perfil no se hizo factible hasta esa fecha), y el final de ambos fue a principios de julio. Hay que señalar que la toma de muestras del segundo ciclo fue más continuada (cada semana), existiendo por ello más datos y, por ello, la extensión del mismo ha resultado mayor, aunque transcurrió prácticamente el mismo tiempo entre ambos ciclos hidrológicos. El estudio de los períodos de humectación y secado de cada ciclo hidrológico se abordó mediante el análisis de la varianza de los mismos, una comparación de medias y coeficientes de variación y, la representación temporal de cada parámetro en los puntos de muestreo.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES. TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

fecha*	TREV.	FUEN.	VILL.	NAV.	
02/04/92	-	25	-	74	
07/04/92	-	63	-	89	
04/21/92	-	1	-	2	1a
07/05/92	-	1	-	0	2b
05/19/92	-	7	-	18	tot
06/06/92	6	51	50	135	2a
06/21/92	16	22	21	22	2b
08/07/92	2	4	18	0	tot
10/20/92	198	103	153	167	
02/11/92	57	11	16	42	
07/11/92	0	0	0	0	
11/19/92	15	12	13	27	1a
11/12/92	131	28	34	90	
12/29/92	43	39	53	68	
01/29/93	58	25	3	34	
11/02/93	85	90	95	96	
07/03/93	2	3	58	2	
03/26/93	51	40	1	44	
04/16/93	14	6	11	26	
05/05/93	85	65	14	96	
05/23/93	120	116	144	163	1b
06/03/93	80	80	79	93	
06/18/93	20	20	47	27	
07/07/93	5	2	8	10	
07/23/93	0	1	1	1	
10/15/93	366	310	250	161	
10/29/93	89	148	100	150	
12/11/93	286	200	250	250	
11/30/93	34	15	25	30	
12/16/93	6	5	5	5	
05/01/94	106	80	85	90	2a
01/20/94	88	60	65	70	
04/02/94	34	25	20	34	
02/17/94	99	80	85	99	
07/03/94	153	80	150	153	
03/15/94	0	4	4	0	
03/22/94	0	0	0	0	
03/27/94	1	0	0	1	
05/04/94	6	2	2	6	
04/13/94	3	1	1	3	
04/19/94	1	1	1	1	
04/27/94	60	61	61	60	
05/03/94	0	0	0	0	
05/09/94	1	1	1	1	
05/18/94	141	105	105	105	
05/26/94	215	180	180	200	2b
06/03/94	0	0	0	0	
06/09/94	1	0	0	0	
06/14/94	0	0	0	0	
06/19/94	0	0	0	0	
06/24/94	0	0	0	0	
07/04/94	1	0	0	0	

Tabla 4.4. Precipitaciones atmosférica (en mm) caídas en el tiempo de muestreo de los tubos de succión; fecha*= mes, día, año; 1a=periodo de humectación del ciclo 1; 1b=periodo de desecación del ciclo 1; 2a=periodo de humectación del ciclo 2; 2b=periodo de desecación del ciclo 2.

	TREV.	FUEN.	VILL.	NAV.
1a	654	359	436	597
2b	310	284	292	390
tot	964	643	729	987
2a	1271	1011	1043	1052
2b	419	346	346	366
tot	1690	1357	1389	1419

Características pluviométricas de los periodos hidrológicos.

Se han registrado las lluvias caídas entre muestreos con el fin de relacionarlo con la variación temporal de la concentración de la solución edáfica forestal analizada. Los dos ciclos hidrológicos considerados (a= 1992-93, b= 1993-94) fueron en cuanto a la pluviometría bien distintos, siendo la del primero prácticamente la mitad de la del segundo ciclo (véase Tabla 4.5). En los periodos de humectación la precipitación fue mayor que en los de desecación (aproximadamente el doble).

A.1. Volumen de agua recogido y rango de succión.

a) Volumen de agua recogido.

De los datos de la Figura 4.15, se ha deducido que los valores más homogéneos y altos de volúmenes de agua recogidos en los tubos de succión han sido los del perfil de [P1]. Los inicios de ciclo (1a, 2a) alcanzaron rápidamente niveles altos de volumen de agua para todas las parcelas. en contraste con los descensos de final de ciclo, que fueron más progresivos. Esto podría ser un reflejo del fenómeno de histéresis, consistente en que los suelos la retención de agua es siempre más alta en periodos de humectación que en los de secado (Riou, 1992; Wild, 1993).

En general, el periodo de humectación fue más homogéneo en volúmenes de agua recogidos que el de desecación para el ciclo 2, y a la inversa para el ciclo 1 (véase Tabla 4.8). Las mayores oscilaciones pudieron deberse a una mayor variación en las precipitaciones, acompañado con un aumento de la evapotranspiración en el caso del periodo de desecación. Las primaveras en esta zona no suelen ser muy lluviosas, pero los meses de mayo tienden a diferenciarse por su alta pluviosidad, lo cual supone una recarga justo antes de empezar el periodo de desecación del suelo (Moreno, 1994; véase Figura 4.15). Considerando la media y el coeficiente de variación del volumen para cada periodo de humectación y secado (véase Tabla 4.8) se observó un comportamiento opuesto entre ciclo 1 y 2. El primero de ellos tuvo mayores valores medios en la desecación, exceptuando en el perfil de [P1] a 20, 60 y 90 cm y, en el ciclo 2, mayores en la humectación, salvo en las muestras de [P3] 15 cm. Las parcelas graníticas recogieron más agua y con menos oscilación que las de pizarras. Ello pudo ser debido a que las parcelas graníticas presentan mejores conductividades hidráulicas del suelo y, por ello, una disponibilidad de agua más constante. En general, no se observó un descenso del volumen de agua recogido entre ciclos (véase Figura 4.15), lo cual vendría a certificar la baja obstrucción de los poros de la cerámica durante el periodo de muestreo de la solución del suelo. De los resultados del análisis de la varianza (véase Tabla 4.5), se ha deducido que en el análisis de las muestras de los niveles superiores no se diferenciaron los periodos respecto a los volúmenes recogidos aunque, en general, en profundidad sí.

En resumen, parece existir una relación de causa entre la pluviometría y la variación del volumen de agua recogido y el rango de succión en periodos de humectación y secado.

b) Rango de succión (RS).

El rango de succión corresponde a la diferencia entre la succión ejercida en el tubo al inicio del muestreo y la succión residual presente en el momento de la recogida de muestra. Los rangos de succión medidos en los tubos de succión no redujeron, en general, su valor con el paso del tiempo de muestreo (véase Figura 4.16). Los rangos de succión más homogéneos y elevados correspondieron al perfil de [P1]. Al igual que sucedió con el volumen de agua recogido en los tubos de succión,

prof. Trovej.	compar. ciclo1†	Vol	R.S.	pH	Cond. elec.	COD	Si	Al	Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	Cl	SO4	NO3
20 cm	1a/b										5	5							
	2a/b		5																
60 cm	1a/b				5														
	2a/b		5																
90 cm	1a/b				5				5	5	5	5		5	5		5		5
	2a/b	‡	‡											5	5		5		5
110 cm	1a/b	5					5				5								5
	2a/b	5	5													5			
prof. Fuent.	compar. ciclo1†	Vol	R.S.	pH	Cond. elec.	COD	Si	Al	Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	Cl	SO4	NO3
15 cm	1a/b				5		5	5			5	5							5
	2a/b					5							5				5	5	
30 cm	1a/b								5										
	2a/b					5								5					
60 cm	1a/b		5																
	2a/b	5	5																5
110cm	1a/b														5	5			
	2a/b	5	5																
prof. Villacr.	compar. ciclo1†	Vol	R.S.	pH	Cond. elec.	COD	Si	Al	Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	Cl	SO4	NO3
15 cm	1a/b				5	5													
	2a/b																		5
30 cm	1a/b	5			5	5	5	5	5	5	5	5					5	5	5
	2a/b																		
60 cm	1a/b				5					5									
	2a/b																		
prof. Navast.	compar. ciclo1†	Vol	R.S.	pH	Cond. elec.	COD	Si	Al	Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	Cl	SO4	NO3
15 cm	1a/b				5							5							
	2a/b												5			5	5		
30 cm	1a/b				5	5	5	5	5	5								5	5
	2a/b								5										
60 cm	1a/b															5			
	2a/b																		
90 cm	1a/b																		
	2a/b	5																	
Vol	R.S.	pH	C. el.	COD	Si	Al	Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	Cl	SO4	NO3		

Tabla 4.5. Análisis de la varianza para dos ciclos hidrológicos (ciclo 1: 1992/93 y ciclo 2: 1993/94), entre los periodos de humectación (a) y desecación (b), para cada parcela y profundidad. 5= diferencias significativas al 5% entre los periodos de humectación/secado (a/b) de una misma parcela. †= relación entre periodos de humectación-secado pertenecientes a un mismo ciclo hidrológico (ciclo 1 ó 2).

TREVEJO

prof. (cm)	Volumen (mL)	R.Succión (cb)	pH	H (mg/L)	Conduct. (μ S/cm)	COD (mg/L)
20	383 \pm 21	55 \pm 4	5,3 \pm 0,20	0,005	20 \pm 1	6 \pm 0,5
60	727 \pm 35	56 \pm 3	5,4 \pm 0,03	0,004	19 \pm 1	6 \pm 0,5
90	1043 \pm 50	53 \pm 3	5,1 \pm 0,04	0,008	28 \pm 3	5 \pm 0,4
110	1259 \pm 66	43 \pm 3	5,2 \pm 0,13	0,006	18 \pm 1	5 \pm 0,4

FUENTEGUINALDO

prof. (cm)	Volumen (mL)	R.Succión (cb)	pH	H (mg/L)	Conduct. (μ S/cm)	COD (mg/L)
15	205 \pm 14	58 \pm 4	6,2 \pm 0,05	0,001	56 \pm 6	31 \pm 3,2
30	362 \pm 23	51 \pm 4	5,8 \pm 0,05	0,002	43 \pm 2	19 \pm 1,5
60	506 \pm 44	34 \pm 4	5,4 \pm 0,05	0,004	28 \pm 1	9 \pm 0,8
90	555 \pm 58	25 \pm 4	5,3 \pm 0,06	0,005	36 \pm 1	9 \pm 0,8
110	772 \pm 77	30 \pm 4	5,3 \pm 0,09	0,005	36 \pm 3	9 \pm 0,8

VILLASRUBÍAS

prof. (cm)	Volumen (mL)	R.Succión (cb)	pH	H (mg/L)	Conduct. (μ S/cm)	COD (mg/L)
15	118 \pm 12	27 \pm 4	5,6 \pm 0,07	0,003	25 \pm 3	30 \pm 4
30	229 \pm 26	27 \pm 4	5,2 \pm 0,05	0,006	35 \pm 5	84 \pm 25,8
60	163 \pm 21	12 \pm 3	5,2 \pm 0,04	0,006	38 \pm 3	80 \pm 18,9

NAVASFRÍAS

prof. (cm)	Volumen (mL)	R.Succión (cb)	pH	H (mg/L)	Conduct. (μ S/cm)	COD (mg/L)
15	151 \pm 14	37 \pm 4	5,9 \pm 0,07	0,001	25 \pm 2	10 \pm 0,9
30	94 \pm 19	19 \pm 5	6,1 \pm 0,06	0,001	33 \pm 4	15 \pm 1,2
60	684 \pm 30	49 \pm 3	5,7 \pm 0,05	0,002	16 \pm 1	13 \pm 1,9
90	366 \pm 43	19 \pm 3	5,9 \pm 0,04	0,001	13 \pm 1	5 \pm 0,4

Tabla 4.6. Valores medios y error estándar de algunos parámetros del agua obtenida con los tubos de succión: volumen, rango de succión, pH, H, conductividad eléctrica y carbono orgánico disuelto (COD).

S. M. TREVEJO

prof.	Si	Al	Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	cloruros	nitros	sulfatos
20	3,6±0,35	0,21±0,01	2,2±0,18	1,7±0,11	0,43±0,05	0,67±0,03	0,11±0,03	0,001±0,0003	0,21±0,07	0,33±0,08	1,8±0,18	0,16±0,05	2,47±0,40
60	1,9±0,21	0,15±0,02	1,8±0,12	1,5±0,11	0,44±0,06	0,64±0,02	0,12±0,05	0,001±0,0003	0,09±0,03	0,38±0,11	1,7±0,12	0,28±0,12	2,57±0,31
90	2,1±0,30	0,40±0,16	2,6±0,19	1,0±0,10	0,39±0,08	0,86±0,11	0,26±0,17	0,002±0,0008	0,36±0,11	0,49±0,17	4,6±0,67	0,31±0,07	1,84±0,31
110	3,0±0,58	0,15±0,02	2,2±0,24	1,0±0,09	0,36±0,04	0,54±0,03	0,09±0,03	0,002±0,0006	0,21±0,07	0,4±0,13	2,4±0,15	0,37±0,10	1,09±0,20

FUENTEGUINALDO

prof.	Si	Al	Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	cloruros	nitros	sulfatos
15	20,0±2,9	0,25±0,02	2,1±0,12	5,9±0,21	2,1±0,31	1,9±0,26	0,44±0,15	0,002±0,0005	0,14±0,05	0,86±0,30	3±0,50	2,2±0,87	3,8±0,45
30	14,0±1,5	0,27±0,02	2,2±0,14	6,44±0,17	0,7±0,07	1,0±0,06	0,35±0,12	0,001±0,0003	0,06±0,02	0,46±0,15	1,7±0,19	2,0±0,32	4,2±0,54
60	12,0±0,7	0,13±0,01	2,3±0,23	2,9±0,09	0,3±0,05	0,6±0,02	0,11±0,04	0,001±0,0003	0,46±0,15	0,33±0,06	2,6±0,15	0,3±0,05	2,9±0,51
90	13,0±0,5	0,17±0,02	2,8±0,19	3,4±0,08	0,4±0,05	0,7±0,02	0,11±0,03	0,001±0,0002	0,36±0,12	0,33±0,06	3,5±0,14	0,2±0,03	3,9±0,77
110	13,0±0,6	0,14±0,01	2,8±0,20	2,2±0,56	0,3±0,03	1,0±0,03	0,07±0,02	0,001±0,0003	0,5±0,17	0,38±0,07	3,9±0,14	0,4±0,06	3,5±0,67

VILLASRUBIAS

prof.	Si	Al	Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	cloruros	nitros	sulfatos
15	6,1±0,81	0,59±0,06	2,1±0,20	2,1±0,19	0,43±0,05	0,75±0,03	0,41±0,17	0,003±0,0007	0,28±0,10	1,83±0,72	1,4±0,28	0,13±0,03	1,62±0,22
30	7,3±1,07	1,43±0,22	2,4±0,21	3,0±0,55	1,1±0,16	0,98±0,11	0,50±0,15	0,003±0,0010	0,45±0,16	0,64±0,21	1,3±0,30	0,11±0,02	2,31±0,26
60	6,3±1,01	1,29±0,19	2,2±0,17	3,2±0,34	1,17±0,12	1,15±0,09	0,71±0,24	0,003±0,0010	0,56±0,16	1,89±1,03	1,3±0,13	0,22±0,06	2,18±0,12

NAVASFRÍAS

prof.	Si	Al	Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	cloruros	nitros	sulfatos
15	3,0±0,4	0,38±0,02	1,8±0,16	1,5±0,14	1±0,09	0,9±0,05	0,11±0,02	0,001±0,0003	0,07±0,03	0,79±0,27	2,4±0,44	0,2±0,04	2,4±0,24
30	6,1±1,1	0,21±0,02	2,4±0,36	1,7±0,23	1,1±0,21	1,0±0,15	0,12±0,04	0,002±0,0006	0,07±0,03	0,67±0,24	4,3±1,11	0,6±0,27	4,4±1,12
60	3,0±0,6	0,11±0,02	1,8±0,11	0,8±0,11	0,5±0,08	0,7±0,02	0,06±0,02	0,001±0,0002	0,08±0,02	0,37±0,12	1,7±0,20	0,2±0,02	2,2±0,26
90	2,0±0,2	0,08±0,01	1,9±0,15	0,6±0,08	0,3±0,04	0,5±0,02	0,04±0,01	0,001±0,0003	0,05±0,01	0,27±0,05	1,2±0,10	0,2±0,03	1,5±0,29

*	N.d.	(<0,01)	(0,5-5)	(1-10)	(30-100)	(5-50)	(<0,005)	(0,03-0,3)	(0,1-10)	(<0,005)	(60-600)	N.d.	(50-500)
---	------	---------	---------	--------	----------	--------	----------	------------	----------	----------	----------	------	----------

Tabla 4.6. Valores medios de concentración (mg/L) ; error estándar de la solución del suelo obtenida con los tubos de succión. Profundidad en cms. *Concentraciones representativas de iones en las soluciones de suelo de regiones templadas (Bohn et al. 1993). N.d.=No determinado.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Tabla 4.8. Medias y coeficientes de variación del volumen de agua recogido en los tubos de succión (en mL), de cada muestra obtenida a distintas profundidades en los perfiles seleccionados. Periodos diferenciados: primer ciclo: periodo de humectación (1a) y periodo de desecación (1b); segundo ciclo: periodo de humectación (2a) y periodo de desecación (2b).

prof. Travej.	periodos ciclos	Vol (mL)	coef. variac.	Nº muestras.	prof. Fuent.	periodos ciclos	Vol (mL)	coef. variac.	Nº muestras
20 cm	1a	447	3	10	15 cm	1a	228	29	9
	1b	411	23	6		1b	263	9	5
	2a	437	6	15		2a	246	26	14
	2b	317	56	11		2b	195	52	8
60 cm	1a	824	9	9	30 cm	1a	395	33	9
	1b	789	13	6		1b	439	25	6
	2a	806	10	15		2a	443	19	14
	2b	709	35	11		2b	303	47	9
90 cm	1a	1223	5	9	60 cm	1a	588	51	4
	1b	1119	13	6		1b	715	21	5
	2a	1170	6	14		2a	670	30	14
	2b	906	43	11		2b	323	78	11
110 cm	1a	1237	39	9	90 cm	1a	330	55	7
	1b	1532	9	6		2a	806	41	14
	2a	1476	11	14		2b	393	98	12
	2b	909	58	13		110cm	1a	459	95
						2a	1191	34	14
						2b	650	78	13
prof. Villasr.	periodos ciclos	Vol (mL)	coef. variac.	Nº muestras.	prof. Navasf.	periodos ciclos	Vol (mL)	coef. variac.	Nº muestras
15 cm	1a	83	71	10	15 cm	1a	200	39	9
	1b	160	37	4		1b	206	40	5
	2a	141	46	14		2a	174	52	15
	2b	151	50	9		2b	105	97	8
30 cm	1a	73	67	9	30 cm	1a	49	34	7
	1b	213	44	5		1b	48	55	6
	2a	363	39	13		2a	85	54	11
	2b	281	48	10		60 cm	1a	594	39
60 cm	1a	85	51	6	60 cm	1b	695	35	7
	1b	179	52	5		2a	802	11	15
	2a	218	75	14		2b	700	29	11
	2b	153	77	11		90 cm	1a	153	34
						1b	212	21	6
						2a	398	49	15
						2b	164	57	12

Tabla 4.9. Medias y coeficiente de variación del rango de succión obtenidos con los tubos de succión (en cb) de las muestras obtenidas a distintas profundidades en las parcelas de experimentación. Periodos diferenciados: los mismos que en la Tabla 4.8.

prof. Travej.	periodos ciclos	RS (mb)	coef. variac.	Nº muestras.	prof. Fuent.	periodos ciclos	RS (mb)	coef. variac.	Nº muestras.
20 cm	1a	70	6	10	15 cm	1a	51	57	9
	1b	57	36	6		1b	62	21	5
	2a	65	15	15		2a	63	39	14
	2b	34	87	13		2b	59	45	11
60 cm	1a	67	3	9	30 cm	1a	52	57	9
	1b	58	26	6		1b	58	41	6
	2a	65	10	15		2a	63	36	14
	2b	42	70	13		2b	25	109	11
90 cm	1a	65	7	9	60 cm	1a	74	2	4
	1b	57	25	6		1b	41	53	5
	2a	61	15	14		2a	40	68	14
	2b	38	69	12		2b	17	125	11
110 cm	1a	47	48	9	90 cm	1a	9	32	7
	1b	49	47	7		2a	38	65	14
	2a	53	29	14		2b	15	145	13
	2b	26	89	13		110cm	1a	14	87
						2a	45	55	14
						2b	23	107	11
prof. Villasr.	periodos ciclos	RS (mb)	coef. variac.	Nº muestras.	prof. Navasf.	periodos ciclos	RS (mb)	coef. variac.	Nº muestras.
15 cm	1a	44	47	10	15 cm	1a	46	54	9
	1b	63	7	4		1b	38	67	5
	2a	64	12	14		2a	37	77	15
	2b	52	50	13		2b	24	124	11
30 cm	1a	8	57	9	30 cm	1a	6	27	7
	1b	16	105	6		1b	6	11	6
	2a	42	52	13		2a	21	145	15
	2b	33	64	13		60 cm	1a	43	57
60 cm	1a	5	40	6	60 cm	1b	51	40	7
	1b	6	43	6		2a	60	12	15
	2a	15	126	14		2b	48	49	11
	2b	14	167	13		90 cm	1a	22	117
						1b	7	46	6
						2a	11	53	15
						2b	10	178	13

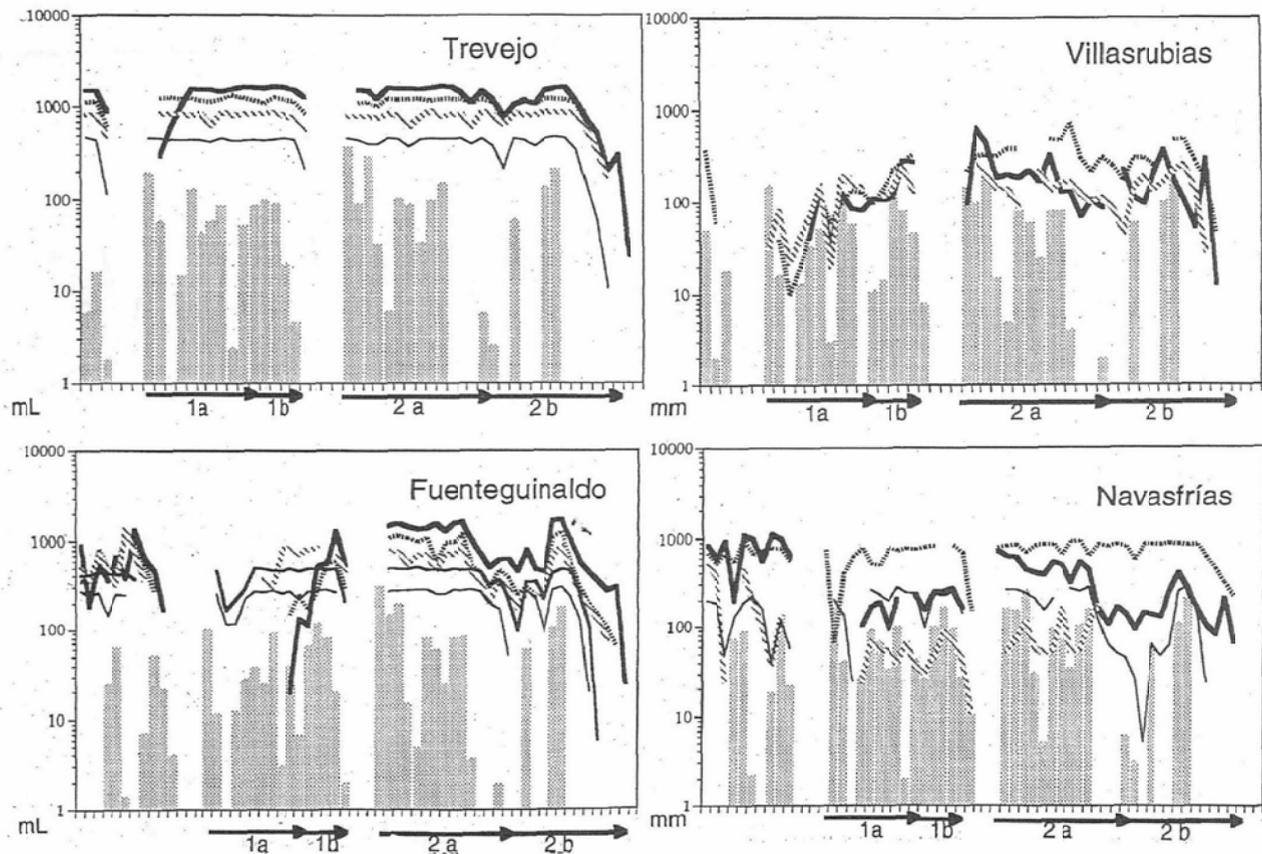


Figura 4.15. Variación temporal del volumen de agua recogido por los tubos de succión (en mL) y precipitación (las barras, en mm), durante dos ciclos hidrológicos. Ordenadas: volúmenes de agua en escala logarítmica, abscisas: periodos hidrológicos (1a, 1b, 2a, ab). Líneas (profundidad en cm.): 15-20=línea gruesa, 30=línea discontinua trazo corto, 60=línea discontinua trazo largo, 90=línea gruesa. 110=línea fina.

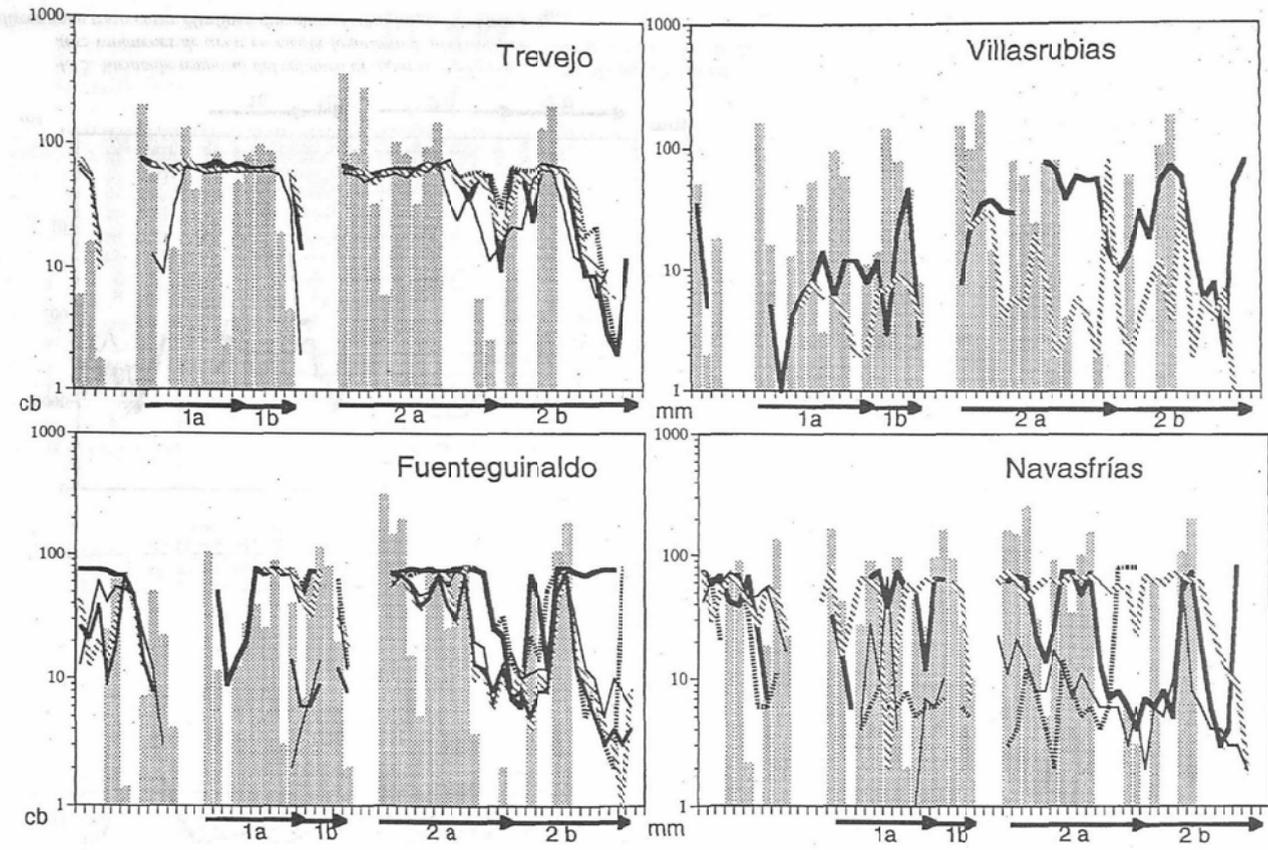


Figura 4.16. Variación temporal del rango de succión (R_s , en cb) y precipitación (las barras, en mm), de las soluciones de suelo extraídas con los tubos de succión, durante dos ciclos hidrológicos. Ordenadas: valores de rango de succión en escala logarítmica, abscisas: periodos hidrológicos (1a, 1b, 2a, 2b). Líneas (profundidad en cm.): 15-20=línea gruesa, 30=línea discontinua trazo corto, 60=línea discontinua trazo largo, 90=línea media, 110=línea fina.

los valores de rango de succión se mantuvieron más constantes y altos en las parcelas graníticas que en las de pizarra, debido probablemente a una mejor conductividad hidráulica en los perfiles edáficos desarrollados sobre granitos.

El análisis de la varianza destacó diferencias entre períodos de humectación y desecación para las aguas recogidas en los niveles de profundidad del perfil de [P2] (véase Tabla 4.5). En el de [P1], la diferenciación sólo se dio en el ciclo 2, en todo el perfil. En el de [P3] y [P4] no hubo diferenciaciones respecto al rango de succión. La baja conductividad hidráulica del suelo ralentiza la entrada de agua en el tubo y por ello la pérdida de succión ha podido ser menor en los tubos de las parcelas con conductividades hidráulicas más bajas (perfiles de grauvaca: [P3] y [P4]). Los mayores rangos de succión son causa de condiciones favorables de pérdida de succión del tubo, es decir, de mayor facilidad de entrada de agua o de aire. En este trabajo, con objeto de delimitar causas favorecedoras de los rangos de succión, aquellos rangos de succión altos por entrada de aire no se han contabilizado. En este sentido, los mayores rangos de succión correspondieron a condiciones mejores de captación de agua. En la Tabla 4.10 se observa, por lo general, un mayor rango de succión para las muestras obtenidas en períodos de humectación del ciclo 2.

Ello pudo ser ocasionado por la mayor pluviosidad de este ciclo. Por otro lado, en los períodos de desecación, el agua puede captarse a tensiones menores (fenómeno de histéresis), pero también el volumen es menor, y las condiciones de captación peores. Con ello, el rango de succión obtenido en la muestra, a tiempos iguales de muestreo, será menor en el de desecación. Aún así, se observa un paralelismo generalizado entre el rango de succión y las precipitaciones, al igual que sucede con el volumen de agua recogido, y de hecho en el ciclo 1 los rangos de succión mayores se dieron en el periodo de desecación, probablemente debido a que el periodo de humectación de este ciclo ha sido crítico, debido a la escasez de lluvias, aunque al final del mismo consiguió un estado de humedad similar al resto de los ciclos estudiados en el trabajo de Moreno (1994).

En resumen, el rango de succión resulta ser un factor, en general, paralelo a la pluviosidad, aunque los primeros valores obtenidos de rango de succión en los inicios de los ciclos fueron mayores que los obtenidos al final (fenómeno de histéresis), al igual que sucedió para el volumen de muestra recogida.

A.2. pH, conductividad eléctrica y COD.

a) pH.

La tendencia del pH en la solución del suelo recogida con los tubos de succión fue la de mantenerse relativamente constante durante el tiempo de muestreo y con la profundidad. No apreció ninguna tendencia clara a aumentar o disminuir el pH en los inicios o finales de los ciclos, ni tampoco diferencias de pH entre ciclos (véase Figura 4.17). Tampoco se obtuvo ninguna diferencia significativa entre el periodo de humectación y el de desecación, salvo en el ciclo 1 de las muestras de [P3] (véase Tabla 4.8).

No obstante, los valores medios de cada periodo se observaron algo menores en el ciclo 2, coincidiendo con mayores precipitaciones para este ciclo (véase Tabla 4.8), y el comportamiento más repetido fue el de mantener o aumentar ligeramente el pH en períodos de desecación. En el trabajo de Feller (1977), sin embargo, se observó una tendencia a disminuir el pH para la solución del horizonte mineral del suelo a finales de invierno-principios de primavera, y a aumentar en verano y otoño, hecho que podría ajustarse a las tendencias de pH encontrados en este trabajo. Con el aumento de la temperatura ambiental la actividad biológica incrementa y, con ello, la

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Tabla 4.11. Medias y coeficiente de variación del pH obtenidas para cada muestra a distintas profundidades de las parcelas de experimentación. Periodos diferenciados: los mismos que en la Tabla 4.9.

prof. Trevej.	periodos ciclos	pH	coef. variac.	Nº muestras	prof. Fuent.	periodos ciclos	pH	coef. variac.	Nº muestras
20 cm	1a	5,8	5	10	15 cm	1a	6,2	6	9
	1b	5,7	2	6		1b	6,2	2	5
	2a	5,1	26	15		2a	6,0	2	14
	2b	4,6	42	13		2b	6,1	3	8
60 cm	1a	5,5	4	9	30 cm	1a	5,7	8	9
	1b	5,5	2	6		1b	5,8	2	8
	2a	5,3	2	15		2a	5,6	2	14
	2b	5,2	2	11		2b	5,7	4	10
90 cm	1a	5,1	3	9	60 cm	1a	5,4	6	4
	1b	5,3	1	6		1b	5,4	3	6
	2a	5,0	4	14		2a	5,2	3	14
	2b	5,0	8	11		2b	5,1	5	7
110 cm	1a	5,6	8	9	90 cm	1a	5,6	5	7
	1b	5,3	1	6		2a	5,0	2	14
	2a	4,8	27	14		2b	5,1	5	7
	2b	5,1	4	10		110cm	1a	5,5	9
				2a	4,9		2	14	
				2b	5,0		8	7	

prof. Villasr.	periodos ciclos	pH	coef. variac.	Nº muestras	prof. Navasl.	periodos ciclos	pH	coef. variac.	Nº muestras
15 cm	1a	6,0	5	10	16 cm	1a	6,1	6	9
	1b	5,6	2	4		1b	6,0	2	5
	2a	5,4	2	14		2a	5,6	4	15
	2b	5,3	2	9		2b	5,5	2	8
30 cm	1a	5,5	8	9	30 cm	1a	6,2	4	7
	1b	5,3	3	6		1b	6,3	6	6
	2a	5,0	3	11		2a	5,9	5	11
	2b	5,1	2	10		60 cm	1a	5,8	7
60 cm	1a	4,9	5	6	1b		5,9	7	7
	1b	5,1	4	6	2a		5,5	2	15
	2a	5,3	2	13	2b		5,5	4	11
	2b	5,3	2	9	90 cm	1a	6,1	4	5
				1b		6,2	2	6	
				2a		5,6	4	15	
				2b		5,8	3	11	

Figura 4.12. Medias y coeficientes de variación de la conductividad eléctrica (en $\mu\text{S/cm}$) de las muestras obtenidas a distintas profundidades de las parcelas de experimentación. Periodos diferenciados: los mismos que en la Tabla 4.9.

prof. Trevej.	periodos ciclos	Cond ($\mu\text{S/cm}$)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Fuent.	periodos ciclos	Cond ($\mu\text{S/cm}$)	coef. variac.	Nº muestras
20 cm	1a	24,7	38	10	15 cm	1a	63,0	20	0
	1b	18,2	5	6		1b	39,4	2	5
	2a	15,1	32	15		2a	34,2	13	14
	2b	16,8	18	11		2b	33,7	9	8
60 cm	1a	24,4	19	9	30 cm	1a	46,4	6	9
	1b	18,5	5	6		1b	45,5	3	6
	2a	15,9	13	15		2a	33,9	19	14
	2b	14,2	9	11		2b	30,5	15	10
90 cm	1a	44,0	54	9	60 cm	1a	27,3	4	4
	1b	20,3	4	6		1b	28,0	2	6
	2a	20,1	40	14		2a	25,0	9	14
	2b	19,5	50	11		2b	22,9	2	7
110 cm	1a	23,2	26	9	90 cm	1a	32,3	5	7
	1b	20,8	8	6		2a	34,0	6	14
	2a	12,9	35	14		2b	33,1	3	7
	2b	12,6	13	10		110cm	1a	32,5	16
				2a	36,5		54	14	
				2b	32,7		9	7	

prof. Villasr.	periodos ciclos	Cond ($\mu\text{S/cm}$)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Navasl.	periodos ciclos	Cond ($\mu\text{S/cm}$)	coef. variac.	Nº muestras
15 cm	1a	39,2	26	10	15 cm	1a	25,2	35	9
	1b	21,0	12	4		1b	19,4	8	5
	2a	16,6	13	15		2a	18,8	58	10
	2b	13,8	13	8		2b	11,5	39	13
30 cm	1a	71,6	28	9	30 cm	1a	35,0	17	7
	1b	42,3	35	6		1b	27,7	32	6
	2a	14,2	14	10		2a	16,1	28	11
	2b	13,5	8	11		60 cm	1a	18,5	20
60 cm	1a	63,8	22	8	1b		14,9	40	7
	1b	47,7	17	6	2a		12,4	18	15
	2a	26,6	15	13	2b		10,4	12	11
	2b	26,8	14	9	90 cm	1a	17,2	20	5
				1b		13,2	6	8	
				2a		8,9	21	15	
				2b		9,3	37	11	

producción de dióxido de carbono, que baja el pH. Sin embargo, esta acidez puede contrarrestarse con el complejo de cambio, y hacer que el pH aumente. Es posible que este último factor haya condicionado la tendencia del pH (Feller, 1977). Karathanasis (1991) detectó un máximo de pH durante el otoño, y un mínimo durante el invierno y la primavera, argumentando que esta tendencia fue debida a una mayor evapotranspiración para los meses de verano y principios de otoño, que produjo una mayor concentración de iones y una subida de pH (la recogida de muestras en el trabajo de Karathanasis se inició ya en septiembre). Las mismas tendencias apuntaron Emeades *et al.* (1985) y Campbell *et al.* (1989). Chaudisson & Pedro (1979) en climas de estaciones contrastadas registran pH más ácidos en las aguas residuales de las estaciones secas (el caso de los suelos ferrálticos, no concordantes con el tipo de suelo actual de los perfiles estudiados en el presente trabajo, aunque pudieron desarrollarse en el perfil antiguo al que se superpone el perfil edáfico actual).

b) Conductividad eléctrica.

El valor de la **conductividad eléctrica** se vio reducido del ciclo 1 al 2 (véanse Tabla 4.12 y Figura 4.18.). Esto pudo deberse a:

a) Un empobrecimiento progresivo de la solución del suelo por efectos de un muestreo continuo durante dos años y medio; aunque también pudiera haber sido al contrario: una estabilización de la solución del suelo después de la perturbación inicial de los tubos de succión.

b) O bien debido a una mayor pluviometría en el ciclo 2, que hiciera descender la conductividad eléctrica. La corta duración del muestreo (sólo dos ciclos hidrológicos, el primero más seco que el segundo) puede haber coincidido con una oscilación descendente de una posible tendencia cíclica, que se ajustaría bien en la encontrada por Feller (1977) en sus muestras de solución de suelo.

Tabla 4.13. Medias y coeficiente de variación del COD (en mg/L) de las muestras obtenidas a distintas profundidades de las parcelas de experimentación. Periodos diferenciados: los mismos que en la Tabla 4.9.

prof. Trevel.	periodos ciclos	COD (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Fuent.	periodos ciclos	COD (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
20 cm	1a	12	42	10	15 cm	1a	32	53	9
	1b	10	25	6		1b	27	22	5
	2a	8	62	15		2a	31	77	14
	2b	6	45	11		2b	21	61	8
60 cm	1a	9	37	9	30 cm	1a	23	41	9
	1b	6	32	6		1b	20	26	6
	2a	5	49	15		2a	21	42	14
	2b	4	27	11		2b	12	68	10
90 cm	1a	6	51	9	60 cm	1a	10	32	4
	1b	5	32	6		1b	10	10	6
	2a	5	48	14		2a	9	67	14
	2b	5	47	11		2b	5	76	7
110 cm	1a	7	48	9	90 cm	1a	10	9	7
	1b	6	15	6		2a	10	37	14
	2a	4	51	14		2b	4	32	7
	2b	4	31	10		110cm	1a	12	36
				2a	9		57	14	
				2b	5		37	7	
prof. Villastr.	periodos ciclos	COD (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Navasf.	periodos ciclos	COD (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
15 cm	1a	56	52	10	15 cm	1a	19	14	9
	1b	27	25	4		1b	22	35	5
	2a	16	36	15		2a	12	36	15
	2b	11	57	8		2b	12	48	8
30 cm	1a	152	64	9	30 cm	1a	20	86	7
	1b	86	50	6		1b	14	52	6
	2a	19	80	10		2a	7	39	11
	2b	9	57	11		60 cm	1a	5	55
1a	125	39	6	1b	3		53	7	
1b	92	25	6	2a	5		68	15	
2a	51	107	13	2b	4		42	11	
2b	15	62	9	90 cm	1a	4	66	3	
					1b	4	22	6	
					2a	5	46	15	
					2b	4	33	11	

Las oscilaciones en la conductividad eléctrica de la solución edáfica presentaron un rango de oscilación común en muestras de diferentes profundidades. A su vez, en el perfil de [P1] las variaciones de conductividad eléctrica fueron menores. Los únicos períodos de humectación-desección diferenciados en el perfil de [P2] fueron los de las muestras de superficie del ciclo 1. En el perfil de [P4] la diferenciación de conductividades eléctricas se extendió a los dos ciclos en muestras de superficie. En el perfil de [P1] se discriminaron las muestras del nivel 90 cm del ciclo 1, y en el de [P3] el ciclo 1 para las muestras de todas las profundidades. En resumen, sólo hubo diferenciaciones en el ciclo 1 (véase Tabla 4.5). Cabría esperar que la concentración de la solución aumentara en los períodos de secado, tal como detectaron Emeades *et al.* (1985), Campbell *et al.* (1989) y Karathanasis (1991). Sin embargo, la tónica general ha sido la de encontrar una mayor conductividad en los períodos de humectación (véase Tabla 4.12). A principios de ciclo de humectación las hojas de los árboles ya han caído y es posible que, por el lavado de esta hojarasca, las concentraciones iniciales del ciclo hayan sido altas (más destacadas en el ciclo 1 que en el 2).

No obstante, este aumento se dispó prácticamente en las dos primeras semanas de muestreo. En el trabajo de Feller (1977), los máximos valores de otoño son seguidos por los mínimos de invierno y los máximos en verano (aunque en el lugar de estudio de Feller hubo agua disponible en el suelo incluso en verano, siendo además bosques no caducifolios). Los altos valores del otoño se explicaban en el trabajo de Feller por el lavado de los productos estivales, y el descenso invernal, por una mayor dilución, debido a una mayor precipitación. Con la venida de la estación cálida aumentó la actividad biológica y la concentración de iones. No cabe duda que la explicación de Feller es aceptable; sin embargo, las condiciones en este estudio han sido distintas (menor precipitación, bosques caducifolios y sequía estival) que pudieron condicionar una dinámica opuesta: mayor concentración en el período húmedo seguido de una disminución en el período seco y de actividad forestal. La actividad biológica por una parte pudo aportar iones a la solución pero, por otra parte, el requerimiento de nutrientes por parte de los árboles pudo ser mayor, debido a la mayor actividad biológica (Swistock *et al.*, 1990), que conllevaría a una disminución en el período de desecación.

c) COD.

La concentración de carbono orgánico disuelto (COD) del agua obtenida con los tubos de succión disminuyó con el tiempo de muestreo en algunas parcelas ([P3] y, en menor medida, [P1]; véase Figura 4.19).

Las causas de este descenso pudieron ser las mismas que para la conductividad eléctrica. No obstante, cabría señalar otra más: con el tiempo, la porosidad de la cerámica se puede haber visto reducida en alguna medida y, con ello, la entrada de moléculas de COD de un tamaño que en un principio hubieran penetrado, con el transcurso del tiempo, dejaran de pasar. El descenso de COD con el tiempo de muestreo más acusado precisamente en la parcela más arcillosa ([P3]), donde además las conductividades hidráulicas de los tubos han registrado menores valores. El descenso del COD explicaría también el descenso de la conductividad eléctrica. La tendencia del COD fue paralela a la de la conductividad eléctrica. Macedo (1983) afirma que la mayor presencia de ácidos orgánicos contribuye a que los iones metálicos se mantengan en niveles más altos en la solución, siempre en unos límites de pH y, con ello, se mantenga la conductividad eléctrica. Las oscilaciones de concentración de COD fueron considerables y no se ha encontrado una diferenciación clara entre concentraciones de COD de los niveles húmicos (superficiales) y los inorgánicos (los de profundidad). En el ciclo 2 se detectó un aumento del COD en los meses de marzo y abril

coincidiendo con una etapa de escasas precipitaciones. Las mayores oscilaciones se detectaron en [P4], y las menores en [P3], donde se mantuvieron valores muy altos (véase Tabla 4.13).

Las diferencias significativas se centraron generalmente en las muestras de superficie en el perfil de Fuenteguinado en las muestras tomadas a 15 y 30 cm en el ciclo 2. Para el resto, se detectaron en el ciclo 1 y para valores de profundidad algo más intermedios (30-60 cm). La media de concentración de COD en la solución edáfica en el ciclo 1 fue mayor que la del ciclo 2, siendo el ciclo 1 menos lluvioso que el ciclo 2 (véase Tabla 4.5). Por otro lado, los mayores valores se obtuvieron en los períodos de humectación respecto a los de desecación, a pesar de que en los períodos de desecación la actividad biológica es considerablemente mayor. El incremento de humedad edáfica contribuye a la formación de COD (Thurman, 1985; Jardine et al., 1990; Falkengren-Grerup & Tyler, 1993); sin embargo, hay autores que encuentran poca relación de la humedad edáfica y el COD (Emeades *et al.*, 1985; Ponizovsky & Polubesova, 1989). Probablemente el estado de humedad del suelo sea un factor complejo ya que, por ejemplo, en el período de humectación y en el de desecación los contenidos de humedad pueden coincidir, pero ser las condiciones hidrodinámicas muy distintas (recarga o pérdida de agua, precipitaciones, temperatura, requerimientos nutricionales de los árboles, etc.).

En resumen, en los períodos de humectación se ha detectado una tendencia al descenso de pH, aunque no estadísticamente significativo, y aumento de la conductividad eléctrica y el COD, posiblemente debido al escaso requerimiento nutricional de los árboles en estos períodos.

A.3. Cationes mayoritarios: sodio, potasio, calcio y magnesio.

a) Sodio.

Las concentraciones de Na de las soluciones edáficas obtenidas con los tubos de succión se mantuvieron constantes durante el muestreo sin claras variaciones estacionales (véanse Tabla 4.14 y Figura 4.20), al igual que se cita en los trabajos de Karathanasis (1991) y Ponizovskiy & Polubesova (1991). El Na es el catión que menos interactúa con los coloides del suelo (Fenwick & Knapp, 1982; Sánchez-Pérez *et al.*, 1991), aunque su concentración se ha mantenido en el rango del resto de los cationes mayoritarios. El no encontrar diferencias estacionales en la concentración de Na, siendo el catión que menos interactúa con los coloides del suelo, podría hacer pensar que éstos puedan tener un papel importante en las variaciones estacionales de la solución edáfica.

Las únicas diferencias significativas de Na de las soluciones edáficas entre el período de humectación-desecación encontradas fueron en las parcelas graníticas, en el ciclo 1, a 30 cm en [P2], y a 90 cm en el de [P1] (véase Tabla 4.5), en los que la concentración de Na aumentó en el período de desecación, al igual que sucedió en el trabajo de Feller (1977), justificándolo por una entrada de Na en los pluviolavados de primavera.

b) Potasio.

El comportamiento del K de las soluciones edáficas, sin embargo, fue más oscilante que el del Na (véanse Tabla 4.14 y Figura 4.21). El K es un catión con menos afinidad por los coloides y arcillas que el Ca y el Mg, aunque más que el Na (Fenwick & Knapp, 1982).

Por ello, es probable que el descenso de COD con el tiempo no afectara demasiado al K en solución. Las diferencias significativas encontradas respecto la concentración de K en las muestras entre períodos de humectación y secado se dieron en [P4] a 30 cm en ciclo 1; en [P1] a 15 cm en ambos ciclos y a 90 cm en el ciclo 1; y en [P3] a 30 y 60 cm en el ciclo 1 (véase Tabla 4.5). Volvió

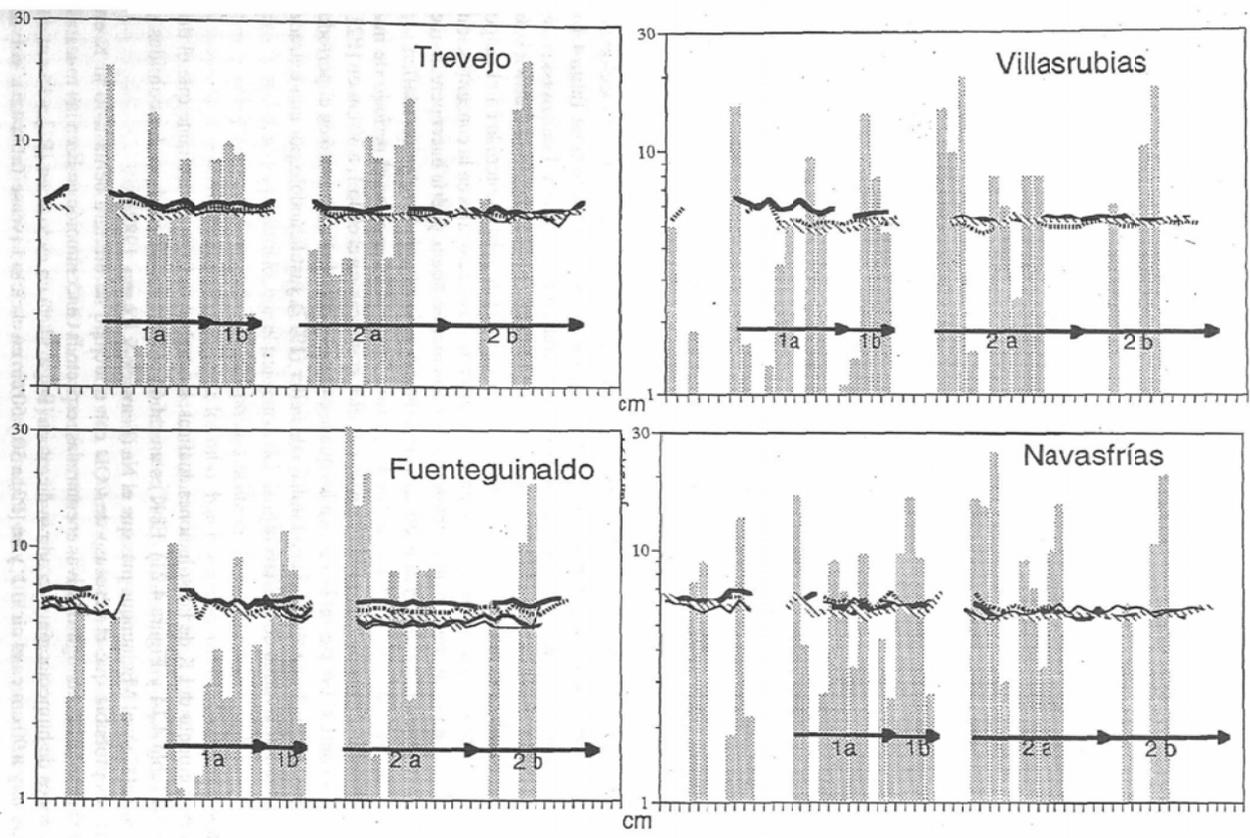


Figura 4.17. Variación temporal del pH y la precipitación (las barras, en mm), de las soluciones del suelo extraídas con los tubos de succión, durante dos ciclos hidrológicos. Ordenadas: valores en escala logarítmica, abcisas: periodos hidrológicos. Líneas (profundidad en cm.): 15-20=línea gruesa, 30=línea discontinua trazo corto, 60=línea discontinua trazo largo, 90=línea media, 110=línea fina.

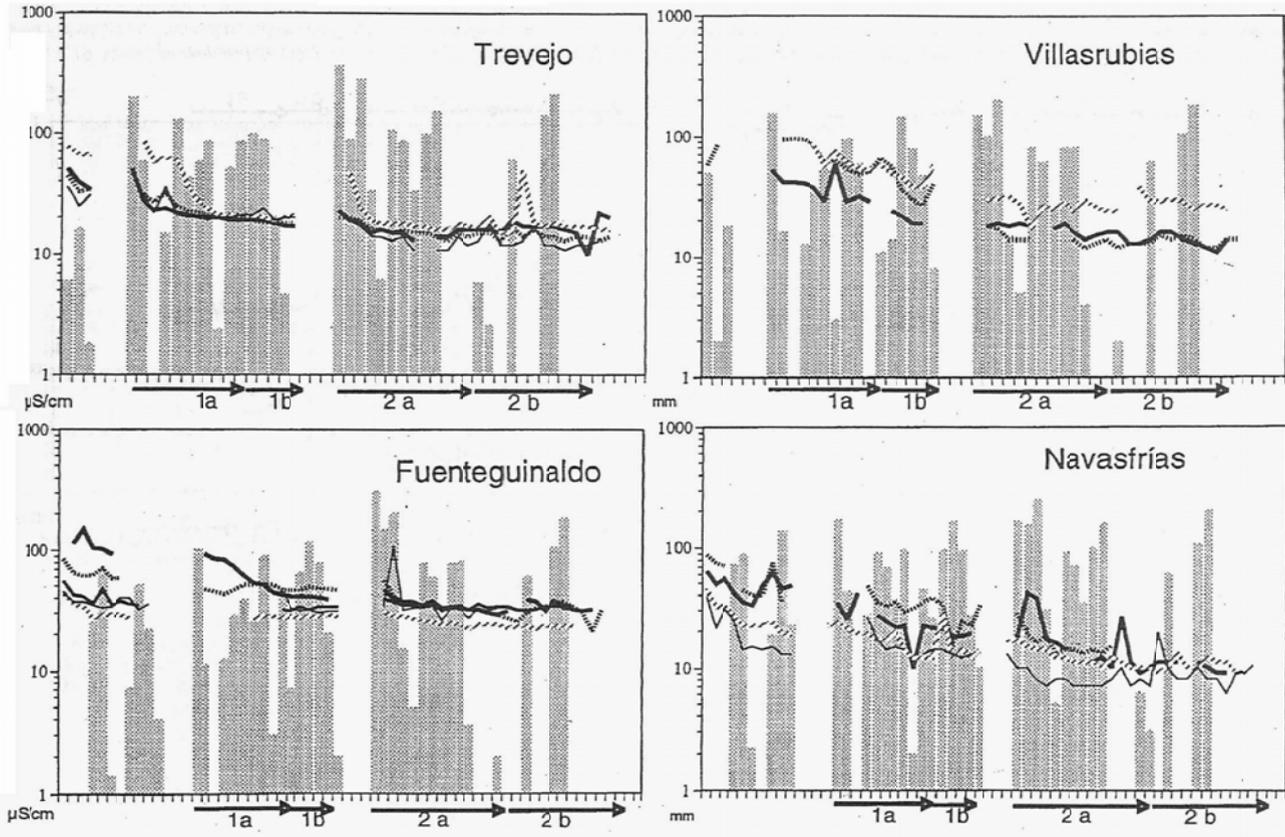


Figura 4.18. Variación temporal de la conductividad eléctrica ($\mu\text{S/cm}$), y precipitación (las barras, en mm, de las soluciones de suelo extraídas con los tubos de succión, durante dos ciclos hidrológicos. Ordenadas: valores en escala logarítmica, abscisas: periodos hidrológicos. Líneas (profundidad en cm.): 15-20=línea gruesa, 30=línea discontinua trazo corto, 60=línea discontinua trazo largo, 90=línea media. 110=línea fina.

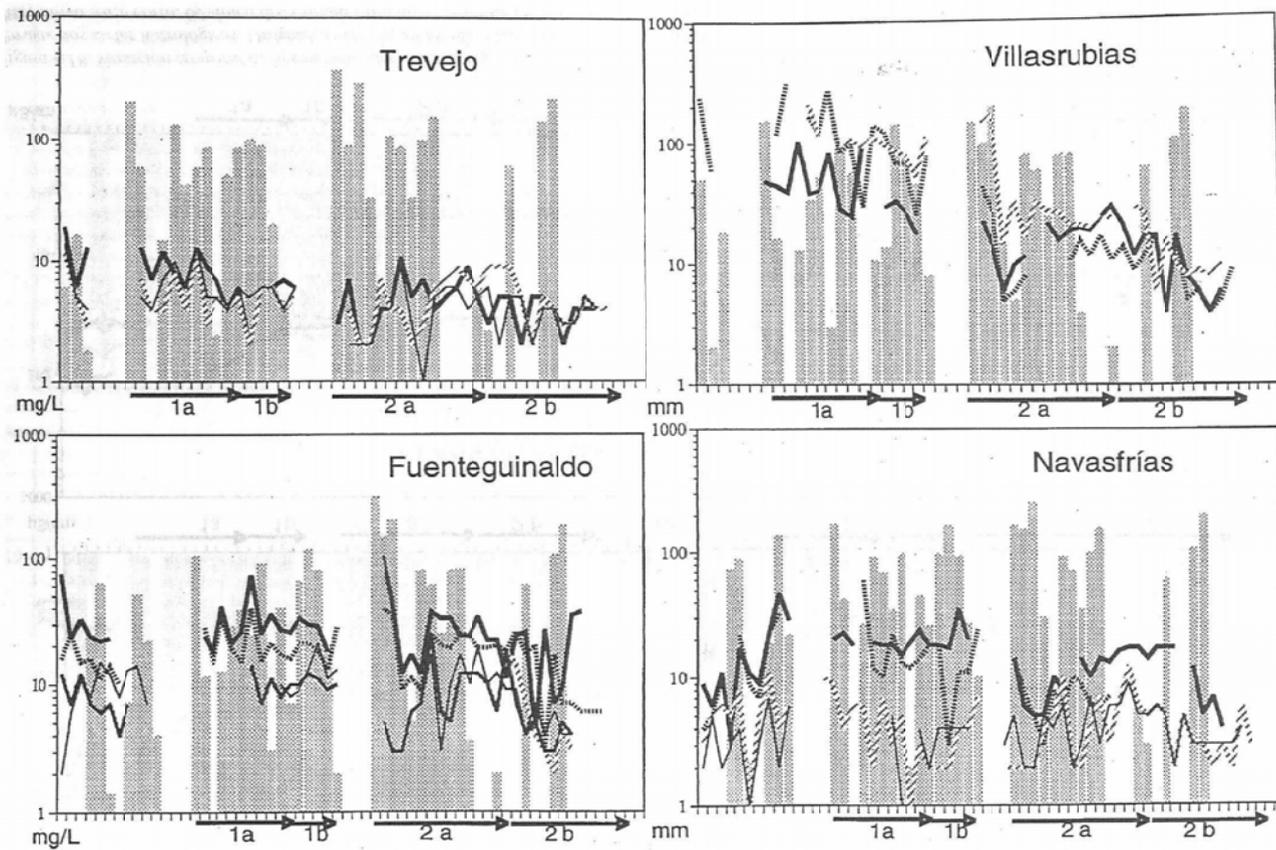


Figura 4.19. Variación temporal de COD (en mg/L), y la precipitación (las barras, en mm), de las soluciones del suelo extraídas con los tubos de succión, durante dos ciclos hidrológicos. Ordenadas: valores de COD y precipitación en escala logarítmica; abscisas: periodos hidrológicos. Líneas (profundidad en cm.): 15-20=línea gruesa, 30=línea discontinua trazo corto, 60=línea discontinua trazo largo, 90=línea media, 110=línea fina.

a ser el ciclo 1 el más diferenciado pero no se observó ninguna tendencia estacional general. En la Tabla 4.14 no se diferenció ninguna tendencia dominante de concentración de K para las muestras de distintos períodos ni para [P2] ni para [P4].

En el de [P1] se encontró un cambio de tendencia en el nivel 60 cm de aumentar a disminuir la concentración media de K en el período de desecación. Karathanasis (1991) detectó diferencias estacionales, estadísticamente significativas respecto a la profundidad para el K.

Las muestras de [P3] en el ciclo 1 disminuyeron la concentración de K en el período de desecación y en el ciclo 2 se mantuvo constante. El K es un elemento importante en el ciclo biogeoquímico de los bosques, y de este modo en el trabajo de Sánchez-Pérez et al. (1991) se detectaron unas menores concentraciones de K en los ciclos de actividad vegetativa.

c) Calcio.

La Tabla 4.16 y la Figura 4.22, la disminución de la concentración media de Ca en las muestras de agua obtenidas en el ciclo 2 respecto al ciclo 1 fue generalizada. El Ca es el elemento que más ha acompañado el descenso del COD. Su tendencia a interaccionar con los coloides del suelo es mayor que la del resto de cationes mayoritarios (Fenwick & Knapp, 1982).

En el período de humectación del ciclo 2 se mantuvo el descenso de Ca ya observado en el período de desecación del ciclo 1 para todos los perfiles edáficos, aunque en el período de desecación del ciclo 2 aumentó la concentración de Ca. Las diferencias significativas se obtuvieron en las muestras de superficie para [P2] (a 15 cm), en [P4] (a 15 y 30 cm), en [P3] (a 30 cm) y en [P1] (a 15 cm, además de a 90 y 110 cm), todas en el ciclo 1 (véase Tabla 4.5). Las medias de concentración de Ca descendieron de modo general del período de desecación respecto al de humectación, con más intensidad en el ciclo 1 que en el 2. Además, la menor pluviosidad va acompañada con una disminución en la concentración de Ca, que podría indicar que este catión procede en gran medida de los pluviolavados.

En el trabajo de Pozinovskiy & Polubsova (1991) el Ca aumentó en primavera y verano y disminuyó en invierno (debido a las bajas temperaturas; en clima continental). Emeades et al. (1985) y Karathanasis (1991), encontraron mayores concentraciones de Ca en verano-otoño, debido a una mayor evapotranspiración. Feller (1977) amplió el período de mayor concentración de Ca también a la primavera, debido a los pluviolavados de esa estación.

d) Magnesio.

Las oscilaciones de concentración del Mg de las soluciones de suelo a lo largo de los ciclos estudiados se asemejaron a las del Ca, aunque de modo más suavizado (véanse Tabla 4.17 y Figura 4.23), no detectándose una disminución clara de concentración con el tiempo de muestreo. Las diferencias significativas entre períodos de humectación-desecación volvieron a ser variadas. En [P2] y [P4] a 15 cm (en el ciclo 1 para [P2], y en el ciclo 2 para navasfrías), en [P1] a 90 cm y en [P3] a 30 y a 60. En concordancia con lo dicho anteriormente, fue habitual encontrar mayores concentraciones medias y coeficientes de variación en períodos de humectación, sobretudo en el ciclo 2, encontrándose las mayores a 15 cm en [P2] y [P4], a 90 cm en [P1] y a 30 y 60 cm en [P3]. Esta tendencia fue en parte contraria a la encontrada por Feller (1977), Emeades et al., (1985) y Karathanasis (1991), ya que registraron un aumento en los meses de mayor evapotranspiración y temperatura, incluyendo el verano y el otoño. Pozinovskiy & Polubsova (1991), sin embargo no encontraron diferencias significativas estacionales de Mg. Los valores registrados en las parcelas de la Sierra de Gata podrían ser debidos a que en los períodos de humectación la dilución es mayor, pero ello pudo ser contrarrestado con la salida de cationes absorbidos en los coloides

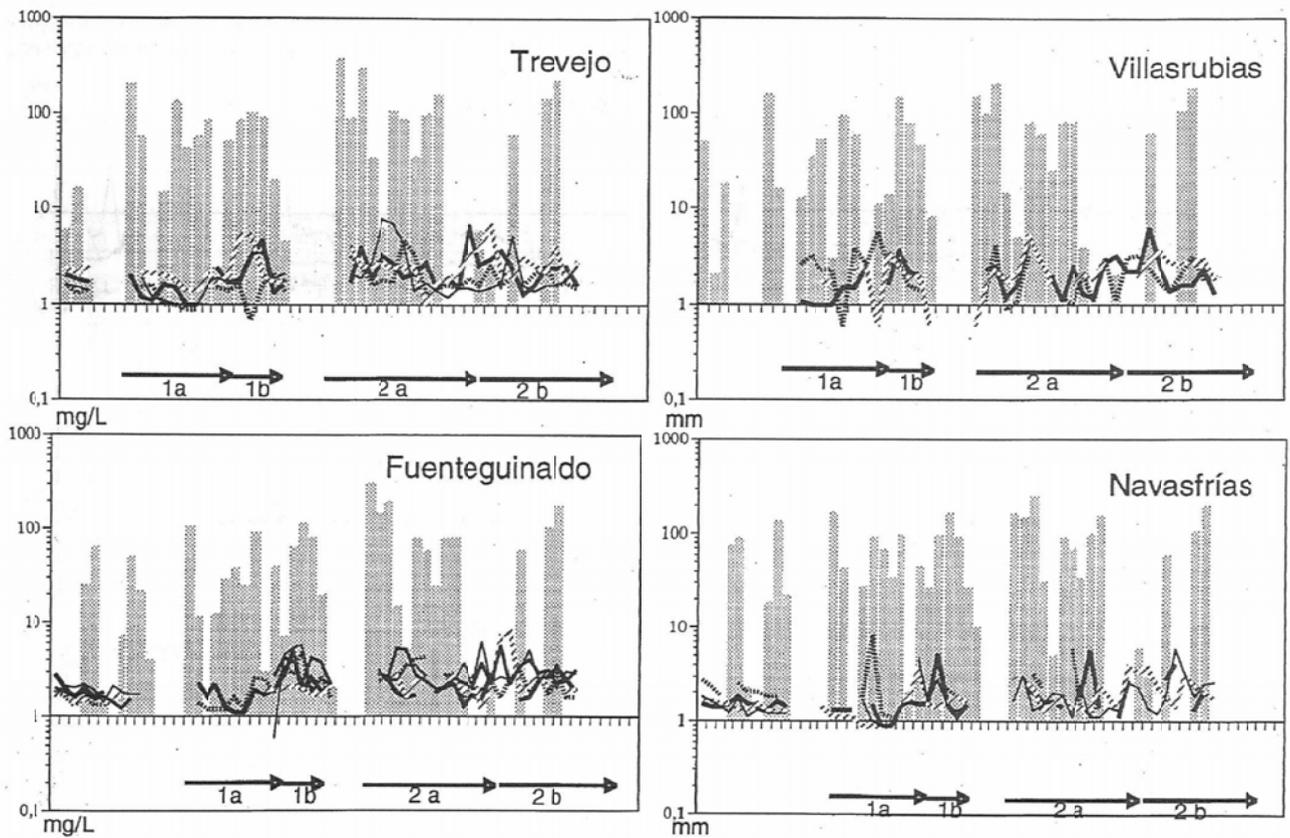


Figura 4.20. Variación temporal del Na (en mg/L), y precipitación (las barras, en mm) de las soluciones de suelo extraídas con los tubos de succión, durante dos ciclos hidrológicos. Ordenadas: valores en escala logarítmica, abscisas: periodos hidrológicos. Líneas (profundidad en cm.): 15-20=línea gruesa, 30=línea discontinua trazo corto, 60=línea discontinua trazo largo, 90=línea media, 110=línea fina.

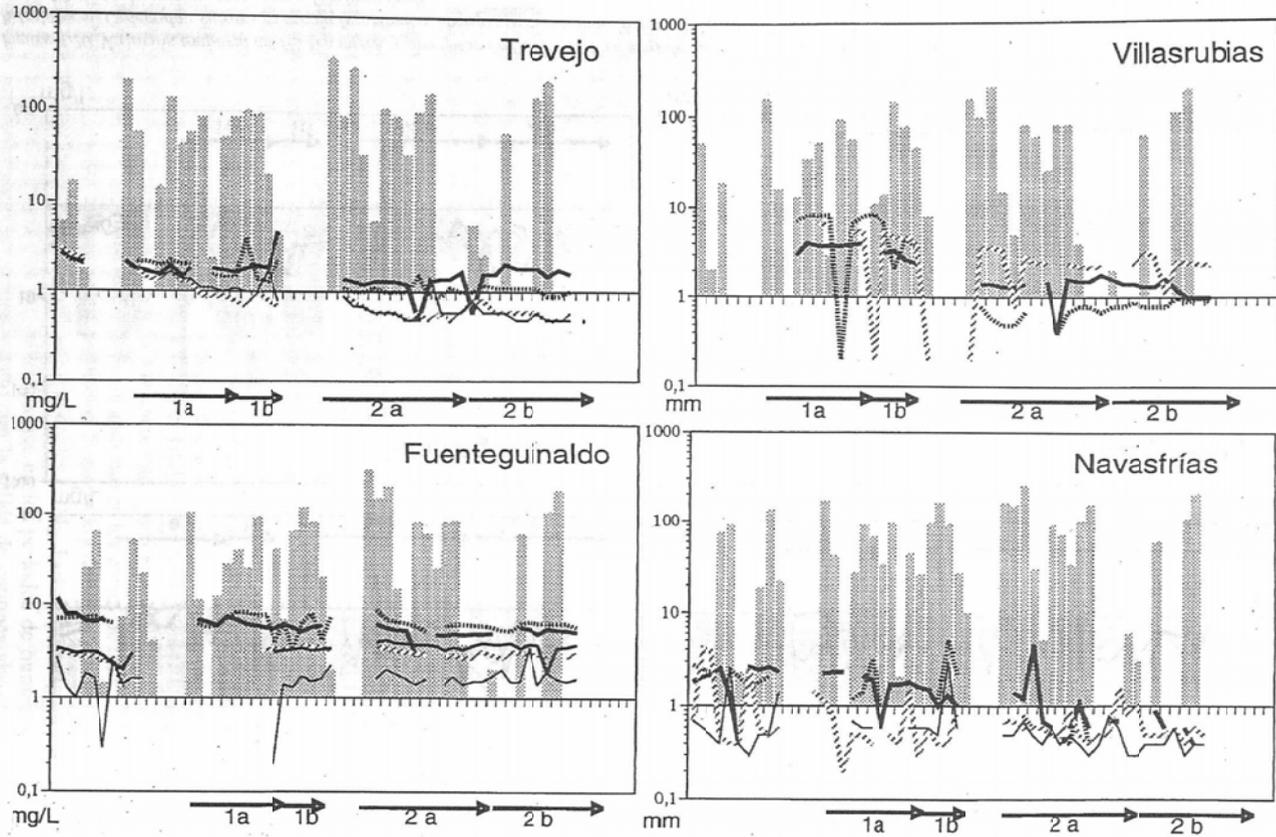


Figura 4.21. Variación temporal del K (en mg/L), y precipitación (las barras, en mm) de las soluciones de suelo extraídas con los tubos de succión, durante dos ciclos hidrológicos. Ordenadas: valores en escala logarítmica, abcisas: periodos hidrológicos. Líneas (profundidad en cm.): 15-20=línea gruesa, 30=línea discontinua trazo corto, 60=línea discontinua trazo largo, 90=línea media, 110=línea fina.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Tabla 4.16. Medias y coeficientes de variación del Ca (en mg/L) de las muestras obtenidas a distintas profundidades de los perfiles considerados. Periodos diferenciados: los mismos que en la Tabla 4.9.

prof. Trevej.	periodos ciclos	Ca (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Fuent.	periodos ciclos	Ca (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
20 cm	1a	0,58	21	10	15 cm	1a	2,34	21	9
	1b	0,39	39	6		1b	1,55	14	5
	2a	0,28	46	14		2a	1,13	27	12
	2b	0,25	27	8		2b	1,15	8	7
60 cm	1a	0,61	23	9	30 cm	1a	0,79	19	9
	1b	0,55	78	6		1b	0,69	14	6
	2a	0,25	37	15		2a	0,49	77	13
	2b	0,21	34	8		2b	0,30	34	8
90 cm	1a	0,68	58	9	60 cm	1a	0,24	32	4
	1b	0,22	20	6		1b	0,20	31	6
	2a	0,16	53	14		2a	0,23	107	13
	2b	0,11	53	8		2b	0,15	68	8
110 cm	1a	0,57	15	9	90 cm	1a	0,24	8	7
	1b	0,41	24	6		2a	0,27	38	14
	2a	0,21	43	14		2b	0,31	48	7
	2b	0,15	37	8		110cm	1a	0,34	49
				2a	0,20		50	13	
				2b	0,18		40	8	

prof. Villasr.	periodos ciclos	Ca (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Navasf.	periodos ciclos	Ca (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
15 cm	1a	0,80	30	9	15 cm	1a	1,42	28	9
	1b	0,38	15	4		1b	0,98	27	5
	2a	0,36	52	14		2a	0,70	60	13
	2b	0,19	39	8		2b	0,51	26	7
30 cm	1a	2,41	38	9	30 cm	1a	0,89	54	7
	1b	1,77	33	6		1b	0,45	15	4
	2a	0,44	45	13		2a	0,37	30	8
	2b	0,30	23	8		60 cm	1a	0,54	83
60 cm	1a	2,05	9	5	1b		0,32	38	7
	1b	1,68	23	6	2a		0,32	36	15
	2a	0,75	46	13	2b		0,27	35	8
	2b	0,97	41	8	90 cm	1a	0,33	27	5
				1b		0,29	18	6	
				2a		0,17	57	15	
				2b		0,16	65	8	

Tabla 4.17. Medias y coeficientes de variación del Mg (en mg/L) de las muestras obtenidas a distintas profundidades de los perfiles seleccionados. Periodos diferenciados: los mismos que en la Tabla 4.9.

prof. Trevej.	periodos ciclos	Mg (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Fuent.	periodos ciclos	Mg (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
20 cm	1a	0,73	11	9	15 cm	1a	2,17	33	9
	1b	0,69	10	5		1b	1,23	3	5
	2a	0,59	14	14		2a	1,11	20	11
	2b	0,60	20	8		2b	1,08	15	8
60 cm	1a	0,76	9	8	30 cm	1a	0,95	20	9
	1b	0,64	11	5		1b	1,03	6	6
	2a	0,57	13	14		2a	0,89	29	14
	2b	0,53	9	8		2b	0,68	18	8
90 cm	1a	1,33	63	9	60 cm	1a	0,63	7	4
	1b	0,68	7	5		1b	0,67	8	6
	2a	0,52	21	14		2a	0,62	15	14
	2b	0,46	7	8		2b	0,61	9	9
110 cm	1a	0,72	29	9	90 cm	1a	0,75	9	7
	1b	0,64	7	15		2a	0,88	10	14
	2a	0,44	12	14		2b	0,89	11	8
	2b	0,43	16	8		110cm	1a	0,87	35
				2a	1,08		9	14	
				2b	1,11		6	8	

prof. Villasr.	periodos ciclos	Mg (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Navasf.	periodos ciclos	Mg (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
15 cm	1a	0,98	7	9	15 cm	1a	0,91	16	9
	1b	0,81	5	4		1b	0,78	10	5
	2a	0,69	17	14		2a	0,74	52	12
	2b	0,62	14	8		2b	0,55	11	7
30 cm	1a	1,71	47	9	30 cm	1a	0,87	11	6
	1b	1,13	56	5		1b	0,73	5	4
	2a	0,67	28	12		2a	0,57	15	5
	2b	0,63	13	8		60 cm	1a	0,72	5
60 cm	1a	1,89	11	5	1b		0,65	8	6
	1b	1,13	66	6	2a		0,64	16	14
	2a	0,95	26	13	2b		0,57	13	8
	2b	1,04	33	8	90 cm	1a	0,64	16	5
				1b		0,62	12	6	
				2a		0,42	15	14	
				2b		0,43	10	8	

orgánicos y/o arcillosos (Kennedy, 1992). Otro factor a tener en cuenta sería el requerimiento nutricional de los árboles en su período activo (período de desecación), que hiciera disminuir los nutrientes presentes en la solución edáfica.

En resumen, el Na mantuvo su concentración constante entre períodos de humectación y secado. El Ca y el Mg, sin embargo, tendieron a disminuir su concentración en el período de desecación, en contradicción con la menor dilución en este período, debido quizás a la captación de estos nutrientes por parte de los árboles en su período de actividad. El K no registró una tendencia clara, ya que este catión está más condicionado por los coloides inorgánicos.

A.4. Silicio.

La tendencia del Si en la solución del suelo fue la de disminuir su concentración con el tiempo de muestreo (véanse Tabla 4.18 y Figura 4.24). En la primera mitad de los ciclos, las concentraciones fueron por lo general mayores. Entre el período de desecación de un ciclo y el de humectación del siguiente, se encontró bastante continuidad. Ello ayudaría a pensar que la tendencia de los períodos de humectación no fueron una consecuencia de la pérdida general de Si en los ciclos de muestreo. En el trabajo de Feller (1977), la concentración de Si tiende a ser más alta a finales de verano-otoño (el muestreo fue también posible en verano, debido al clima húmedo del área de estudio) y mínima a finales de invierno-primavera, achacándolo al lavado del polvo estival. Karathanasis (1991) también observó esta tendencia, atribuyéndola a fenómenos de evapotranspiración. Una de las causas de la mayor concentración de Si en períodos de humectación pudo deberse al lavado de la hojarasca y a la caída de la hoja en otoño, que incrementaría la cantidad de fitolitos presentes en el suelo, capaces de incrementar la concentración de Si, como han argumentado Calvo *et al.* (1979a) y Alvarez *et al.* (1992). La evapotranspiración en los bosques de esta zona de estudio fue mayor en los períodos de desecación (Moreno, 1994), sin embargo, no así la concentración de iones (y de Si en concreto). El perfil que más diferenció las concentraciones de las muestras del nivel de superficie con el resto de las de otras profundidades fue el perfil de Trevejo (véase Tabla 4.5). El comportamiento del Si en las muestras del nivel 60 cm en el perfil de Navasfrías fue generalmente errático. En los inicios del muestreo, el comportamiento del Si en las muestras tomadas en profundidad fue marcadamente homogéneo.

A.5. Cationes minoritarios: aluminio, hierro, manganeso, cobre y zinc.

a) Aluminio.

Las diferencias significativas de concentración de Al sólo se detectaron en las muestras del ciclo 1 (véanse Tabla 4.19 y Figura 4.25) en las de 15 cm en el perfil de [P2], y a 30 junto con 60 cm en el de [P4] y [P3]. En el perfil de [P1] no hubo diferencias entre períodos humectación-secado (véase Tabla 4.5). Las muestras obtenidas en el período de humectación del ciclo 2 fueron más concentradas en Al que el de desecación. Sin embargo, en el ciclo 1 ocurrió al contrario en el perfil de [P2], [P4] y a 110 cm en el de [P1]. En los trabajos de Emeades *et al.*, (1985) y Karathanasis (1991) encontraron mayores concentraciones de Al en las estaciones con mayor evapotranspiración, al igual que sucedió para el Al en el ciclo 1. No obstante, el COD condiciona la movilidad del Al en las soluciones de suelo (Driscoll *et al.*, 1985). Y por ello, probablemente la menor concentración de COD en el período de desecación del ciclo 2, pudo condicionar también una menor concentración de Al.

b) Hierro.

La concentración del Fe en las aguas recogidas en los tubos de succión se mantuvo relativamente

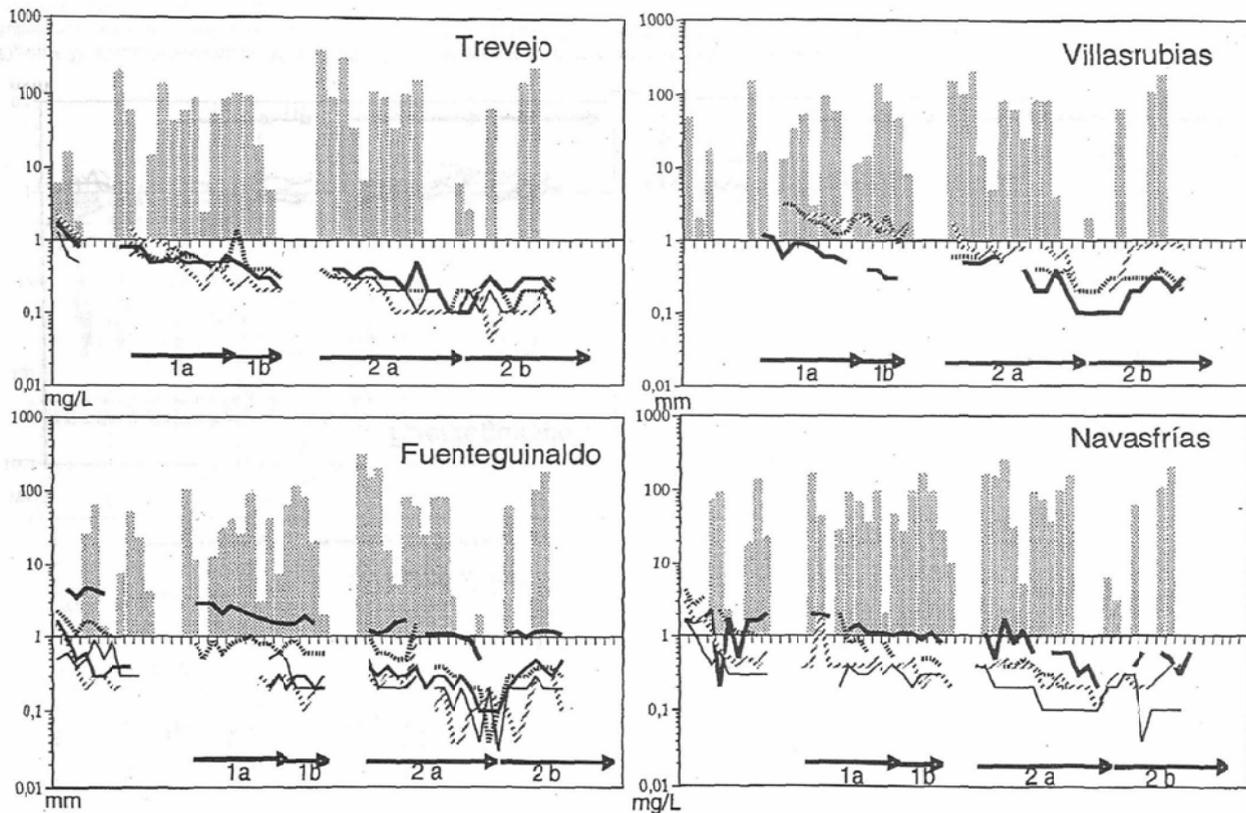


Figura 4.22. Variación temporal del Ca/en mg/L) y la precipitación (las barras, en mm), de las soluciones del suelo extraídas con los tubos de succión, durante dos ciclos hidrológicos. Ordenadas: valores en escala logarítmica, abcisas: periodos hidrológicos. Líneas (profundidad en cm.): 15-20=línea gruesa, 30=línea discontinua trazo corto, 60=línea discontinua trazo largo, 90=línea media, 110=línea fina.

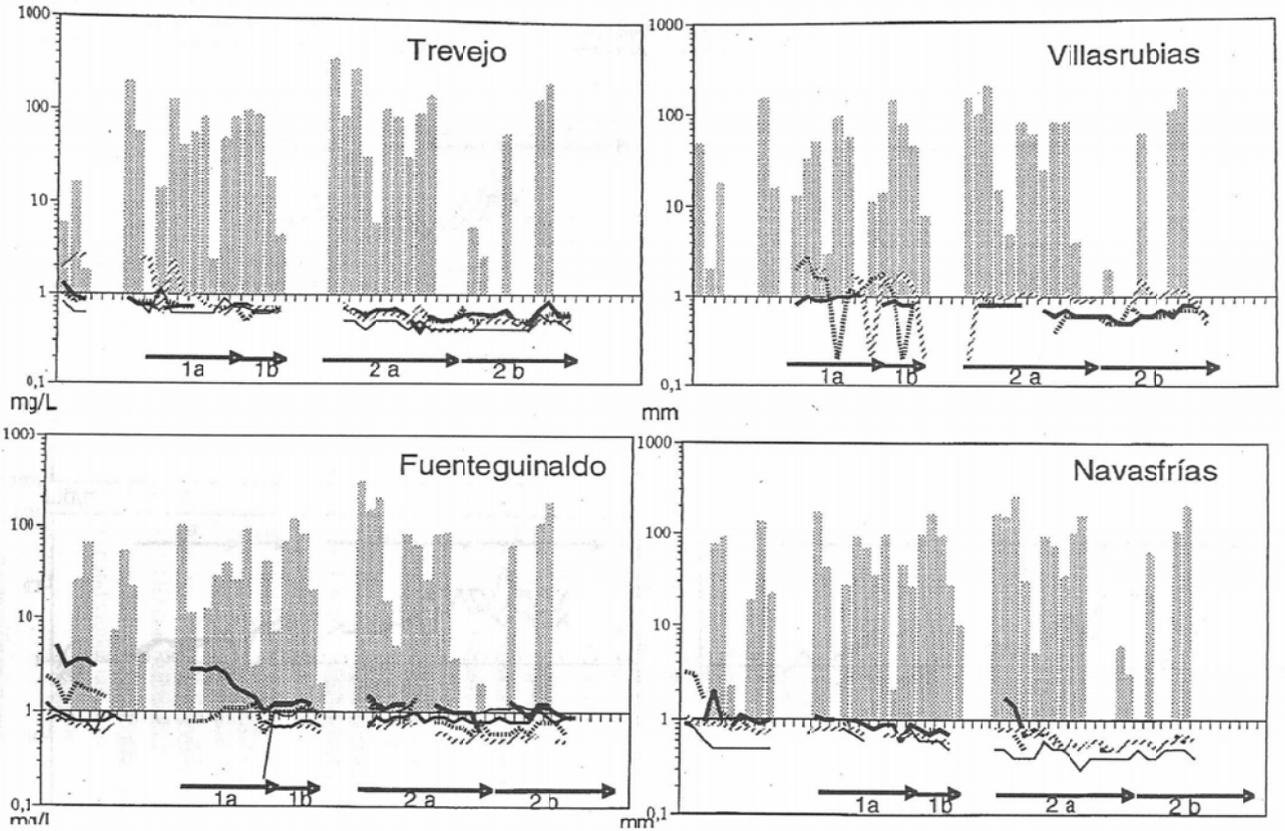


Figura 4.23. Variación temporal del Mg (en mg/L) y la precipitación (las barras, en mm), de las soluciones del suelo extraídas con los tubos de succión, durante dos ciclos hidrológicos. Ordenadas: valores en escala logarítmica, abcisas: periodos hidrológicos. Líneas (profundidad en cm.): 15-20=línea gruesa, 30=línea discontinua trazo corto, 60=línea discontinua trazo largo, 90=línea media. 110=línea fina.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Tabla 4.18. Medias y coeficientes de variación del Si (en mg/L, relativo al SiO₂) de las muestras obtenidas a distintas profundidades de los perfiles seleccionados. Períodos diferenciados: los mismos que en la Tabla 4.9.

prof. Trevej.	periodos ciclos	Si (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Fuent.	periodos ciclos	Si (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
20 cm	1a	3,5	52	10	15 cm	1a	44,5	58	9
	1b	4,4	23	6		1b	19,3	15	5
	2a	3,0	51	15		2a	12,0	40	13
	2b	2,0	30	8		2b	9,4	9	7
60 cm	1a	1,7	75	9	30 cm	1a	23,9	66	10
	1b	1,0	49	6		1b	15,9	18	5
	2a	2,0	69	15		2a	10,8	47	13
	2b	1,0	74	8		2b	8,3	24	8
90 cm	1a	2,3	111	9	60 cm	1a	16,0	31	4
	1b	2,3	26	6		1b	15,4	6	6
	2a	1,8	76	14		2a	11,4	35	14
	2b	0,7	54	8		2b	9,9	14	8
110 cm	1a	5,4	119	9	90 cm	1a	16,0	4	7
	1b	2,4	22	6		2a	12,1	10	14
	2a	1,7	50	14		2b	10,6	15	8
	2b	0,9	30	8		110cm	1a	16,5	16
				2a	12,4		9	14	
				2b	11,4		13	8	

prof. Villasr.	periodos ciclos	Si (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Navasf.	periodos ciclos	Si (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
15 cm	1a	11,5	45	9	15 cm	1a	4,3	57	9
	1b	7,4	26	4		1b	3,0	27	5
	2a	4,5	42	14		2a	1,6	68	11
	2b	2,7	28	8		2b	0,8	101	6
30 cm	1a	14,3	63	9	30 cm	1a	11,5	75	6
	1b	9,3	19	6		1b	4,6	67	3
	2a	4,9	33	13		2a	4,1	27	9
	2b	2,7	11	8		60 cm	1a	2,0	197
60 cm	1a	12,9	74	4	1b		2,2	96	7
	1b	10,3	29	6	2a		2,6	171	15
	2a	4,5	45	13	2b		1,8	259	8
	2b	2,7	34	8	90 cm	1a	2,8	89	5
90 cm	1b	10,3	29	6		1b	2,5	14	6
	2a	4,5	45	13		2a	1,3	90	15
	2b	2,7	34	8		2b	0,4	78	8

Tabla 4.19. Medias y coeficientes de variación del Al (en mg/L) de las muestras obtenidas a distintas profundidades de los perfiles seleccionados. Períodos diferenciados: los mismos que en la Tabla 4.9.

prof. Trevej.	periodos ciclos	Al (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Fuent.	periodos ciclos	Al (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
20 cm	1a	0,26	12	10	15 cm	1a	0,19	42	9
	1b	0,27	5	6		1b	0,31	24	5
	2a	0,18	31	15		2a	0,27	35	13
	2b	0,16	38	8		2b	0,23	17	7
60 cm	1a	0,23	125	9	30 cm	1a	0,23	18	9
	1b	0,13	14	6		1b	0,25	10	6
	2a	0,15	30	15		2a	0,29	41	12
	2b	0,11	32	7		2b	0,26	60	8
90 cm	1a	0,37	50	9	60 cm	1a	0,09	33	4
	1b	0,20	8	6		1b	0,14	29	6
	2a	0,18	32	13		2a	0,13	35	13
	2b	0,14	17	7		2b	0,11	47	8
110 cm	1a	0,09	41	9	90 cm	1a	0,08	28	7
	1b	0,18	22	6		2a	0,18	41	14
	2a	0,19	93	14		2b	0,17	58	8
	2b	0,14	19	7		110cm	1a	0,11	63
				2a	0,14		25	13	
				2b	0,12		9	8	

prof. Villasr.	periodos ciclos	Al (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Navasf.	periodos ciclos	Al (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
15 cm	1a	0,96	13	9	15 cm	1a	0,48	23	9
	1b	0,06	6	4		1b	0,51	9	5
	2a	0,48	60	14		2a	0,26	17	12
	2b	0,31	56	8		2b	0,32	11	6
30 cm	1a	3,22	21	9	30 cm	1a	0,11	31	7
	1b	2,26	34	6		1b	0,21	43	3
	2a	0,51	21	13		2a	0,18	22	8
	2b	0,36	12	7		60 cm	1a	0,06	62
60 cm	1a	2,99	8	5	1b		0,11	46	7
	1b	2,34	22	6	2a		0,11	22	15
	2a	0,72	51	13	2b		0,09	59	8
	2b	0,53	53	8	90 cm	1a	0,08	42	5
90 cm	1b	2,34	22	6		1b	0,07	21	6
	2a	0,72	51	13		2a	0,09	35	15
	2b	0,53	53	8		2b	0,07	24	8

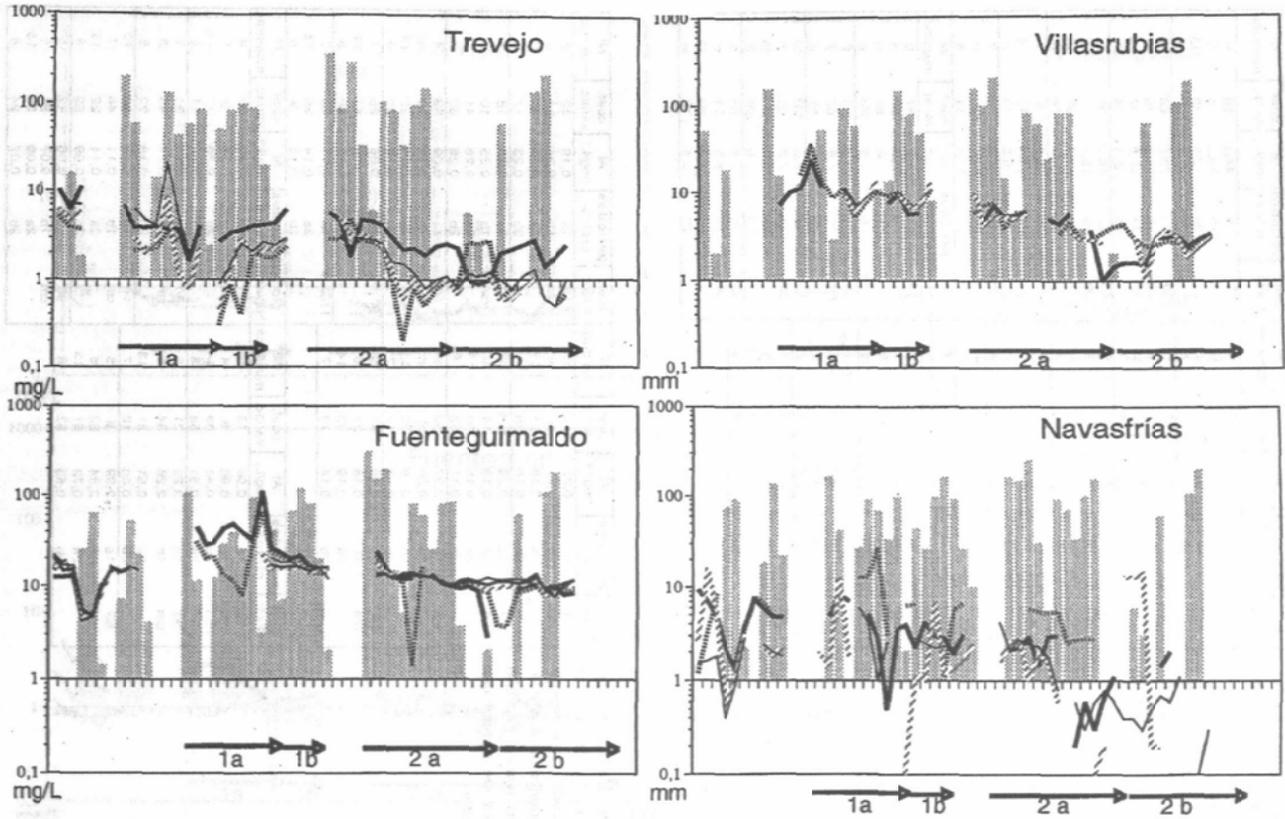


Figura 4.24. Variación temporal del Si (medido en SiO_2 , en mg/L) y la precipitación (las barras, en mm), de las soluciones del suelo extraídas con los tubos de succión, durante dos ciclos hidrológicos. Ordenadas: valores en escala logarítmica, abscisas: periodos hidrológicos. Líneas (profundidad en cm.): 15-20=línea gruesa, 30=línea discontinua trazo corto, 60=línea discontinua trazo largo, 90=línea media, 110=línea fina.

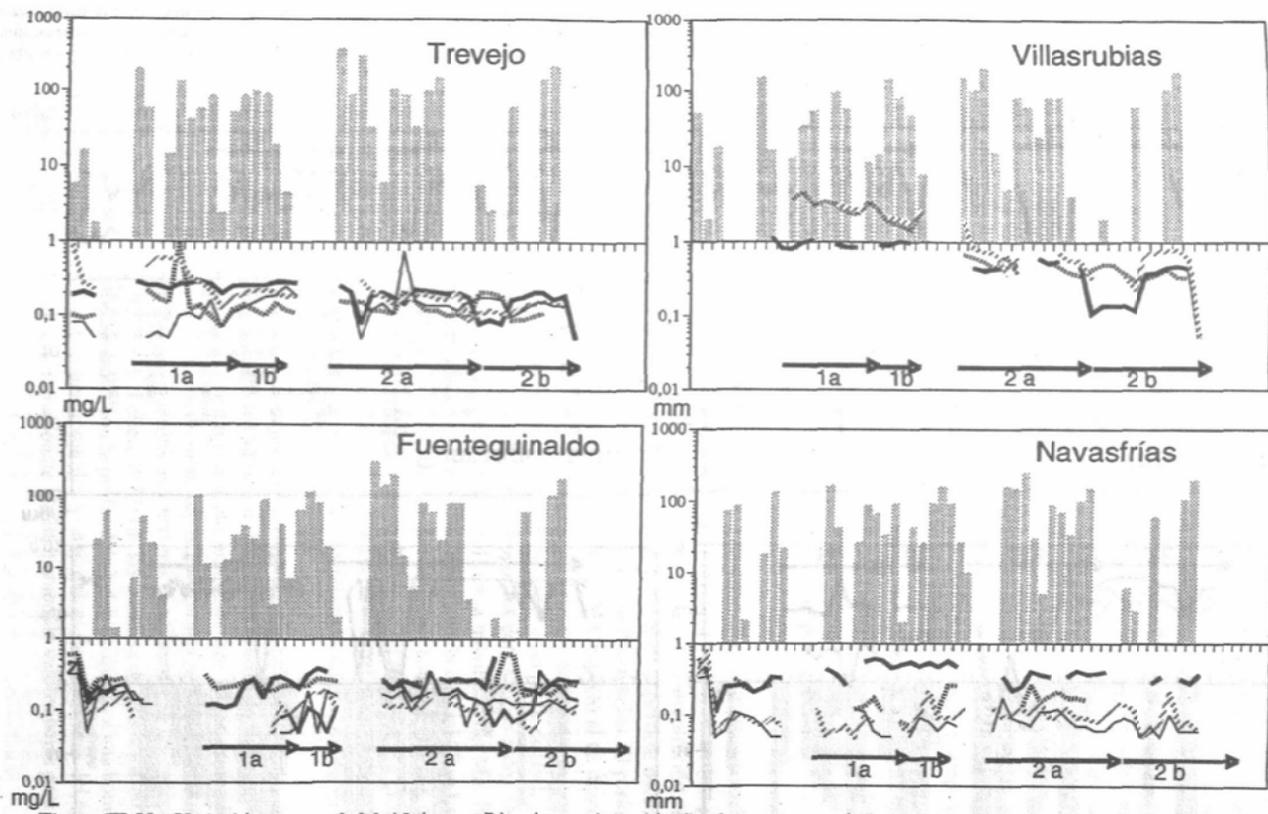


Figura 4.25. Variación temporal del Al (en mg/L) y la precipitación (las barras, en mm), de las soluciones del suelo extraídas con los tubos de succión, durante dos ciclos hidrológicos. Ordenadas: valores del Al y precipitación en escala logarítmica, abscisas: periodos hidrológicos. Líneas (profundidad en cm.): 15-20=línea gruesa, 30=línea discontinua trazo corto, 60=línea discontinua trazo largo, 90=línea media, 110=línea fino

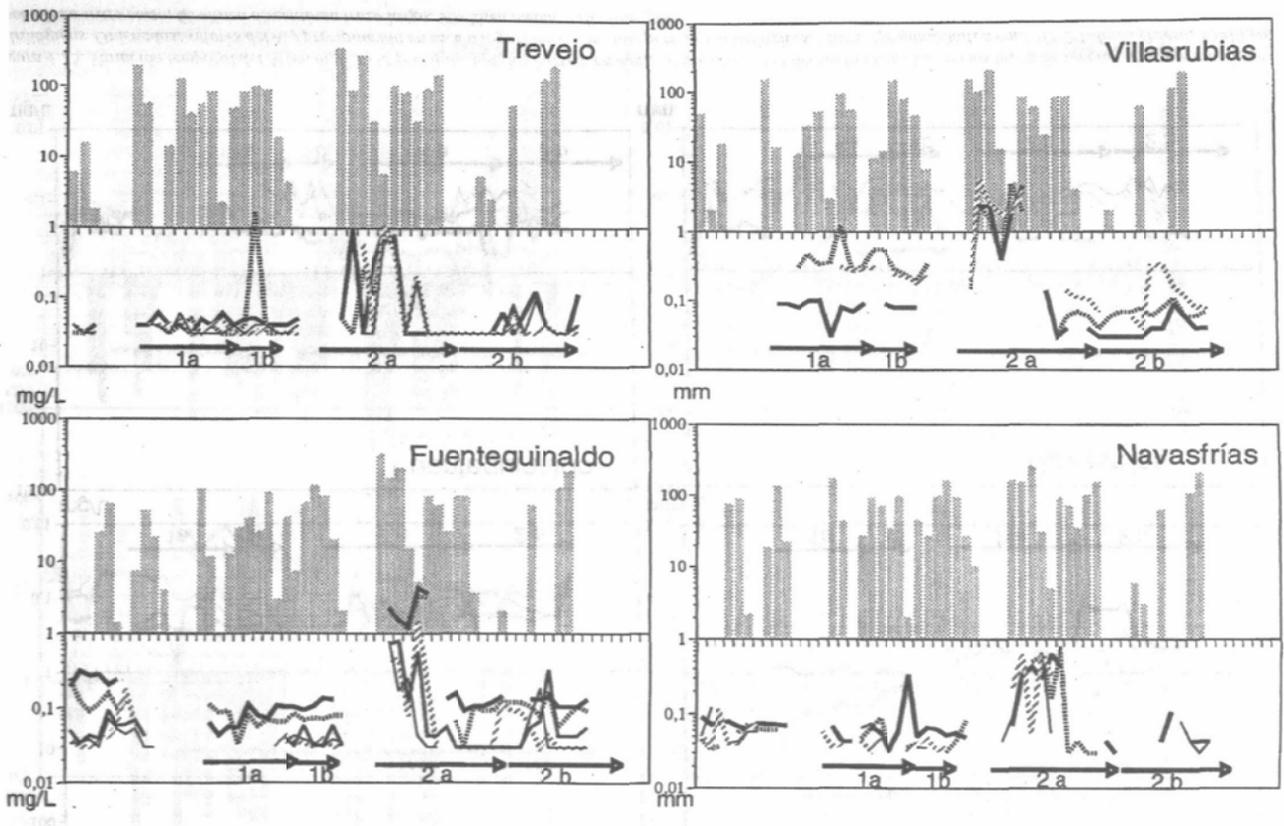


Figura 4.26. Variación temporal del Fe (en mg/L) y la precipitación (las barras, en mm), de las soluciones del suelo extraídas con los tubos de succión, durante dos ciclos hidrológicos. Ordenadas: valores en escala logarítmica, abscisas: periodos hidrológicos. Líneas (profundidad en cm): 15-20=línea gruesa, 30=línea discontinua trazo corto, 60=línea discontinua trazo largo, 90=línea media, 110=línea fina.

constante, exceptuando las fuertes subidas registradas para las cuatro parcelas en el inicio del ciclo 2 (véanse Tabla 4.20 y Figura 4.26). En el perfil de [P2], la concentración de Fe de las aguas de los niveles de superficie se mantuvo diferenciada del resto, al igual que en las [P3], aunque con valores más bajos para esta última (véase Tabla 4.5). La concentración de Fe no presentó diferencias significativas entre períodos de humectación-secado en parcelas de pizarras. En [P2] se detectaron diferencias de concentración de Fe en el nivel 15 cm y en el 30 cm. Para [P1] fue el de 90 cm. Todos ellos en el ciclo 2. Las mayores concentraciones medias y coeficientes de variación de Fe se obtuvieron en el ciclo 2 (ciclo relativamente húmedo), con una tendencia generalizada de disminución en el período de secado, siendo los mayores valores para el período de humectación de este ciclo. Cabría pensar que en el ciclo 2 se hubiera producido una contaminación, aunque sus registros son demasiado continuados. El Fe está implicado en la formación de complejos organo minerales (Stevenson, 1986), por ello la disminución del COD podría venir acompañada por la disminución de Fe. A su vez, las condiciones de solubilidad del Fe se ven afectadas por las reacciones redox (Ransom & Smeck, 1986). En los períodos de humectación las condiciones de reducción se pudieron ver favorecidas y, con ello, la mayor concentración de Fe. Los máximos de concentración de este período se dan en los momentos de máximas precipitaciones, que han podido mantener el suelo saturado y en condiciones redox favorables para el Fe.

d) Manganeseo.

La concentración de Mn en la solución del suelo se vio modificada en el transcurso del muestreo (véanse Tabla 4.21 y Figura 4.27). En el perfil de [P2] y [P3] (las parcelas más secas y con peor drenaje interno) el nivel de superficie fue, en general, uno de los de concentración en Mn más baja. En el resto de las parcelas las muestras obtenidas en el nivel de superficie oscilaron en el mismo rango de concentración que las obtenidas en las demás profundidades. El período de humectación del ciclo 2 fue marcadamente más concentrado en Mn respecto al de desecación, en todas las parcelas, volviendo la similitud de comportamiento del resto de cationes minoritarios. Es de destacar el paralelismo de valores respecto a las profundidades en el perfil de [P4], y en menor medida en el de [P1] y [P3]. El Mn se ve condicionado por las condiciones redox (Stevenson, 1986), hecho que se vendría a sumar a la acción del COD en la movilidad del Mn. Por ello, es posible que la mayor abundancia de Mn en el período de humectación del ciclo 2 se haya debido a estos efectos, las condiciones redox y la formación de complejos con el COD. Las diferencias significativas de concentración de Mn entre períodos de humectación y desecación en el perfil de [P2] se extendieron a las muestras recogidas en los niveles de 60-90-110 cm (véase Tabla 4.5). Para el perfil de [P4] en las recogidas en los niveles de 15 y 60 cm, el de [P1] los de 90 cm y en el de [P3] para aquellas obtenidas a 15 y 60 cm.

Las concentraciones medias de Mn más bajas se obtuvieron en el perfil de [P4], del orden de 10 veces menores. En las parcelas graníticas los valores de Mn en los niveles de superficie del período de humectación del ciclo 2 fueron sustancialmente más bajas que las de profundidad. Esto pudo deberse a que en profundidad las condiciones redox y texturales favorecieron la mayor concentración de Mn, ya que condiciones anaeróbicas y texturas finas favorecen las concentraciones altas de Mn (Chen & Ouellette, 1971; Feller, 1977). En las parcelas de grauvaca no hubo esta diferencia marcada de Mn entre muestras con la profundidad, debido quizás a una homogeneidad mayor en profundidad de las condiciones texturales y anaeróbicas favorecedoras del aumento de Mn en solución. Por lo demás, la concentración de Mn ha mantenido valores bajos para el resto de períodos.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Tabla 4.20. Medias y coeficientes de variación del Fe (en mg/L) de las muestras obtenidas a distintas profundidades de los perfiles seleccionados. Períodos diferenciados: los mismos que en la Tabla 4.9.

prof. Trevej.	períodos ciclos	Fé (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Fuert.	períodos ciclos	Fe (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
20 cm	1a	0,04	18	10	15 cm	1a	0,08	32	9
	1b	0,04	11	6		1b	0,11	15	5
	2a	0,21	161	15		2a	1,15	130	12
	2b	0,06	60	8		2b	0,12	13	7
60 cm	1a	0,04	19	9	30 cm	1a	0,08	31	9
	1b	0,04	12	5		1b	0,08	8	6
	2a	0,14	169	15		2a	1,01	126	12
	2b	0,03	56	8		2b	0,10	34	8
90 cm	1a	0,04	19	9	60 cm	1a	0,03	21	4
	1b	0,03	7	6		1b	0,03	9	6
	2a	0,21	164	13		2a	0,22	161	14
	2b	0,03	18	8		2b	0,04	53	8
110 cm	1a	0,04	28	9	90 cm	1a	0,04	33	7
	1b	0,03	10	6		2a	0,18	155	14
	2a	0,18	163	14	2b	0,08	118	8	
	2b	0,05	54	8	110cm	1a	0,04	12	7
				2a		0,11	186	14	
					2b	0,06	99	8	

prof. Villacr.	períodos ciclos	Fe (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Navasf.	períodos ciclos	Fe (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
15 cm	1a	0,98	7	9	15 cm	1a	0,09	115	8
	1b	0,81	5	4		1b	0,06	13	6
	2a	0,69	17	14		2a	0,21	107	11
	2b	0,62	14	8		2b	0,06	50	6
30 cm	1a	1,71	47	8	30 cm	1a	0,05	44	7
	1b	1,13	56	5		1b	0,05	51	3
	2a	0,67	28	12		2a	0,27	114	6
	2b	0,63	13	8		60 cm	1a	0,03	74
60 cm	1a	1,89	11	5	1b		0,03	71	7
	1b	1,13	66	6	2a		0,13	172	15
	2a	1,41	132	12	2b		0,01	191	8
	2b	0,15	78	8	90 cm	1a	0,03	138	5
				1b		0,02	110	6	
				2a		0,06	297	15	
				2b		0,03	96	8	

Tabla 4.21. Medias y coeficientes de variación del Mn (en mg/L) de las muestras obtenidas a distintas profundidades en los perfiles seleccionados. Períodos diferenciados: los mismos que en la Tabla 4.9.

prof. Trevej.	períodos ciclos	Mn (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Fuert.	períodos ciclos	Mn (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
20 cm	1a	0,009	91	10	15 cm	1a	0,008	112	9
	1b	0,004	12	6		1b	0,003	59	5
	2a	0,169	193	15		2a	0,109	155	12
	2b	0,038	69	8		2b	0,007	166	7
60 cm	1a	0,005	62	9	30 cm	1a	0,004	79	9
	1b	0,005	46	6		1b	0,004	35	6
	2a	0,208	142	15		2a	0,087	125	12
	2b	0,054	121	8		2b	0,018	247	8
90 cm	1a	0,049	69	9	60 cm	1a	0,148	131	3
	1b	0,016	11	6		1b	0,033	10	6
	2a	0,841	123	14		2a	1,189	108	13
	2b	0,195	47	8		2b	0,097	43	8
110 cm	1a	0,013	14	9	90 cm	1a	0,018	2	7
	1b	0,020	19	6		2a	0,875	119	14
	2a	0,505	131	14		2b	0,124	32	8
	2b	0,092	63	8		110cm	1a	0,028	10
				2a	1,293		115	13	
				2b	0,187		13	8	

prof. Villacr.	períodos ciclos	Mn (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Navasf.	períodos ciclos	Mn (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
15 cm	1a	0,014	47	9	15 cm	1a	0,007	194	9
	1b	0,006	29	4		1b	0,003	173	5
	2a	0,638	124	13		2a	0,165	135	11
	2b	0,057	36	8		2b	0,002	245	6
30 cm	1a	0,103	23	9	30 cm	1a	0,002	95	6
	1b	0,094	40	6		1b	0,001	43	3
	2a	1,003	140	13		2a	0,141	119	8
	2b	0,147	24	8		60 cm	1a	0,010	244
60 cm	1a	0,098	21	5	1b		0,001	55	7
	1b	0,943	26	6	2a		0,175	115	15
	2a	1,063	114	12	2b		0,026	253	8
	2b	0,241	57	8	90 cm	1a	0,004	99	5
				1b		0,004	28	6	
				2a		0,071	164	15	
				2b		0,004	138	8	

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Tabla 4.22. Medias y coeficientes de variación del Cu (en mg/L) de las muestras obtenidas a distintas profundidades de los perfiles seleccionados. Períodos diferenciados: los mismos que en la Tabla 4.9

prof. Trevelj.	períodos ciclos	Cu (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Fuent.	períodos ciclos	Cu (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
20 cm	1a	0,001	105	10	15 cm	1a	0,001	75	9
	1b	0,001	110	6		1b	0,001	91	5
	2a	0,002	145	15		2a	0,004	139	13
	2b	0,000	185	8		2b	0,000	184	7
60 cm	1a	0,001	57	9	30 cm	1a	0,000	198	9
	1b	0,001	77	6		1b	0,000	155	6
	2a	0,001	218	15		2a	0,003	98	12
	2b	0,000	-	8		2b	0,001	83	8
90 cm	1a	0,001	38	9	60 cm	1a	0,000	-	4
	1b	0,001	0	6		1b	0,000	-	6
	2a	0,004	209	14		2a	0,002	89	14
	2b	0,001	0	8		2b	0,001	31	8
110 cm	1a	0,001	0	9	90 cm	1a	0,000	171	7
	1b	0,001	0	6		1b	0,001	233	14
	2a	0,003	105	14		2a	0,001	233	14
	2b	0,001	0	8		2b	0,001	233	0
					110cm	1a	0,000	265	7
						2a	0,002	154	14
						2b	0,000	-	8

prof. Villasr.	períodos ciclos	Cu (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Navasf.	períodos ciclos	Cu (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
15 cm	1a	0,001	30	9	15 cm	1a	0,001	83	8
	1b	0,001	0	4		1b	0,001	110	6
	2a	0,005	124	13		2a	0,002	142	12
	2b	0,001	37	8		2b	0,001	245	6
30 cm	1a	0,001	0	9	30 cm	1a	0,001	68	7
	1b	0,001	0	6		1b	0,001	67	4
	2a	0,006	246	12		2a	0,004	132	8
	2b	0,001	31	8		60 cm	1a	0,001	69
60 cm	1a	0,001	0	5	1b		0,000	125	7
	1b	0,001	0	6	2a		0,002	148	15
	2a	0,000	139	12	2b		0,000	-	8
	2b	0,002	71	8	90 cm	1a	0,001	56	5
90 cm	1a	0,001	0	9		1b	0,001	110	6
	1b	0,001	0	6		2a	0,002	184	15
	2a	0,000	139	12		2b	0,001	151	8
	2b	0,002	71	8					

Tabla 4.23. Medias y coeficientes de variación del Zn (en mg/L) de las muestras obtenidas a distintas profundidades de los perfiles seleccionados. Períodos diferenciados: las mismas que en la Tabla 4.9.

prof. Trevelj.	períodos ciclos	Zn (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Fuent.	períodos ciclos	Zn (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
20 cm	1a	0,16	8	10	15 cm	1a	0,22	13	9
	1b	0,16	11	6		1b	0,54	129	5
	2a	0,63	121	15		2a	2,18	144	12
	2b	0,21	20	8		2b	0,31	22	7
60 cm	1a	0,17	6	9	30 cm	1a	0,20	20	9
	1b	0,25	91	6		1b	0,32	101	6
	2a	0,71	147	15		2a	1,06	164	12
	2b	0,19	20	8		2b	0,23	19	8
90 cm	1a	0,17	9	9	60 cm	1a	0,19	8	4
	1b	0,17	18	6		1b	0,21	24	6
	2a	1,06	139	14		2a	0,50	97	10
	2b	0,19	41	8		2b	0,26	61	8
110 cm	1a	0,16	11	9	90 cm	1a	0,21	18	7
	1b	0,21	23	6		2a	0,91	155	14
	2a	0,78	168	14		2b	0,27	54	8
	2b	0,23	86	8		110cm	1a	0,19	32
					2a		0,66	105	13
					2b		0,29	56	8

prof. Villasr.	períodos ciclos	Zn (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Navasf.	períodos ciclos	Zn (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
15 cm	1a	0,36	77	8	15 cm	1a	0,20	10	9
	1b	0,20	6	4		1b	0,18	19	5
	2a	4,07	144	13		2a	2,20	132	11
	2b	0,30	40	8		2b	0,37	70	6
30 cm	1a	0,26	45	9	30 cm	1a	0,18	9	7
	1b	0,18	12	6		1b	0,17	17	4
	2a	1,40	138	13		2a	1,69	106	5
	2b	0,21	23	8		60 cm	1a	0,18	19
60 cm	1a	0,19	4	5	1b		0,18	13	7
	1b	0,21	15	6	2a		0,81	177	15
	2a	4,19	198	12	2b		0,21	31	8
	2b	0,35	79	8	90 cm	1a	0,16	11	5
90 cm	1a	0,16	11	5		1b	0,16	7	6
	1b	0,21	15	6		2a	0,46	115	15
	2a	4,19	198	12		2b	0,20	48	8
	2b	0,35	79	8					

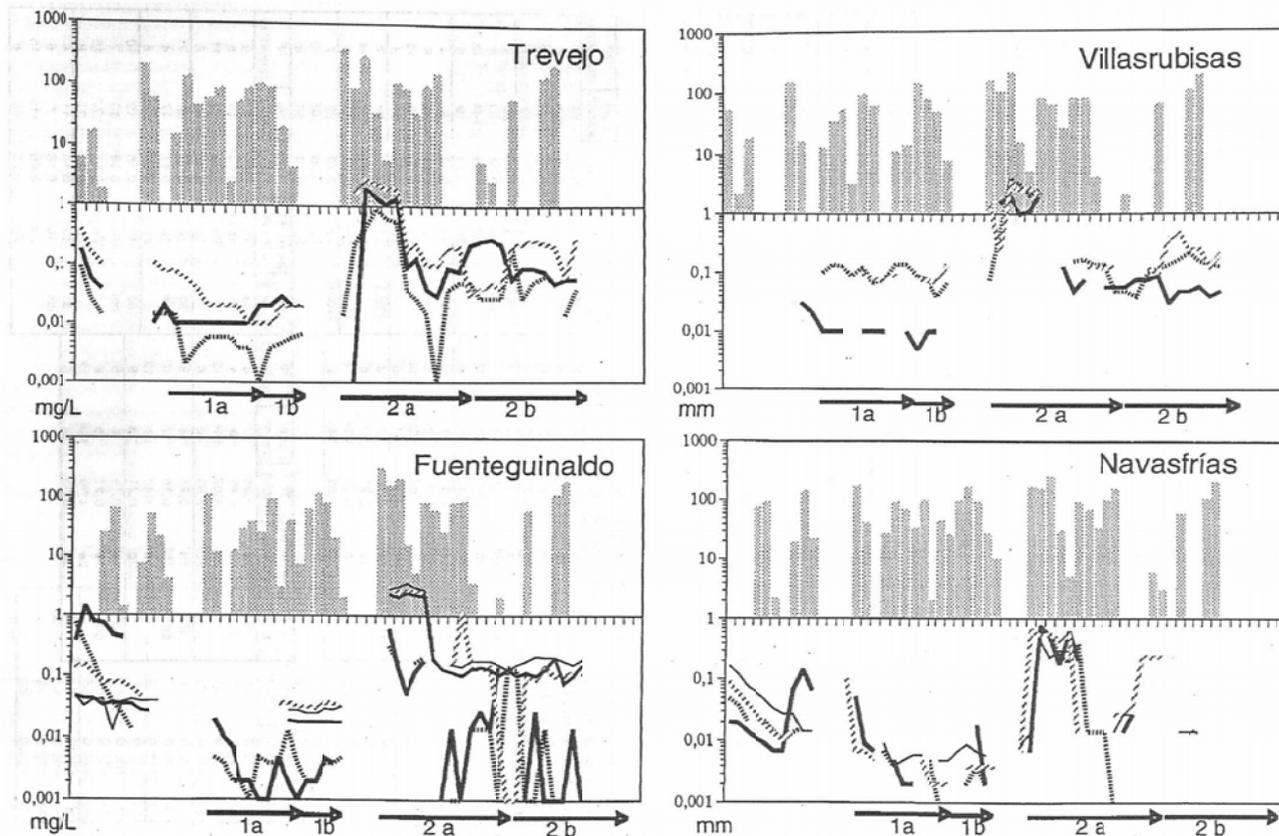


Figura 4.27. Variación temporal del Mn (en mg/L), y precipitación (las barras en mm), de las soluciones de suelo extraídas con los tubos de succión, durante dos ciclos hidrológicos. Ordenadas: valores en escala logarítmica, abscisas: Lfneas (profundidad en cm.): 15-20=lfnea gruesa, 30=lfnea discontinua trazo corto, 60=lfnea discontinua trazo largo, 90=lfnea media. 110=lfnea fina.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

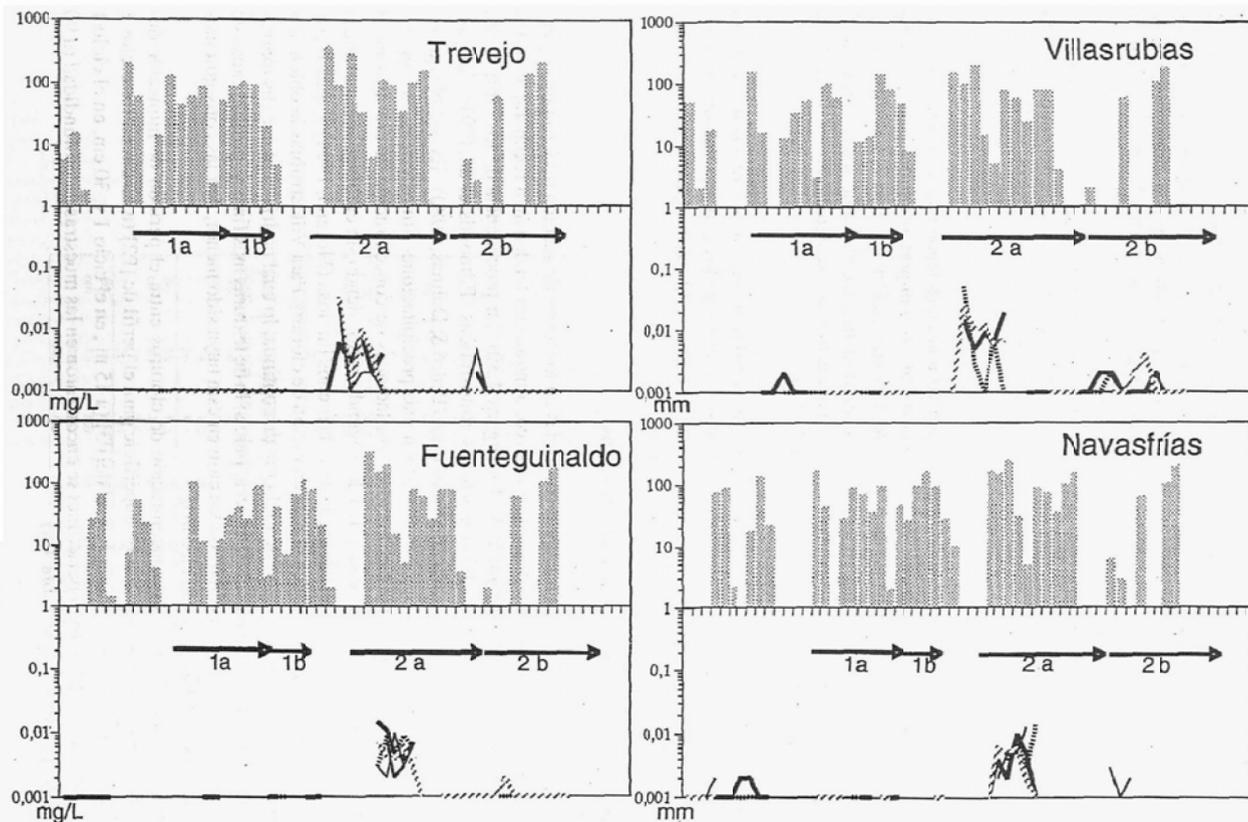


Figura 4.28. Variación temporal del Cu (en mg/L), de las soluciones de suelo extraídas con los tubos de succión, durante dos ciclos hidrológicos. Ordenación: valores en escala logarítmica, abscisas: fechas de muestreo. Líneas (profundidad en cm.): 15-20=línea gruesa, 30=línea discontinua trazo corto, 60=línea discontinua trazo largo, 90=línea media. 110=línea fina.

c) Cobre.

Los valores de concentración de Cu detectados en las aguas edáficas fueron muy bajos, salvo en el período de máximos del inicio del ciclo 2, al igual que sucedió con el resto de cationes minoritarios (véanse Tabla 4.22 y Figura 4.28). Las diferencias significativas de Cu entre períodos de humectación-secado sólo se encontraron en las parcelas graníticas en profundidad y en el ciclo 2 (a 110 cm para [P2] y a 90 cm para [P1]; véase Tabla 4.5).

Los resultados de concentración media y coeficientes de variación de Cu son similares a los obtenidos para el Fe: disminución de concentración en el período de desecación del ciclo 2, siendo la media de concentración del de humectación marcadamente mayor que el resto .

d) El Zinc.

La concentración de Zn en la solución edáfica no tuvo una clara tendencia estacional (véanse Tabla 4.23 y Figura 4.29). Sin embargo, es destacable de nuevo el importante aumento de la media de concentración en todas las parcelas en el período de humectación del ciclo 2. Las diferencias significativas entre el período de humectación-desecación se dieron en las muestras recogidas a 15 cm para el perfil de [P2], [P4] y [P3] (en esta última parcela también se detectó en las obtenidas a 60 cm) y, para el perfil de [P1] a 90 cm (véase Tabla 4.5).

En resumen, el Al tendió a concentrarse en los periodos de humectación, posiblemente asociado a la mayor concentración de COD en estos periodos. El resto de los cationes minoritarios no presentaron diferencias entre periodos del ciclo 1 y sí en el 2. Al existir tanta variación entre ciclos, resulta difícil obtener una tendencia general.

A.6. Aniones: cloruros sulfatos y nitratos.

a) Cloruros.

La concentración de cloruros en las aguas recogidas en los tubos de succión tuvieron una ligera disminución generalizada con el tiempo de muestreo, aunque con tendencia a recuperarse en los periodos de humectación (véanse Tabla 4.24 y Figura 4.30). La procedencia de los cloruros es fundamentalmente externa, de las precipitaciones atmosféricas (Edmonds et al., 1991; Catalán, 1990); aunque también puede proceder de las biotitas (Pedró & Delmas, 1980). Es posible que en los periodos de humectación, en los que se reciben más precipitaciones atmosféricas, la concentración del ión cloruro incremente. Las mayores oscilaciones de concentración de cloruros en el perfil de [P2] se observaron durante la mitad del segundo ciclo, siendo sin embargo más homogéneas en los perfiles de [P4] y [P1]. [P2] fue la parcela menos lluviosa (Moreno, 1994) y, quizás por ello, hubo en ésta más oscilaciones en la concentración de cloruro. Para Villasrubias la obtención de agua con los tubos de succión en este ciclo fue discontinua, lo cual podría explicar sus marcadas oscilaciones. [P3] no fue la parcela más seca, pero si la de texturas más finas y, posible causa de que la captación de agua por los tubos de succión en ésta haya sido menor, con las consiguientes oscilaciones en la concentración de cloruros.

Las diferencias significativas de concentración de cloruros entre el período de humectación-secado se encontraron en las muestras de superficie para el perfil de [P2] (a 15 cm en los ciclos 1 y 2), en el de [P4] (a 30 cm en el ciclo 1) y, el de [P3] (a 15 m , en el ciclo 1 y, 30 cm, en el ciclo 1 y 2). En el perfil de [P1], las diferenciaciones se encontraron en las muestras de profundidad (a 90 y 110 cm para el ciclo 1; véase Tabla 4.5)

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Tabla 4.24. Medias y coeficientes de variación de los cloruros (en mg/L) de muestras obtenidas a distintas profundidades de los perfiles seleccionados. Periodos diferenciados los mismos que en la Tabla 4.9

prof. Travej.	periodos ciclos	Cloruros (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Fuent.	periodos ciclos	Cloruros (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
20 cm	1a	2,5	89	8	15 cm	1a	5,9	74	9
	1b	1,4	23	6		1b	1,2	23	5
	2a	1,6	43	14		2a	1,1	76	14
	2b	1,5	17	10		2b	1,5	88	7
60 cm	1a	1,6	22	9	30 cm	1a	2,5	42	9
	1b	1,9	11	8		1b	1,5	39	6
	2a	1,7	50	14		2a	1,0	117	13
	2b	1,1	21	10		2b	1,2	52	9
90 cm	1a	8,6	52	8	60 cm	1a	3,2	13	4
	1b	3,2	12	6		1b	3,4	11	6
	2a	2,5	55	14		2a	2,6	51	14
	2b	1,9	9	10		2b	1,9	34	10
110 cm	1a	2,4	26	8	90 cm	1a	3,2	83	7
	1b	3,9	11	7		2a	4,0	19	13
	2a	2,1	41	12		2b	3,4	26	10
	2b	1,7	3	10		110cm	1a	3,8	15
				2a	3,8		36	14	
				2b	3,8		14	10	

prof. Villasr.	periodos ciclos	Cloruros (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Navasf.	periodos ciclos	Cloruros (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
15 cm	1a	1,6	76	9	15 cm	1a	2,1	89	7
	1b	0,8	48	4		1b	1,0	17	6
	2a	1,6	59	9		2a	1,5	154	15
	2b	0,3	169	6		2b	0,5	11	6
30 cm	1a	1,8	71	9	30 cm	1a	2,8	21	6
	1b	0,6	19	5		1b	1,6	37	6
	2a	1,1	54	7		2a	1,9	138	11
	2b	0,1	78	7		60 cm	1a	2,2	69
60 cm	1a	1,2	55	6	1b		1,2	52	7
	1b	1,6	15	5	2a		0,9	78	114
	2a	1,4	60	13	2b		0,9	95	8
	2b	1,2	67	9	90 cm	1a	1,1	28	5
				1b		1,5	49	6	
				2a		0,8	51	15	
				2b		0,8	31	8	

Tabla 4.25. Medias y coeficientes de variación de sulfatos (en mg/L) de las aguas obtenidas en los perfiles seleccionados: los de la Tabla 4.5.

prof. Travej.	periodos ciclos	Sulfatos (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Fuent.	periodos ciclos	Sulfatos (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
20 cm	1a	2,3	11	8	15 cm	1a	4,1	20	9
	1b	2,6	11	6		1b	3,1	38	5
	2a	3,2	130	14		2a	3,3	121	14
	2b	1,5	6	6		2b	1,5	49	8
60 cm	1a	3,1	24	9	30 cm	1a	4,7	32	9
	1b	2,4	5	6		1b	6,5	9	6
	2a	2,8	118	14		2a	4,7	130	14
	2b	1,8	10	10		2b	1,8	11	9
90 cm	1a	0,8	45	8	60 cm	1a	1,6	61	4
	1b	1,7	10	6		1b	2,3	18	6
	2a	2,9	113	13		2a	4,4	125	14
	2b	1,5	3	10		2b	1,9	7	10
110 cm	1a	0,8	67	8	90 cm	1a	2,8	15	7
	1b	0,6	9	7		2a	6,2	129	13
	2a	1,7	123	13		2b	2,5	12	10
	2b	0,7	3	10		110cm	1a	2,4	18
				2a	5,5		129	14	
				2b	2,3		9	10	

prof. Villasr.	periodos ciclos	Sulfatos (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Navasf.	periodos ciclos	Sulfatos (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
15 cm	1a	2,5	24	6	15 cm	1a	2,7	21	7
	1b	1,3	14	4		1b	2,3	28	6
	2a	1,0	31	11		2a	2,2	95	13
	2b	1,0	36	9		2b	1,0	23	7
30 cm	1a	4,3	47	9	30 cm	1a	3,0	18	6
	1b	2,1	8	5		1b	3,3	17	6
	2a	1,6	51	13		2a	3,9	131	11
	2b	1,4	15	8		60 cm	1a	2,2	82
60 cm	1a	2,4	23	6	1b		1,9	50	7
	1b	2,0	49	6	2a		2,7	105	15
	2a	2,3	32	14	2b		1,7	17	8
	2b	1,9	12	9	90 cm	1a	0,9	15	5
				1b		1,5	69	6	
				2a		2,0	157	15	
				2b		0,9	23	8	

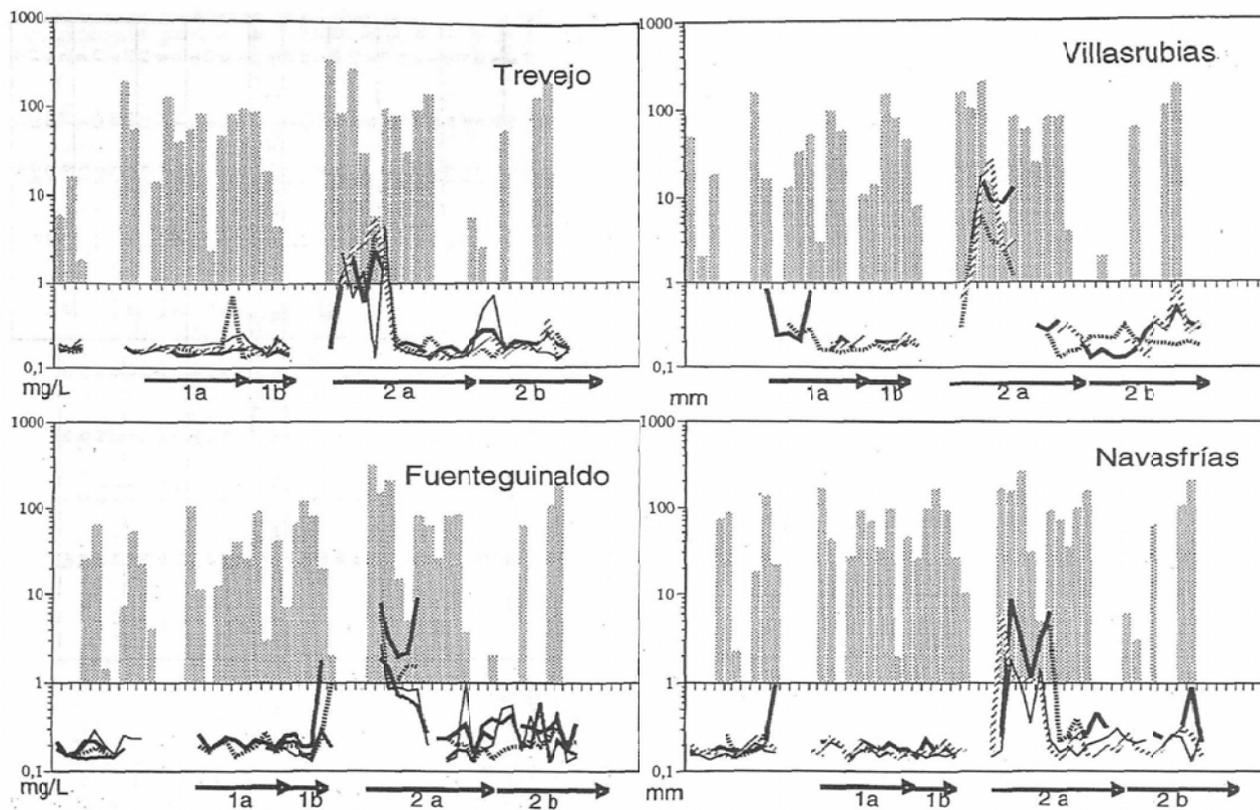


Figura 4.29. Variación temporal del Zn (en mg/L), y las precipitaciones (las barra, en mm) de las soluciones de suelo extraídas con los tubos de succión, durante dos ciclos hidrológicos. Ordenadas: valores en escala logarítmica, abscisas: periodos hidrológicos.

Líneas (profundidad en cm): 15-20=línea gruesa, 30=línea discontinua trazo corte, 60=línea discontinua trazo largo, 90=línea media, 116=línea fina

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANÁLITICA Y CUANTITATIVA

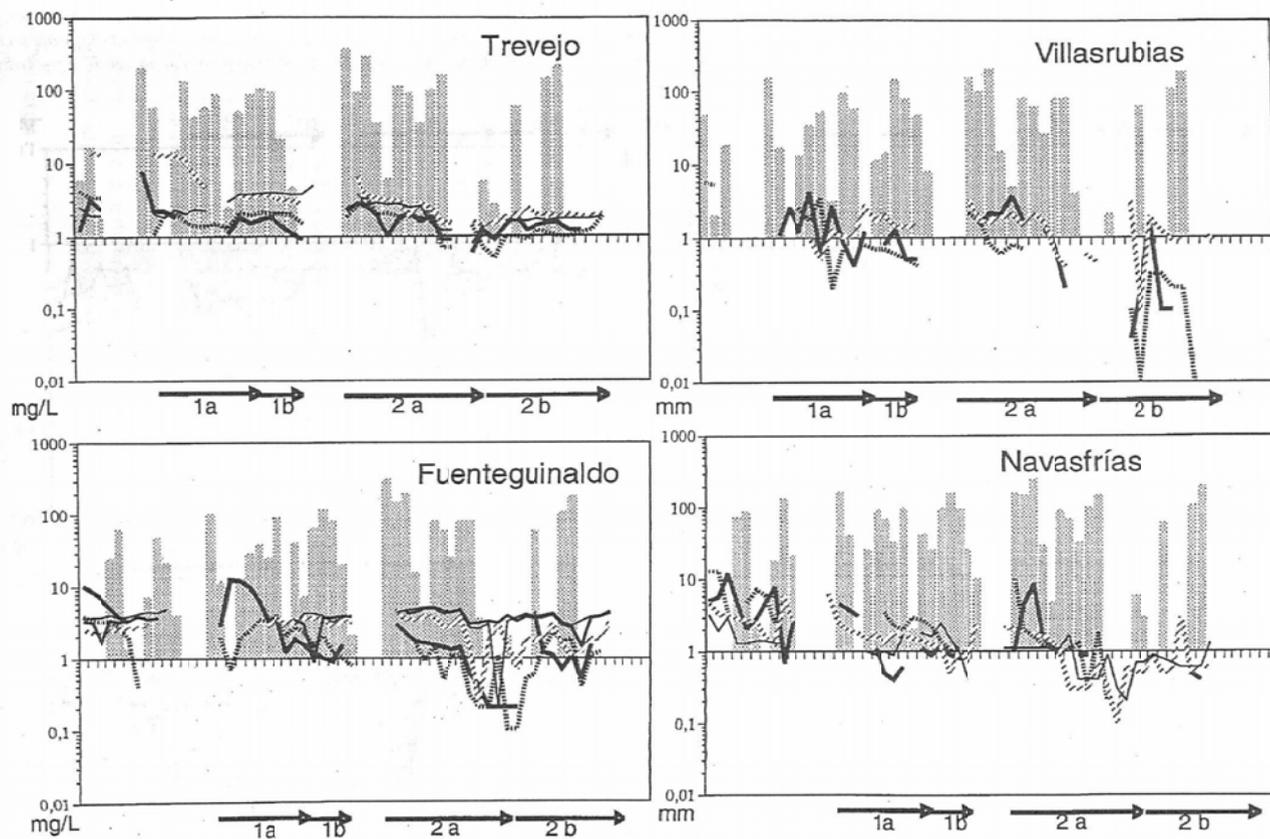


Figura 4.30. Variación temporal de cloruros (en mg/L), y las precipitaciones (las barra, en mm) de las soluciones de suelo extraídas con los tubos de succión, durante dos ciclos hidrológicos. Ordenadas: valores en escala logarítmica, abcisas: periodos hidrológicos. Líneas (profundidad en cn.): 15-20=línea gruesa, 30=línea discontinua trazo corto, 60=línea discontinua trazo largo, 90=línea media, 110=línea fina.

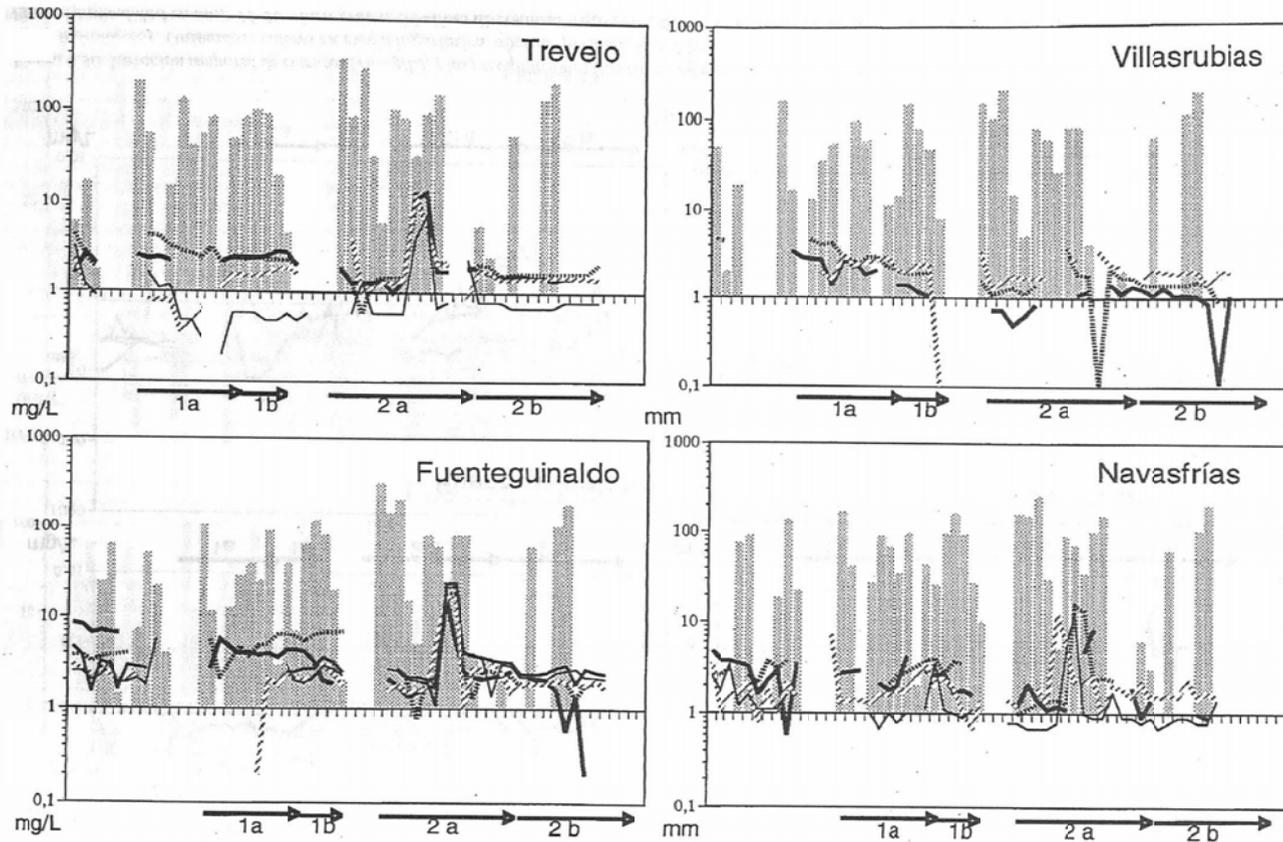


Figura 4.31. Variación temporal de sulfatos (en mg/L), y las precipitaciones (las barra, en mm) de las soluciones de suelo extraídas con los tubos de succión, durante dos ciclos hidrológicos. Ordenadas: valores en escala logarítmica, abscisas: periodos hidrológicos. Líneas (profundidad en cn.): 15-20=línea gruesa, 30=línea discontinua trazo corto, 60=línea discontinua trazo largo, 90=línea media. 110=línea fina.

b) Sulfatos.

La concentración de sulfatos en las aguas recogidas con los tubos de succión del período de humectación del ciclo 2 tuvieron un pico de subida marcado para las muestras recogidas a cualquier profundidad, siendo esta subida en bloque para las muestras de los perfiles graníticos ([P2] y [P1]) y, de forma más progresiva en el de [P4] (véanse Tabla 4.25 y Figura 4.31). Este pico destacado de alta concentración de sulfatos coincide en el tiempo con el pico de alta concentración de los cationes minoritarios (octubre-febrero), aunque se produjo algo más tarde (enero-febrero).

El aumento de la concentración de sulfatos puede provocar un lavado de bases (Morrison, 1983; Miller et al., 1987; Miller *et al.*, 1990; Vance & David, 1991b). El pico de alta concentración de sulfatos del período de humectación del ciclo 2 sólo se dio en este anión, no para el resto de los aniones analizados. La elevada concentración de sulfatos pudo deberse a varias causas:

- Por contaminación continuada de las muestras en su manipulación, aunque la contaminación sería generalizada para todas los iones y, se detectaría en la conductividad eléctrica, hecho que no ocurre en este caso.

- Por aportes atmosféricos. La entrada de sulfato por la atmósfera es más abundante en verano, debido a la mayor carga de aerosoles (Moreno, 1994). Parece poco probable que el pico sea debido al lavado de los aerosoles estivales, ya que entonces el pico debería de haberse registrado al inicio del período de humectación. Los aportes por contaminación atmosférica (Nys & Ranger, 1988) son improbables, ya que no existen focos de contaminación cercanos.

- Los aportes de sulfatos, en principio, pueden proceder también de la roca (Edmonds *et al.*, 1991), de la alteración de la piritita. Sin embargo en estos suelos no aparece este mineral.

Las diferencias significativas de concentración de sulfatos (véase Tabla 4.5) entre las muestras del período de humectación y del de desecación aparecieron en el ciclo 1, salvo en el perfil de [P2] (en muestras obtenidas a 90 cm de profundidad en el ciclo 2). En el de [P4] se encontró en las muestras de 30 cm y en el de [P3] en las de 15 y 30 cm. La tendencia más repetida en las muestras analizadas fue la de una mayor concentración de sulfatos en los períodos de humectación, aunque los aportes atmosféricos de sulfato de verano fueron más abundantes en estas parcelas (Moreno, 1994). Para Feller (1977), las mayores concentraciones de sulfatos se dan en verano y otoño y las menores en invierno y primavera; aunque también afirma que el comportamiento de los aniones es paralelo al de los cationes, hecho que también sucede en las muestras de estas parcelas. En el perfil de [P2], los valores de concentración de sulfatos en las muestras recogidas a 30 cm de profundidad fueron mayores, con mucho, que en el resto de las profundidades, manteniendo las muestras tomadas en este nivel poca diferencia entre períodos de humectación-secado y entre ciclos. En los perfiles de [P4] y [P1] los valores medios de concentración de sulfatos en el período de humectación del ciclo 1 fueron considerablemente mayores que en el resto de los períodos. Las muestras del nivel de 60 cm del perfil de [P3] en el ciclo 2 son las únicas en las que aumentó la concentración de sulfatos en el período de desecación. Es también este perfil el que presentó mayores concentraciones de COD, sobretodo en el nivel de profundidad (60 cm).

El contenido de materia orgánica presenta buenas correlaciones con la adsorción de sulfatos (Johnson & Henderson, 1979) y, al descender el COD en el período de desecación, es posible que haya podido liberar este anión y aumentar su concentración, impidiendo su evacuación el escaso lavado estival, o incluso, a ascensos capilares propios del período de desecación.

c) Nitratos.

Las oscilaciones en la concentración de nitratos en las aguas edáficas recogidas con los tubos de

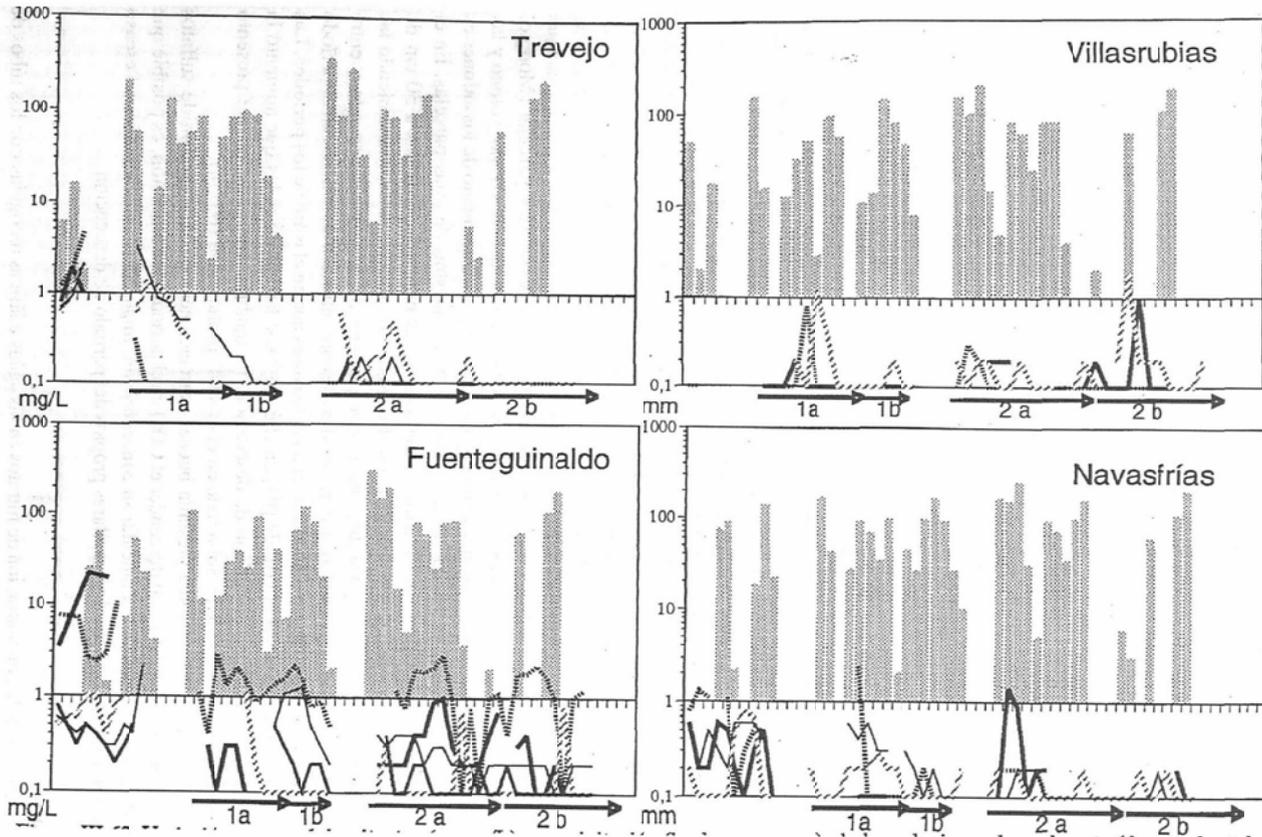


Figura 4.32. Variación temporal de nitratos (en mg/L), y las precipitaciones (las barra, en mm) de las soluciones de suelo extraídas con los tubos de succión, durante dos ciclos hidrológicos. Ordenadas: valores en escala logarítmica, abcisas: periodos hidrológicos.
 Líneas (profundidad en cm.): 15-20=línea gruesa, 30=línea discontinua trazo corto, 60=línea discontinua trazo largo 90=línea media. 110=línea fina.

succión han sido marcadas y costantes, manteniéndose los valores relativamente homogéneos entre ciclos (véanse Tabla 4.26 y Figura 4.32). Los valores de concentración de nitratos más contrastados en muestras obtenidas en profundidad fueron en el perfil de [P2]. El ciclo 1 del perfil [P1] marcó una bajada acusada de concentración de nitratos del orden de 50 veces. No se observaron diferencias significativas de concentración de nitratos (véase Tabla 4.5) entre los períodos de humectación y secado para muestras de ninguna parcela, excepto en el perfil de [P1], en las muestras obtenidas a 90 y 110 cm de profundidad en el ciclo 1. No obstante, la tendencia de las concentraciones medias de nitratos fue la de una menor concentración en el período de desecación, aunque en algunas muestras del ciclo 1 ocurrió a la inversa (precisamente en las muestras tomadas en perfiles granfíticos).

Los mayores coeficientes de variación de la concentración de nitratos correspondieron a los períodos de humectación. En el trabajo de Belillas & Rodá (1991), las concentraciones de nitratos fueron relativamente más altas en invierno que en verano (al igual que las tendencias registradas en la Sierra de Gata), debido a la toma de nitratos por parte de las plantas en los meses de mayor actividad, como se apuntó en el trabajo de Sánchez-Pérez et al. (1991). Por otro lado, la hojarasca de otoño aportó N al suelo de las parcelas (Martín *et al.*, 1993), coincidiendo con el comienzo de la inactividad vegetal y con el período de máximas precipitaciones (Moreno, 1994), que supondría un aporte inicial importante al suelo para los meses de invierno.

La concentración de nitratos pudo presentar una tendencia estacional, debido a las condiciones ambientales que regulan la actividad biológica del suelo (Calvo & Díaz-Fierros, 1979; Johnson *et al.*, 1987; Belillas & Rodá, 1991) y las actividades responsables de la descomposición de los restos orgánicos (Harris *et al.*, 1973; Alvarez *et al.*, 1992). Los nitratos pudieron tener una procedencia atmosférica (Feller, 1977; Alvarez *et al.*, 1992). De este modo, el lavado otoñal de las partículas del polvo acumuladas en verano pudo ser la causa de la tendencia al aumento de estos iones en el inicio del período de humectación. En las parcelas del presente trabajo la mayor acumulación de hojarasca se produjo en octubre-noviembre, con el inicio de la inactividad radicular de los árboles (Moreno, 1994), que debió iniciar la tendencia a la mayor concentración de nitratos en el período de humectación. Por otro lado, con el inicio de la actividad biológica, la concentración de nitratos en el agua también desciende (Belillas & Rodá, 1991).

A.7. Consideraciones finales.

Los resultados de la variación temporal de la solución edáfica (período de humectación y período de desecación del suelo) en el presente trabajo de han delimitado en los siguientes términos:

- El volumen de agua recogido presenta una tendencia paralela a las precipitaciones atmosféricas que tienen lugar entre los tiempos de muestreo. El volumen de agua disponible en unas mismas condiciones de tensión y de contenido de agua edáfica es menor en los inicios de los períodos de humectación que en los de desecación. Todo lleva a pensar en un reflejo del fenómeno de histéresis (Riou, 1992; Wild, 1993).

- En cuanto al pH las diferencias no fueron significativas, aunque se apreció una ligera tendencia a aumentar en los períodos de desecación. Otros trabajos que detectaron una subida en los períodos de desecación la justificaron por una mayor evapotranspiración, con una mayor concentración de iones y una subida de pH (Feller, 1977; David & Driscoll, 1984; Emeades *et al.*, 1985; Campbell *et al.*, 1989; Karathanasis, 1991). La procedencia de estos iones es en gran medida atmosférica (Feller, 1977; Alvarez *et al.*, 1992; Moreno, 1994). Los mayores aportes atmosféricos en el período de humectación y el lavado en el otoño de los polvos estivales han podido ocasionar la mayor concentración en este período de humectación.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Tabla 4.26. Medias y coeficientes de variación de nitratos (en mg/L) de las aguas de perfiles seleccionados. Periodos diferenciados: los mismos que en la Tabla 4.9.

prof. Trevej.	periodos ciclos	Nitratos (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Fuent.	periodos ciclos	Nitratos (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
20 cm	1a	0,390	200	8	15 cm	1a	0,123	95	9
	1b	0,000	-	6		1b	0,058	107	5
	2a	0,097	49	14		2a	0,387	71	14
	2b	0,083	59	8		2b	0,204	57	7
60 cm	1a	0,184	234	8	30 cm	1a	1,407	52	9
	1b	0,020	155	6		1b	1,255	561	6
	2a	0,119	27	14		2a	1,194	65	14
	2b	0,066	58	10		2b	1,230	57	9
90 cm	1a	0,595	79	8	60 cm	1a	0,363	153	4
	1b	0,052	90	6		1b	0,052	8	6
	2a	0,212	82	13		2a	0,180	85	14
	2b	0,077	56	10		2b	0,152	146	10
110 cm	1a	0,061	100	8	90 cm	1a	0,183	80	7
	1b	0,110	82	7		2a	0,149	56	13
	2a	0,123	23	13		2b	0,097	41	10
	2b	0,085	19	10		110cm	1a	0,704	66
					2a	0,251	37	14	
					2b	0,150	25	10	

prof. Villasr.	periodos ciclos	Nitratos (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras	prof. Navas	periodos ciclos	Nitratos (mg/L)	coef. variac.	Nº muestras
15 cm	1a	0,010	191	7	15 cm	1a	0,007	198	9
	1b	0,000	-	5		1b	0,002	224	5
	2a	0,217	184	12		2a	0,166	134	11
	2b	0,107	125	7		2b	0,002	245	6
30 cm	1a	0,473	192	6	30 cm	1a	0,001	265	7
	1b	0,048	105	6		1b	0,000	-	0
	2a	0,083	52	11		2a	0,141	119	8
	2b	0,094	100	10		60 cm	1a	0,010	249
60 cm	1a	0,054	134	7	1b		0,000	-	7
	1b	0,056	87	14	2a		0,175	115	15
	2a	0,040	105	10	2b		0,280	263	8
	2b	0,408	36	4	90 cm	1a	0,002	224	5
				1b		0,005	110	6	
				2a		0,071	163	15	
				2b		0,004	138	8	

En el trabajo de los bosques de la Sierra de Gata realizado por Quilchano (1993) ya se apuntaba una tendencia estacional de ciertos parámetros del suelo (contenido en carbono orgánico, pH del suelo, capacidad de intercambio catiónico, fósforo asimilable, Fe, Mn, Cu y Zn disponibles) observando valores más altos en las etapas de dormancia (otoño e invierno) y bajos durante el período de mayor actividad de la vegetación (primavera). Estos resultados estarían en concordancia con los obtenidos para la solución del suelo, considerando los períodos de humectación (otoño-invierno) de inactividad biológica en los bosques.

Otras variables tales como la profundidad del muestreo, el tipo de sustrato, etc., pueden haber mitigado las tendencias estacionales de los parámetros considerados en este estudio. En el siguiente apartado, se abordarán estos factores (profundidad y perfil edáfico), con el fin de detectar las posibles diferenciaciones en función de éstos.

B) VARIACION CON LA PROFUNDIDAD DEL PERFIL.

En este apartado se intentan detectar variaciones composicionales del agua edáfica de distintas profundidades. Los resultados obtenidos han sido sometidos al análisis de la varianza (ANOVA) utilizando el test de Tukey (Martín & Luna, 1989). La finalidad de extraer la solución por horizontes ha sido la de analizar la diferenciación en horizontes edáficos.

B.1. Volumen de agua recogido y rango de succión.

a) Volumen.

Se refiere al volumen de agua extraída periódicamente de cada tubo. Los resultados obtenidos del análisis de la varianza respecto a la diferenciación en profundidad del volumen se exponen en la Tabla 4.33.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

- En el perfil de [P1] hubo tantos grupos como tubos de muestreo, es decir, cuatro.
- En el perfil edáfico de [P2] se delimitaron tres niveles: el de las muestras obtenidas a 15 cm, otro intermedio (de 30 a 90 cm) y, un último, a 110 cm.
- En el de [P3] se pudieron diferenciar los volúmenes de agua obtenidos en el tubo de superficie respecto al intermedio (15-30 cm), pero el resto de las muestras se comportaron como un sólo grupo respecto al volumen extraído.
- Para el perfil de [P4] se redujeron a dos grupos: las muestras tomadas en los tubos extremos (15 y 90 cm) y, por otro lado, las tomadas en el intermedio (60 cm).

En igualdad de condiciones, y por características técnicas intrínsecas (cada tubo de una misma parcela tiene un tamaño diferente), se obtiene un volumen distinto de muestra (véase Figura 4.28). Sin embargo, cambios en la conductividad hidráulica de cada suelo o en el estado de humedad de las zonas muestreadas, además de las diferencias de conductividad de las propias cerámicas, han debido condicionar el comportamiento diferenciado. No obstante, el volumen de la muestra obtenida depende fundamentalmente del tamaño del tubo de succión utilizado para el muestreo (Naraismhan & Dreiss, 1986), aunque existen diferencias entre perfiles debido a sus características propias: drenaje, contenido en COD y material fino, etc.

Los mayores volúmenes se recogieron en los niveles inferiores de los perfiles graníticos (sobre todo en [P1]), incrementándose gradualmente con el aumento de la profundidad. Por el contrario, en los perfiles de grauvaca se registraron menores volúmenes y una tendencia más irregular con la profundidad, siendo un nivel intermedio el que recogió mayores volúmenes de agua. Las correlaciones establecidas entre los valores de volumen de muestra obtenida en los tubos de succión fueron positivas, encontrándose correlaciones más altas en los valores de [P1] y [P2] (parcelas graníticas; véase Tabla 4.33).

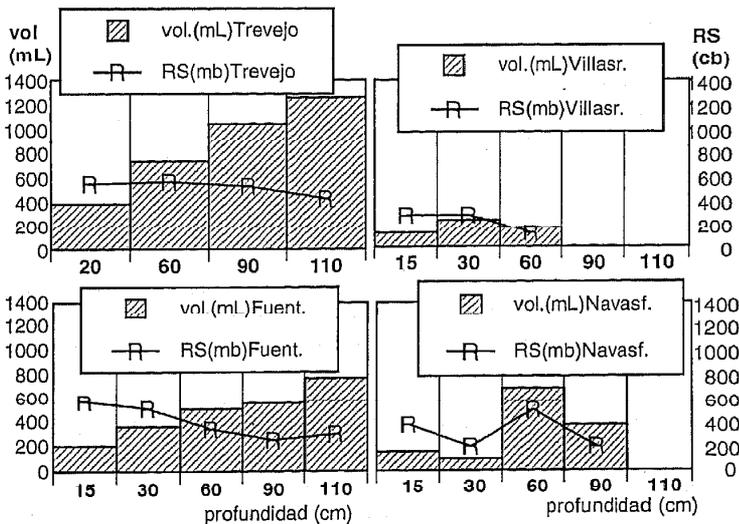


Figura 4.34. Representación del volumen medio de agua recogido por cada tubo (vol) y el rango medio de succión correspondiente (RS). Los rangos de succión mayores corresponden a volúmenes mayores de recogida de muestra por tubo.

b) Rango de succión

El rango de succión corresponde a la diferencia entre la succión ejercida en el tubo al inicio del muestreo y la succión residual que queda en el momento de la recogida de muestra en el campo. El rango de succión expresa la pérdida de tensión del tubo a medida que va entrando el agua, de este modo, a igual tamaño de tubo, aquél que presente un rango de succión mayor, habrá tomado más agua. Respecto a la diferenciación en profundidad del rango de succión los resultados fueron los siguientes (véase Tabla 4.33):

- En [P1] sólo fueron comparables las muestras obtenidas 60 cm con las de 110 cm.
- En el perfil de [P2] se distinguieron dos grupos: el de las muestras de superficie (15-30 cm), y el de las muestras de profundidad (60-90-110 cm).
- En [P3] se pudieron comparar las muestras de los tubos de superficie (15-30 cm) con el profundo (60 cm).
- En [P4] todas las muestras de los diferentes tubos fueron diferenciables.

Es decir, respecto al rango de succión de las muestras obtenidas, el perfil con más diferenciaciones fue [P4] y, el que menos, [P1] (véase Tabla 4.5).

El rango de succión depende de la conductividad hidráulica del suelo (Wu et al., 1995), considerándose pequeñas las diferencias de conductividad hidráulica existentes entre las cerámicas (como ya se expuso en el apartado 4.2.1). Con ello, se podría definir al perfil de [P4] como el más diferenciado por profundidades y, [P1] el que menos. Para el resto se diferencian los niveles de superficie con los profundos, es decir, que el modo la conductividad hidráulica en superficie y en profundidad es estadísticamente diferenciable. La correlación del rango de succión (véase Tabla 4.35) de las aguas extraídas con los tubos de succión del perfil de [P2] fue alta, al igual que en [P1], salvo el nivel de 60 cm con el 110 cm. El perfil de [P3] tuvo una excelente correlación entre las muestras recogidas a 15 cm y 30 cm, pero fue nula con las de 60 cm. En el perfil de [P4] las correlaciones entre muestras de 15 y 30 cm y entre 30 y 60 cm de profundidad fueron inversas. En general, los tubos colocados en los tubos de superficie tuvieron correlaciones más altas, que pudo deberse a una conductividad hidráulica más homogénea los niveles de superficie respecto a los de profundidad. Los rangos de succión fueron, en general, algo mayores para los tubos de superficie. La variabilidad en el contenido de agua para estos niveles superficiales fue más alta (Moreno, 1994), y ello pudo ser la causa de los mayores rangos de succión para los tubos de superficie.

B.2. pH, conductividad eléctrica y COD.

a) pH.

Los resultados deducidos del análisis de la varianza respecto a la diferenciación en profundidad del pH de las soluciones edáficas fueron los siguientes (véase Tabla 4.34):

- En el perfil de [P2] se distinguieron tres grupos: las muestras recogidas a 15 cm, a 30 cm y las recogidas de 60 a 110 cm de profundidad.
- En el perfil de [P3] sólo se diferenciaron las tomadas a 15 cm con las de 30 cm.
- En los perfiles de [P4] y de [P1] no hubo diferencias entre muestras obtenidas con distintos tubos.

Es decir, las condiciones de pH en las soluciones edáficas de los perfiles de [P4] y [P1] se mantuvieron constantes con la profundidad, aun a pesar de un mayor contenido de COD en las muestras de superficie respecto a las de profundidad, ya que como expone Macedo (1983) el COD ayuda a mantener altos los valores de pH de la solución edáfica. En los perfiles de [P2] y [P3], sin embargo, la diferenciación entre el horizontes sí fue patente. La causa pudo deberse a que los

perfiles de [P4] y [P1] tuvieron un mejor drenaje interno (véase apéndice I) acompañado con una pluviosidad mayor, con lo cual la homogeneidad entre soluciones edáficas se hace mayor, mientras que en [P2] y [P3] el drenaje interno fue peor, y la precipitación menor. El pH de las aguas fue débilmente ácido a más neutro en superficie (de pH 5.0 a pH 6.0; véase Figura 4.29). En profundidad disminuyó. Sin embargo, la bibliografía consultada indica un incremento de pH con la profundidad (Feller, 1977; Nys, 1988; Durand, 1989). Los suelos de las parcelas experimentales se desarrollan sobre sustratos ya alterados y empobrecidos en bases (Molina & Blanco, 1980), causa posible de que el pH no aumente con la profundidad.

En cuanto al pH de las aguas se registraron correlaciones significativas (todas positivas) en el perfil de [P2] entre las muestras obtenidas en superficie (15-30 cm) por un lado y las de profundidad por otro (60-90-110 cm), por lo cual en el perfil de Fuenteginaldo se podrían diferenciar dos grupos de correlación en cuanto al pH: el de superficie y el de profundidad. En el perfil de [P4] no hubo correlación con las muestras tomadas de los niveles intermedios (30-60 cm). Sin embargo, en el perfil de [P1] se correlacionaron todas las muestras de distintos niveles de profundidad. En el perfil de [P3] se encontraron correlaciones significativas sólo entre las muestras de superficie (15 cm *versus* 30 cm; véase Tabla 4.36).

b) Conductividad eléctrica.

Los resultados deducidos respecto a la diferenciación en profundidad de la conductividad eléctrica fueron los siguientes (véase Tabla 4.34):

- En el perfil de [P1], se diferenciaron entre sí las tomadas de dos tubos (90 con 110 cm).
- En el perfil de [P2], el único nivel diferenciable correspondió a las muestras tomadas a 60 cm de profundidad.
- En el perfil de [P3], se distinguieron dos grupos: el de 15-30 cm con el de 60 cm.
- En el de [P4] sólo se pudieron distinguir las de los niveles extremos (15 con 90 cm).

Es decir, en los perfiles graníticos ([P1] y [P2]) las variaciones se obtuvieron en los niveles de profundidad, siendo el resto estadísticamente homogéneos. Sin embargo, los perfiles de grauvascas ([P3] y [P4]) se diferenciaron estadísticamente las muestras tomadas en superficie con las de profundidad, por existir un mayor gradiente de conductividad en las parcelas de grauvasca que en las graníticas. De los datos obtenidos con el d_pH (Grant, 1969), que están en función del contenido potencial de cationes, se observó una mayor reserva mineral para los perfiles de granitos que para los de grauvascas; por ello, es probable que las menores diferencias de conductividad eléctrica entre superficie y profundidad para los perfiles de granito sea un reflejo de una mayor reserva de cationes.

Los rangos de conductividad eléctrica fueron de 10 a 55 $\mu S/cm$ (véase Figura 4.29). Los valores de conductividad eléctrica tendieron a disminuir con la profundidad de la toma de muestra, correspondiendo los mayores valores a las muestras de superficie del perfil de [P2]. Los valores de conductividad eléctrica en la solución edáfica obtenida en profundidad están muy influenciados por el tipo de material presente. De este modo, en suelos calcáreos, la conductividad aumenta al precipitar el COD, en aguas con alto contenido en carbonatos (Dalva & Moore, 1991). Sin embargo, en rocas desaturadas y alteradas la conductividad eléctrica de las aguas desciende con la profundidad (Marín et al. 1990) debido a que los iones se quedan retenidos en el complejo de cambio de los niveles de superficie (Feller, 1977). Un descenso de la conductividad eléctrica con la profundidad de la toma de muestra se observó en los trabajos de Feller (1977), Marín *et al.* (1990) y en el presente estudio.

La conductividad eléctrica de las aguas se correlacionó significativamente en el perfil de [P2] entre las muestras tomadas en los tubos de superficie, y en el perfil de [P4] a la inversa (entre las de profundidad). En el perfil de [P1] no hubo correlación entre las muestras del nivel de 90 y 110 cm. En el perfil de [P3] se correlacionaron las muestras de todos los niveles de profundidad (véase Tabla 4.36).

e) COD.

De la diferenciación en profundidad del COD en las soluciones edáficas obtenidas con los tubos de succión se dedujo que (véase Tabla 4.34):

- En el perfil de [P2] las muestras recogidas en el tubo de superficie se diferenciaron del resto de las muestras.
- En el de [P3] se distinguieron dos grupos: las tomadas a 15-30 cm y las de 60 cm.
- En los perfiles de [P4] y de [P1] no se encontraron diferencias significativas entre muestras obtenidas de los tubos de succión.

En definitiva, al igual que ocurrió con el pH el comportamiento de los perfiles con mejor drenaje interno y mayor pluviosidad ([P1] y [P4]) han presentado menos diferencias de COD de las aguas con la profundidad; y las de peor drenaje y menor pluviosidad ([P2] y [P3]) son las que han recogido valores diferenciables por profundidades.

Los rangos de concentración de COD oscilaron de 5 a 80 mg/L (véase Figura 4.29). La concentración de las muestras descendió en los tubos de profundidad para todas las parcelas, excepto en el perfil de [P3]. Este último perfil registró valores de conductividad eléctrica y COD de la solución edáfica anómalos, en el sentido de que aumentaron con la profundidad. Una de las causas podría venir por la textura (limo arcillosa), que provocaría una acumulación en la base del perfil, por problemas de drenaje deficiente, ayudado también por la menor profundidad de este perfil.

Respecto al COD se dió, por lo general en todos los perfiles, dos grupos de correlación: el de las muestras de superficie (del horizonte húmico) y el de las muestras de profundidad (del horizonte mineral), como cabría esperar (véase Tabla 4.36). El descenso importante en el COD con la profundidad se ha confirmado en la práctica (Ramson & Smeck, 1986; Stevens et al., 1989; Falkengren-Grerup & Tyler, 1993), debido a la capacidad de los horizontes minerales de absorber y disminuir el COD que circula por el perfil (Dalva & Moore, 1991).

En resumen, se ha deducido que:

- Existe un descenso de **pH** con la profundidad, justificado por la alteración relicta del perfil con el consiguiente empobrecimiento en bases, recuperando los valores de pH en superficie debido al aporte de material menos alterado, de aguas de lavado de hojarasca y de un ciclo biogeoquímico más eficaz en estos niveles. La variación en profundidad del pH está condicionada por la pluviosidad y el drenaje del perfil; de este modo, los perfiles con mayor pluviosidad y mejor drenaje interno no varían el valor de pH de la solución edáfica ([P1] y [P4]), y no así para los de [P2] y [P3], donde la profundidad sí ha sido un factor importante de diferenciación del valor de pH.
- Los valores de conductividad eléctrica correspondieron a las muestras de superficie, zona de mayores aportes y alteración. La variación (descenso) en profundidad de la **conductividad eléctrica** se hizo más patente para las muestras de los perfiles de grauvacas (perfiles con menos reservas nutricionales: [P3] y [P4]) que para los de granito (perfiles con más reservas nutricionales: [P1] y [P2]).

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

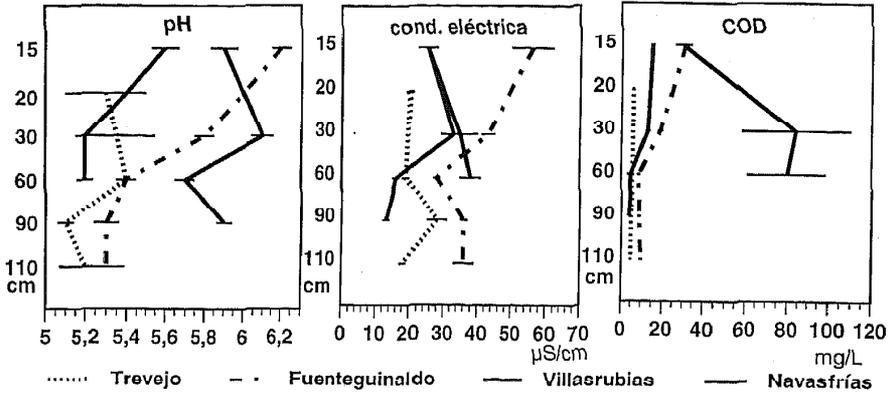


Figura 4.35. Representación de concentraciones medias (eje de abscisas), de pH la conductividad eléctrica (en µS/cm) y el COD (en mg/L) respecto a la profundidad, en cm (eje de ordenadas).

F15		F30		F60		F90		F110		N15		N60		N90		T20		T60		T90		T110		V15		V30		V60	
F15	F15																												
F30		F30																											
F60			F60																										
F90				F90																									
F110					F110																								
N15						N15																							
N60							N60																						
N90								N90																					
T20									T20																				
T60										T60																			
T90											T90																		
T110												T110																	
V15													V15																
V30														V30															
V60															V60														

F15		F30		F60		F90		F110		N15		N60		N90		T20		T60		T90		T110		V15		V30		V60	
F15	F15																												
F30		F30																											
F60			F60																										
F90				F90																									
F110					F110																								
N15						N15																							
N60							N60																						
N90								N90																					
T20									T20																				
T60										T60																			
T90											T90																		
T110												T110																	
V15													V15																
V30														V30															
V60															V60														

F15		F30		F60		F90		F110		N15		N60		N90		T20		T60		T90		T110		V15		V30		V60	
F15	F15																												
F30		F30																											
F60			F60																										
F90				F90																									
F110					F110																								
N15						N15																							
N60							N60																						
N90								N90																					
T20									T20																				
T60										T60																			
T90											T90																		
T110												T110																	
V15													V15																
V30														V30															
V60															V60														

Tabla 4.34. Análisis de la varianza de los tubos de succión respecto al pH, la conductividad eléctrica y el COD.

Los valores de Na de las muestras oscilaron de 1.8 a 2.6 mg/L (véase Figura 4.35).

La tendencia general fue la de aumentar ligeramente (en los perfiles de granito) o a mantener la concentración de Na al aumentar la profundidad de muestreo. El Na es un catión de gran movilidad y escasa retención por parte del horizonte húmico (Hernández, 1989). Quizás por ello, se hayan detectado concentraciones ligeramente mayores en profundidad, donde el equilibrio mineral presenta menos influencias edáficas.

Las correlaciones respecto al Na entre profundidades fueron generalizadas en el perfil de [P3]. En el resto de los perfiles sólo se observó una tendencia a correlacionarse las muestras de los niveles de superficie y de profundidad, pero no los intermedios (véase Tabla 4.38). Este sería otro argumento para pensar que los niveles intermedios presentan una tendencia a una dinámica edáfica diferenciable. En el perfil de [P2], salvo en las correlaciones de las muestras de 30 y 110 cm, las correlaciones fueron negativas. El resto de los perfiles presentaron correlaciones positivas entre la concentración de Na a distintas profundidades, aunque el de [P4] tuvo una negativa (N60-N90). El encontrar correlaciones negativas podría deberse a que en cada nivel, las soluciones del suelo ajustan sus valores de Na de modo complementario, aumentando o descendiendo a costa de la variación de Na en otros horizontes del suelo. Las muestras de los niveles de superficie (15 cm) entre perfiles no se correlacionaron, es decir, que los niveles de superficie no tuvieron comportamientos parejos para el Na.

b) Potasio.

Respecto a la concentración de K para las muestras de agua se obtuvieron los siguientes resultados (véase Tabla 4.37):

- En el perfil de [P1] se diferenciaron las muestras obtenidas en el nivel de superficie respecto a las de profundidad (las obtenidas a 20 cm con las obtenidas a 90 y a 110 cm).
- En el perfil de [P2] en todos los niveles de profundidad se obtuvieron muestras comparables, salvo las tomadas a 60 cm con las tomadas a 90 cm.
- En el perfil de [P3] se distinguieron dos grupos de muestras: las de superficie y las intermedias (tomadas a 15-30 cm) con las de profundidad (60 cm).
- En el perfil de [P4], por el contrario, ninguna muestra fue comparable.

Las concentraciones de K de las soluciones edáficas para el perfil de [P2] fueron mayores que para el resto de los perfiles y, de igual modo, hubo más diferenciaciones respecto a la concentración de K en las muestras por profundidad. Ello podría venir dado por la retención del K por parte del complejo de cambio (arcillas) del horizonte húmico (Vedy & Duchaufour, 1971). En el perfil de [P4], con los mínimos de concentración en K, no hubo diferencias significativas de concentración de K con la profundidad. Los perfiles de [P1] y [P3] tuvieron un comportamiento intermedio. Los valores de K en las aguas oscilaron entre 6.4 y 0.6 mg/L (véase Figura 4.35). Las concentraciones de K de las aguas de superficie fueron mayores que las de profundidad (salvo en el de [P3]), aunque entre los valores de K entre muestras obtenidas a 15 cm y 30 cm la oscilación es pequeña e incluso aumenta en el nivel de 30 cm. El K es un elemento móvil y, en principio, fácilmente lixiviable, aunque puede ser adsorbido por las arcillas (Vedy & Duchaufour, 1971) y, el resultado es una retención de K en la solución del perfil edáfico. No obstante, con ello no se puede explicar la tendencia de una mayor concentración de K en superficie, ya que los mayores porcentajes de arcillas se encontraron en niveles subsuperficiales. Posiblemente, haya otros factores más determinantes en la solubilidad del K, tales como el COD. Además, el nivel de superficie es el más afectado por la entrada de los lavados de hojarasca y el de una alteración más intensa. El K presentó una dinámica variable independiente con la profundidad (véase Tabla 4.38).

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

vol.	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60
F15	F15	0,94	0,64	0,42	0,38	0,68	0,53	0,54	0,54	0,50			0,59	0,47		0,42
F30	1	F30	0,77	0,43	0,38	0,75	0,54	0,41	0,55	0,50			0,70	0,52		0,47
F60	1	1	F60	0,44		0,93	0,45		0,66				0,72	0,47		0,46
F90	5	5	5	F90	0,95	0,50	0,46		0,82					0,48	0,45	0,62
F110	5	5		1	F110	0,35	0,48		0,68					0,45	0,59	0,61
N15	1	1	1	1	5	N15	0,49		0,77				0,56	0,53		0,53
N30	1	1	5	1	1	1	N30		0,36				0,55	0,59	0,72	0,36
N60	1	5						N60		0,41						
N90	1	1	1	1	1	1	5		N90				0,53			0,73
T20	1	1						5		T20	0,58	0,72	0,76		0,44	
T60										1	T60	0,44	0,62			
T90										1	5	T90	0,61			
T110	1	1	1			1	1			1	1	1	T110	0,36	0,41	
V15	1	1	1	1	1	1	1		1				5	V15		0,81
V30				5	1		1			5			5		V30	
V60	5	1	1	1	1	1	5		1					1		V60
R.S.	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60
F15	F15	0,97	0,54	0,53	0,54	0,57	-0,91	0,58	0,36	0,56			0,64	0,68		-0,43
F30	1	F30	0,58	0,45	0,48	0,57	-0,94	0,60		0,67	0,37	0,75	0,70			-0,50
F60	1	1	F60	0,70	0,48	0,75	-0,58			0,36			0,77			
F90	1	1	1	F90	0,86	0,60	-0,39		0,71				0,55			
F110	1	1	1	1	F110	0,48	-0,41		0,66				0,46	0,44	0,44	
N15	1	1	1	1	1	N15	-0,47		0,41	0,38		0,47	0,70			
N30	-1	-1	-1	-5	-5	-1	N30	-0,53		-0,63		-0,60	-0,66			0,40
N60	1	1					-1	N60			0,40	0,64	0,74			-0,80
N90	5			1	1	5			N90				0,36			
T20	1	1	5			5	-1			T20	0,64	0,74	0,40			
T60		5						5		1	T60	0,78				-0,40
T90	1	1				1	-1	1		1	1	T90	0,53			-0,63
T110	1	1	1	1	1	1	-1	1	5	5		1	T110			-0,44
V15					5									V15	1,00	
V30					5									1	V30	
V60	-5	-1					-5	-1			-5	-1	-5			V60
	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60

Tabla 4.35. Matrices de correlación del volumen y rango de succión de las soluciones extraídas con los tubos de succión. Niveles de significación: 5= al 5%, 1= al 1%.

e) Calcio.

Salvo en el perfil de [P1], que no hubo ninguna diferenciación en las muestras (véase Tabla 4.37), la tendencia general fue la distinción de las muestras obtenidas en el nivel superficial (15 cm) respecto al resto (y en el perfil de [P2] se extendió la diferenciación también a las del nivel de 30 cm). El Ca es un catión muy absorbido por los coloides en soluciones diluidas (Fenwick & Knapp, 1982), y la mayor presencia de coloides (fundamentalmente materia orgánica) en la superficie justifica la diferenciación de concentración del nivel de superficie respecto al Ca. La concentración de Ca de las aguas osciló de 2.1 a 0.43 mg/L para las de superficie (15 cm) y de 1.17 a 0.3 mg/L para las de profundidad (véase Figura 4.35). El Ca disminuyó con la profundidad en las muestras de los perfiles de [P4] y [P2], en el de [P1] permanece igual y en el de [P3] disminuyó,

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

pH	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60
F15	F15	0,59				0,52	0,53		0,55	0,35	0,56	0,54	0,36	0,62		
F30	1	F30				0,40	0,39				0,41					
F60			F60	0,37	0,47	0,35	0,39	0,61	0,47		0,47	0,65	0,57			-0,47
F90			5	F90	0,04	0,74	0,68	0,65	0,66	0,89	0,82	0,71	0,68	0,62	0,56	-0,69
F110			1	1	F110	0,73	0,66	0,70	0,62	0,79	0,84	0,69	0,61	0,61	0,49	-0,73
N15	1	5	5	1	1	N15	0,66	0,65	0,66	0,72	0,90	0,69	0,68	0,61	0,66	-0,45
N30	1	5	5	1	1	N30			0,43	0,45	0,65	0,52	0,52	0,59	0,40	-0,40
N60			1	1	1	1		N60	0,58	0,59	0,67	0,72	0,54	0,43		-0,73
N90	1		1	1	1	1	5	1	N90	0,66	0,79	0,87	0,67	0,68	0,46	
T20	5			1	1	1	5	1	1	T20	0,78	0,61	0,48	0,68	0,74	-0,44
T60	1	5	1	1	1	1	1	1	1	1	T60	0,80	0,65	0,73	0,60	-0,48
T90	1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	T90	0,74	0,66	0,41	-0,52
T110	5		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	T110	0,34		-0,48
V15	1			1	1	1	1	5	1	1	1	1		V15	0,51	
V90				1	1	1	5		1	1	1	5		1	V90	
V60			-1	-1	-1	-1	-5	-1		-5	-1	-1	-1			V60
cond	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60
F15	F15	0,93	0,86	0,42		0,80	0,50	0,36	0,59	0,92	0,95	0,78	0,80	0,56	0,50	0,53
F30	1	F30	0,79			0,66	0,51		0,75	0,91	0,90	0,67	0,89	0,49	0,57	0,61
F60	1	1	F60	0,54		0,72			0,39	0,70	0,84	0,67	0,67			
F90	5		1	F90		0,74			-0,36			0,77				-0,43
F110					F110	0,60										-0,48
N15	1	1	1	1	1	N15	0,17			0,65	0,78	0,85	0,42			
N30	1	1						N30	0,58	0,75	0,62	0,59		0,56	0,80	0,88
N60	5						1	N60	0,45	0,45	0,43		0,38		0,58	0,43
N90	1	1	5	-5				1	5	N90	0,78	0,66		0,89	0,71	0,89
T20	1	1	1			1	1	5	1	T20	0,95	0,51	0,92	0,72	0,73	0,73
T60	1	1	1			1	1	5	1	1	T60	0,61	0,85	0,64	0,60	0,61
T90	1	1	1	1		1				1	1	T90				
T110	1	1	1			5	1	5	1	1	1		T110	0,69	0,77	0,80
V15	1	1					1		1	1	1		1	V15	0,88	0,80
V30	1	1		-5			1	1	1	1	1		1	1	V30	0,91
V60	1	1		-1			1	5	1	1	1		1	1	1	V60
COD	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60
F15	F15	0,85						-0,48	-0,68				-0,39			0,73
F30	1	F30						-0,52	-0,73							0,74
F60			F60	1,00	0,83	0,64				0,40	0,40	0,61	0,95		0,36	
F90			1	F90	0,83	0,64				0,40	0,40	0,61	0,95		0,36	
F110			1	1	F110	0,83				0,44	0,44	0,55	0,80			
N30			1	1	1	N15	0,57			0,37	0,37		0,67	0,50	0,46	
N15						1	N30							0,50	0,61	
N60	-1	-1						N60	0,44						-0,52	-0,67
N90	-1	-1						5	N90				0,42			-0,77
T20			5	5	5	5				T20	1,00	0,54				
T60			5	5	5	5				1	T60	0,54				
T90			1	1	1					1	1	T90	0,66			-0,42
T110	-5		1	1	1	1			5			1	T110		0,36	-0,38
V15						1	1							V15		
V30			5	5		1	1	-1					5		V30	0,47
V60	1	1						-1	-1			-5	-5		1	V60
	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60

Tabla 4.36. Matrices de correlación del pH, conductividad eléctrica y COD de las soluciones extraídas con los tubos de succión. Niveles de significación: 5= al 5%, 1= al 1%.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Na	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60	K
F15	F15	5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	F15
F30		F30	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	F30
F60			F60		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		F60
F90				F90	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		F90
F110					F110		1	1		5	5				1	F110
N15						N15								5	1	N15
N60				5	5		N60		1				1	1	1	N60
N90				5	5			N90	1				1	1	1	N90
T20									T20		5	5			1	T20
T60				1	5					T60					1	T60
T90											T90		1	1	1	T90
T110												T110	1	1	1	T110
V15													V15		1	V15
V30														V30	1	V30
V60															V60	V60
Ca	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60	Mg
F15	F15	1	1	1		1	1	1	1	1	1	1	1	1		F15
F30	1	F30	1		1	5	1	1	1	1	1	1			1	F30
F60	1	1	F60	1	1									5	1	F60
F90	1	5		F90	1		1	1	1	1	1	1	5		1	F90
F110	1	1			F110	1	1	1	1	1	1	1	1	1		F110
N15	1	5	1	1	1	N15		1				1			1	N15
N60	1	5				1	N60								1	N60
N90	1	1	5		1			N90					1	1	1	N90
T20	1	5			1				T20						1	T20
T60	1	5			1					T60				5	1	T60
T90	1	1			1						T90		5	1	1	T90
T110	1	5			1							T110			1	T110
V15	1	5			1								V15		1	V15
V30	1	5	1	1	1		1	1	1	1	1	1	1	V30	1	V30
V60	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1	1		V60	V60
	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60	

Tabla 4.37. Análisis de la varianza de los tubos de succión respecto al Na, K, Ca y Mg. 1 = diferencias significativas al 1%, 5 = diferencias significativas al 5%.

debido seguramente al aumento del COD en las muestras de profundidad en este último perfil. Las correlaciones de Ca en las aguas de distintas profundidades fueron escasas (véase Tabla 4.39).

d) Magnesio.

Del análisis de la varianza de la concentración del Mg en las aguas extraídas con los tubos de succión se obtuvieron los siguientes datos (véase Tabla 4.37):

- En el de [P1] no hubo diferenciación alguna, siendo el de menor concentración en Mg. - En el perfil de [P2] se discriminaron las muestras obtenidas a todos los niveles entre sí, salvo las de 30 cm con las de 90 cm, y las de 110 cm con las de 15 cm.

- En el de [P3] se definieron dos grupos de muestras: las de superficie (15-30 cm) y las profundas (60 cm).

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

- En el de [P4] se distinguieron dos niveles extremos: las de 15 cm y las de 90 cm.

Las concentraciones de Mg en las aguas fueron ligeramente mayores que las del Ca (véase Figura 4.35). El Mg es el catión que presenta la mayor reacción carga / radio ($Mg = 3.3$ y $Ca=1.8$; Kronberg *et al.*, 1987), con un radio de hidratación mayor, por lo cual, podría existir una mayor retención del Ca respecto al Mg por parte de los coloides de la solución edáfica. En general, en aguas naturales, la concentración del Ca es mayor que la del Mg (Catalán, 1990); sin embargo, en estas parcelas la tendencia fue opuesta. Ello podría deberse a que la roca madre de estos perfiles contiene cantidades proporcionales de Mg y de Ca y, por lo tanto, la disponibilidad de los mismos sea similar. Además, la mineralización de la hojarasca libera más Mg, procedente de la clorofila (Martín, 1995). La tendencia general de concentración de Mg fue la de disminuir con la profundidad. Los valores oscilaron de 1.9 a 0.7 mg/L en las muestras de superficie y de 1.2 a 0.5 mg/L en las de profundidad. Las correlaciones del contenido de Mg en las aguas de distintas profundidades y perfiles fueron escasas, aunque aumentaron respecto al Ca (véase Tabla 4.39).

Na	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60
F15	F15	-0,59	-0,37		-0,51			0,63	-0,48		0,82		-0,69		0,46	
F30	-1	F30		-0,56	0,98					0,73	-0,48		0,71	0,80		0,61
F60	-5		F60			0,60						0,61		-0,43		-0,39
F90		-1		F90	-0,53			-0,70	0,54	-0,85				-0,84	-0,64	-0,48
F110	-1	1		-1	F110					0,80	-0,35		0,77	0,82	0,35	0,74
N15			1			N15	0,91		0,37	0,62	0,47	0,80			0,71	0,41
N30						1	N30		0,45	0,65	0,74	0,78			0,84	0,59
N60	1			-1				N60	-0,82			-0,35	-0,78		0,35	
N90	-1			1		5	1	-1	N90			0,82	0,72	-0,37		
T20		1			1	1	1			T20		0,36	0,57	0,70	0,83	0,93
T60	1	-1			5	1	1				T60				0,71	0,36
T90			1			1	1	-5	1	5		T90	0,36	-0,40		
T110	-1	1			1			-1	1	1	5	T110				0,62
V15		1	-5	-1	1				-5	1				V15	0,48	0,66
V30	1			-1	5	1	1	5		1	1			1	V30	0,83
V60		1	-5	-1	1	5	1			1	5			1	1	V60
K	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60
F15	F15		0,71				0,59	0,56	0,49	0,57	0,63	0,45			0,62	0,62
F30		F30					0,39	-0,75	0,63	-0,78	-0,70		0,45			
F60	1		F60				0,47			0,46	0,57	0,92		0,69	0,59	0,95
F90				F90		0,41	-0,62		-0,43	-0,51	-0,52		-0,67	-0,70	-0,80	-0,41
F110					F110		-0,70		-0,51	-0,54	-0,58		-0,59	-0,61	-0,85	-0,46
N15			5			N15							-0,42	-0,44	-0,36	
N30	1	5	1	-1	-1		N30		0,95				0,64	0,47	0,89	0,65
N60	1	-1						N60	-0,35	0,69	0,65		-0,65			
N90	1	1		-5	-1		1	-5	N90				0,68		0,70	0,52
T20	1	-1	1	-1	-1			1		T20	0,99			0,41	0,63	0,40
T60	1	-1	1	-1	-1			1		1	T60			0,49	0,69	0,52
T90	5		1									T90		0,65		0,88
T110		5		-1	-1	-5	1	-1	1				T110		0,48	
V15			1	-1	-1	-5	1		5	1	1	1		V15	0,68	0,81
V30	1		1	-1	-1	-5	1		1	1	1		1	1	V30	0,68
V60	1		1	-5	-1		1		1	5	1	1		1	1	V60
	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60

Tabla 4.38. Matrices de correlación del Na, y K de las soluciones extraídas con los tubos de succión. La parte inferior de la matriz recoge los niveles de significación: 5= al 5%, 1 al 1%.

En resumen, se ha encontrado una mayor concentración de cationes en a solución del suelo del horizonte húmico, lo cual pudo contribuir a una menor acidez de éste. Como explican algunos autores (Feller, 1977; Edmonds *et al.*, 1991; Närtcher & Schwertman, 1993), la salida de bases en el complejo de cambio a la solución del suelo, se compensaría con una absorción de H^+ de la solución, provocando un efecto tampón, aunque también la alteración mineralógica requiere II^+ . La mayor concentración de cationes en la solución edáfica de superficie se podría justificar por la entrada de aguas de lavado de la hojarasca (Moreno, 1994), y por la mineralización de la materia orgánica de superficie (Martín, 1995). A su vez, el mayor contenido de COD en la superficie del perfil ayuda a mantener mayor concentración de cationes en solución (Macedo, 1983).

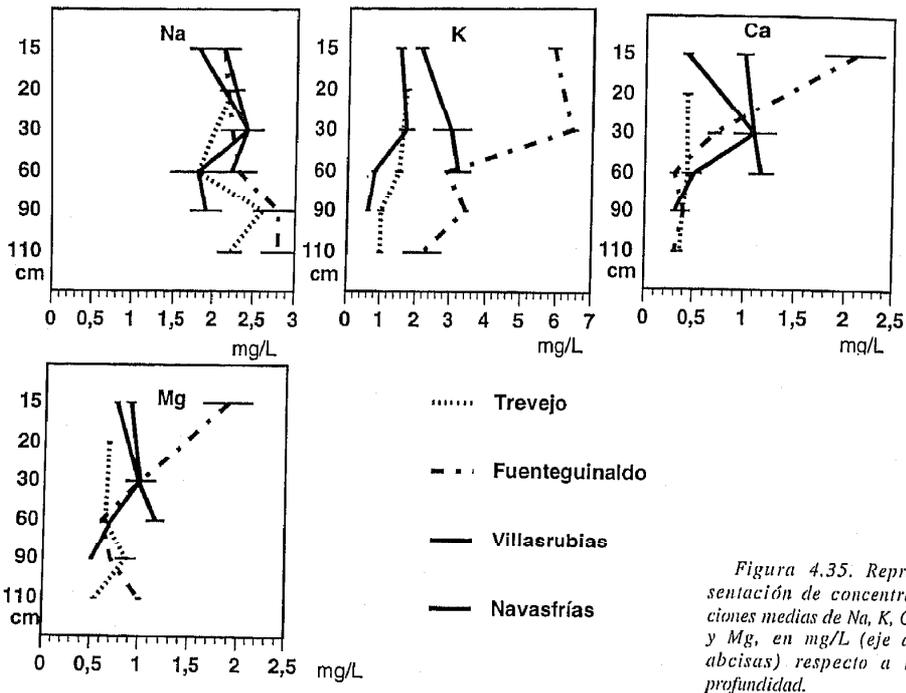


Figura 4.35. Representación de concentraciones medias de Na, K, Ca y Mg, en mg/L (eje de abscisas) respecto a la profundidad.

B.4. Silicio.

Los resultados deducidos del análisis de la varianza respecto a la diferenciación en profundidad de la concentración de Si en las muestras de solución edáfica fueron los siguientes (véase Tabla 4.40):

- En el perfil de [P2] todas las muestras tomadas con distintos tubos fueron homogéneas y las únicas estadísticamente diferenciadas fueron las de 60 con las de 110 cm.
- En las muestras obtenidas con tubos de los perfiles de [P1], [P3] y Navasfrías no hubo diferencias significativas.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Ca	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60
F15	F15		-0,40	-0,38			0,58		0,42	-0,35	0,53		0,41		0,71	0,39
F30		F30			0,25		0,66		0,80		0,73		0,82		0,53	0,77
F60	-5		F60	0,42				0,51						0,50	-0,52	-0,49
F90	-5		5	F90				0,65	-0,44				-0,35	0,44	-0,44	-0,62
F110					F110				0,54	0,40			0,82	0,46		0,49
N15						N15	0,47	0,58			0,49	0,39		0,36		
N30	1	1				1	N30		0,64	-0,43	0,81	0,69	0,74	0,65	0,67	0,44
N60			1	1		1		N60					0,38		0,72	-0,40
N90	5	1		-5	1	1			N90		0,80	0,80	0,91		0,66	0,87
T20	-5				5		-5			T20	-0,66					
T60	1	1				1	1		1	-1	T60	0,50	0,75		0,70	0,53
T90		1			1	5	1	5	1		1	T90	0,82	0,51		0,65
T110	5	1		-5	1		1		1		1	1	T110	0,38	0,45	0,77
V15			1	5		5	1	1				1	5	V15		0,89
V30	1	1	-1	-5			1		1		1			5	V30	0,70
V60	5	1	-1	-1	1		5	-5	1		1	1	1		1	V60

Mg	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60
F15	F15	0,84	0,73			0,33			0,78	0,82	0,82	0,83	0,73	0,62		0,85
F30	1	F30	0,79	-0,48	-0,56		0,89		0,84	0,70	0,96	0,84	0,98	0,63		0,74
F60	1	1	F60	-0,37	-0,53		0,57	0,37	0,56	0,57	0,74	0,58	0,68	0,70		0,40
F90		-1	-5	F90	0,94	0,40	-0,48		-0,77		-0,83	-0,67	-0,53	-0,52		-0,48
F110		-1	-1	1	F110		-0,45		-0,69		-0,86	-0,59	-0,61	-0,56	-0,52	
N15				5		N15		0,63		0,60				0,57		
N30	1	1	1	-1	-5		N30		0,87	0,90	0,85	0,96	0,89	0,73		0,83
N60			5			1		N60						0,48		
N90	1	1	1	-1	-1		1		N90	0,69	0,93	0,96	0,83	0,60		0,91
T20	1	1	1			1	1		1	T20	0,82	0,86	0,65	0,88		0,66
T60	1	1	1	-1	-1		1		1	1	T60	0,87	0,94	0,55		0,83
T90	1	1	1	-1	-1		1		1	1	1	T90	0,83	0,76		0,88
T110	1	1	1	-1	-1		1		1	1	1	1	T110	0,57		0,72
V15	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	1	V15	0,46	0,39
V30					-1									1	V30	-0,45
V60	1	1	5	-1			1		1	1	1	1	1	5	-5	V60

Tabla 4.39. Matrices de correlación del Ca y Mg de las soluciones extraídas con los tubos de succión. La parte inferior de la matriz recoge los niveles de significación: 5= al 5%, 1= al 1%.

Se ha observado que las muestras tomadas en nivel de 60 cm del perfil de [P2] presentaban repetidamente un comportamiento independiente respecto al resto de las profundidades, y pudiera ser que en el resto esté más mitigado. En los suelos de este área (*Cambisoles húmicos*) se define un horizonte de alteración (Bw; Gallardo *et al.*, 1980), que corresponde precisamente a este nivel diferenciable de [P2].

Los rangos de concentración de Si oscilaron entre 2 y 20 mg/L (véase Figura 4.36). La concentración de Si disminuyó con la profundidad de la toma de muestra en el perfil de [P4], al igual que sucedió en los trabajos de Calvo *et al.* (1979a) y Alvarez *et al.* (1992), justificándola por la mayor presencia de fitolitos en el horizonte superficial; también por los aportes laterales de material más fresco y debido a que es el horizonte más activo en la alteración. En los perfiles graníticos hubo un ligero aumento de Si en las muestras tomadas en los niveles inferiores. Este aumento de Si en las

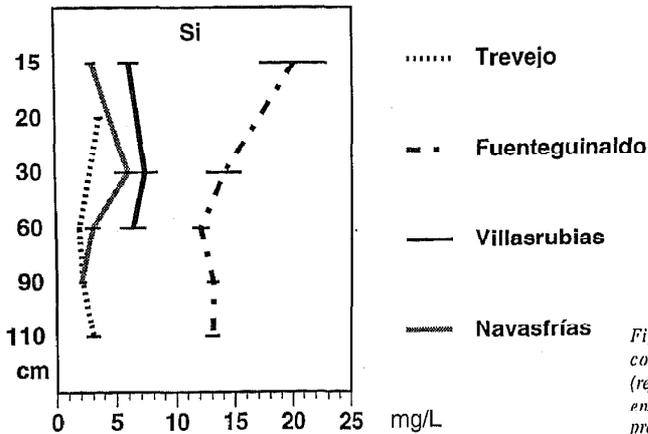


Figura 4.36. Representación de concentraciones medias del Si (referido a concentración de SiO₂); en mg/L; abscisas) respecto a la profundidad, en cm (ordenadas).

soluciones edáficas con la profundidad pudo ser debido al mayor contenido en Si de las rocas graníticas. La correlación de Si (positiva en todos los casos) en las muestras de agua del perfil de [P2] se consideró significativa para las muestras de cualquier profundidad, excepto entre las obtenidas a 30 y 60 cm y, lo mismo sucedió en los perfiles de [P4] y [P1] pero, en el primer caso, entre las muestras de los niveles 15 y 30 cm y, en el último, con las de 20 y 60 cm (véase Tabla 4.42). En el perfil de [P3] todas las muestras de solución edáfica se correlacionaron respecto a la concentración de Si. Parece existir en todos los perfiles niveles con comportamiento diferenciado. La dinámica edáfica del horizonte de alteración (Bw; Gallardo *et al.*, 1980) podría ser la causa de estas diferenciaciones.

B.5. Cationes minoritarios.

a) Aluminio.

Los resultados para la concentración del Al fueron las siguientes (véase Tabla 4.40):

- En el perfil de [P3] se diferenciaron las muestras tomadas en el nivel de 15 cm con las del de 60 cm.

- En las de los de [P1], [P2] y [P4] no hubo diferencias significativas.

La concentración de Al en las muestras se mantuvo relativamente constante con la profundidad, salvo en el perfil de [P3]. Los rangos de concentración para el perfil de [P3] fueron de 0.6 a 1.3 mg/L (véase Figura 4.37), muy similares a las obtenidas por Alvarez *et al.* (1992). Para el resto de perfiles fue de 0.1 a 0.4 mg/L. Es de destacar el paralelismo del Al y el COD en el perfil de [P3], siendo presumiblemente el COD el que ha acompañado al Al (Alvarez *et al.*, 1992), siendo este catión el que presenta mayor fuerza de absorción por parte de coloides (Fenwick & Knapp, 1982). El comportamiento del Al de la solución edáfica fue complejo, existiendo correlaciones directas e inversas entre muestras de distintos tubos (véase Tabla 4.42). En el perfil de [P2] las muestras tomadas en nivel de 90 cm presentaron correlaciones inversas con las de 15 y 60 cm, y el resto de correlaciones fueron positivas. En el perfil de [P4] las muestras obtenidas en el nivel de 30 cm no se correlacionaron con el resto de las muestras, y las obtenidas en el nivel de 15 cm se correlacionaron de modo inverso con el resto de las muestras. En el perfil de [P1] también se dieron correlaciones

negativas. Sin embargo, en el perfil de [P3] todas fueron positivas y muy significativas. Las correlaciones inversas entre niveles de superficies y profundos podrían deberse a que el nivel de Al en los niveles de profundidad esté condicionado por los aportes de superficie (por drenaje), de tal modo que un lavado de los niveles superficiales lleve a una acumulación en los profundos. Esta polaridad entre el comportamiento entre los niveles de superficie (dominio del COD) y profundidad (dominio de otro ión, por ejemplo el bicarbonato), ha sido también citada por Ugolini *et al.* 1977 y Ugolini *et al.* 1991. Esto también explicaría las correlaciones positivas del perfil de [P3], ya que en éste no se establece una polaridad clara, ya que las aguas de los niveles de profundidad mantienen e incluso superan los valores de COD de superficie.

b) Hierro y manganeso.

El perfil de [P2] fue el único que diferenció algún nivel respecto a la concentración de Fe y Mn de las muestras obtenidas y, más en concreto, las muestras de superficie (15 cm, y con el Mn se amplió también a las de 30 cm) respecto a las muestras de profundidad (60, 90, 110 cm; véase Tabla 4.41). El perfil de [P2] es el único perfil estudiado que desarrolló fenómenos de gleización en los niveles de profundidad, que provocaría condiciones redox más favorables para la movilización y diferenciación de Fe y Mn.

El Fe y Mn están muy condicionados por las condiciones redox (Stevenson, 1986; Monge & Val, 1990); por ello, es posible que presentaran un comportamiento diferenciador entre los niveles gleizados y los que no.

La concentración de Fe fue de 0.70 a 0.06 mg/L (véase Figura 4.37). El contenido Fe en la solución edáfica fue menor en las muestras obtenidas en profundidad, excepto en [P3].

El Fe está afectado por las condiciones redox, siendo soluble la forma reducida (Fe²⁺). Sin embargo, es de destacar la relación de este catión con el COD, y la posibilidad de incrementar su solubilidad gracias a ello (Binkley, 1993). Esto podría justificar la mayor concentración de Fe en las muestras de superficie.

El rango de concentración de Mn fue de 0.06 a 0.56 mg/L. El Mn aumentó, en general, en las muestras de profundidad. En los niveles de profundidad las condiciones son más reductoras (menor aireación y condiciones de humedad más estables), hecho que propicia la transformación del Mn a formas solubles (a Mn²⁺) y, con ello, una mayor concentración.

El Fe de las muestras obtenidas en todos los tubos de los perfiles de [P1] y [P3] se correlacionaron significativamente. Las muestras con correlaciones más bajas fueron las del perfil de [P4] (el de menor concentración de Fe en solución) y las de profundidad del perfil de [P2] (a 110 cm, el perfil pseudogleico). La correlación del Mn fue prácticamente total para todas las profundidades y perfiles (véase Tabla 4.43).

c) Cobre y zinc.

Respecto a la diferenciación de la concentración de Cu y el Zn respecto de la profundidad en la que se haya tomado la muestra, ninguno de los dos elementos distinguió ningún nivel (véase Tabla 4.40). El Cu se mantuvo en los límites de detección (1 a 3 µg/L), valores que hay que tomar con precaución. De todos modos, no parecen existir diferencias entre muestras tomadas a diferentes profundidades. Los valores de Zn obtenidos fueron desde 1.89 a 0.27 mg/L. La concentración de Zn tendió a disminuir con la profundidad a la que se tomó la muestra, salvo en el perfil de [P3] (véase Figura 4.37).

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Si	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60
F15	F15													1	1
F30		F30											5	1	1
F60			F60											1	1
F90				F90										1	1
F110			5		F110									1	1
N15	1	1	1	1	1	N15								5	1
N60	1	1	1	1	1		N60						5	1	1
N90	1	1	1	1	1			N90					5	1	1
T20	1	1	1	1	1				T20					1	1
T60	1	1	1	1	1					T60				1	1
T90	1	1	1	1	1						T90	5		5	1
T110	1	1	1	1	1							T110			1
V15	1	1	1	1	1	1	5	1		1	1	1	V15		1
V30	1	1	1	1	1	1	1	1	5	1	1	1		V30	
V60	1	1	1	1	1	1	5	1	5	1	1	1			V60
	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60

Tabla 4.40. Análisis de la varianza de los tubos de succión respecto al Si y Al. La parte inferior de la matriz recoge los niveles de significación: 5=5%, 1=1%.

El Zn no está sujeto a reacciones redox en los sistemas biológicos (Stevenson, 1986); por ello, su concentración debe de llevar un comportamiento independiente en el suelo, afectado por su fuente de origen (posiblemente exterior al perfil) y su posibilidad de arrastre por drenaje. No obstante, el Zn forma también complejos con la materia orgánica, y puede ser absorbido por los óxidos de Mn y Fe, y por las arcillas (Wild, 1993). Todo ello hace que el comportamiento del Zn sea difícil de precisar. En las muestras de los perfiles de [P2] y [P1] (granfíticos), se encontraron más correlaciones de Cu que en el resto.

En resumen, no hay una diferencia clara de concentración de cationes minoritarios entre niveles de superficie y de profundidad, salvo en la parcela de [P3], con mayores concentraciones en profundidad, posiblemente debido ésto a problemas de mal drenaje interno, y a la asociación de los cationes con el COD (Macedo, 1983). No obstante, la tendencia más repetida es la de encontrar mayor concentración de cationes minoritarios en los horizontes de superficie, quizás ligado a la dinámica orgánica y a su mineralización. (Moreno, 1994), al no existir depósitos evaporíticos cercanos (Catalán, 1990), aunque también puede proceder de la alteración de las biotitas (Pédro & Delmas, 1980). Los cloruros de las aguas puede compensar las cargas perdidas por la destrucción del COD en profundidad. Este hecho vendría demostrado con la disminución del COD en las muestras de profundidad, acompañado de un aumento en cloruro. El incremento de cloruro puede hacer disminuir el pH (Johnson *et al.*, 1986) y, de hecho, el aumento de cloruros en profundidad vino acompañado con una disminución de pH.

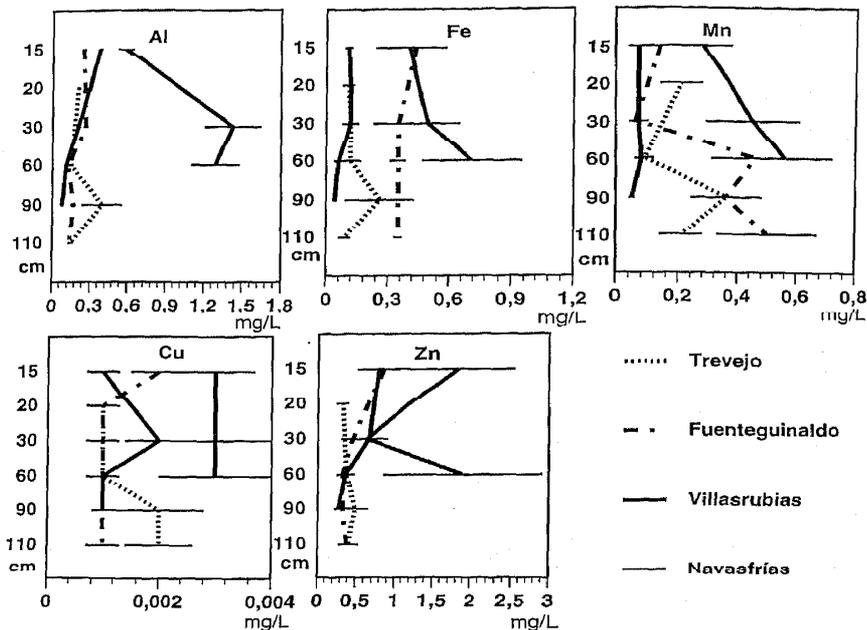


Figura 4.37. Representación de concentraciones medias de Al, Fe, Cu, Mn y Zn, en mg/L (eje de abscisas); respecto a la profundidad, en cm (eje de ordenadas).

B.6. Aniones.

a) Cloruros.

Los resultados deducidos del análisis de la varianza de la diferenciación de la concentración de cloruros respecto a la profundidad, fueron los siguientes (véase Tabla 4.45):

- En los perfiles de [P1] y [P2] se diferenciaron tres grupos de muestras: las de superficie (obtenidas a 15, 20 y 30 cm), las intermedias (a 60 cm), y las profundas (a 90 y 110 cm).

- En los perfiles de [P3] y [P4] no hubo diferenciación alguna entre muestras.

Por lo tanto, respecto a la concentración de cloruros se distinguieron las parcelas graníticas de las de grauwacas.

Los cloruros aumentaron en las muestras de profundidad, salvo en el perfil de [P3]. El rango de concentración en cloruros de las aguas edáficas osciló entre 3.9 y 1.2 mg/L (véase Figura 4.38). La procedencia de los cloruros en esta zona es en su mayor parte atmosférica.

b) Sulfatos y nitratos.

Respecto a la diferenciación en profundidad de sulfatos y nitratos en las aguas, hay que decir que ninguno de los dos aniones tuvo un comportamiento diferencial respecto a la profundidad de toma de la muestra, salvo las muestras obtenidas del nivel 15 y el 30 cm del perfil de [P2] para el nitrato (véase Tabla 4.45). No se observó una tendencia clara de variación de concentración en las aguas de estos iones con la profundidad, salvo para en nitratos en las aguas de superficie del perfil de

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Al	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60	Al
F15	F15	0,48	0,92	-0,72		0,87		-0,47	-0,48	0,87			0,80	0,93	0,73	0,73	F15
F30	1	F30	0,56			0,38	0,89			0,53		-0,39	0,80				F30
F60	1	1	F60	-0,67		0,68	0,55			0,78			0,87	0,86	0,55	0,56	F60
F90	-1		1	F90	0,38	-0,76				-0,81		0,38	-0,73	-0,87	-0,81	-0,75	F90
F110				5	F110	-0,47									-0,47	-0,38	F110
N15	1	5	1	-1	-1	N15		-0,61	-0,48	0,90		-0,41	0,62	0,87	0,86	0,84	N15
N30		1	1				N30						0,50				N30
N60	-1					-1		N60	0,67	-0,42			0,35	-0,58	-0,57	-0,72	N60
N90	-1					-1		1	N90					-0,47	-0,61	-0,71	N90
T20	1	1	1	-1		1		-5		T20	-0,43	-0,58	0,88	0,86	0,69	0,66	T20
T60										-5	T60	0,72					T60
T90		-5		5		-5		5		-1	1	T90	-0,39				T90
T110	1	1	1	-1		1	1			1		-5	T110	0,75	0,43	0,38	T110
V15	1		1	-1		1		-1	-1	1			1	V15	0,86	0,87	V15
V30	1		1	-1	1	1		-1	-1	1			5	1	V30	0,98	V30
V60	1		1	-1	1	1		-1	-1	1			5	1	1	V60	V60
	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60	
Si	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60	Si
F15	F15	0,85	0,58	0,88	0,87					0,66				0,72	0,75	0,86	F15
F30	1	F30		0,88	0,69					0,74			-0,38	0,55	0,58	0,67	F30
F60	1		F60	0,79	0,68	0,82		0,66	0,70	0,49	0,36	0,44	0,53	0,39	0,58	0,69	F60
F90	1	1	1	F90	0,94	0,62		0,41	0,78					0,57	0,77	0,89	F90
F110	1	1	1	1	F110	0,53			0,64					0,49	0,62	0,81	F110
N15			1	1	1	N15		0,38	0,43		0,45	0,46	0,51		0,54	0,42	N15
N30							N30	0,38	0,41					-0,55			N30
N60			1	5		5	5	N60	0,73	0,71		0,59	0,66				N60
N90	1	1	1	1	1	5	5	1	N90						0,44	0,59	N90
T20			1					1		T20		0,49	0,73				T20
T60			5			1					T60	0,86	0,66				T60
T90			5			1		1		1	1	T90	0,93				T90
T110		5	-1			1		1		1	1	1	T110				T110
V15	1	1	5	1	1		-1							V15	0,87	0,77	V15
V30	1	1	1	1	1	1			5					1	V30	0,82	V30
V60	1	1	1	1	1	5			1					1	1	V60	V60
	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60	

Tabla 4.41. Matrices de correlación del Si y Al de las soluciones extraídas con los tubos de succión. La parte inferior de la matriz recoge los niveles de significación: 5=5%, 1=1%.

[P2]. La parcela de [P2] registró altas tasas de mineralización de la materia orgánica (Martín, 1995), es decir, una mayor nitrificación, que explicaría las altas concentraciones relativas en las aguas de superficie de este perfil.

La concentración de nitratos en la solución edáfica fue desde 2.20 a 0.16 mg/L y para el sulfato algo mayor: 1.5 a 4.2 mg/l. (véase Figura 4.38). La concentración de nitratos en el agua tuvo una ligera tendencia a mantenerse o incrementarse con la profundidad del muestreo del agua (salvo en el perfil de [P2]), al igual que sucedió en los trabajos de Cole & Johnson (1977), Feller (1977) y Edmonds *et al.* (1991). Monchoge & Beese (1986) explican esta tendencia por la escasa implicación de los nitratos en las reacciones químicas del suelo (más acentuada esta escasa implicación en los horizontes húmicos), y afirmando que raramente interactúan con las partes sólidas del suelo. Vance & David (1991a), amplían también a los sulfatos la falta de retención por parte del horizonte húmico del suelo.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

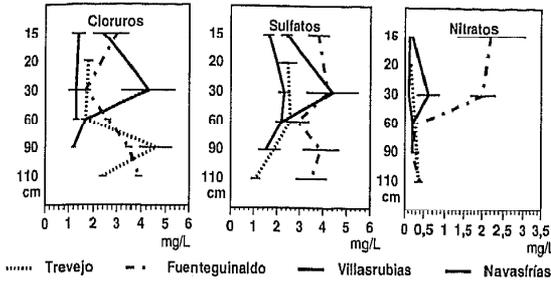


Figura 4.38. Representación de concentraciones medias de cloruros, sulfatos y nitratos en aguas (en mg/L; eje de abscisas) respecto a la profundidad, en cm (eje de ordenadas).

Las correlaciones significativas, entre muestras de distintas profundidades, de concentración en cloruros fueron más abundantes en las de los niveles de profundidad (véase Tabla 4.46), siendo en algunas ocasiones negativas respecto a las de superficie, hecho que corroboraría la dinámica de compensación de cargas (descrita arriba) de los cloruros en los niveles de profundidad.

La correlación significativa de sulfatos entre profundidades fue generalizada, y algo menor para los nitratos, registrándose algunas correlaciones negativas entre niveles de profundidad respecto a los de superficie, en consonancia con la teoría de los compartimentos edáficos independientes (COD en superficie, y otros aniones en profundidad; Ugolini *et al.* 1977; Ugolini *et al.* 1991) ya mencionados anteriormente en el apartado B.5.

Fe	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60	Mn	
F15	F15										5				1	1	F15
F30		F30	1	5	1						5	5			1	1	F30
F60			F60			1	1	1		1							F60
F90				F90				5									F90
F110	1				F110	1	1	1									F110
N15						N15											F110
N60	5						N60								1	5	N15
N90	5							N90	5						1	5	N60
T20										T20							N90
T60											T60						T20
T90												T90			5	5	T60
T110													T110				T90
V15														V15			T110
V30															V30		V15
V60				1	1	1	5	1	1	1	1	1				V60	V30
Cu	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60	Zn	
F15	F15																F15
F30		F30															F30
F60			F60														F60
F90				F90													F90
F110					F110												F110
N15						N15											N15
N60							N60										N60
N90								N90									N90
T20									T20								T20
T60										T60							T60
T90											T90						T90
T110												T110					T110
V15				5									V15				V15
V30					5									V30			V30
V60						5										V60	V60
	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60		

Tabla 4.42. Análisis de la varianza del Fe, Mn, Cu y Zn, de las soluciones extraídas con los tubos de succión. Niveles de significación: 5=5%, 1=1%.

En resumen, la concentración de cloruros en el agua edáfica aumentó con la profundidad en los perfiles graníticos ([P1] y [P2]), debido probablemente a la escasa afinidad de este ión por parte del suelo (Bringmark, 1980; Mochoge & Beese, 1986; van Breemen *et al.*, 1989; Miller *et al.*, 1991) y a su acción compensadora de cargas en profundidad, al disminuir el COD. Los sulfatos y nitratos se mantuvieron relativamente constantes con la profundidad (salvo en [P2] para los nitratos, perfil con alta tasa de nitrificación).

B.7. Consideraciones finales.

La diferenciación de la solución edáfica con la profundidad ha venido reflejada por:

-Un **descenso** con la profundidad del valor de pH (en las parcelas menos lluviosas y con peor drenaje interno), la conductividad eléctrica, el COD (salvo [P3]); K, Ca y Mg; Si (en las parcelas graníticas) y nitratos (en el perfil de [P2]).

-Un **incremento** con la profundidad de la concentración de Na y Al, Fe y Mn (los tres últimos en el de [P3]).

Esto apoyaría la teoría de los dos **compartimentos químicos** diferenciados en un perfil edáfico (Ugolini *et al.*, 1977; Ugolini *et al.*, 1991): el de **superficie**, gobernado por los ácidos orgánicos, con la formación de complejos organo-minerales, que mantienen los cationes en la solución; y el de **profundidad**, controlado por el sistema bicarbonato (que en este caso, debido al pH ácido de estas aguas, sería controlado más bien otros aniones: cloruros, sulfatos y nitratos). El caso del perfil de [P3] es un tanto particular, debido a que los ácidos orgánicos se concentran en mayor medida en la base del perfil (probablemente por problemas de mal drenaje, debidos a la abundancia de texturas finas y la escasa profundidad de este perfil), aunque el comportamiento del COD sigue la misma tendencia de mantener los cationes en la solución.

Respecto al perfil composicional de la solución edáfica (véase Figura 4.39) se localiza en el horizonte B (a 60 cm de profundidad) un nivel de transición con disminución en la concentración de iones (Ugolini *et al.*, 1977) en los perfiles graníticos ([P1] y [P2]). También se observa un máximo de concentración global en las parcelas más lluviosas ([P1], a 90 cm y [P4], a 30 cm), que podría corresponder a niveles con flujos laterales más concentrados. Por último, es destacar el aumento de la concentración de iones en la base del perfil de [P3], como ya se dijo, probablemente provocado por un mal drenaje interno.

Por último, conviene recordar que el tipo de sustrato característico (respecto a la litología, textura, estructura, propiedades hidrofísicas,

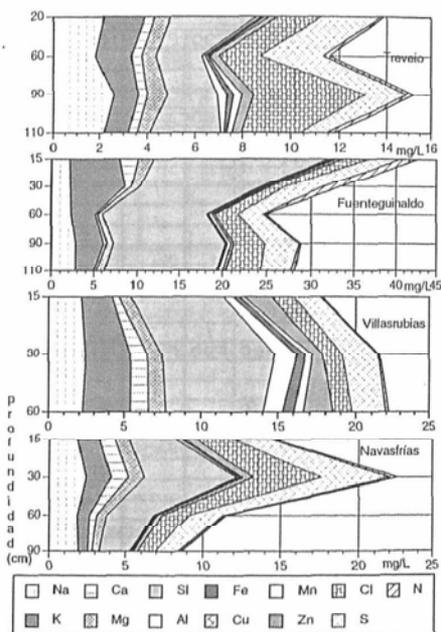


Figura III.46. Variación de la concentración (en mg/L) de los componentes de la disolución obtenidas con los tubos de succión.

Figura 4.39. Variación de la concentración (en mg/L) de los componentes de la solución obtenida con los tubos de succión.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Fe	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60	Fe
F15	F15	0,99	0,80	0,51		0,94	0,58			0,95	0,95	0,89	0,94	0,80	0,92	0,80	F15
F30	1	F30	0,76	0,54		0,96	0,65			0,92	0,96	0,88	0,91	0,85	0,89	0,86	F30
F60	1	1	F60	0,70		0,81				0,75	0,62	0,94	0,72	0,37	0,97	0,37	F60
F90	1	1	1	F90	0,40	0,73					0,36	0,78		0,39	0,65	0,46	F90
F110				5	F110		0,55	0,75	0,81								F110
N15	1	1	1	1		N15	0,62	0,45		0,83	0,84	0,91	0,77	0,75	0,89	0,82	N15
N30	1	1			1	1	N30		0,38	0,47	0,65		0,40	0,80		0,92	N30
N60					1	5		N60	0,92	0,39							N60
N90					1		5	1	N90								N90
T20	1	1	1			1	1	5		T20	0,90	0,77	0,96	0,67	0,87	0,67	T20
T60	1	1	1	5		1	1			1	T60	0,78	0,94	0,92	0,80	0,86	T60
T90	1	1	1	1		1				1	1	T90	0,79	0,64	0,97	0,62	T90
T110	1	1	1			1	5			1	1	1	T110	0,75	0,86	0,66	T110
V15	1	1	5	5		1	1			1	1	1	1	V15	0,58	0,95	V15
V30	1	1	1	1		1				1	1	1	1	1	V30	0,56	V30
V60	1	1	5	1		1	1			1	1	1	1	1	1	V60	V60
Mn	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60	Mn
F15	F15	0,96	0,84	0,84	0,82	0,77	0,90	0,54	0,44	0,87	0,69	0,85	0,87	0,98	0,83	0,85	F15
F30	1	F30	0,73	0,72	0,69	0,80	0,80	0,48		0,75	0,52	0,73	0,75	0,89	0,68	0,76	F30
F60	1	1	F60	0,97	0,96	0,78	0,83	0,76	0,74	0,92	0,91	0,95	0,92	0,89	0,91	0,93	F60
F90	1	1	1	F90	1,00	0,81	0,83	0,80	0,80	0,94	0,96	0,97	0,94	0,88	0,93	0,96	F90
F110	1	1	1	1	F110	0,80	0,84	0,83	0,83	0,95	0,96	0,99	0,95	0,87	0,95	0,97	F110
N15	1	1	1	1	1	N15	0,73	0,89	0,79	0,80	0,67	0,83	0,80	0,73	0,76	0,91	N15
N30	1	1	1	1	1	1	N30	0,66	0,54	0,96	0,69	0,92	0,96	0,95	0,95	0,89	N30
N60	1	1	1	1	1	1	1	N60	0,97	0,79	0,76	0,84	0,79	0,57	0,79	0,89	N60
N90	5		1	1	1	1	1	0,97	N90	0,73	0,82	0,80	0,73	0,49	0,75	0,84	N90
T20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	T20	0,84	0,99	1,00	0,93	1,00	0,97	T20
T60	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	T60	0,90	0,84	0,75	0,86	0,88	T60
T90	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	T90	0,99	0,91	0,99	0,99	T90
T110	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	T110	0,93	1,00	0,97	T110
V15	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	V15	0,91	0,88	V15
V30	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	V30	0,96	V30
V60	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	V60	V60
	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60	

Tabla 4.44-a. Matrices de correlación del Fe, Mn, de las soluciones extraídas con los tubos de succión. La parte inferior de la matriz recoge los niveles de significación: 5=5%, 1=1%.

etc.) en el que se asienta el perfil edáfico puede también aportar variabilidad a la solución edáfica y, en este sentido, se va a desarrollar el siguiente apartado.

C) VARIACION POR PARCELAS.

Cada parcela experimental seleccionada presenta unas características propias. Así, el perfil de ed [P1] es un *Cambisol húmico* desarrollado sobre granito, en topografía de fuerte pendiente, bajo bosque de castaños y clima relativamente húmedo. El de [P2] es un *Cambisol húmico*, con tendencia a la gleización, desarrollado sobre granito, en topografía suave, bajo bosque de roble y clima relativamente seco. El de [P3] es un *Cambisol húmico* desarrollado sobre complejo esquistograuváquico, topografía suave, bajo bosque de roble y clima relativamente seco. Y por último, el de [P4] es un *Cambisol húmico* desarrollado sobre complejo esquistograuváquico moteado, topografía más pronunciada, bajo bosque de roble, y clima relativamente húmedo. A continuación se analizará el comportamiento iónico de la solución edáfica en estos distintos puntos de muestreo.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Cu	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60	Cu
F15	F15	0,85	0,70	0,80	0,60		0,62	0,72	0,39	0,59				0,62		0,84	F15
F30	1	F30	0,95	0,76	0,53	0,48	0,53	0,64	0,77	0,55	0,48		0,52	0,58	0,71	0,81	F30
F60	1	1	F60	0,65	0,63	0,66	0,48	0,66	0,87	0,63	0,68	0,54	0,74	0,56	0,75	0,82	F60
F90	1	1	1	F90				0,74	0,59						0,54	0,66	F90
F110	1	1	1	1	F110	0,83	0,74	0,70		0,97	0,55	0,83	0,66	0,75		0,84	F110
N15		1	1		1	N15		0,79	0,61	0,84	0,83	0,98	0,90			0,76	N15
N30	1	1	1		1		N30			0,66				0,99		0,63	
N60	1	1	1	1	1	1		N60	0,50	0,80	0,45	0,72	0,57			0,92	N60
N90	1	1	1	1	1	1		1	N90		0,82	0,48	0,81		0,93	0,53	N90
T20	1	1	1		1	1	1	1		T20	0,49	0,83	0,63	0,66		0,90	T20
T60		1	1		1	1		1	1	1	T60	0,78	0,97		0,65	0,46	T60
T90			1		1	1		1	1	1	1	T90	0,87			0,68	T90
T110		1	1		1	1		1	1	1	1	1	T110		0,59	0,58	T110
V15	1	1	1		1		1			1				V15		0,64	V15
V30		1	1	1						1						V30	V30
V60	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			V60	V60
Zn	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60	Zn
F15	F15	0,72	0,39	0,39	0,67	0,94	0,83			0,48	0,55			0,94	0,69		F15
F30	1	F30	0,60	0,60	0,93	0,84	0,92	0,64	0,68	0,84	0,90	0,82	0,60	0,82	0,58	0,42	F30
F60	5	1	F60	1,00	0,79	0,52	0,63	0,83	0,64	0,77	0,36	0,58		0,91	0,99	0,63	F60
F90	5	1	1	F90	0,79	0,52	0,63	0,83	0,64	0,77	0,36	0,58		0,91	0,99	0,63	F90
F110	1	1	1	1	F110	0,78	0,83	0,78	0,62	0,79	0,69	0,76	0,55	0,92	0,77	0,68	F110
N15	1	1	1	1	1	N15	0,96		0,39	0,71	0,73	0,44	0,84	0,80	0,44		N15
N30	1	1	1	1	1	1	N30	0,47	0,63	0,87	0,85	0,66	0,67	0,86	0,58		N30
N60		1	1	1	1		1	N60	0,77	0,73	0,46	0,83		0,73	0,89	0,76	N60
N90		1	1	1	1	5	1	1	N90	0,92	0,77	0,93		0,59	0,70		N90
T20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	T20	0,84	0,87		0,82	0,78		T20
T60	1	1	5	5	1	1	1	1	1	T60	0,85	0,39	0,57	0,36			T60
T90		1	1	1	1	5	1	1	1	1	1	T90		0,62	0,64	0,39	T90
T110	1	1			1	1	1				5		T110	0,54			T110
V15	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	V15	0,88	0,59	V15
V30		1	1	1	1	5	1	1	1	1	5	1		1	V30	0,65	V30
V60		5	1	1	1			1				5		1	1	V60	V60
	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60	

Tabla 4.44-b. Matrices de correlación del Cu, Zn, de las soluciones extraídas con los tubos de succión. La parte inferior de la matriz recoge los niveles de significación: 5=5%, 1=1%.

Se van a considerar tres niveles: el de superficie (15 cm), los intermedios (30 y 60 cm, salvo en [P3], que el nivel de 60 cm será el profundo, por ser el nivel más inferior del perfil edáfico) y los profundos (90 y 110 cm, además del de 60 cm para [P3]).

C.1. Volumen de agua y rango de succión.

a) Volumen.

Respecto al volumen del agua extraída periódicamente de cada tubo, los resultados deducidos del análisis de la varianza de la diferenciación entre parcelas fueron los siguientes (véase Tabla 4.35):

- Las muestras de agua de los tubos de superficie (15, 20 y 30 cm) presentaron un igual comportamiento en todas las parcelas.
- De las muestras del tubo de 60 cm se diferenciaron tres grupos entre parcelas: [P2], [P4]-[P1] y [P3].

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital. 2005

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

															Cloruros														
															1= diferencias significativas al 1% 5= diferencias significativas al 5%														
F15	F15																												
F30		F30																											
F60	1	1	F60																										
F90	1	1	5	F90																									
F110	1	1	1		F110																								
N15			1	1	1	N15																							
N60			1	1	1		N60																						
N90			1	1	1			N90																					
T20			1	1	1			10		T20																			
T60			1	1	1			5			T60																		
T90	1	1		1	1	1	1	1	1	1		T90																	
T110	1	1		1	1	1	1	1	1	1			T110																
V15			1	1	1					5	1	1		V15															
V30	1	1	1	1	1	5				1	1	1		V30															
V60			1	1	1							1	1	V60															
F15	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30															
F30		F30																											
F60			F60																										
F90				F90																									
F110					F110																								
N15		5		5		N15																							
N60							N60																						
N90		1		5	5			N90																					
T20									T20																				
T60										T60																			
T90				1							T90																		
T110		1	5	1	1							T110																	
V15		1	5	1	1								V15																
V30		1		1	5									V30															
V60		5		5										V60															
F15	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30															
F30	1	F30																											
F60		1	F60																										
F90		1		F90																									
F110		1			F110																								
N15		1				N15																							
N60		1					N60																						
N90		1						N90																					
T20		1							T20																				
T60		1								T60																			
T90		1									T90																		
T110		1										T110																	
V15		1											V15																
V30	5	1												V30															
V60		1												V60															
	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60														

Tabla 4.45. Análisis de la varianza de los tubos de succión respecto a los cloruros, sulfatos y nitratos.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital. 2005

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES. TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Ci	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60
F15	F15		0,46			0,60	0,47	0,57					-0,36	0,52	0,44	0,51
F30		F30			-0,61		0,80		0,51	0,56			0,64	0,54		0,53
F60	1		F60		0,60								-0,39	0,54	0,62	
F90				F90	0,40		-0,36		-0,07			0,69	-0,66	0,48		-0,35
F110		-1	1	5	F110		-0,63					-0,41	-0,63	0,60		
N15	1					N15		0,72			-0,36	0,40		0,38		0,49
N30	1	1		-5	-1		N30	0,61	0,62			0,75	0,59			0,87
N60	1					1	1	N60	0,39		-0,53	0,60		0,44	-0,39	0,84
N90		1		-1			1	5	N90			0,89	0,75			0,68
T20		1								T20				-0,59		
T60						-5		-1			T60	-0,40			0,69	
T90		1		-1	-5	5	1	1			-5	T90	0,86		-0,55	0,82
T110	-5	1	-5	-1	-1		1		1			1	T110		-0,68	0,55
V15	1		1	1	1	5		5		-1				V15		0,36
V30	5		1	1				-5			-1	-1	1		V30	
V60	1	1		-5		1	1	1	1			1	1	5		V60
sulf.	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60
F15	F15	0,71	0,44			0,94	0,72			0,69	0,85	0,48		0,91	0,88	0,69
F30	1	F30	0,69	0,78	0,63	0,74	0,07	-0,69		0,95	0,95	0,90	-0,81	0,81	0,82	0,86
F60	5	1	F60	0,91	0,80	0,58	0,88	-0,49		0,89	0,83	0,97	-0,77	0,66	0,69	0,88
F90		1	1	F90		0,57	0,36	0,71	-0,55	-0,36	0,82	0,68	0,91	-0,85		0,39
F110			1		F110	0,49	0,68			0,58	0,56	0,64	-0,39	0,62	0,69	0,89
N15	1	1	1	1	1	N15	0,73			0,75	0,88	0,97		0,90	0,92	0,81
N30	1	1	1	5	1	1	N30	-0,55	-0,42	0,95	0,95	0,88	-0,80	0,84	0,83	0,86
N60		-1	-1	1			-1	N60		-0,54	-0,49	-0,43	0,65		-0,43	-0,50
N90				-1			-5		N90	-0,53	-0,39		0,41			-0,40
T20	1	1	1	-5	1	1	1	-1	-1	T20	0,96	0,92	-0,81	0,74	0,74	0,82
T60	1	1	1	1	1	1	1	-1	-5	1	T60	0,86	-0,66	0,88	0,88	0,86
T90	1	1	1	1	1	1	1	-5		1	1	T90	-0,81	0,64	0,64	0,78
T110		-1	-1	1	-5		-1	1	5	-1	-1	-1	T110	-0,36		-0,50
V15	1	1	1	-1	1	1	1			1	1	1	-5	V15	0,98	0,87
V30	1	1	1		1	1	1	-5		1	1	1		1	V30	0,92
V60	1	1	1	5	1	1	1	-1	-5	1	1	1	-1	1	1	V60
nitrat.	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60
F15	F15	0,70	0,70		-0,52	0,44		0,45	-0,37	0,56	0,69	0,50	-0,37	0,45	0,73	
F30	1	F30														-0,42
F60	1		F90		-0,67	0,87	0,38	0,82		0,85	0,91	0,66	-0,38	0,92	0,93	0,36
F90				F60					0,78		-0,41		0,77			-0,42
F110	-1		-1		F110	-0,62		-0,79		-0,55	-0,66	-0,68		-0,58	-0,83	-0,36
N15	5		1		-1	N15		0,89		0,52	0,85	0,85	-0,40	0,96	0,88	0,38
N30			5				N30			0,40				0,41	0,49	
N60	5		1		-1	1		N60		0,56	0,79	0,79	-0,44	0,81	0,92	0,60
N90	-5			1					N90		-0,45		0,82			-0,56
T20	1		1		-1	1	5	1		T20	0,65			0,68	0,69	0,36
T60	1		1	-5	-1	1		1	-1	1	T60	0,83	-0,51	0,87	0,92	0,50
T90	1		1		-1	1		1		1	T90	-0,51	0,75	0,83	0,37	
T110	-5		-5	1		-5	5	-5	1		-1	-1	T110	-0,37	-0,44	-0,49
V15	5		1		-1	1	1	1		1	1	1	-5	V15	0,80	0,40
V30	1		1		-1	1		1		1	1	1	-5	1	V30	0,40
V60		-5	5	-5	5	5		1	-1	5	1	5	-1			V60
	F15	F30	F60	F90	F110	N15	N30	N60	N90	T20	T60	T90	T110	V15	V30	V60

Tabla 4.46. Matrices de correlación de cloruros, sulfatos y nitratos de las soluciones extraídas con los tubos de succión. La parte inferior de la matriz se recogen los niveles de significación S= al 5%, 1= al 1%.

- Las de los tubos de profundidad (90 y 110 cm) fueron diferentes según la parcela.

El resultado de las muestras de superficie corrobora que el contenido orgánico del suelo homogeneiza las propiedades hidráulicas respecto a la variabilidad de rocas madre. Las muestras de los niveles intermedios, por el contrario, parecen verse afectados por el tipo de drenaje interno y la pluviosidad (buenos para [P4] y [P1] y bajos para [P3] y [P2]). En general, los mayores volúmenes de muestra se recogieron en las parcelas graníticas y, en particular, en [P1]. Entre las parcelas de grauvacas la que registró menores volúmenes de agua fue [P3] (véase Figura 4.40). Estos resultados están en relación directa con el contenido de agua edáfica en los márgenes posibles de captación por parte de los tubos de succión.

b) Rango de succión.

El rango de succión corresponde a la diferencia entre la succión ejercida en el tubo al inicio del muestreo y la succión residual, que queda en el momento de la recogida de muestra en el campo. Respecto a la diferenciación entre parcelas del rango de succión de las muestras se obtuvieron los siguientes resultados (véase Tabla 4.35):

- Las muestras de los tubos de superficie de las parcelas de [P2] y [P1] no presentaron diferencias entre sí, y lo mismo sucedió con las de [P4] y [P3]. Sin embargo, sí se encontraron diferencias entre estos dos grupos. Se podría establecer el factor litológico como determinante.

- En las muestras de profundidad las diferencias se establecieron entre las cuatro parcelas.

La tendencia del rango de succión fue paralela a la del volumen de agua recogido. Los mayores rangos de succión se obtuvieron en las parcelas graníticas, y más en concreto en [P1], tanto debido a una mayor conductividad hidráulica para las parcelas graníticas, como por un buen drenaje interno (parcela con mayor pendiente, 45%; véase Figura 4.40) Al igual que ocurrió con el volumen de de solución edáfica recogida; si el rango de succión hubiera dependido fundamentalmente del tamaño del tubo, no se hubieran encontrado diferencias por parcelas. Los mayores rangos de succión correspondieron a las parcelas graníticas ([P1] y [P2]), es decir, las de mayores conductividades hidráulicas. En general, los tubos colocados en parcelas graníticas tuvieron correlaciones más altas, que pudo deberse a una conductividad hidráulica más homogénea para los perfiles graníticos respecto a los de grauvacas.

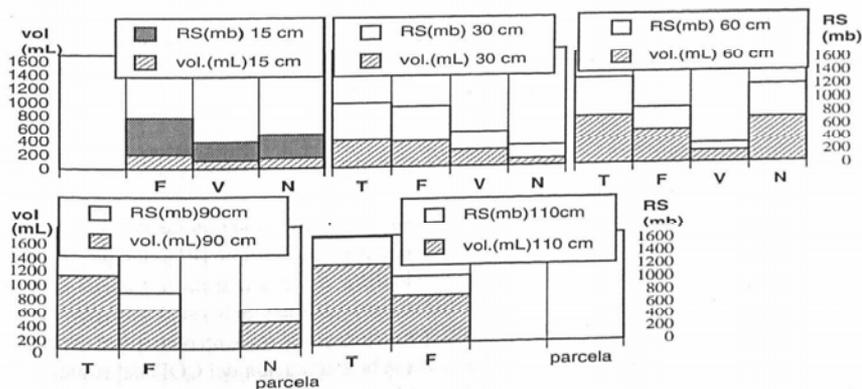


Figura 4.40. Volúmenes (vol) y rangos de succión (RS) de cada parcela (T= [P1], F= [P2], V= [P3] y N= [P4]), a distintas profundidades (15, 30, 60, 90 y 110 cm).

C.2. pH, conductividad eléctrica y COD.

a) pH.

Los resultados de la diferenciación entre parcelas del pH de la solución del suelo extraída con los tubos de succión fueron los siguientes (véase Tabla 4.36):

- En las muestras de superficie se distinguieron dos grupos: el de [P2], por un lado y, por otro, [P1], [P3] y [P4].

- En las obtenidas a 60 cm de profundidad, las parcelas tuvieron el mismo comportamiento.

- En las más profundas se volvieron a diferenciar dos grupos: las de [P4] por un lado y, por otro, las de [P1], [P2] y [P3].

La parcela con mayores valores de pH fue la de [P2], y la que obtuvo menores valores de pH fue la de [P1] (véase Figura 4.41). Este resultado de los niveles superficiales puede justificarse por una mayor eficacia del ciclo biogeoquímico en [P2], como ya se afirmó en el trabajo de Martín (1995), y el menor pH de la parcela de [P1] debido a la mayor pluviosidad y drenaje (mayor lavado de bases), y a que son castañares y no robledales, que acidifican más el suelo. La diferenciación de la parcela de [P2] de los niveles medios y profundos puede haber venido condicionada por la menor pendiente del perfil (mal drenaje interno); menor pluviosidad y a un ciclo biogeoquímico más eficaz (Martín, 1995), que lleve a un mayor intercambio de H^+ por cationes de los coloides del suelo y mayor alteración mineral (Feller, 1977; Edmonds *et al.*, 1991; Närtcher & Schwertman, 1993). El tiempo de permanencia del agua en el perfil edáfico es un factor a tener en cuenta, ya que se requieren hasta varios días para alcanzar el equilibrio con la matriz edáfica (Bringmark, 1980; Moreno, 1994). Por ello, se considera que las soluciones extraídas en los perfiles de [P2] y [P3] llegaron a un equilibrio mayor con la matriz por donde circularon.

b) Conductividad eléctrica.

Respecto a la diferenciación entre parcelas de la conductividad eléctrica de las soluciones del suelo se obtuvieron los siguientes resultados (véase Tabla 4.36):

- Se distinguieron en las muestras de superficie: [P2] por una parte y, por otra, [P4], [P1] y [P3] (al igual que para el pH).

- En las muestras de profundidad se diferenciaron dos grupos: uno fue [P2] y [P3] y, el otro, [P1] y [P4].

El pH y conductividad eléctrica estuvieron en relación directa. Las mayores conductividades eléctricas medias correspondieron a las muestras de las parcelas de [P2] y [P3] (las parcelas con peor drenaje interno y menor pluviosidad; véase Figura 4.41).

c) COD.

Respecto a la diferenciación entre parcelas del COD de la solución edáfica se obtuvieron los siguientes resultados (véase Tabla 4.36):

- Las muestras de [P4] de los niveles de superficie no se diferenciaron con las del resto de las parcelas. Las muestras de agua de [P2] y [P3] fueron equiparables a las de [P1], aunque con una menor concentración de COD en las de [P1], pudiendo deberse a que la especie forestal de esta parcela (castaño) presenta menos contenido de COD en las soluciones de los suelos respecto a las de roble (también apuntado por Alvarez *et al.*, 1992, para especies de roble en relación al eucalipto y pino), provocado quizás por una mayor resistencia a la biodegradación del COD del roble.

- Las muestras recogidas en el nivel de 60 cm no fueron comparables con las de ninguna parcela, al igual que sucedió en el caso del pH para éstas.

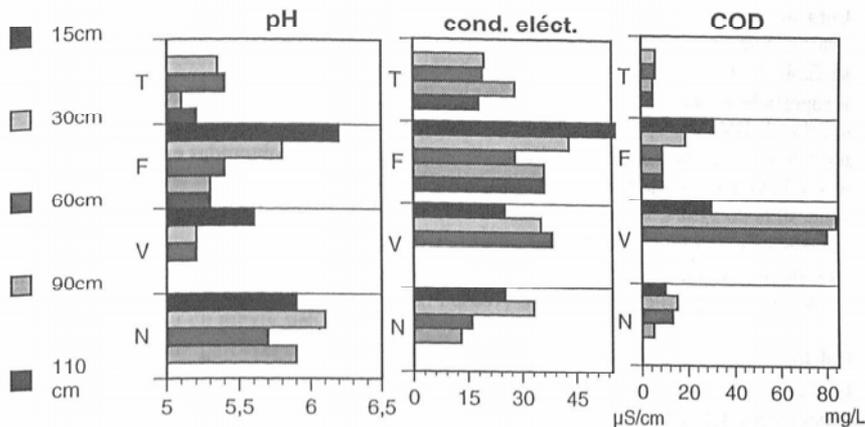


Figura 4.41. Representación de pH, conductividad eléctrica ($\mu\text{S/cm}$) y COD (mg/L) medias (abscisas), en cada parcela (ordenadas). T= [P1], F= [P2], V= [P3] y N= [P4]. Leyenda: profundidades del perfil (15, 30, 60, 90 y 110cm).

- En las muestras de agua tomadas en los niveles de profundidad se diferenciaron claramente las muestras de [P3] con el resto. En el de [P3] se observó una tendencia anómala del el COD de las aguas, que aumentó con la profundidad del muestreo, debido quizás a una cuestión de mal drenaje interno del perfil (véase Figura 4.41).

En resumen, se observa que las diferenciaciones entre parcelas del **pH** y la **conductividad eléctrica** vienen determinadas por el tipo de drenaje interno y por la pluviosidad, que condicionan la mayor o menor permanencia de las soluciones edáficas en el perfil; de este modo, las parcelas con mayor pluviosidad y mejor drenaje ([P1] y [P4]) presentaron los menores valores de pH y conductividad eléctrica. Respecto al **COD** se puede definir otro factor: el tipo de bosque (robledales o castañares). Los castañares son los más productores de hojarasca (Martín, 1995), aunque con un COD más degradable. El COD más degradable, la alta pluviosidad relativa y el buen drenaje interno del perfil (debido a su elevada pendiente), hacen que el de [P1] presente una concentración COD significativamente menor.

C.3. Cationes mayoritarios.

a) Sodio.

La diferenciación entre parcelas de la concentración de Na en la solución del suelo fueron la siguiente (véase Tabla 4.37):

- En las muestras tomadas en superficie de ninguna parcela mostraron diferencias.
- En las muestras de profundidad sólo fueron comparables las obtenidas en la parcela de [P2] respecto a las de la parcelas de [P4] y [P1].

En los niveles profundos el equilibrio de la solución del suelo con el sustrato mineral se hace más patente que con el sustrato orgánico (que homogeniza) y, por ello, son más probables diferencias de concentración de Na en la solución del suelo en profundidad (distinta roca madre; véase Figura 4.41).

b) Potasio.

Las variaciones entre parcelas de concentración del K en las aguas edáficas fueron las siguientes (véase Tabla 4.37):

- En superficie se encontraron tres grupos de muestras de agua: las de la parcela de [P2], las de las parcelas de [P4] y [P1] y, por último, las de la parcela de [P3].

- En las muestras de profundidad se distinguieron dos grupos: las obtenidas en las de [P2] y [P3] y, por otro lado, las obtenidas en las parcelas de [P1] y [P4].

Las muestras de agua con menores concentraciones en K fueron las de las parcelas de [P4] y [P1], quizás debido a un lavado mayor en los perfiles de estas parcelas (efecto dilución). En las muestras de profundidad el factor dominante volvió a ser la pluviometría, encontrándose los menores valores en los perfiles más lavados (véase Figura 4.41).

c) Calcio.

Las diferenciaciones entre parcelas de concentración de Ca en la solución de suelo fueron las siguientes (véase Tabla 4.37):

- Todas las muestras de superficie de las parcelas se mostraron comparables, salvo las de la parcela de [P1] respecto a las de la parcela de [P3].

- En las muestras de profundidad se distinguieron dos grupos: las de las parcelas de [P2], [P4] y [P1] y, por otro lado, las muestras de la parcela de [P3].

Las menores concentraciones de Ca se encontraron en las muestras de [P1], es decir, la parcela con menor contenido en COD y, de hecho, las muestras de agua tomadas en los niveles de profundidad del perfil de [P3] mantuvo altos los niveles de Ca y de COD (véase Figura 4.41).

d) Magnesio.

Las diferencias entre parcelas de concentración del Mg en el agua edáfica fueron las siguientes (véase Tabla 4.37):

- En las muestras de superficie se establecieron dos grupos: las obtenidas en la parcela de [P2] y, por otro lado las obtenidas en las parcelas de [P1], [P3] y [P4].

- En las soluciones edáficas obtenidas en los niveles profundos del perfil se definieron otros dos grupos: las obtenidas en las parcelas de [P2] y [P3] y, por otro lado, las obtenidas en las parcelas de [P1] y [P4].

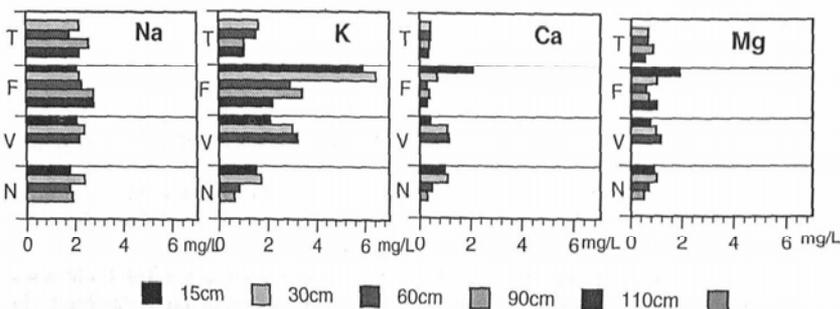


Figura 4.42. Representación de concentraciones medias de Na, K, Ca y Mg, en mg/L (abcisas), para cada parcela (ordenadas): T= [P1], F= [P2], V= [P3] y N= [P4]. Leyenda: profundidades del perfil (15, 30, 60, 90 y 110cm).

Los menores contenidos de Mg de las muestras de superficie se encontraron en la parcela de [P1], y para las muestras de profundidad en la parcela de [P4]. Estos dos perfiles son los que registran mayores concentraciones de Mg en la roca, y por otro lado, los que presentan menor contenido de Mg en las aguas de lavado de entrada al perfil, por lo cual, es probable que estas menores concentraciones se deban a la influencia de éstas últimas aguas.

En resumen, el Mg, junto con el Ca y el K, son elementos con comportamientos similares al del COD (Stevens et al. 1989); aunque el COD no sea el único factor a tener en cuenta, puesto que el Ca y el Mg se consideran cationes también influenciados por el tipo de material geológico (Alvarez et al., 1992). Además, el tipo de drenaje y la composición de las aguas de lavado del bosque afectan al conjunto de los componentes de la solución del suelo (en el caso del Mg todo esto último parece afectar en mayor medida).

La variabilidad entre parcelas de los **cationes mayoritarios** analizados parece estar más condicionada por el lavado del perfil que no por su procedencia geológica; presentando un comportamiento paralelo al del COD. El Na, sin embargo, parece verse afectado también por el tipo de litología (en los perfiles graníticos más concentrado), sobretodo en los niveles de profundidad (aunque las variaciones son pequeñas).

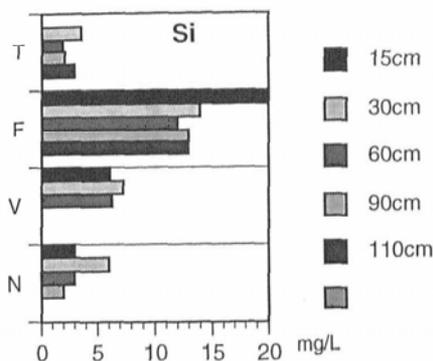


Figura 4.43. Representación de concentraciones medias de Si (referido al SiO_2 ; mg/L; abcisas), en cada parcela (ordenadas). T= [P1], F= [P2], V= [P3] y N= [P4]. Leyenda: profundidades del perfil (15, 30, 60, 90 y 110cm).

C.5. Cationes minoritarios.

a) Aluminio.

Las muestras de solución edáfica del perfil poseen concentraciones de Al semejantes (véase Tabla 4.40), diferenciándose las muestras de las parcelas de [P1], [P2] y [P4] respecto a las de [P3] tomadas a 30 cm y 60 cm. Las mayores concentraciones de Al en las aguas de la parcela de [P3] vinieron acompañadas por un mayor contenido en COD, argumentando con ello que buena parte del Al se hallaría en polímeros y/o coloides, además de encontrarse como monómeros orgánicos, tal como han apuntado Alvarez et al. (1992; véase Figura 4.44).

C.4. Silicio.

Para el Si no se encontraron diferencias significativas entre el comportamiento de concentración de las muestras de superficie y las de profundidad, en ninguna de las parcelas (exceptuando las muestras de Villasrubias tomadas a 15 cm respecto a las de [P1] tomadas a 20 cm; véase Tabla 4.40). Se distinguieron tres grupos: las muestras de [P2], las de [P4] y [P1] por otro lado y, por último, las de [P3]. Las mayores concentraciones se obtuvieron en las muestras de la parcela de [P2]. La mayor disponibilidad de Si en el perfil de [P2], puede explicarse debido a unas condiciones más cerradas del sistema (mal drenaje interno, y menor pluviosidad), y una gleización en la base del perfil (véase Figura 4.43).

b) Hierro.

Los resultados deducidos de la variación entre parcelas de la concentración de Fe en las muestras de aguas fueron los siguientes (véase Tabla 4.40):

- En las muestras de superficie de ninguna parcela se encontraron diferencias.
- En las muestras de profundidad se definieron dos grupos: las de [P2], [P4] y [P1] respecto a las de la parcela de [P3]. Es decir, de nuevo las muestras de solución de agua obtenidas en la parcela de [P3] mostraron un comportamiento anómalo en profundidad, en el sentido de incrementar la concentración de Fe en las aguas con la profundidad, ya que el Fe puede formar complejos organo-minerales, favoreciendo la presencia de Fe en la solución (Stevenson, 1986) de los niveles de superficie.

Las menores concentraciones de Fe se detectaron en las muestras de la parcela de [P4], seguidas de las de [P1] (véase Figura 4.44). El buen drenaje interno de estas parcelas debió de favorecer la oxigenación del perfil y la movilidad del Fe.

c) Manganeso.

Las diferencias entre parcelas de la concentración de Mn en las aguas edáficas fueron las siguientes (véase Tabla 4.40):

- En las muestras de superficie de ninguna parcela se encontraron diferencias.
- Las muestras de profundidad de la parcela de [P2] fueron comparables a las de [P4], las de [P4] a las de [P1] y [P3], y las de [P1] a las de [P3].

La presencia de Mn en las aguas se ve favorecida por texturas finas (Cheng & Oullette, 1971; Feller, 1977), que favorecen una menor oxigenación. [P3] es la parcela con mayor proporción de material fino en el perfil y la que presentó a su vez mayores concentraciones de Mn (y Fe).

El perfil de [P4] fue el que presentó menor contenido de Mn (y Fe) en las muestras de agua; sus texturas también son finas pero el drenaje es mejor y la pluviosidad mayor (véase Figura 4.44).

d) Cobre.

En las muestras de superficie y de profundidad a penas hubo diferencias significativas de Cu (véase Tabla 4.40). Los valores de Cu hay que tomarlos con reserva, ya que su concentración se mueve en los límites de detección (véase Figura 4.44)



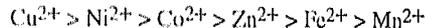
Figura 4.44. Representación de concentraciones medias de Al, Fe, Mn, Cu y Zn, en mg/L (abcisas), para cada parcela (ordenandas).

e) Zinc.

Respecto a la concentración de Zn en la solución del suelo, se ha observado que las muestras de superficie o de profundidad de ninguna parcela mostraron diferencias, salvo las de [P3]. (véanse Tabla 4.40 y Figura 4.44).

El Zn forma complejos con la materia orgánica (Hamsen & Vlek, 1985), puede ser adsorbido por los óxidos de Fe y Mn (Wild, 1993), y disminuir su solubilidad al aumentar el pH (Stevenson, 1986). Considerando que lo más característico del perfil de [P3] es el alto contenido en COD (incluso en profundidad), es posible que ésta sea la causa principal de la diferenciación en Zn de este perfil.

En resumen, la diferenciación por parcelas de los cationes minoritarios, en general, sólo se observa en los niveles de profundidad, destacando los mayores valores de [P3], justificado por el mayor contenido relativo en COD (debido al peor drenaje), con la formación de complejos organo-minerales. Stevenson (1982) definió la siguiente secuencia de estabilidad en complejos organo-minerales de cationes divalentes:



Eliminando al Cu, esta secuencia coincide con la encontrada para estos perfiles en concentraciones de Zn, Fe y Mn. De este modo, gran parte de las concentraciones encontradas en este trabajo se verían justificadas por su entrada en los complejos organo-minerales del suelo, en solución o como coloides, que serían detectados en su conjunto con la técnica de análisis utilizada para estos cationes minoritarios (ICP).

C.6. Aniones.

a) Cloruros.

Los resultados de la variación entre parcelas de la concentración de cloruros de las aguas edáficas fueron los siguientes (véase Tabla 4.45):

- En las muestras de superficie no se encontraron diferencias.
- En las muestras extraídas en los niveles de profundidad del perfil edáfico se definieron dos grupos: las muestras de las parcelas de [P2] y [P1] y, por otro lado las muestras de las parcelas de [P4] y [P3], condicionado quizás por la litología.

Los cloruros se consideran iones con escasa participación en las reacciones del suelo (Bringmark, 1980; Mochoge & Beese, 1986; Van Breemen *et al.*, 1989; Miller *et al.*, 1991). Sin embargo, los cloruros podrían considerarse compensadores de cargas, de tal modo que su concentración se vería incrementada con la disminución del COD. De hecho, los menores valores de cloruros se obtuvieron en las muestras de [P3] (parcela con un contenido elevado de COD en las muestras tomadas en los niveles de profundidad). El aumento de cloruros puede hacer disminuir el pH (Johnson *et al.*, 1986) y, en ocasiones, las mayores concentraciones de cloruros correspondieron los menores pH, pero no de forma generalizada (véase Figura 4.45).

b) Sulfatos.

Para la concentración de sulfatos en las soluciones edáficas se encontraron los siguientes resultados (véanse Tabla 4.45 y Figura 4.45):

- En las muestras de superficie de ninguna parcela se encontraron diferencias significativas.
- En las muestras de profundidad se delimitaron dos grupos: las muestras de las parcelas de [P2] (más concentrado) y, por otro lado, las muestras de las parcelas de [P4], [P1] y [P3], ordenados en sentido decreciente de concentración.

Los coloides orgánicos poseen escasa capacidad de retención de sulfatos (Johnson *et al.*, 1986; Vance & David, 1991b). Ello explicaría que no se hayan encontrado los máximos de concentración en las muestras extraídas de los tubos de 15 cm de ninguna parcela. El lavado de sulfatos, además, tiene otro tipo de consecuencias, como la de movilizar cationes (por ejemplo el Ca), causando la pérdida de éstos (Morrison, 1983; Miller *et al.*, 1987; Miller *et al.*, 1991; Vance & David, 1991b). En las muestras de estas parcelas, no obstante, no parece existir una buena relación entre los sulfatos y el Ca (véase Tabla 4.47 de matrices de correlación). Sin embargo, es posible la adsorción de sulfatos por parte de óxidos amorfos de Fe y Al (Johnson *et al.*, 1986) presentes como coloides, lo cual podría propiciar la aparición de sulfatos en las muestras de agua de los horizontes superiores. Además, la presencia máxima de óxidos amorfos en los niveles subsuperficiales de algunas parcelas (P4) viene acompañado con un máximo de concentración de sulfatos.

El pH afecta de manera decisiva en la adsorción de sulfatos en el suelo (Gorham & McFeem 1980; Johnson *et al.*, 1986; David *et al.*, 1991b). A pH bajos, las superficies de los coloides se cargan positivamente, debido a la adsorción de H^+ , viéndose de este modo reforzada la adsorción de aniones. Para pH altos se produce la disociación de H^+ , y adsorción de OH^- , de modo que, los aniones serán repelidos. Los suelos del presente estudio son moderadamente ácidos y, por ello, cabría esperar una adsorción de sulfato limitada (Moreno, 1994). Los problemas de pérdidas de sulfato por pH, ocurren con las lluvias ácidas (Denaeayer-DeSmet 1984; Van Breemen *et al.*, 1989), produciéndose pérdidas de sulfatos por drenaje muy superiores a las recogidas por Moreno (1994) en las aguas de drenaje, para estas parcelas.

La mayor concentración de sulfatos de [P2] pudo deberse a un menor lavado del perfil, ya que su concentración en amorfos es de las más bajas (véase página 141) y su pH no es diferencialmente bajo. El resto de las parcelas parecen verse más condicionadas por el contenido de amorfos.

c) Nitratos.

No se encontraron diferencias significativas de nitratos entre muestras de distintas parcelas (véase Tabla 4.45), salvo las muestras de la parcela de [P2] obtenidas a 30 cm de profundidad con el resto de las parcelas. Los nitratos no son más que una de las formas que puede presentar el nitrógeno en el suelo. La tendencia general de la concentración de nitratos en las soluciones edáficas fue la de aumentar ligeramente en profundidad (véase Figura 4.45), al igual que ocurrió en los trabajos de Stevens & Wannop (1987), Foster *et al.* (1989) y Edmonds *et al.* (1991), justificándola por las altas tasas de nitrificación para suelos neutros. Los suelos de este trabajo son moderadamente ácidos y, por ello, quizás el aumento de nitratos con la profundidad sea suave. No obstante, la parcela de [P2] presentó mayores concentraciones de nitratos en las aguas de superficie (y en las de escorrentía superficial; Moreno,

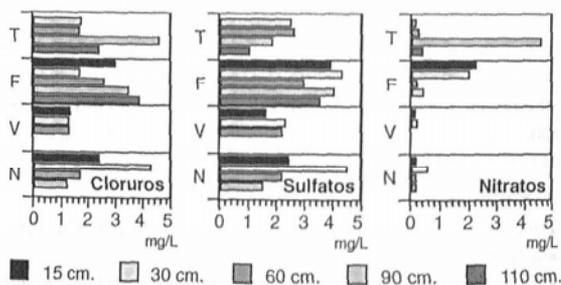


Figura 4.45. Representación de concentraciones medias de cloruros, sulfatos y nitratos, en mg/L (abcisas), para cada parcela (ordenadas). Leyenda: profundidad de la muestra.

1994), justificado por la menor pluviometría de esta parcela y por un mayor aporte de N de la hojarasca (Martín, 1995).

Los nitratos, al igual que los sulfatos, pueden lixiviar bases (sobre todo Ca y Mg) cuando los aportes de N atmosféricos son altos, en suelos ricos en N y con alta tasa de mineralización de la materia orgánica (Foster *et al.*, 1989). Sin embargo, no se han observado relaciones de concentración de Ca y Mg con nitratos, siendo los suelos de este trabajo de escasos aportes de N atmosféricos (Moreno, 1994) y, valores bajos en tasas de mineralización (Gallardo *et al.*, 1992).

En resumen, los cloruros presentan un comportamiento independiente, con pocas diferencias entre parcelas, con tendencias compensadoras de cargas, sobre todo referido al COD, aunque no de modo generalizado; los sulfatos y nitratos se ven afectados por los aportes de la hojarasca y el grado de dilución por la pluviosidad y, por ello, los mayores concentraciones se han registrado en los niveles superficiales de la parcela de [P2]. No obstante, los sulfatos también se ven afectados por los óxidos amorfos del suelo, en mayor cantidad en el perfil de [P4], concordando con los altos contenidos de sulfatos de las aguas del nivel subsuperficial de este perfil. Los aniones presentan cargas negativas que son repelidas por los coloides del suelo y, por lo general, son lavados del perfil (Kennedy, 1992).

4.2.4. Balance de cargas.

El agua es considerada eléctricamente neutra, por lo cual, la relación entre cationes y aniones incluidos en una misma solución debería aproximarse a 1. Varios han sido los trabajos que han abordado este problema (Avila, 1988; Bellot, 1989; Stevens *et al.*, 1989; Van Breemen *et al.*, 1989; Belillas & Rodá, 1991; Edmonds, 1991; Alvarez *et al.*, 1992; Moreno, 1994). Los iones analizados en el presente trabajo fueron los siguientes: Cationes = Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Cu, Zn e H. Aniones = fosfatos, cloruros, sulfatos, nitratos y COD.

Para hacer el balance de cargas se requirió transformar los mg/L en meq/L. En el caso del COD resultó problemático, ya que no se conoce el peso molecular con exactitud, ni a los equivalentes que le corresponde. Por ello, el COD, en principio, no se ha incluido en el cómputo. Al hacer los balances (véanse Tabla 4.48 y Figura 4.47), se observó una carencia importante de cargas electronegativas, que podrían corresponder (al menos en parte) al COD no cuantificado. Se han

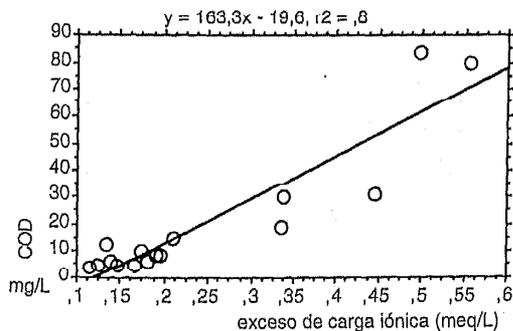


Figura 4.46. Recta de regresión entre el COD y el exceso de cargas iónicas (positivas).

relacionado, mediante una recta de regresión, el valor de carencia aniónica con el COD (Figura 4.46) y, los resultados fueron significativos ($r^2 = 0.84$, con un grado de significación del 0.1%), con lo cual este defecto se vería de alguna medida justificado. Sin embargo, no hay que olvidar los errores analíticos absolutos acumulados, en mayor cantidad para los cationes que para los iones, ya que el número de cationes considerados en el balance es mayor que el de aniones. Es de destacar también que el valor del defecto de carga

Figura 4.47. Balance de cargas (en $\mu\text{eq/L}$) de las muestras de agua obtenidas con los tubos de succión en las distintas parcelas, incluyendo el exceso de cargas negativas.

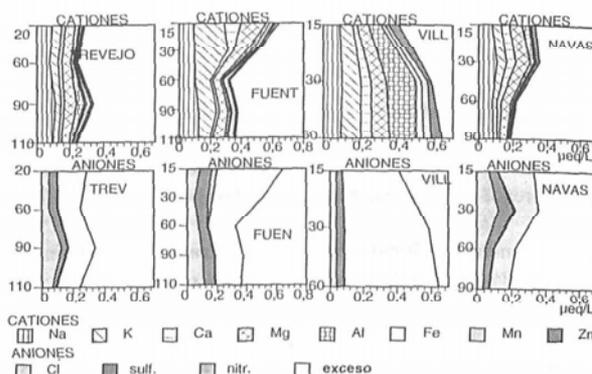


Figura 4.41. Balance de cargas (en $\mu\text{eq/L}$) de las muestras de agua obtenidas con los tubos de succión en las distintas parcelas, incluyendo el exceso de cargas negativas.

aniónica superó a la suma de aniones considerados (véase Figura 4.47), sobretodo en [P3], precisamente la parcela con mayor contenido en COD. Este déficit de cargas negativas ha sido un defecto generalizado para cualquier balance de cargas en aguas de suelos, al no considerar el COD (Avila, 1988; Bellot, 1989; Stevens *et al.*, 1989; Van Breemen *et al.*, 1989; Belillas & Rodá, 1991; Edmonds, 1991; Moreno, 1994). La descompensación de cargas fue señalada también en el trabajo de Moreno (1994) para el agua de lluvia que llega a estos bosques, aunque en este caso la concentración de COD fue mínima y, a los pH obtenidos también la concentración de HCO_3^- se considera despreciable (Haines *et al.*, 1982). Como indicó Kennedy (1992) a $\text{pH} < 6$ el HCO_3^- no se encuentra en concentraciones significativas, convirtiéndose en ácido carbónico o dióxido de carbono.

Trev.	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Mn	Zn	ΣCAT	Cl	nitr.	sulf.	ΣAN	Exceso
20	0,10	0,06	0,02	0,06	0,023	0,006	0,015	0,010	0,29	0,05	0,00	0,05	0,10	0,18
60	0,08	0,05	0,02	0,05	0,017	0,006	0,007	0,012	0,25	0,05	0,00	0,05	0,11	0,14
90	0,11	0,03	0,02	0,07	0,044	0,014	0,026	0,015	0,34	0,13	0,01	0,04	0,17	0,17
110	0,10	0,03	0,02	0,05	0,017	0,005	0,015	0,012	0,24	0,07	0,01	0,02	0,10	0,15
Fuent.														
15	0,09	0,20	0,11	0,16	0,028	0,024	0,010	0,026	0,65	0,08	0,04	0,08	0,20	0,45
30	0,10	0,22	0,04	0,08	0,030	0,019	0,004	0,014	0,50	0,05	0,03	0,09	0,17	0,33
60	0,10	0,10	0,02	0,05	0,014	0,006	0,033	0,010	0,33	0,07	0,00	0,06	0,14	0,19
90	0,12	0,12	0,02	0,06	0,019	0,006	0,026	0,010	0,38	0,10	0,00	0,08	0,18	0,19
110	0,12	0,08	0,02	0,08	0,016	0,004	0,036	0,012	0,36	0,11	0,01	0,07	0,19	0,17
Villas.														
15	0,09	0,07	0,02	0,06	0,066	0,022	0,020	0,056	0,41	0,04	0,00	0,03	0,08	0,34
30	0,10	0,10	0,06	0,08	0,159	0,027	0,033	0,020	0,58	0,04	0,00	0,05	0,09	0,50
60	0,10	0,11	0,06	0,10	0,143	0,038	0,041	0,058	0,64	0,04	0,00	0,05	0,09	0,56
Navas.														
15	0,08	0,05	0,05	0,08	0,042	0,006	0,005	0,024	0,33	0,07	0,00	0,05	0,12	0,21
30	0,10	0,06	0,06	0,08	0,023	0,006	0,005	0,020	0,36	0,12	0,01	0,09	0,22	0,13
60	0,08	0,03	0,03	0,06	0,012	0,003	0,006	0,011	0,22	0,05	0,00	0,05	0,10	0,12
90	0,08	0,02	0,02	0,04	0,009	0,002	0,004	0,008	0,18	0,03	0,00	0,03	0,07	0,11

Tabla 4.48. Balance de cargas (en $\mu\text{eq/L}$) de las muestras de agua obtenidas con los tubos de succión en las distintas parcelas.

4.2.5. Correlación entre parámetros.

Las correlaciones se establecieron entre todos los parámetros analizados en las aguas extraídas con los tubos de succión (volumen de muestra, rango de succión, pH, conductividad eléctrica, COD, Si, Al, Fe, Cu, Mn, Zn, Na, K, Ca, Mg, cloruros, sulfatos y nitratos), comprendiendo todas las profundidades en cada parcela.

Para el pH se registraron niveles de correlación ($p < 0.1$, 1 y 5) entre:

	[P1]	[P2]	[P3]	[P4]
- Cond. eléctrica		1		0.1
- COD		5		5
- Silicio				5
- Potasio	5	5		5
- Calcio		1		1
- Silicio				5
- Potasio	5	5		5
- Calcio		1		1
- Magnesio		5		5
- Cloruros				5
- Nitratos		5		
- Sulfatos	-5			

A la vista de estos resultados se observó que en cada parcela se han presentado unas determinadas correlaciones, siendo en las parcelas de [P2] y [P4] donde las aguas presentaron más correlaciones. El COD se correlacionó con el pH en [P2] y [P4]. En el trabajo de aguas de drenaje de Moreno (1994), sin embargo no se detectaron correlaciones significativas de pH con ninguno de los elementos descritos. No obstante, los coloides del suelo y los fenómenos de alteración condicionan el pH del suelo (Feller, 1977; Edmonds *et al.*, 1991; Närtcher & Schwertman, 1993). La conductividad eléctrica y el Ca fueron los que recogieron las correlaciones más altas respecto al pH. No se han encontrado correlaciones significativas del pH y el Al, aunque una disminución de pH debería conllevar un aumento de Al (Stevens *et al.*, 1989; Alvarez *et al.*, 1992). Sin embargo, esta baja correlación entre el pH y el Al también fue apuntada por David & Driscoll (1984) exponiendo que el pH por sí solo no parece ser un factor predictivo del comportamiento del Al. La relación del pH con el Ca también se ha citado en otros trabajos (Ransom & Smeck, 1986). Los sulfatos a altas concentraciones («inputs» atmosféricos) tienden a hacer descender el pH (Scip *et al.*, 1990). A bajas concentraciones parece existir también esta relación (correlación negativa).

Para la **conductividad eléctrica** se establecieron correlaciones:

	[P1]	[P2]	[P3]	[P4]
- COD	5	5	1	5
- Silicio	5		1	5
- Aluminio			1	5
- Potasio	5	5	0,1	1
- Calcio	0,1	0,1	0,1	0,1
- Magnesio	0,1	0,1	0,1	0,1
- Cloruros	0,1	1	5	1
- Nitratos	5	1		5
- Sulfatos			0,1	

La conductividad eléctrica presentó más homogeneidad espacial. El Ca y el Mg fueron los elementos con más alto coeficiente de correlación, aunque en las aguas del perfil de [P3] destacaron también el Al, el K y el sulfato. El cloruro presentó una buena correlación para todas las parcelas, lo cual podría ser justificado por ser un anión procedente de la atmósfera (Feller, 1977; Catalán, 1990; Edmonds *et al.*, 1991). El aporte de cloruros vendría sólo a neutralizar las cargas incluidas en la solución por equilibrios con los elementos del suelo, presentando escasa participación en las reacciones del suelo (Bringmark, 1980; Van Breemen *et al.*, 1989; Miller *et al.*, 1991).

Para el COD se establecieron correlaciones entre los iones:

	[P1]	[P2]	[P3]	[P4]
- Aluminio			1	1
- Potasio	5	5	1	5
- Calcio	5	1	1	5
- Magnesio		5	5	
- Sulfatos			5	

Los cationes pueden formar complejos organominerales con el COD (Fenwick & Knapp, 1982; David & Driscoll, 1984; Stevenson, 1986) y ello pudo ser la causa de las buenas correlaciones recogidas en las aguas de cualquier parcela. Los aniones pueden también correlacionarse con el COD en el sentido de que presentan cargas negativas, con posibilidad de interaccionar con cationes (Morrison, 1983, Miller *et al.*, 1987; Vance & David, 1991b).

El **silicio** no se correlacionó significativamente con ningún ión en las aguas del perfil de [P2]. En las de [P1] lo hizo con el K, el Ca y el Mg, además de con los nitratos. En las del perfil de [P4] con el K el Ca y el Cl. Y las del perfil de [P3] se correlacionaron con el Al, K, Ca, Mg y los sulfatos. Es decir, las correlaciones del Si para las aguas se establecieron, en general, con los cationes mayoritarios, al igual que sucedió en el trabajo de Karathanasis (1991), con los sulfatos, el Ca, el K y el Mg, argumentando que ello es un reflejo de la asociación de esos minerales en los minerales silicatados del suelo (feldespatos, micas y otros minerales 2:1). El Na llevó un comportamiento bastante independiente al igual que sucedió en los trabajos de Willinson *et al.* (1990) y Moreno (1994). El **aluminio** se correlacionó con los cationes mayoritarios (K, Ca, Mg), excepto en las aguas del perfil de [P1], que lo hizo con el Fe y el Cu. Estas correlaciones podrían deberse a la posibilidad de absorción de todos ellos por los coloides del suelo (Fenwick & Knapp, 1982). También se correlacionó con el COD, en las parcelas de grau vaca, donde se dieron valores altos de Al y COD. El resto de los **cationes minoritarios** (Fe, Cu, Mn y Zn) presentaron buenas correlaciones entre sí, pero no con el resto de iones. Estos cationes también pueden formar complejos organo-minerales (Stevenson, 1986), aunque en este estudio las correlaciones de los cationes minoritarios con el COD fueron nulas, debido quizás a sus bajas concentraciones. Los **cationes mayoritarios** (salvo el Na) se correlacionaron bien entre ellos, al igual que sucede en el trabajo de Stevens (1989), Karathanasis, (1991) y Moreno (1994), correlacionándose también con el Al y el Si. Es sabido que los comportamientos del Ca y el Mg por lo general son paralelos (Schlesinger, 1985). Los **aniones** analizados se correlacionaron con los cationes más concentrados y, en algunas ocasiones con el Si, al igual que sucede en el trabajo de Karathanasis (1991). Los sulfatos se correlacionaron con el Al en las aguas de la parcela de [P3]. Los sulfatos y el Al pueden formar complejos (Roberson & Hem, 1969; David & Driscoll, 1984), posible causa del comportamiento paralelo de estos iones en las aguas del perfil de Villarubias (el que registra mayores contenidos en COD).

4.2.6. Comparación de los resultados analíticos de las aguas obtenidas con los tubos de succión y la de los lisímetros sin tensión.

La diferenciación de aguas de flujos rápidos y lentos se ha hecho a partir de las aguas obtenidas con los lisímetros con y sin tensión (aguas matriciales y de drenaje). Las cualidades de cada tipo de flujo están determinadas en gran medida por su tiempo de permanencia en el perfil edáfico y en los equilibrios establecidos con la materia orgánica y mineral con la que entran en contacto. En la Figura 4.48 se comparan los resultados obtenidos de los dos tipos de aguas (de drenaje: lisímetros sin tensión; y matriciales: tubos de succión).

a) pH, conductividad eléctrica y COD.

Los pH de la solución extraída con los tubos de succión a 15 cm fueron más altos que los obtenidos con los lisímetros sin tensión (al igual que sucedió en el trabajo de Haines *et al.*, 1982), sobretodo las recogidas en [P2] y, en menor medida, las de [P4], [P1] y [P3]. Para las aguas de los tubos de succión de profundidad respecto a DP, los pH fueron más bajos en [P2] y en [P3] y, sin embargo, más altos en [P4], aunque considerando el error estándar para esta última, la subida fue insignificante. En definitiva, las soluciones extraídas con los lisímetros con tensión registraron pH más altos, a pesar de que las aguas edáficas de circulación rápida (las recogidas en los lisímetros sin tensión), favorecen la concentración de H^+ (Vogt *et al.*, 1990; David *et al.*, 1991a). No obstante, en este caso el contenido en COD de las muestras de los lisímetros sin tensión ha podido favorecer la tendencia contraria, siendo el COD fundamental para mantener alto el pH de la solución edáfica (Macedo, 1983). Los mayores valores de **conductividad eléctrica** para las aguas de los lisímetros sin tensión correspondieron a las procedentes de la parcela de [P2], al igual que para los lisímetros con tensión, debido probablemente a que es la parcela más seca y con menor cantidad de agua de lavado de hojarasca (Moreno, 1994), sumado a que ésta es la parcela más productiva (Martín, 1995). Los valores de conductividad eléctrica descendieron con la profundidad de la toma de muestra, salvo en el perfil de [P3] y, de igual modo, para los lisímetros con tensión. La conductividad eléctrica siempre registró menores valores en los tubos de succión que en los lisímetros sin tensión, como también se detectó en el trabajo de Haines *et al.* (1982), aunque esta tendencia fue contraria a la del trabajo de Swistock *et al.* (1990). La menor concentración iónica en el agua de los tubos de succión pudo deberse a que en los tubos se recogieron las aguas de los microporos, y que las recogidas por los lisímetros sin tensión fueran de drenaje de los macroporos, que además de ser drenajes momentáneos (provocados por la lluvia), se consideran flujos de circulación rápida y de lavado de niveles de hojarasca. Esta hipótesis también fue apuntada por Haines *et al.* (1982). Otra causa podría ser como señaló Moreno (1994), que los tubos de succión, debido a su pequeño diámetro de poro (1.44 μm), dificultan la entrada de moléculas orgánicas de mayor tamaño, o de material coloidal y en suspensión, que llevaran consigo cationes acompañados o adsorbidos. La concentración de **COD** obtenida de las aguas de los lisímetros sin tensión, volvió a ser mayor que la de los lisímetros con tensión. El COD como se señaló anteriormente, podría ser el causante de la disminución de pH y la conductividad eléctrica en los tubos de succión.

b) Cationes mayoritarios.

Los valores de Na para el agua extraída de los tubos de succión fueron por lo general más altos, al igual que en el trabajo de Haines *et al.* (1982). El Na, respecto al resto de los cationes mayoritarios, mostró un comportamiento independiente en las soluciones de los lisímetros sin tensión

(Moreno, 1994), de igual manera que en las aguas de los tubos de succión. El K del agua de superficie de los tubos de succión se encontró en menor concentración que el de superficie de los lisímetros sin tensión, y al contrario, en las aguas obtenidas en profundidad, siendo esta última tendencia detectada también por Haines *et al.* (1982) y Swistock *et al.* (1990). En superficie, el mayor contenido de COD en las aguas de drenaje han podido mantener más K que las matriciales. En profundidad, las aguas matriciales parecen estar más concentradas en K que las de drenaje, posiblemente debido al mayor tiempo de contacto con la matriz. El Ca, sin embargo, estuvo más concentrado tanto en las aguas de superficie como en las de profundidad en los lisímetros sin

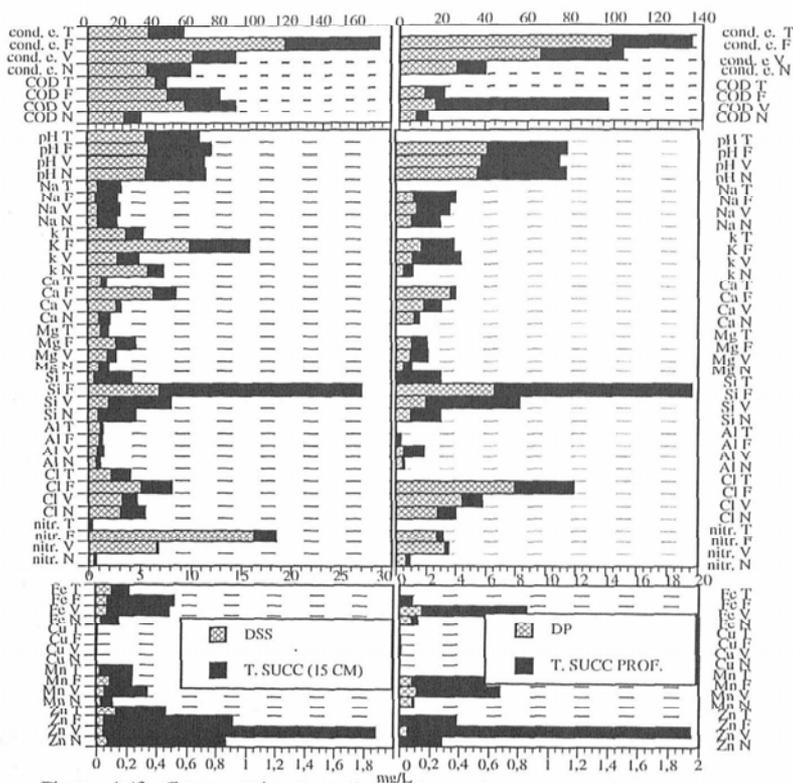


Figura 4.42. Concentraciones medias de las soluciones obtenidas mediante lisímetros sin tensión y tubos de succión. Concentraciones en $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ordenadas: parámetro analizado y perfil al que pertenece la muestra. Leyenda: DSS: drenaje subsuperficial, T. SUCC.: tubo de succión, a 15 cm y en el nivel de profundidad, DP (drenaje profundo).

Figura 4.48. Concentraciones medias de las soluciones obtenidas mediante lisímetros sin tensión y tubos de succión. Concentraciones en mg/L , conductividad en $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ordenadas: parámetro analizado y perfil al que pertenece la muestra. Leyenda: DSS: drenaje subsuperficial, T. SUCC.: tubo de succión, a 15 cm y en el nivel de profundidad, DP (drenaje profundo).

tensión. Esta tendencia también se observó en el trabajo de Haines *et al.* (1982). Sin embargo, la concentración de Ca se ve reducida en las aguas de circulación rápida (Vogt *et al.*, 1990; David *et al.*, 1991a), es decir, en los lisímetros sin tensión. No obstante, el contenido en COD (mayor en los lisímetros sin tensión) ha podido causar esta contradicción, al acomplejar el Ca, y de este modo mantenerlo en el agua. El Mg se encontró en mayores concentraciones en las aguas de los lisímetros sin tensión, que en los lisímetros sin tensión, al igual que en el trabajo de Haines *et al.* (1982). Los flujos rápidos también favorecen las bajas concentraciones de Mg respecto a los flujos lentos (Vogt *et al.*, 1990). Aun así, las altas concentraciones de Mg en los flujos rápidos (lisímetros sin tensión) respecto a los lentos (tubos de succión), podrían ser debidos (al igual que para el Ca), a la acción complejante del COD.

c) Silicio.

El Si se presentó más concentrado (del orden de tres veces) en los tubos de succión. El Si es un elemento de procedencia fundamentalmente mineral (Westal & Stumm, 1980), posible causa de que se concentre más en las aguas con mayor permanencia con la matriz (mineral) del suelo. Cabe descartar que tanto las aguas de drenaje como las matriciales aumentan su concentración en Si en los perfiles con menor pluviosidad y peor drenaje interno ([P2] y [P3]). El alto valor de Si encontrado en el perfil de [P2] hace pensar en un posible aporte de Si en el eficaz ciclo biogeoquímico de esta parcela, sin descartar la posible presencia de fitolitos en el suelo como ya apuntaban Calvo *et al.* (1979a) y Álvarez *et al.* (1992).

d) Cationes minoritarios.

Para las aguas de los tubos de succión el Al se detectó en menor proporción, salvo en las de la parcela de [P3]. El encontrar mayor concentración de Al en las aguas de los lisímetros sin tensión podría venir dado por las aguas edáficas de circulación rápida (las recogidas en los lisímetros sin tensión), la concentración de Al se ve favorecida (David & Driscoll, 1984; Vogt *et al.*, 1990; David *et al.*, 1991a), ya que los divalentes (menor radio de hidratación) se eliminan más rápidamente. Por otro lado, en la lista propuesta por Fenwick y Knapp (1982) de cationes ordenados en función de la fuerza de adsorción de éstos por parte de coloides, el Al^{3+} encabeza la lista seguido del Ca^{2+} y el Mg^{2+} y, por ello, al existir mayor concentración de COD en las aguas de los lisímetros sin tensión, el Al se debe ver más afectado por el COD que el Ca y el Mg. No obstante, el Al puede permanecer en suspensión en mayor cantidad en las aguas menos filtradas (las de drenaje). El Fe del agua obtenida con los tubos de succión estuvo en menor proporción en las aguas recogidas en la parcela de [P4] y en las muestras obtenidas en los niveles de profundidad de la parcela de [P2] respecto a la concentración de Fe las aguas de los lisímetros sin tensión. En el perfil de [P1], las aguas procedentes de los niveles de superficie tuvieron valores muy similares para ambos lisímetros. En el de [P3] hubo mayor cantidad de Fe en la solución de los tubos de succión, tanto en la muestras de superficie como en las de profundidad.

En definitiva, parece existir una disminución de Fe en las aguas los tubos de succión respecto a las de los lisímetros sin tensión, al igual que el Al. En condiciones anóxicas (favorecidas en los flujos lentos) la solubilidad del Fe aumenta (Ransom & Smeck, 1986). Es decir, en los flujos rápidos la aireación es mayor y, al contrario, para los flujos lentos; por ello las soluciones de los tubos de succión deberían tener más concentración de Fe respecto a las soluciones de los lisímetros sin tensión.

No obstante, la formación de complejos organo-minerales en el suelo incrementa la concentración de Fe en la solución del suelo (Macedo 1983) y, probablemente, ello haya condicionado la

tendencia descrita en este caso, ya que en las soluciones de los tubos de succión se encontró menor concentración de COD, acompañado de un menor contenido en Fe.

Las aguas de la parcela de [P3] son un caso particular, ya que la concentración de COD obtenida es del mismo orden para los dos tipos de lisímetros e, incluso, en los niveles de profundidad los tubos de succión registraron mayores concentraciones de COD, acompañado con un mayor contenido en Fe, que corrobora lo dicho anteriormente respecto a la relación del COD y el Fe.

Por similares razones la concentración de **Mn** de las aguas de tubos de succión fue generalmente mayor, excepto en las muestras de profundidad de la parcela de [P4]. Esta tendencia de incrementar la concentración de Mn en el agua de los tubos de succión también se registró en el trabajo de Swistock *et al.* (1990). Las condiciones más anóxicas del agua recogida de los microporos (con los tubos de succión) han podido condicionar la mayor solubilidad del Mn, como apuntaron Ransom & Smeck (1986).

Con el **Zn** la tendencia de mayor concentración para las aguas de los tubos de succión fue más marcada, sobretudo en las muestras tomadas en profundidad. El pH de las aguas de los tubos de succión tienen mayores pH que las tomadas con los lisímetros sin tensión; sin embargo, la solubilidad del Zn disminuye al aumentar el pH (Stevenson, 1986) y, de hecho, el pH en profundidad de las aguas recogidas en los lisímetros con tensión presentan valores de pH menores que los recogidos en superficie. Por otro lado, el Zn puede formar complejos con el COD (mayor concentración en las aguas de los lisímetros sin tensión), aunque puede ser adsorbido por óxidos de Mn y Fe y arcillas (Wild, 1993). Esta adsorción por parte de óxidos y arcillas del Cu pudo haber hecho que las aguas en mayor contacto con éstos (los lisímetros con tensión) hayan favorecido la mayor concentración de Zn.

e) Aniones.

Los **cloruros** del agua de los tubos de succión se registraron en menor proporción que en las de los lisímetros sin tensión, lo cual podría corroborar su procedencia mayoritariamente atmosférica. Haines *et al.* (1982), encontraron una tendencia opuesta para estos dos tipos de lisímetros, aunque la conductividad eléctrica en el estudio de Haines *et al.* (1982) también fue mayor para los tubos de succión. Los **sulfatos y nitratos** estuvieron menos concentrados en las aguas de los tubos de succión (salvo para las recogidas en los niveles de superficie de la parcela de [P1]), siendo los valores muy inferiores a los obtenidos con los lisímetros sin tensión. Sin embargo, en el trabajo de Haines *et al.* (1982) y Swistock *et al.* (1990), la concentración de sulfatos fue mayor para las aguas de los lisímetros con tensión. La menor cantidad de aniones en las aguas de los tubos de succión era previsible, ya que también fue menor la concentración en cationes mayoritarios respecto a las aguas recogidas en los lisímetros sin tensión, para conseguir el equilibrio de cargas del agua se requiere de menor concentración de aniones. Por otro lado, la mineralización de la materia orgánica libera nitratos y sulfatos solubles que son fácilmente lavados en el perfil (eliminados por las aguas de drenaje), dándose altas concentraciones en los primeros lavados de la estación húmeda (Vogt *et al.*, 1990).

f) Consideraciones finales.

En definitiva, los parámetros analizados con valores más altos en los lisímetros sin tensión han sido: la conductividad eléctrica, el COD, Ca, Mg, Al, Fe y los aniones. El resto (pH, Na, Si, Mn, Zn) tuvieron mayores valores en los tubos de succión. Un factor que se podría considerar primordial para la diferenciación de las soluciones extraídas con lisímetros sin tensión y con tensión sería

el filtrado del agua de entrada en la cerámica de los tubos de succión, que impide la entrada de moléculas grandes, coloides o partículas en suspensión de COD, con el consiguiente cortejo de descensos en cationes, aniones y pH.

Otro aspecto a considerar es que las aguas de drenaje, de flujos rápidos y de arrastre, parecen estar más concentradas, en general, que las aguas de los flujos lentos correspondientes a las de la microporosidad del suelo. El Na y el Si se pueden considerar de procedencia fundamentalmente mineral, ya que se presentan en mayor concentración en las aguas de la matriz respecto a las de drenaje. En el resto, cabe pensar que existe la posibilidad de aporte destacable por parte de las aguas de drenaje a las aguas de matriz de intercambio de iones, siempre y cuando exista una comunicación abierta entre éstas. La concentración característica de los flujos rápidos (más Al e H) respecto a los lentos (más Ca y Mg) puede estar en las aguas del presente trabajo enmascarada por la influencia del COD (incrementando los valores de pH, de cationes en general), más abundante en los flujos rápidos.

4.3. CAMARAS DE RICHARDS: AGUAS MATRICIALES.

4.3.0. Consideraciones previas.

Para completar el estudio de la solución del suelo se han utilizado las cámaras de presión o de Richards, que permitieron obtener aguas retenidas por la matriz del suelo a distintas tensiones. Se considera que las aguas extraídas por esta técnica corresponden a las aguas que más íntimamente están en contacto con la matriz del suelo, ya que:

- Por una parte se ha tenido la muestra de suelo para su saturación en contacto con agua durante 48 h, siendo el tiempo de contacto entre la solución y la matriz edáfica un factor determinante para llegar a un equilibrio entre la solución y la matriz edáfica (van Breemen & Wielemarek, 1974; Bringmark, 1980).

- Por otra parte, el agua de drenaje se ha eliminado, o se ha limitado al primer fraccionamiento, hecho que no siempre es posible en las muestras de los tubos de succión. El agua de las cámaras de Richards se considera perteneciente a los llamados flujos lentos del agua en el suelo (Vogt *et al.*, 1990; David *et al.*, 1991a).

Por todo ello, se puede considerar que esta técnica obtiene las aguas más equilibradas con los componentes de la matriz del suelo, respecto al resto de técnicas usadas en este estudio, pudiéndose considerar complementarias.

4.3.1. Propiedades técnicas.

El objetivo perseguido fue conseguir un volumen equilibrado y suficiente de muestra de agua en cada fraccionamiento por presión ejercida. En las Tablas 4.49 y 4.50 se exponen los resultados de volúmenes (medias de muestras por duplicado). Por lo general, y exceptuando los casos en los que los fraccionamientos fueron incompletos en uno de los duplicados (Trev 30cm; Villas. 15 y 60 cm), la variación máxima de las muestras extraídas correspondieron a los niveles de superficie de las parcelas graníticas ([P2] y [P1]), donde existe más porcentaje de gravas. Las muestras obtenidas de agua de las parcelas de grauvacas mantuvieron unos niveles más bajos de variabilidad. Las extraídas del suelo tomadas a 60 cm en los perfiles edáficos fueron las que mantuvieron menor variación de volumen en los duplicados. Los suelos con texturas más gruesas presentaron más diferencias en volumen de agua recogido que las de texturas finas, debido quizás a una cuestión de escala. Por ello, las mayores variaciones hayan correspondido a las parcelas graníticas.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Uno de los problemas planteados en la utilización de presión para extraer muestras de agua es la posibilidad de cambio de la presión parcial de los gases y, en consecuencia, de su solubilidad en las muestras de agua (por ejemplo; CO₂), lo cual modificaría los valores de pH y de solubilidad del resto de los iones. De todos modos, no se observaron cambios marcados de pH en las presiones más altas y, de hecho, Pearson (1971) y Fernández *et al.* (1980), afirmaron que la modificación por presión del pH no es importante por debajo de los valores de 15 bares.

De la ley de Jurín, se pudo deducir el diámetro de poro que correspondía a cada presión ejercida:

$$\text{Presión (bares)} = 300 / \text{diámetro poro}(\mu\text{m}) \dots\dots\dots (1)$$

y las correspondencias entre presión y diámetro equivalente de poro quedaría como sigue:

- 0 a 1/3 de bar: diámetros menores de 100 μm
- 1/3 a 1 bar: diámetros entre 100 y 6 μm
- 1 bar a 15: diámetros entre 6 y 0.2 μm

4.3.2. Resultados analíticos:

La extracción de agua con las cámaras de Richards en cada suelo es una técnica lenta y laboriosa, y por ello sólo fue posible hacer duplicados de extracción de la solución de suelo por cada muestra de suelo. De los valores obtenidos en los duplicados para cada parámetro se hizo la media.

Los resultados obtenidos de la analítica de las aguas se exponen las Tablas 4.51 y 4.52 y desde la Figura 4.49 hasta la 4.53. En la discusión se considerarán tres factores:

- a) La profundidad de recogida de cada muestra de suelo utilizada para la extracción del agua.
- b) La parcela a la que pertenece la muestra de suelo (perfiles graníticos o de grauvaca).
- c) Rango de presiones utilizadas para extraer la solución del suelo.

Parcela	Presión (bares)	Profundidades									
		15 cm med. cv		30 cm med. cv		60 cm med. cv		90 cm med. cv		110 cm med. cv	
Trevejo	0,33	94	2	149	41	96	10	85	53	96	10
	1	193	44	101	99	137	1	78	6	199	1
	15	163	24	109	100	175	32	184	42	123	29
	Σ total	449	27	359	54	407	11	347	34	418	11
Fuente-guinaldo	0,33	85	13	93	56	101	1	127	1	113	27
	1	201	44	165	34	142	9	140	30	116	9
	15	120	68	87	56	82	4	69	70	110	29
	Σ total	413	3	410	37	324	2	356	5	344	2
Villasrubias	0,33	116	7	111	2	103	16	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.
	1	220	19	205	14	196	16	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.
	15	26	100	127	10	67	100	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.
	Σ total	312	27	442	10	365	12	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.
Navasfrías	0,33	124	14	122	15	84	12	98	25	N.d.	N.d.
	1	213	19	131	8	159	3	195	4	N.d.	N.d.
	15	82	55	117	11	135	7	31	4	N.d.	N.d.
	Σ total	418	3	369	6	378	20	323	6	N.d.	N.d.

Tabla 4.49. Volúmenes medios (en ml.) y coeficiente de variación (cv, en %), por 300 g de suelo, de solución de suelo extraídos en los duplicados. N.d.= no determinado.

Parc.	Pres. (b)	15 cm	30 cm	60 cm	90 cm	110 cm
		% medio				
Trevej.	0,33	22	54	24	24	23
	1	42	25	34	24	48
	15	36	22	43	53	29
Fuent.	0,33	21	22	31	36	33
	1	49	41	44	40	34
	15	31	25	25	25	34
Villasr.	0,33	39	26	29	N.d.	N.d.
	1	71	43	54	N.d.	N.d.
	15	11	29	17	N.d.	N.d.
Navasf.	0,33	30	33	22	30	N.d.
	1	51	36	42	61	N.d.
	15	20	32	36	10	N.d.

Tabla 4.50. Volúmenes medios (en porcentajes) de la solución de suelo extraídos en los duplicados. N.d.= no determinado.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

A. pH, conductividad eléctrica y COD.

a) Variación respecto al nivel de profundidad del perfil.

El pH no presentó variaciones importantes respecto a los horizontes del suelo. En las muestras de las parcelas graníticas ([P2] y [P1]) se detectó mayor descenso de pH con la profundidad que para las muestras obtenidas en los perfiles de grauvaca ([P4] y [P3]), debido probablemente a que los perfiles graníticos son más profundos, con niveles más diferenciados de la superficie. Estas tendencias y rangos de pH se corresponden con los obtenidos en las aguas de los tubos de succión,

Parcela	Presión σ eq. †	Trevejo				Fuenteguinaldo				Villasrubias				Navasfrías			
		0	0-0,33 300-100	0,33-1 100-6	1-15 6-0,2	0	0-0,33 300-100	0,33-1 100-6	1-15 6-0,2	0	0-0,33 300-100	0,33-1 100-6	1-15 6-0,2	0	0-0,33 300-100	0,33-1 100-6	1-15 6-0,2
††	15	0,01	0,45	0,49	0,30	0,10	1,06	0,40	0,37	0,50	0,60	0,10	0,32	0,04	0,04	0,04	0,08
	30	0,15	0,03	0,00	0,05	0,12	0,18	0,10	0,13	0,04	0,15	0,04	0,03	0,07	0,07	0,02	0,03
	60	0,18	0,01	0,01	0,01	0,13	0,22	0,07	0,08	0,03	0,04	0,02	0,11	0,23	0,10	0,02	0,03
	90	0,00	0,21	0,02	0,01	0,02	0,04	0,04	0,01	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	0,10	0,02	0,00	N.d.
Fe	15	0,04	0,00	0,01	0,00	0,02	0,03	0,02	0,01	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.
	30	0,07	0,10	0,18	0,16	0,01	0,58	0,18	0,23	0,01	0,25	0,26	0,60	0,00	0,47	0,38	0,12
	60	0,01	1,40	0,03	1,00	0,01	0,97	0,15	0,03	0,00	0,78	0,23	0,06	0,01	0,45	0,11	0,05
	90	0,01	0,71	0,18	0,06	0,01	0,88	0,14	0,15	0,00	0,49	0,08	0,05	0,02	0,76	0,12	0,05
Cu	15	0,03	0,06	0,12	0,05	0,01	0,28	0,23	0,12	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	0,01	0,41	0,05	N.d.
	30	0,01	0,18	0,08	0,06	0,01	0,72	0,37	0,14	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.
	60	0,02	3,30	2,84	2,53	0,02	7,60	4,70	4,78	0,04	4,00	1,40	3,05	0,01	0,25	0,12	0,25
	90	0,02	0,37	0,06	0,70	0,03	2,80	1,80	1,29	0,04	2,20	0,67	0,83	0,02	0,77	0,25	0,50
Mn	15	0,08	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,05	0,04	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	0,00	0,03	0,02	N.d.
	30	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,03	0,02	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.
	60	0,10	0,51	0,21	0,24	0,07	0,37	0,23	0,43	0,18	0,45	0,30	0,37	0,01	0,29	0,46	0,46
	90	0,01	0,48	0,04	0,30	0,04	0,77	0,26	0,04	0,01	1,00	0,40	0,23	0,01	0,31	0,18	0,07
Zn	15	0,01	0,86	0,44	0,14	0,01	0,55	0,22	0,39	0,01	0,51	0,17	0,12	0,01	0,38	0,12	0,10
	30	0,09	0,25	0,14	0,09	0,01	0,54	0,33	0,20	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	0,00	0,36	0,11	N.d.
	60	0,01	0,39	0,08	0,13	0,01	0,79	0,38	0,14	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.
	90	0,10	0,39	0,08	0,13	0,01	0,79	0,38	0,14	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.
Cl	15	0,7	10,0	7,5	5,7	1,5	3,7	20,0	13,0	3,1	20,0	10,6	11,0	4,3	6,7	3,9	4,1
	30	1,0	27,0	4,5	11,0	1,3	4,5	2,6	2,0	10,0	15,4	10,2	14,6	1,5	13,8	10,4	10,0
	60	1,0	5,8	3,7	5,3	1,1	16,0	8,2	9,3	5,3	12,9	9,2	9,3	1,3	9,5	5,0	5,6
	90	0,6	10,8	7,9	0,3	1,2	14,0	6,6	8,0	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	0,9	2,7	6,1	1,7
SO4	15	3,0	7,9	6,7	4,8	6,4	11,9	14,0	4,6	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.
	30	0,5	2,8	4,3	6,2	1,4	8,8	17,0	2,2	0,7	3,6	1,3	N.d.	5,1	7,7	7,6	8,6
	60	0,7	8,0	2,1	8,7	0,5	2,9	2,7	3,6	2,2	3,0	2,0	3,0	0,2	1,0	1,0	2,3
	90	0,7	1,8	5,8	5,7	0,6	5,3	2,6	11,8	1,2	1,2	1,1	3,2	0,6	1,8	0,9	2,9
NO3	15	5,1	5,8	5,3	5,5	0,6	8,9	3,8	8,0	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	0,6	0,8	1,9	1,3
	30	4,6	6,0	5,1	5,4	0,5	0,7	0,6	0,6	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.
	60	0,11	0,23	0,90	0,22	0,12	0,72	3,84	0,50	0,17	0,23	0,79	N.d.	0,03	0,10	0,03	0,07
	90	0,22	0,90	0,60	0,36	0,00	0,07	0,02	0,02	0,28	0,37	0,75	1,38	0,15	0,36	0,15	0,08
H2F	15	0,15	0,42	0,43	0,30	0,18	0,74	0,48	0,44	1,05	0,80	0,65	2,58	0,28	0,70	0,46	0,50
	30	0,01	0,40	0,39	0,16	0,28	3,41	0,22	0,40	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	0,45	0,07	0,10	0,03
	60	0,10	0,39	0,48	0,42	0,50	0,55	0,03	0,19	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.
	90	0,070	0,030	0,520	0,250	0,000	0,210	1,010	0,100	0,000	0,100	0,100	N.d.	0,090	0,090	0,080	0,010
F	15	0,200	0,850	0,350	0,210	0,200	0,040	0,170	0,140	0,000	0,000	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	0,050
	30	0,000	0,500	0,390	0,210	0,020	0,230	0,540	0,230	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	60	0,090	0,360	0,530	0,420	0,100	0,300	0,110	0,050	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	0,000	0,010	0,030	0,050
	90	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	0,500	0,120	0,260	0,070	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.
F	15	0,050	3,400	0,610	0,050	0,000	0,000	0,000	10,4	0,000	0,000	0,000	0,000	2,730	8,870	0,090	0,020
	30	0,160	2,000	0,000	0,000	0,000	0,550	0,300	0,090	0,000	0,000	0,000	0,000	5,660	0,210	0,000	
	60	0,050	1,300	1,100	0,000	0,000	1,040	9,250	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,230	0,000	0,000
	90	0,050	1,500	0,810	0,790	0,000	0,750	0,660	0,000	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	0,000	0,490	0,000	0,090
110	0,000	0,800	1,200	0,320	0,000	0,210	1,300	0,280	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	

Tabla 4.52. Valores medios de los parámetros analizados en la solución del suelo, extraída con las cámaras de Richards. Presión en bares. ††Profundidad en cm. Concentraciones en mg/L, conductividad en μS/cm. † Diámetro equivalente en μm. N.d.= no determinado.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

excepto para las muestras de la parcela de [P3], que fueron menores los pH de las muestras de profundidad para las aguas de los tubos de succión. El nivel de profundidad del perfil de [P3] presenta baja conductividad hidráulica, con posible acumulación de material y solución edáfica en la base de este perfil y unas condiciones ligeramente reductoras. Es posible que, al haber puesto en contacto con el aire una muestra de suelo de profundidad, hayan cambiado las condiciones redox y, con ello, el aumento de pH de las aguas obtenidas en el laboratorio respecto a las obtenidas en el campo.

Parcela	Trevejo				Fuenteguinaldo				Villasrubias				Navasfrías				
	Presión μ eq. †	0-0.33 300-100	0.33-1 100-6	1-15 6-0.2													
††	15	6,5	5,7	6,0	6,0	6,2	6,9	6,6	7,1	6,3	6,2	6,6	6,3	6,4	5,8	6,1	6,1
pH	30	6,2	5,0	5,5	5,7	5,8	6,4	5,9	5,4	6,6	6,7	6,0	5,5	5,8	5,5	5,9	6,0
	60	5,2	6,3	5,6	5,7	6,0	6,1	5,7	5,4	6,0	6,7	6,1	5,8	5,9	6,5	5,8	5,9
	90	5,1	5,8	5,3	5,5	6,0	6,1	5,3	5,1	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	4,4	6,5	6,0	6,7
	110	4,6	6,0	5,1	5,4	5,8	5,5	5,4	5,2	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.
con sileo	15	15	242	117	110	15	409	170	204	16	197	121	154	16	165	93	121
	30	18	60	11	20	10	109	68	80	10	106	75	76	14	131	54	63
	60	10	40	40	38	8	82	57	63	12	85	62	65	10	50	27	30
	90	9	66	49	44	8	66	47	53	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	3	31	24	32
110	10	50	38	46	9	87	67	69	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	
COI	15	5	58	30	38	2	107	60	88	3	63	37	40	2	25	45	112
	30	4	45	11	20	2	46	27	56	2	7	6	5	3	28	15	17
	60	5	11	8	6	2	29	14	12	3	10	6	7	3	11	6	7
	90	5	66	49	44	2	15	9	6	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	2	5	4	1
110	3	9	7	7	1	5	3	4	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	
Na	15	2,3	4,2	3,0	2,4	1,5	6,1	3,4	4,5	1,2	8,5	9,0	3,0	1,8	7,5	5,0	4,6
	30	1,2	7,5	1,9	5,4	1,7	7,5	5,8	7,5	2,8	10,5	10,0	10,1	2,2	9,7	5,7	5,1
	60	1,1	4,3	4,3	3,8	1,7	11,0	6,3	9,6	1,4	9,2	7,5	3,9	0,7	1,4	0,7	0,8
	90	2,0	7,8	5,9	6,5	1,9	7,3	20,0	10,0	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	1,5	5,0	3,4	4,4
110	1,2	6,6	4,9	6,4	2,2	7,2	7,9	6,4	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	
K	15	1,3	14,0	8,3	7,9	0,7	16,0	14,0	14,5	1,7	15,0	9,9	12,0	1,0	10,0	6,5	7,6
	30	1,0	4,6	1,0	5,9	0,8	7,9	6,7	11,0	1,7	12,8	7,9	10,4	1,3	4,3	2,5	2,4
	60	0,8	4,5	3,4	3,3	1,1	7,7	4,5	6,1	0,7	8,2	5,7	7,4	0,7	1,4	0,7	0,8
	90	0,6	4,6	3,5	3,6	0,7	4,9	4,6	4,4	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	0,1	1,2	1,1	1,9
110	0,8	3,7	2,7	3,1	0,6	4,7	4,0	4,1	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	
Ca	15	0,3	3,8	4,5	4,2	0,1	27,0	13,8	15,0	0,5	6,7	1,7	2,7	0,3	3,3	1,2	2,3
	30	0,4	2,7	0,2	1,9	0,1	1,0	0,5	1,4	0,1	1,0	0,3	0,3	0,3	3,5	0,8	1,5
	60	0,2	0,7	0,5	0,5	0,1	1,0	0,3	0,5	0,1	0,4	0,2	0,3	0,3	0,8	0,5	0,4
	90	0,3	1,1	0,7	0,7	0,3	0,4	0,3	0,2	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	0,1	0,3	0,4	0,7
110	0,2	0,6	0,6	0,8	0,2	0,5	0,4	0,4	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	
Mg	15	0,1	9,0	5,0	5,1	0,2	6,8	7,0	7,0	0,4	6,6	2,0	6,1	0,3	3,3	1,1	1,7
	30	0,2	2,5	0,3	1,8	0,4	2,0	1,2	1,7	0,1	1,8	0,5	0,6	0,2	2,5	0,9	0,1
	60	0,1	0,9	0,4	0,6	0,1	0,9	0,4	0,4	0,0	2,0	0,3	0,4	0,1	0,6	0,4	0,3
	90	0,1	0,5	0,7	0,6	0,1	0,3	0,2	0,3	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	0,1	0,3	0,3	0,5
110	0,1	0,5	0,4	0,6	0,1	0,5	0,3	0,4	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	
Si	15	0,1	1,9	2,5	2,4	0,0	17,0	12,0	12,0	0,4	3,5	3,9	5,3	0,5	7,0	6,0	2,0
	30	4,5	2,5	2,0	6,0	0,0	12,0	8,5	11,0	0,0	3,1	3,6	3,4	0,0	0,5	0,0	0,0
	60	8,0	5,0	4,4	4,0	0,0	7,0	7,5	8,0	0,0	2,5	2,2	2,4	3,0	0,0	0,0	0,0
	90	6,3	6,9	7,2	8,4	3,0	14,0	14,5	20,0	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	4,6	6,0	5,1	5,4
110	6,2	9,7	9,2	9,9	0,0	15,0	13,5	15,0	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	
Al	15	0,04	0,13	1,10	1,83	0,16	0,86	2,16	2,01	0,90	0,42	0,50	1,16	0,10	0,24	0,40	1,00
	30	0,33	0,50	0,09	0,00	0,12	0,52	0,56	1,82	0,14	0,35	0,20	0,32	0,71	0,39	0,28	0,64
	60	0,29	0,15	0,16	0,01	0,24	0,70	0,50	0,66	0,10	0,30	0,21	0,55	0,67	0,32	0,21	0,36
	90	0,13	0,45	0,08	0,12	3,00	0,30	0,35	0,10	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	0,29	0,10	0,07	N.d.
110	0,15	0,10	0,10	0,10	0,00	0,20	0,10	0,15	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.	

Tabla 4.51. Valores medios de los parámetros analizados en la solución del suelo, extraída con las cámaras de Richards. Presión en bares. †† Profundidad en cm. Concentraciones en mg/L, conductividad en μS/cm. † Diámetro equivalente en μm. N.d.= no determinado.

Por otro lado, el menor pH en las muestras de profundidad de las parcelas graníticas no concuerda con los datos obtenidos para el pH de abrasión, ya que son las parcelas graníticas las que presentan mayores pH potenciales. No obstante, el factor más determinante en la velocidad del proceso de alteración es, en general, la facilidad con la que pueda circular el agua, más que el material en sí (Macías & Chesworth, 1992).

La **conductividad eléctrica** de las muestras de agua obtenidas en las cámaras de Richards reflejó una diferencia apreciable entre las aguas obtenidas en el nivel de 15 cm de suelo (más concentrada) respecto al resto. Estas conductividades eléctricas son considerablemente mayores que las obtenidas para las aguas de los tubos de succión (del orden de diez veces mayores). Considerando que las agua obtenidas en las cámaras de Richards, reflejan en mayor medida el equilibrio de la solución y la matriz edáfica, se observa una variación importante de conductividad eléctrica de las aguas obtenidas en las cámaras de Richards de los niveles superficiales del suelo (mayor alteración) respecto a los profundos.

El **COD** de las aguas obtenidas en las cámaras de Richards siguió la misma tendencia en las muestras de superficie (mayor concentración en superficie) que la conductividad eléctrica, que podría deberse a que el COD en el suelo condiciona en gran medida la conductividad eléctrica. Estos valores de COD son considerablemente mayores que los obtenidos para las aguas de los tubos de succión, salvo para las muestras de profundidad de [P3], posiblemente debido al cambio de condiciones del laboratorio respecto a las de campo, como se explicó en el caso del pH. El filtro utilizado en las cámaras de Richards fue de un tamaño de poro ($< 0.2 \mu\text{m}$) menor aún que el de las cerámicas de los tubos de succión ($1.44 \mu\text{m}$). Es de destacar que las muestras del nivel de 90 cm en [P1], acusan un aumento de COD, recuperando prácticamente los valores de COD de las aguas de superficie, pero a 110 cm descendió el COD drásticamente. Este nivel de 90 cm puede ser un nivel de flujos laterales, ya que este perfil es de pendiente elevada (45°), que provocaría una circulación mayor de iones y COD.

b) Variación entre parcelas.

Los rangos de **pH** de las aguas obtenidas en las cámaras de Richards se mantuvieron constantes para las muestras de los cuatro perfiles, aunque con ligera tendencia a disminuir en las muestras de profundidad de los perfiles graníticos, como se expuso anteriormente. Los menores valores de pH se encontraron en las muestras de [P1], al igual que los pH obtenidos para las aguas de los tubos de succión.

Los valores de pH de las aguas obtenidas con cámaras de Richards son más altos que los de los tubos de succión. Por otro lado, Fernández *et al.* (1980) registraron mayores pH en las aguas obtenidas en las cámaras de Richards respecto a las obtenidas por la técnica de desplazamiento, así como en el trabajo de Zabowski & Ugolini (1990) los mayores pH fueron para las aguas de los tubos de succión respecto a las aguas extraídas por centrifugación. Es decir, se podría establecer el siguiente orden en función del pH:

pH desplazamiento $<$ pH Richards $>$ pH tubos succión $>$ pH centrifugación

La **conductividad eléctrica** de las aguas obtenidas en las cámaras de Richards siguió la misma tendencia para las muestras de las distintas parcelas, siendo algo mayores las de [P2] y menores las de [P4], al igual que sucedió con las muestras de agua obtenidas con los tubos de succión, aunque con valores menores de conductividad eléctrica.

Respecto al **COD** de las aguas obtenidas en las cámaras de Richards se diferenciaron las aguas de [P2] y [P4] (con un descenso de concentración con la profundidad de muestreo), y las de [P1]

y [P3] (con una recuperación de concentración con la profundidad). [P3] se detectó este aumento de la concentración de COD con la profundidad en las aguas obtenidas con los tubos de succión, pero las de [P1] no, aunque sólo se registró en las muestras del nivel de 90 cm de profundidad; las causas favorecedoras pueden ser varias; es posible que este nivel presente una discontinuidad textural (inicio del horizonte C), que como ya se explicó en el apartado del pH, con la pendiente del perfil (45%) se haya generado un flujo preferente a este nivel, y una mayor contenido en COD.

c) Variación con la presión.

Se encontró una diferencia apreciable del comportamiento del pH, la conductividad eléctrica y el COD de las aguas obtenidas a 1/3 de bar con las obtenidas a 1 y 15 bares.

En las muestras de las parcelas de [P2] y [P3] obtenidas a 1/3 de bar de presión el pH se mantuvo más alto que el de las muestras de 1 y 15 bares. En las aguas edáficas de los niveles de superficie de los perfiles de [P4] y [P1] la tendencia se invirtió. Este mayor pH pudo deberse, después de haber descartado el efecto de la presión (Pearson, 1971; Fernández *et al.*, 1980), al aumento de la presión el agua desalojada correspondiente a la que rellena poros menores, con mayor permanencia en la matriz del suelo y más en equilibrio con ésta (van Breemen & Wielema- rek, 1974; Bringmark, 1980). Por ello, se podría afirmar que los poros de menor tamaño en las muestras obtenidas en los niveles inferiores de los perfiles en general presentan unos pH menores, quizás por permanecer en condiciones más confinadas (en un perfil desaturado), aunque no así los de superficie, donde el aporte de aguas de lavado de hojarasca puede hacer subir el pH.

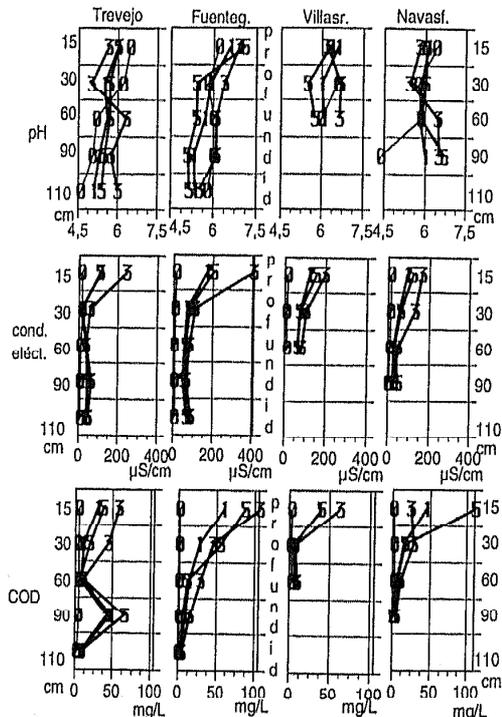


Figura 4.43. Valores de pH, conductividad eléctrica y COD de las aguas obtenidas con la cámara de Richards, en las distintas muestras de suelos. Leyenda: 0=blanco, 3=aguas obtenidas a 1/3 de bares, 1=aguas obtenidas a 1 bar y 5=aguas obtenidas a 1,5 bares.

Figura 4.49. Valores de pH, conductividad eléctrica y COD de las aguas obtenidas con la cámara de Richards, en las distintas muestras de suelos. Leyenda: 0=blanco, 3=aguas obtenidas a 1/3 de bares, 1=aguas obtenidas a 1 bar y 5=aguas obtenidas a 1,5 bares.

La **conductividad eléctrica** de las muestras de agua obtenidas a presiones más bajas (1/3 de bar) presentaron conductividades eléctricas mayores que las obtenidas a presiones más altas (1 y 15 bares). La conductividad eléctrica está relacionada de modo directo con el pH (Macedo, 1993), y los resultados de conductividad eléctrica estuvieron de acuerdo con los del pH. Sin embargo, esta tendencia parece ser menos clara en las aguas de niveles de profundidad del perfil. La conductividad eléctrica de las aguas obtenidas por las cámaras de Richards son mayores que las obtenidas en las aguas de los tubos de succión. A su vez, las aguas obtenidas por las cámaras de Richards en el trabajo de Fernández *et al.* (1980) estuvieron menos concentradas que las obtenidas por desplazamiento en este mismo trabajo, que se justifica, en parte, por un filtrado mayor en las de las cámaras de Richards. Sin embargo en el presente trabajo, y a pesar de un mayor filtrado en las muestras de las cámaras de Richards (diámetro de poro $< 0.2 \mu\text{m}$) respecto a los tubos de succión (diámetro de poro $1.44 \mu\text{m}$), la conductividad eléctrica fue mayor para las primeras. La explicación podría venir por un mayor tiempo de permanencia del agua de las cámaras de Richards, o a que el agua extraída por las cámaras de Richards correspondan a poros con mayores concentraciones.

Los valores de **COD** en las aguas obtenidas a distintas presiones siguió una tendencia semejante a la de la conductividad eléctrica; las aguas obtenidas a presiones más bajas (1/3 de bar) presentaron mayor concentración en COD que las obtenidas a presiones más altas (1 y 15 bares), aunque de forma menos evidente. De todos modos, parece existir una tendencia a concentrarse el COD (quizás macromoléculas) en las aguas de los poros mayores del suelo. La relación directa de la conductividad eléctrica y el COD ha sido señalado por Macedo (1983), debido a que el COD ayuda a mantener los iones metálicos en la solución edáfica y, con ello, mantener el pH más alto. La concentración de COD en las aguas obtenidas por los tubos de succión de superficie fue menor que en las aguas de las cámaras de Richards. Las aguas obtenidas por las cámaras de Richards en el trabajo de Fernández *et al.* (1980) estuvieron menos concentradas en materia orgánica que las obtenidas por desplazamiento, sobretudo en las aguas de los niveles de superficie, justificando esta tendencia, en parte, por un filtrado mayor del COD en las de las cámaras de Richards.

B. Cationes mayoritarios: sodio, potasio, calcio y magnesio.

a) Variación respecto al nivel de profundidad del perfil.

En las muestras de agua obtenidas en los perfiles graníticos ([P2] y [P1]) la concentración de **Na** aumentó con la profundidad en el perfil de la toma de muestra. Las muestras de agua correspondientes al horizonte húmico no registraron las mayores concentraciones de Na. Esta misma tendencia ya se observó en las muestras de agua de los tubos de succión, aunque con menores concentraciones en Na y en la composición química de la roca fresca respecto al suelo. En el trabajo de Fernández *et al.* (1980) las mayores concentraciones de Na en el perfil granítico también se encontraron en los niveles de profundidad del perfil. El Na es un catión con escasa retención en el suelo (Hernández, 1989) y es posible que por ello no se haya concentrado más en los horizontes húmicos. Por otro lado, estos bosques reciben escasa influencia marina (fuente principal de Na; Calvo *et al.*, 1979; Edmonds, 1991) y las rocas madre tampoco presentan altos contenidos en Na, sobretudo en las de grauvaca; por ello, la baja concentración de Na en los horizontes húmicos.

Las concentración de **K, Ca y Mg** de las aguas, sin embargo, fue mayor para las pertenecientes a los niveles superficiales del suelo. La concentración de estos elementos del complejo de cambio del suelo está controlada por coloides arcillosos del suelo (más abundantes en las aguas de los niveles de superficie del suelo), aún cuando las ilitas muestran preferencia por el K (Gallardo *et al.*, 1980). Por el contrario, el Ca y el Mg puede entrar en mayor contacto con los coloides orgáni-

cos que el Na y el K (Cepeda, 1991). En general, la concentración de K (más soluble) en estas aguas supera en general las concentraciones de Ca y Mg, y puede ser debido a una mayor cantidad de coloides orgánicos, ya que en el análisis también entran los coloides.

b) Variación entre parcelas.

El comportamiento del Na de las soluciones de las parcelas de granito ([P2] y [P1]) fue distinto a las de las parcelas de grauwacas ([P1] y [P3]), ya que las aguas de las parcelas de granito aumentaron ligeramente la concentración de Na, quizás derivado del hecho de que la concentración de Na en los granitos fue mayor que en las grauwacas. La parcela con menores valores de K en las aguas fue [P4] (mayor pluviometría), sobretodo en las aguas recogidas en los niveles de profundidad, aunque en todas las parcelas la tendencia de concentración fue similar. La concentración de K en las rocas graníticas fue mayor que en las de grauwacas, y dentro de las grauwacas, la de [P4] menor que la de [P3]. Podría ser el factor litológico el condicionante en este caso. La tendencia del Ca y el Mg fue similar para todas las parcelas, aunque las aguas de la parcela de [P4] registraron valores de Ca y Mg más bajos, seguramente por una mayor pluviometría en esta parcela, y a que la concentración de Mg en la roca de la parcela de [P4] fue mayor que en el resto de las parcelas.

c) Variación con la presión.

Las concentraciones de Na, K, Ca y Mg para las aguas obtenidas de las fracción de 1/3 de bar fueron en general algo mayores que el resto, al igual que para el COD, lo cual podría ser síntoma de una relación entre estos cationes y el COD. Zabowski & Ugolini (1990) no obtuvieron diferencias claras entre las aguas extraídas a velocidad de centrifugación mayor (aguas equivalentes a las extraídas por presión de 1/3 a 30 bares) o menor (aguas equivalentes a las extraídas por presión de 0 a 1/3 bar).

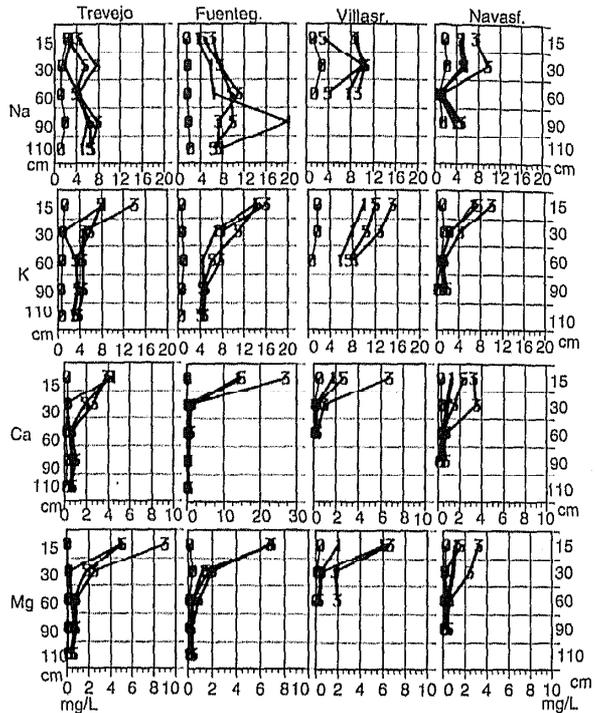


Figura 4.44. Valores de concentración de Na, K, Ca y Mg de las aguas obtenidas con las cámaras de Richards en las distintas muestras consideradas.

Figura 4.50. Valores de concentración de Na, K, Ca y Mg de las aguas obtenidas con las cámaras de Richards, para las distintas muestras consideradas.

C. Silicio.

a) Variación respecto al nivel de profundidad del perfil.

La concentración de Si de las aguas obtenidas en las cámaras de Richards tendió a aumentar de modo sustancial en las muestras de los niveles de profundidad del suelo, excepto en la parcela de [P3], quizás debido a la reducida profundidad de este perfil, ya que los aumentos de Si se detectaron en el resto de los perfiles a mayor profundidad. La concentración de Si en las muestras de superficie de las cuatro parcelas fue bastante homogénea. En el trabajo de Fernández *et al.* (1980) los mayores valores de Si en aguas se consiguieron en los niveles superficiales del suelo. La presencia de Si en disolución, en los niveles húmicos puede ser importante (Calvo *et al.*, 1979a; Calvo *et al.*, 1987), por una mayor alteración y por el aporte de fitolitos. Otra posibilidad serían los aportes laterales de la superficie del perfil, de fragmentos de roca menos alterados de la roca madre que aporten más Si, observados en lámina delgada. En las muestras de profundidad la concentración fue mayor en las muestras de perfiles graníticos que en los de grauwaca, posiblemente debido a un mayor contenido en Si de estos perfiles, además de ser perfiles potencialmente más alterables.

b) Variación entre parcelas.

Las parcelas con mayores concentraciones de Si en las aguas fueron las graníticas ([P2] y [P1]); es decir, la litología de los perfiles ha condicionado la concentración de Si, ya que las rocas graníticas contienen más Si que las de grauwaca. Sin embargo, en las aguas extraídas con los tubos de succión las muestras con mayores contenidos en Si fueron las parcelas de Fuenguinaldo y [P3], es

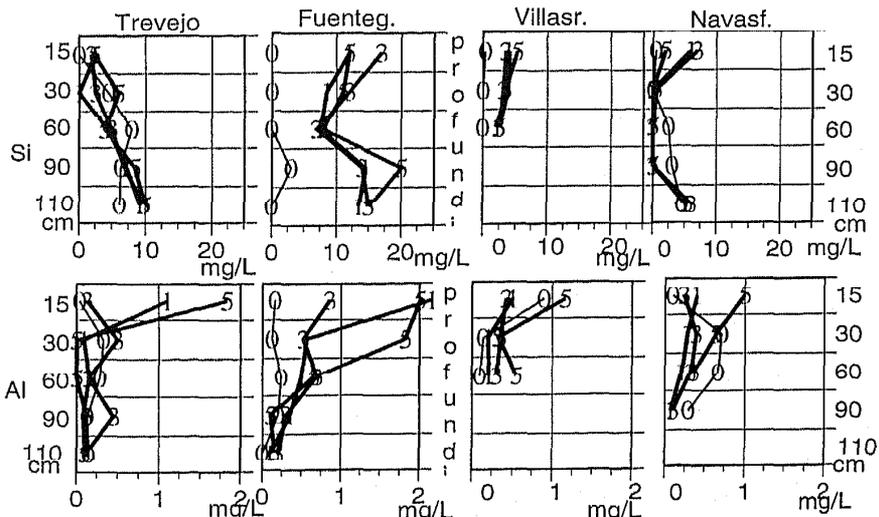


Figura 4.45a. Valores de Si (medidos como SiO₂) y Al (en mg/L) de las aguas obtenidas con las cámaras de Richards, para las distintas muestras consideradas. Leyenda la misma que en la Figura 4.43.

Figura 4.51 - a. Valores de Si (medidos como SiO₂) y Al (en mg/L) de las aguas obtenidas con las cámaras de Richards, para las distintas muestras consideradas. Leyenda la misma que en la Figura 4.49.

decir, que el mal drenaje condicionó la concentración de Si. Ello puede ser consecuencia de un mayor tiempo de permanencia de estas últimas y un mayor desequilibrio con el sustrato (van Breemen & Wielemarek, 1974; Bringmark, 1980).

e) Variación con la presión.

No hubo una tendencia dominante de concentración respecto a la presión a ningún nivel de profundidad en las aguas obtenidas en las cámaras de Richards, aunque por lo general las muestras menos concentradas fueron las de mayores presiones. En el artículo de Fernández *et al.* (1980) esta tendencia fue más evidente, ya que la concentración de Si decreció al pasar a mayores presiones (de 1 a 15 bares), argumentando (como ya citó Boyoucos, 1921) que la concentración de la solución del suelo alrededor de las partículas y los espacios capilares es menor que en la masa en disolución.

D. Cationes minoritarios: aluminio, hierro, cobre, manganeso y zinc.

a) Variación respecto al nivel de profundidad del perfil.

La concentración de Al en las aguas de los niveles de 90 y 110 cm del suelo de [P2] disminuyó del orden de cinco veces respecto a las aguas de superficie, probablemente debido a que el ciclo biogeoquímico de esta parcela es el más eficaz (Moreno, 1994; Martín, 1995). Para el resto de las muestras los valores más altos en Al se dieron en los niveles de superficie, aunque en las muestras de las parcelas de [P1] y [P3] se encontraron algunos incrementos en Al en los niveles de profundidad. El Al puede formar complejos organo minerales (Fenwick & Knapp, 1982) y, por ello, es frecuente encontrar mayores concentraciones de Al en las muestras de los niveles de superficie del suelo (David & Driscoll, 1986). No obstante, el Al presenta un mínimo de solubilidad a pH 5.5, con posibilidad de desplazarse a valores más altos por efecto de otros cationes como por ejemplo el Ca (Catalán, 1990). Es probable que este mínimo de solubilidad afecte a la concentración del Al en el perfil, ya que los pH de las muestras rondan en muchas ocasiones este valor mínimo de pH, sobretodo los niveles inferiores. Las muestras de agua más concentradas en Fe fueron las tomadas en los niveles de superficie, aunque en las muestras de los niveles de 60 o 90 cm de profundidad también presentan un ligero incremento en Fe. La concentración de Fe parece también llevar una tendencia paralela con el COD, probablemente debido a la formación de complejos organo-minerales (Hansen & Vlek, 1985; Thurman, 1985; Stevenson, 1986; Stumm, 1992). El Mn, por lo general, se concentró más en las muestras de agua de los niveles superficiales del suelo, salvo en el perfil de [P4], con un pequeño máximo se encontró en las muestras de 60 cm. El comportamiento del Mn también está asociado al del Fe y al del COD (Stevenson, 1986), y quizás esta sea la causa de encontrar mayores concentraciones de Mn en las aguas de los niveles de superficie. Sin embargo las mayores concentraciones de Cu en aguas no se dieron en los niveles de superficie del suelo sino a 30 o incluso a 60 cm de profundidad. La solubilidad del Cu a pH medios de suelos (5.5 y 6.0) se ve reducida (Msaky & Calvet, 1990). Los mayores pH del suelo se detectaron en las aguas de superficie, y es probable que por ello que en las muestras de estos niveles no se hayan registrado las mayores concentraciones de Cu. Por otro lado, el Cu es un catión fuertemente retenido por el COD y la materia orgánica coloidal (Stevenson, 1982) y es posible que por esto su concentración aumente en los niveles subsuperficiales. Es de destacar el importante aumento de Cu respecto a las aguas obtenidas por los tubos de succión y de drenaje (del orden de 100 veces), quizás también debido al aumento del COD y/o de fosfatos, ya que el Cu puede formar complejos con los fosfatos del suelo (Lindsay, 1979). El Zn, al igual que el Cu, tuvo mayores concentraciones

nes en las muestras de los niveles de profundidad (30-60 cm). El comportamiento del Zn va asociado al del Cu. Al igual que para el Cu, la solubilidad del Zn a pH medios de suelos (5.5 y 6.0) se ve reducida (Msaky & Calvet, 1990), y la preferencia de retención del Zn por parte del COD es mayor que para el Mn y Fe (Stevenson, 1982). La materia orgánica acomplejada con Cu y Zn es más estable (Stevenson, 1982), ya que su destrucción parece darse en niveles inferiores, liberándose estos cationes. Y por ello, se encuentran mayores concentraciones de estos cationes en los niveles más concentrados en COD (acomplejante de estos metales; Wild, 1993) pudiendo ser arrastrados con ellos a horizontes más profundos. Otra posibilidad sería que el mayor contenido en estos cationes se debiera a un mayor contenido en óxidos amorfos en estos niveles. Por lo general las mayores concentraciones de óxidos amorfos se obtienen en los niveles subsuperficiales, aunque los cationes asociados a estos amorfos sí que se concentran en mayor medida en los niveles de superficie.

b) Variación entre parcelas.

En las muestras de agua de los niveles de superficie del suelo las mayores concentraciones de Al (junto con Si) correspondieron a los perfiles de granito ([P1] y [P2]). En las muestras tomadas en

los niveles de profundidad correspondieron a las del perfil de [P2] (pseudogley). Las concentraciones de Al en las aguas de las cámaras de Richards y en las de los tubos de succión fueron bastante semejantes, en general. Las concentraciones de Al son del mismo rango que las obtenidas en el trabajo de Fernández *et al.* (1980), siendo ambas superiores a la permitida para la solubilidad teórica del hidróxido de Al amorfo (Brinkman, 1977; Fernández *et al.* 1980). Siffert & Wey (1972) y Fernández *et al.* (1980) atribuyen las elevadas concentraciones de Al en disolución a la existencia de complejos silicoaluminicos solubles, que concuerda con el paralelismo del Al y el Si registrado. Otros autores lo justifican con la presencia de complejos orgánicos solubles (Lind & Hem, 1975; Fernández *et al.* 1980). Las menores concentraciones de las aguas del horizonte húmico para el Fe y el Mn se

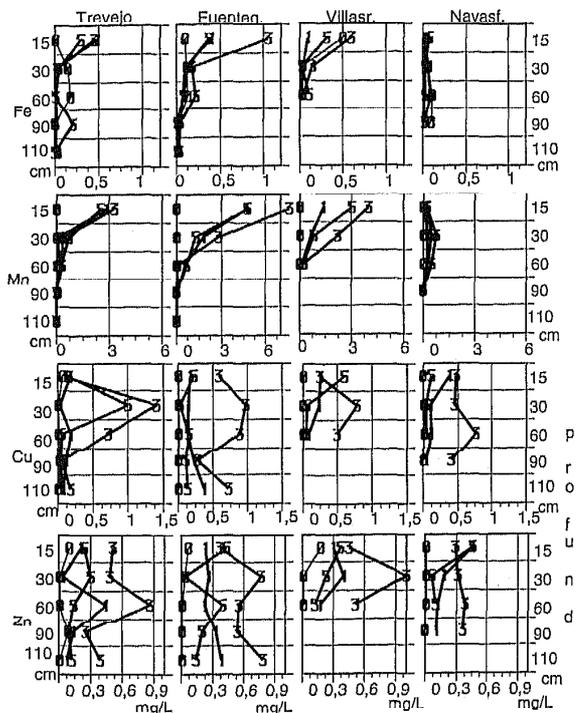


Figura 4.45b. Valores Fe, Mn, Cu y Zn (en mg/L) de las aguas obtenidas con las cámaras de Richards, para las distintas muestras consideradas.

Figura 4.51-b. Valores de Fe, Mn, Cu y Zn (en mg/L) de las aguas obtenidas con las cámaras de Richards, para las distintas muestras consideradas.

obtuvieron en [P4], y las mayores concentraciones fueron para [P2], es decir las parcelas con menor y mayor COD en las aguas de los horizontes de superficie. Excepto en las muestras de [P4], las concentraciones de Mn fueron altas para ser aguas naturales (Catalán, 1990), aunque el COD puede aumentar la concentración del Mn en las aguas edáficas (Stumm & Morgan, 1981). En general las concentraciones y los comportamientos del **Cu** y **Zn** en las aguas de las cámaras de Richards fueron homogéneos para las cuatro parcelas.

c) Variación con la presión.

El **Al** de las muestras de agua obtenidas a 15 bares de las muestras de superficie presentaron mayores concentraciones. Es decir, en las aguas incluídas en los tamaños de poros menores la concentración del **Al** aumentó, descartando la mayor concentración de COD en los poros de menor tamaño; es probable que este aumento de **Al** no esté asociado al COD, sino a la alteración mineral de un perfil desaturado en bases. En el trabajo de Fernández *et al.* (1980), en algunos perfiles aumenta el **Al** con la presión y en otros disminuye. En el trabajo de Zabowski & Ugolini (1990) tampoco se registran unas diferencias claras entre las aguas extraídas a mayor (aguas equivalentes a las extraídas por presión a 1/3-30 bares) y menor velocidad de centrifugación (aguas equivalentes a las extraídas por presión a 0-1/3 bar).

En las muestras de agua de los niveles de superficie, la concentración de **Fe** y **Mn** la fracción de 1/3 de bar fue la que presentó los valores más altos (salvo en [P4]). Es decir, en los poros de mayor tamaño la concentración de **Fe** y **Mn** fue mayor que para los de menor tamaño, en concordancia con la mayor concentración en general de COD en los primeros. No obstante el **Fe** y el **Mn** son más solubles en condiciones más reductoras (Stevenson, 1986), y por ello en los poros más pequeños debería de haber mayor concentración de éstos. Es probable que el mayor condicionante para la mayor concentración del **Fe** y **Mn** haya sido la formación de complejos con el COD.

Con el **Cu** y el **Zn** los valores mayores fueron para la fracción de 1/3 (la fracción más concentrada en COD). En la concentración de **Zn** y **Cu** hubo una buena diferenciación en profundidad entre las muestras obtenidas de la fracción de 1/3 y las de 1-15 bares, lo cual podría indicar su implicación con el COD.

E. Aniones: fluoruros, fosfatos, cloruros, sulfatos y nitratos.

Se incluye aquí el fluoruro y el fosfato, ya que con esta técnica los valores fueron detectables de extracción, al igual que con la técnica de centrifugación a alta velocidad (Reynolds, 1984).

a) Variación respecto al nivel de profundidad del perfil.

Los **fluoruros** aparecieron en las aguas de los niveles superficiales de todas las parcelas, salvo en [P3]. Su procedencia en esta zona debe ser mineral (del apatito), ya que en las aguas que llegaron al suelo no se detectaron fluoruros (Moreno, 1994). La concentración de **fosfatos** en las aguas apenas varió con la profundidad. De hecho Hornung (1990b) y Miller *et al.* (1990) constataron cambios graduales de descenso de fosfato con la profundidad, que pueden mitigar su diferenciación con la profundidad, debido además a las bajas concentraciones detectadas. La concentración de **cloruros** en las aguas disminuyó con la profundidad a la que se tomó la muestra de suelo. Los cloruros fueron los más concentrados de los aniones presentes, al igual que ocurrió con las aguas extraídas con los tubos de succión, y en los análisis aportados por Zabowski & Ugolini (1990) para aguas extraídas por centrifugación. La concentración de cloruros de las aguas procedentes de las cámaras de Richards ha sido aproximadamente el doble que en los tubos de succión,

por ello, a pesar de que la procedencia del cloruro es fundamentalmente atmosférica (Moreno, 1994), no hay que descartar los aportes de Cl de las biotitas. Los **sulfatos** se registraron más concentrados en las muestras de agua tomadas en los niveles de superficie del suelo (de la mineralización de la materia orgánica), dándose otros máximos a 30, 60 o 90 cm, según perfil. El incremento de la concentración de sulfatos en muestras de agua de los niveles de profundidad (aunque no por aporte mineralógico) han sido detectados por Johnson & Henderson (1979) y Zabowski & Ugolini (1990). Sin embargo, los **nitratos** se encontraron más concentrados en las aguas de niveles subsuperficiales y profundos, siendo esta tendencia también común en las muestras obtenidas con los tubos de succión y en las aguas de drenaje (Moreno, 1994). Stevens & Wannop (1987) Foster *et al.* (1989) y Edmonds *et al.* (1991) obtuvieron que la concentración de nitratos aumentaba con la profundidad, justificándolo con la alta tasa de nitrificación, a partir del N orgánico de los suelos ácidos, y su posterior lavado, al no ser retenidos por el suelo.

b) Variación entre parcelas.

El único punto de muestreo en el que no se detectaron **fluoruros** fue [P3], siendo las muestras más concentradas las de [P2] y [P4].

En la concentración de **fosfatos** tuvo una variabilidad importante entre litologías, ya que en las parcelas graníticas ([P2] y [P1]) el rango de concentración fue 10 veces mayor que en las parcelas de grauvaca ([P4] y [P3]). La adsorción de los óxidos de Fe y Al de fosfato en el suelo es considerable (Feller, 1977; Yanai 1991), especialmente en suelos ácidos (Gorham & McFee, 1980). El contenido de óxidos amorfos de Fe y Al en las parcelas de grauvaca es mayor que el de las de granito, por ello, la mayor concentración de fosfatos en las parcelas graníticas debe estar causado por el mayor contenido de P en éstas. Las menores concentraciones de **cloruros** se obtuvieron en las muestras de la parcela de [P4] (mayor pluviosidad), pero aun así la variación entre parcelas fue pequeña. Suponiendo que la concentración de cloruros procede fundamentalmente de la atmósfera

(Moreno, 1994), y que apenas es absorbido por el suelo (Edmonds *et al.*, 1991), era predecible que no variara entre perfiles de distintas parcelas. Los **sulfatos** aparecen en mayor cantidad en las aguas de las parcelas graníticas, con pH ligeramente inferiores (y sin embargo, la concentración de sulfatos en el perfil no es mayor para los granitos; véase página 115). La retención de sulfatos depende de la carga

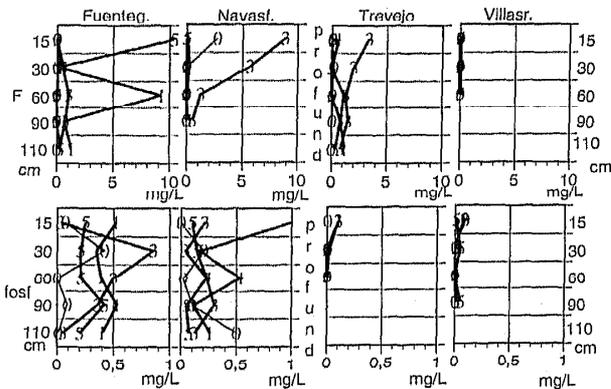


Figura 4.46. Valores de concentración de fluoruros y fosfatos de las soluciones del suelo extraídas con las cámaras de Richards para las distintas muestras consideradas. Leyenda la misma que en la Figura 4.43.

Figura 4.52. Valores de concentración de fluoruros y fosfatos de las soluciones del suelo extraídas con las cámaras de Richards para las distintas muestras consideradas. Leyenda la misma que en la Figura 4.43.

que presenten las superficies absorbentes, es decir del pH (Gorham & McFee, 1980; Johnson *et al.*, 1986; David *et al.*, 1901b), debido a que a pH bajos las superficies de los coloides se cargan positivamente debido a la adsorción de H^+ , aumentando de este modo la afinidad por los aniones. En las aguas de las parcelas [P4] y [P1] los **nitratos** se encontraron más diluidos (perfiles de mayor pluviosidad y drenaje, que induciría a un lavado de este anión, ya que su retención por parte del suelo es en general escasa; David *et al.*, 1901a). La parcela de [P2] registró las mayores concentraciones en nitratos, debido seguramente a que esta parcela tiene un ciclo biogeoquímico más efectivo (Martín, 1995) y menor pluviometría (Moreno, 1994).

c) Variación con la presión.

Los **cloruros**, por lo general, estuvieron más concentrados en las las muestras obtenidas en las fracciones de 1/3 de bar; sin embargo, en el resto de aniones no se observó una diferenciación en las aguas de esta fracción. Hubo algunas excepciones como en las aguas de [P4] y las de superficie de [P1] para los **fluoruros**, en las que la concentración de fluoruros para las aguas de la fracción de 1/3 de bar fue más alta que para las muestras de las otras fracciones. En otros casos, como los **nitratos** en las muestras de la parcela de [P3], la fracción más concentrada fue la de 15 bares. Parece ser que las aguas de los poros más pequeños (6-0.2 μm) presenten más concentración de nitratos que los mayores. Es posible que las más bajas concentraciones de nitratos obtenidos por la técnica de desplazamiento con $CaCl_2$, respecto a la de centrifugación de alta velocidad (Reynolds, 1984) para una misma muestra de suelo, esté relacionado con el tamaño de poro en el que se encontraba el agua.

F. Consideraciones finales.

Las aguas (extraídas con las cámaras de Richards) procedentes de los niveles húmicos presentan, en general mayores concentraciones de COD, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, cloruros, sulfatos y nitratos, posiblemente debido a la formación de complejos de los cationes con el COD, al igual que se deduce en el trabajo de Fernández *et al.* (1980), condicionando la mayor concentración del resto de los iones (Macedo, 1993; Tipping *et al.*, 1995). El Si (en el perfil pseudogleico de [P2]) y el Na, tienden a aumentar con la profundidad de

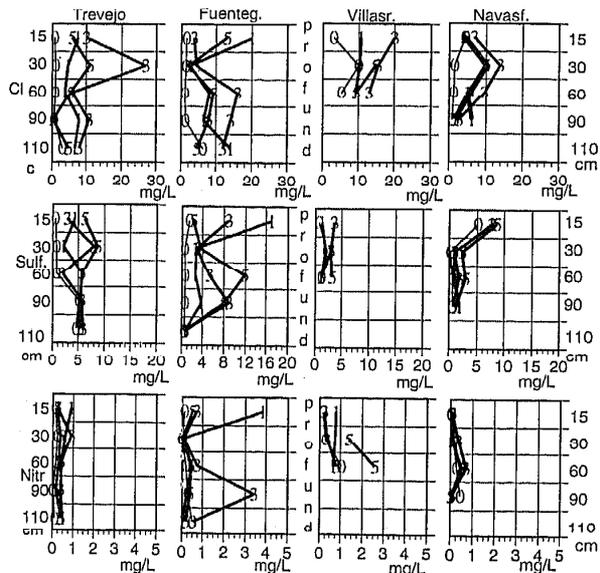


Figura 4.47. Valores de concentración de cloruro, sulfato y nitrato de las soluciones del suelo extraídas con las cámaras de Richards para las distintas muestras consideradas. Leyenda la misma que en la Figura 4.43

Figura 4.53. Valores de concentración de cloruro, sulfato y nitrato de las soluciones del suelo extraídas con las cámaras de Richards para las distintas muestras consideradas. Leyenda la misma que en la Figura 4.49.

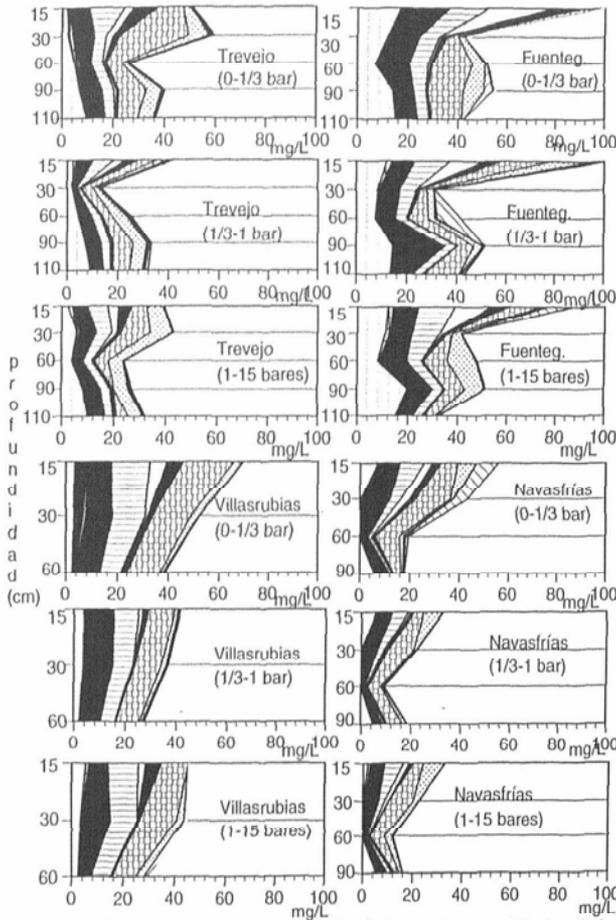


Figura 4.48-9. Concentraciones (en mg/L), de los parámetros analizados, de las aguas obtenidas con las cámaras de Richards entre las presiones 1/3, 1 y 1,5 bares, de los perfiles seleccionados.

Figura 4.54-55. Concentraciones (en mg/L) de los parámetros analizados, de las aguas obtenidas con las cámaras de Richards entre las presiones 1/3, 1 y 1,5 bares, de los perfiles seleccionados.

-En el perfil de [P1] se registran un mínimo de concentración de iones de las aguas en el nivel de 30 cm (en la fracción de 1/3-1 bar, que coincide con un máximo en las restantes fracciones), o a 60 cm (en el resto de las fracciones, que se ajusta al mínimo encontrado en las aguas de los tubos de succión). Estos mínimos de concentración podría equivaler a un nivel intermedio, donde la actividad de la alteración es menor, entre el compartimento de superficie, gobernado por el COD y el de profundidad, controlado por el bicarbonato (Ugolini *et al.*, 1977; Ugolini *et al.*, 1991) o en su defecto, con otros aniones.

toma de la muestra, elementos más independientes de la dinámica edáfica de la materia orgánica. Entre parcelas no se han encontrado grandes diferencias de concentración en las aguas edáficas, en concordancia con la semejanza del quimismo de la roca y la homogeneidad edáfica, siendo más diferenciadores factores externos tales como el drenaje y la precipitación atmosférica, como ya se expuso en las aguas recogidas en el campo, procedentes de los tubos de succión y los lisímetros sin tensión. Respecto al tamaño de poros se ha observado una ligera tendencia a una menor concentración de la porosidad de menor tamaño, posiblemente condicionada por la mayor concentración de COD en los poros de mayor tamaño (> 100 μm), más aireados y con mayor circulación de nutrientes y aguas, procedentes del ciclo bioquímico forestal.

De las Figuras 4.54-55 se puede deducir lo siguiente:

- En el perfil de [P2] también se registró un nivel de mínimas concentraciones de cationes (a 60 cm), también observado en las aguas de los tubos de succión.
- En el perfil de [P3] la concentración general de iones no incrementa con la profundidad, como ocurría en las aguas de los tubos de succión, lo cual podría argumentar que la tendencia de estas últimas es por cuestiones de drenaje.
- En el perfil de [P4] también se registró un nivel menos concentrado en iones, a 60 cm de profundidad en todas las fracciones. Estos mínimos de concentración podrían equivaler a un nivel intermedio, entre el compartimento de superficie, gobernado por el COD y el de profundidad, controlado por el bicarbonato (Ugolini *et al.*, 1977; Ugolini *et al.*, 1991) o en su defecto, con otros aniones.

4.3.3. Balance de cargas.

Se ha llevado a cabo un balance de cargas para las aguas extraídas con las cámaras de Richards (al igual que se ha hecho con las aguas extraídas por succión en el campo) con los mismos iones considerados en los tubos de succión, incluyendo además los fosfatos y los fluoruros, ya que con esta técnica superaron los límites de detección. El balance entre aniones-cationes (véanse Tablas 4.50-51 y Figura 4.56) da también un déficit teórico de aniones. De la bibliografía consultada al respecto se deduce que el déficit de cargas negativas es un hecho normal en balances de cargas en aguas de suelos. Esto se atribuye, por lo general, al COD (Stevens *et al.*, 1989; Edmonds *et al.*, 1991); o a su combinación con el HCO_3^- (Haines *et al.*, 1982), en suelos neutros o débilmente ácidos. Al relacionar el resultado del balance y el COD esta vez no se obtuvo correlación. Sin embargo, se observó una tendencia repetida, para todas las parcelas y fracciones obtenidas a distintas presiones, a la disminución del déficit negativo en las aguas recogidas hasta el nivel de 60 cm (aunque en las muestras de la parcela de [P1] para las fracciones de 1/3 y 1 bar, este valor se localizó a 30 cm). Este nivel (a 30 cm) incluso, en varias ocasiones, llegó a presentar un déficit positivo de carga y, a partir de esta profundidad, volvió a aumentar el valor del déficit de carga negativa. La inflexión de las aguas tomadas a 60 cm de profundidad podría estar provocada por la destrucción del COD y un desequilibrio puntual de cargas, en el marco de la teoría de los compartimentos edáficos (dominio del COD; dominio del HCO_3^-) descritos por Ugolini *et al.* (1977; 1991).

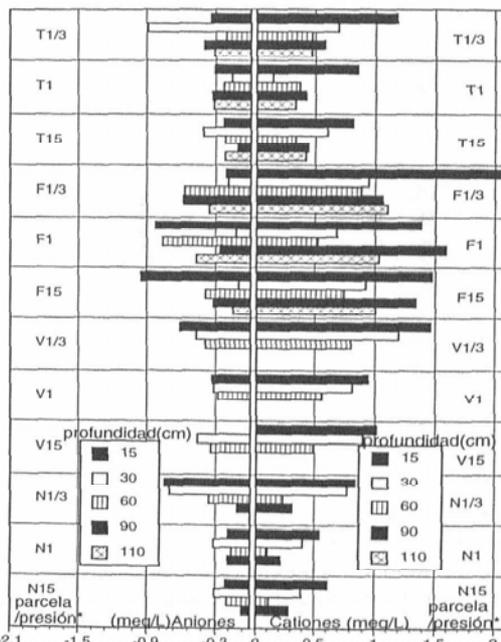


Figura 4.56 Balance de cargas de la solución edáfica (valores medios), extraída con las cámaras de Richards. * T= Trovejo, F= Fuenteguinaldo, V= Villasrubias, N= Navasfrías; 1/3, 1, 15 bares.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA

Frev I/3	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Cu	Mn	Zn	Σcat	COD	Cl	SO4	NO3	PO4	F	Σanion	cat-an
15	0,18	0,48	0,05	0,19	0,00	0,024	0,003	0,220	0,031	1,18	58	0,28	0,03	0,00	0,000	0,03	0,34	-0,84
30	0,33	0,16	0,03	0,05	0,02	0,002	0,044	0,025	0,029	0,69	45	0,76	0,08	0,01	0,009	0,02	0,89	0,20
60	0,19	0,15	0,01	0,02	0,01	0,001	0,023	0,020	0,053	0,47	11	0,16	0,02	0,01	0,005	0,02	0,21	-0,26
90	0,34	0,16	0,01	0,02	0,02	0,011	0,002	0,001	0,015	0,58	66	0,30	0,06	0,01	0,004	0,03	0,40	-0,17
110	0,29	0,13	0,01	0,01	0,00	0,000	0,006	0,001	0,024	0,47	9	0,22	0,06	0,01	0,001	0,02	0,31	-0,15
Frev I	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Cu	Mn	Zn	Σcat	COD	Cl	SO4	NO3	PO4	F	Σanion	cat-an
15	0,13	0,29	0,06	0,10	0,04	0,026	0,006	0,190	0,013	0,85	117	0,21	0,04	0,01	0,005	0,03	0,31	-0,54
30	0,08	0,03	0,00	0,01	0,00	0,000	0,001	0,004	0,002	0,14	11	0,13	0,02	0,01	0,004	0,00	0,16	0,03
60	0,19	0,12	0,01	0,01	0,01	0,001	0,006	0,014	0,027	0,37	40	0,10	0,06	0,01	0,004	0,06	0,23	-0,14
90	0,26	0,12	0,01	0,01	0,00	0,001	0,004	0,001	0,009	0,42	49	0,22	0,06	0,01	0,006	0,04	0,33	-0,09
110	0,21	0,09	0,01	0,01	0,00	0,001	0,003	0,001	0,005	0,33	38	0,19	0,05	0,01	0,004	0,06	0,32	-0,02
Frev 15	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Cu	Mn	Zn	Σcat	COD	Cl	SO4	NO3	PO4	F	Σanion	cat-an
15	0,10	0,27	0,05	0,11	0,07	0,016	0,008	0,169	0,018	0,81	38	0,10	0,00	0,00	0,005	0,00	0,23	-0,57
30	0,23	0,20	0,02	0,04	0,00	0,003	0,031	0,047	0,018	0,60	20	0,31	0,09	0,01	0,002	0,00	0,41	-0,19
60	0,17	0,11	0,01	0,01	0,00	0,001	0,002	0,017	0,009	0,33	6	0,15	0,06	0,00	0,002	0,00	0,22	-0,11
90	0,28	0,12	0,01	0,01	0,00	0,001	0,002	0,001	0,006	0,44	44	0,01	0,06	0,00	0,004	0,04	0,11	-0,33
110	0,28	0,11	0,01	0,01	0,00	0,000	0,002	0,001	0,008	0,42	7	0,14	0,06	0,01	0,002	0,02	0,22	-0,20
Agua I/7	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Cu	Mn	Zn	Σcat	COD	Cl	SO4	NO3	PO4	F	Σanion	cat-an
15	0,27	0,55	0,34	0,14	0,03	0,057	0,018	0,707	0,023	2,13	107	0,10	0,09	0,01	0,002	0,00	0,21	-1,92
30	0,33	0,27	0,01	0,04	0,02	0,010	0,031	0,187	0,047	0,94	46	0,13	0,03	0,00	0,000	0,03	0,19	-0,76
60	0,48	0,26	0,01	0,02	0,03	0,012	0,028	0,004	0,034	0,88	29	0,45	0,06	0,01	0,002	0,05	0,57	-0,30
90	0,32	0,17	0,01	0,01	0,51	0,002	0,009	0,001	0,033	1,06	15	0,39	0,09	0,06	0,003	0,04	0,58	-0,47
110	0,31	0,10	0,01	0,01	0,73	0,002	0,023	0,001	0,008	1,10	5	0,34	0,01	0,01	0,001	0,01	0,36	-0,74
Agua I	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Cu	Mn	Zn	Σcat	COD	Cl	SO4	NO3	PO4	F	Σanion	cat-an
15	0,15	0,48	0,17	0,15	0,08	0,022	0,006	0,314	0,014	1,38	60	0,56	0,18	0,06	0,014	0,00	0,82	-0,57
30	0,25	0,23	0,01	0,03	0,02	0,005	0,005	0,120	0,016	0,68	27	0,07	0,03	0,00	0,002	0,02	0,12	-0,56
60	0,27	0,15	0,00	0,01	0,02	0,004	0,004	0,037	0,013	0,52	14	0,23	0,03	0,01	0,006	0,49	0,76	0,24
90	0,87	0,10	0,00	0,00	0,52	0,002	0,007	0,003	0,020	1,59	9	0,19	0,04	0,00	0,001	0,03	0,26	-1,33
110	0,34	0,14	0,01	0,01	0,50	0,001	0,012	0,002	0,023	1,03	3	0,39	0,01	0,00	0,003	0,07	0,47	-0,56
Fuente I/5	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Cu	Mn	Zn	Σcat	COD	Cl	SO4	NO3	PO4	F	Σanion	cat-an
15	0,20	0,50	0,19	0,15	0,07	0,020	0,007	0,319	0,026	1,47	88	0,37	0,02	0,01	0,001	0,55	0,95	-0,53
30	0,33	0,38	0,02	0,04	0,07	0,007	0,001	0,086	0,002	0,92	56	0,06	0,04	0,00	0,001	0,00	0,10	-0,82
60	0,42	0,21	0,01	0,01	0,02	0,004	0,003	0,043	0,024	0,74	12	0,20	0,12	0,01	0,002	0,00	0,39	-0,35
90	0,43	0,15	0,00	0,01	0,72	0,001	0,004	0,003	0,012	1,34	6	0,23	0,08	0,01	0,001	0,00	0,32	-1,02
110	0,28	0,14	0,01	0,01	0,55	0,001	0,004	0,001	0,009	1,00	4	0,13	0,01	0,00	0,001	0,01	0,15	-0,85

Tabla 4.53. Balances de cargas (meq/L) de la solución edáfica extraída con cámaras de Richards. El COD se expresa en mg/L.

VIII I/3	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Cu	Mn	Zn	Σcat	COD	Cl	SO4	NO3	PO4	F	Σanion	cat-an
15	0,37	0,52	0,08	0,14	0,02	0,032	0,008	0,267	0,028	1,46	63	0,56	0,04	0,00	0,001	0,00	0,61	-0,85
30	0,46	0,44	0,01	0,04	0,01	0,008	0,025	0,147	0,061	1,20	7	0,43	0,03	0,01	0,000	0,00	0,47	-0,73
60	0,40	0,28	0,01	0,04	0,01	0,002	0,015	0,017	0,031	0,80	10	0,36	0,01	0,01	0,000	0,00	0,39	-0,42
VIII I	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Cu	Mn	Zn	Σcat	COD	Cl	SO4	NO3	PO4	F	Σanion	cat-an
15	0,39	0,34	0,02	0,04	0,02	0,005	0,008	0,093	0,018	0,94	37	0,30	0,01	0,01	0,001	0,00	0,33	-0,61
30	0,43	0,27	0,00	0,01	0,01	0,002	0,007	0,045	0,024	0,81	6	0,29	0,02	0,01	0,000	0,00	0,32	-0,49
60	0,33	0,20	0,00	0,01	0,01	0,001	0,003	0,008	0,010	0,56	6	0,26	0,01	0,01	0,000	0,00	0,28	0,28
viii 15	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Cu	Mn	Zn	Σcat	COD	Cl	SO4	NO3	PO4	F	Σanion	cat-an
15	0,13	0,41	0,03	0,13	0,04	0,017	0,019	0,204	0,023	1,01	40	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00	0,00	-1,01
30	0,44	0,36	0,00	0,01	0,01	0,002	0,002	0,055	0,014	0,90	5	0,41	0,03	0,02	0,000	0,00	0,46	-0,43
60	0,17	0,25	0,00	0,01	0,02	0,006	0,002	0,015	0,007	0,49	7	0,26	0,03	0,04	0,000	0,00	0,34	-0,15
Nav. I/3	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Cu	Mn	Zn	Σcat	COD	Cl	SO4	NO3	PO4	F	Σanion	cat-an
15	0,33	0,34	0,04	0,07	0,01	0,002	0,015	0,017	0,018	0,84	25	0,19	0,08	0,00	0,001	0,47	0,74	-0,10
30	0,42	0,15	0,04	0,05	0,01	0,004	0,014	0,051	0,019	0,77	28	0,39	0,01	0,01	0,000	0,30	0,70	-0,07
60	0,06	0,05	0,01	0,01	0,01	0,005	0,024	0,033	0,023	0,23	11	0,27	0,02	0,01	0,000	0,06	0,36	0,13
90	0,22	0,04	0,00	0,01	0,00	0,001	0,013	0,002	0,022	0,31	5	0,08	0,01	0,00	0,000	0,03	0,11	-0,20
Nav. I	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Cu	Mn	Zn	Σcat	COD	Cl	SO4	NO3	PO4	F	Σanion	cat-an
15	0,22	0,22	0,02	0,02	0,01	0,002	0,012	0,008	0,028	0,54	45	0,11	0,08	0,00	0,001	0,00	0,19	-0,35
30	0,25	0,09	0,01	0,02	0,01	0,001	0,003	0,017	0,011	0,40	15	0,29	0,01	0,00	0,000	0,01	0,32	-0,09
60	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,001	0,004	0,014	0,007	0,10	6	0,14	0,01	0,01	0,000	0,00	0,16	0,05
90	0,15	0,04	0,01	0,01	0,00	0,000	0,002	0,001	0,007	0,21	4	0,17	0,02	0,00	0,000	0,00	0,19	-0,02
Nav. 15	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Cu	Mn	Zn	Σcat	COD	Cl	SO4	NO3	PO4	F	Σanion	cat-an
15	0,20	0,26	0,03	0,04	0,04	0,004	0,004	0,017	0,028	0,61	112	0,12	0,09	0,00	0,000	0,00	0,21	-0,41
30	0,22	0,08	0,02	0,00	0,02	0,002	0,002	0,033	0,004	0,39	17	0,28	0,02	0,00	0,001	0,00	0,31	-0,08
60	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,002	0,002	0,019	0,006	0,11	7	0,16	0,03	0,01	0,000	0,00	0,20	0,08
90	0,19	0,07	0,01	0,01	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,28	1	0,05	0,01	0,00	0,001	0,00	0,07	-0,21

Tabla 4.54. Balances de cargas (meq/L) de la solución edáfica extraída con cámaras de Richards. El COD se expresa en mg/L.

4.3.4. Correlaciones entre parámetros.

Los elementos de las soluciones edáficas obtenidas con las cámaras de Richards que se correlacionaron estadísticamente con el pH fueron los cationes (unos en razón directa: K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, y otros negativa: Na y Al), en menor medida con los nitratos y, en conjunto, con la conductividad eléctrica (véase Tabla 4.55). La relación negativa del Al con el pH, también se observó en el trabajo de Alvarez *et al.* (1992). La correlación positiva del pH con el Ca también se registró en otros trabajos (Ransom & Smeck, 1986). La buena correlación del pH con los cationes se atribuye a un reemplazamiento en el complejo de cambio del suelo de hidrogeniones por cationes metálicos (Feller, 1977). La conductividad eléctrica también se relacionó con los cationes (mayoritarios y minoritarios) en razón directa. El Na quedó fuera de esta correlación. Es de destacar la no correlación del COD con el resto de los cationes. En las soluciones de los tubos de succión sí se establecieron correlaciones con el COD; en este caso, el único factor era la profundidad, con una posible covariación de la conductividad eléctrica y el COD.

En la solución extraída con las cámaras de Richards también se observó una relación con la profundidad, pero con el añadido del fraccionamiento de las muestras por presión, con lo cual, ni la conductividad eléctrica ni el COD tuvieron una tendencia definida. Tipping *et al.* (1995), describen los procesos edáficos en los siguientes términos: Existe una interdependencia entre la capacidad tamponadora del pH del suelo, el mantenimiento de los metales en solución y el COD. El pH está condicionado por el mantenimiento de los metales en solución, así como este proceso depende, a su vez, de la competición entre los cationes, pH y COD. Las propiedades de adsorción de la materia orgánica dependen de su carga eléctrica neta, y a su vez de sus enlaces. De modo que estos procesos se consideran simultaneos y correlacionados. El Na es un catión independiente, relacionado tan sólo con el Al y el Si. Sin embargo, no se correlacionó con los cloruros, con los que, en principio, entraron acompañado en el sistema, como afirman en sus trabajos Stevens *et al.*

	pH	cond	COD	Na	K	Ca	Mg	Si	Al	Fe	Cu	Mn	Zn	Cl	SO4	NO3	PO4	F	
pH	pH	0,53	0,03	-0,46	0,44	0,64	0,65	-0,14	-0,54	0,61	0,32	0,63	0,26	0,10	0,20	0,30	0,19	0,16	
c. ele.	cond		-0,02	-0,01	0,83	0,93	0,86	0,34	-0,17	0,91	0,28	0,90	0,21	0,06	0,39	0,18	0,23	0,24	
COD				-0,06	-0,08	0,01	0,02	-0,27	-0,16	-0,02	-0,15	-0,01	-0,13	0,08	-0,13	-0,08	-0,11	-0,08	
Na	-5				Na	0,12	-0,13	-0,14	0,48	0,47	-0,06	0,15	-0,12	0,24	0,11	0,08	-0,11	-0,02	0,04
K	5	0,1			K	0,78	0,87	0,48	-0,13	0,76	0,17	0,77	0,22	0,14	0,56	0,29	0,46	0,28	
Ca	1	0,1			Ca	0,91	0,30	-0,19	0,95	0,12	0,95	0,05	0,14	0,40	0,30	0,36	0,18		
Mg	1	0,1			Mg	0,1	0,1	0,25	-0,27	0,79	0,13	0,85	0,09	0,25	0,45	0,36	0,46	0,36	
Si				5	5			Si	0,71	0,34	0,14	0,35	0,31	0,07	0,28	0,24	0,30	-0,03	
Al	-1			5				Al	-0,22	-0,05	-0,23	0,16	0,18	-0,03	0,16	0,01	-0,18		
Fe	1	0,1			0,1	0,1	0,1		Fe	0,27	0,97	0,14	0,05	0,38	0,25	0,32	0,04		
Cu									Cu	0,18	0,78	0,18	-0,08	0,00	-0,08	0,06			
Mn	1	0,1			0,1	0,1	0,1		Mn	0,09	0,01	0,35	0,24	0,33	0,09				
Zn									Zn	0,22	0,09	0,12	-0,02	0,03					
Cl									Cl	0,26	0,62	0,55	0,21						
SO4	5				1	5	5		5			SO4	0,62	0,64	-0,13				
NO3												NO3	0,75	-0,08					
PO4					5		5					PO4	0,1	0,06					
F																	F		

Tabla 4.55. Matriz de correlación (r) de los parámetros analizados de la solución del suelo extraída en las cámaras de Richards. En la parte inferior del cuadro se exponen los niveles de significación (0,1, 1 y 5 %). Casillas en blanco: correlación no significativa.

(1989), Edmonds *et al.* (1991) y Alvarez *et al.* (1992), aunque su procedencia está también ligada a la alteración mineral, como ya se explicó en el apartado C). Los **cationes mayoritarios** se relacionaron, en general, con los aniones (salvo con el cloruro). Los **cationes minoritarios** que más correlaciones presentaron fueron el Fe y el Mn, es decir los cationes minoritarios más afectados por las condiciones edáficas de pH y redox. Los **aniones** se correlacionaron entre sí, haciéndolo a su vez también con el resto de cationes. Los cloruros y fluoruros tuvieron un comportamiento, en general, independiente. No obstante, los fluoruros tienden a formar complejos con el Si (Iller, 1979), Al y Fe (Lindsay, 1979). Los complejos formados entre los cloruros y los cationes no son muy significativos en suelos ácidos (Lindsay, 1979).

En resumen, el pH, la conductividad eléctrica y el COD se han correlacionado de modo directo, posible reflejo de una interrelación entre ellos, como ya describieron Tipping *et al.* (1995). Se han encontrado algunas correlaciones entre aniones (sulfatos y fosfatos) y cationes (mayoritarios y Fe) con los que tienden a asociarse (Lindsay, 1979). El encontrar bajas correlaciones en cloruros, fluoruros y Na puede ser debido a que son elementos muy lixiviables.

4.3.5. Comparación de resultados de las cámaras de Richards con los obtenidos con los tubos de succión y los lisímetros sin tensión.

Las técnicas de extracción de agua de suelo utilizados recogen distintos tipos de agua: los lisímetros sin tensión el agua de drenaje rápido; los tubos de succión el agua matricial, que constituye la humedad del suelo y retenida a un pF no superior a 3.2 (2 bares); y las cámaras de Richards, con agua matricial retenida hasta un pF de 4.2 (15 bares).

Considerando los valores medios de concentración del agua edáfica entre parcelas obtenidas en la superficie del perfil (15 cm), por un lado, y en profundidad (90 cm), por otro, con las tres técnicas de extracción, se han obtenido los siguientes resultados (véase Tabla 4.57 y Figuras 4.57 y 58):

- Los mayores valores de pH, conductividad eléctrica y COD correspondieron a las aguas de las cámaras de Richards en **superficie**. Estos parámetros están interrelacionados (Tipping *et al.*, 1995), aunque cabe pensar que el que marca la pauta es el COD. Las aguas matriciales de superficie se pueden considerar la parte más activa del perfil edáfico, ya que su interacción con los lavados de hojarasca es directa.

- Las aguas de **superficie** procedentes de las cámaras de Richards registraron las mayores concentraciones de, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, sulfatos (todos ellos asociados a la materia orgánica del suelo), Na, fluoruros y cloruros.

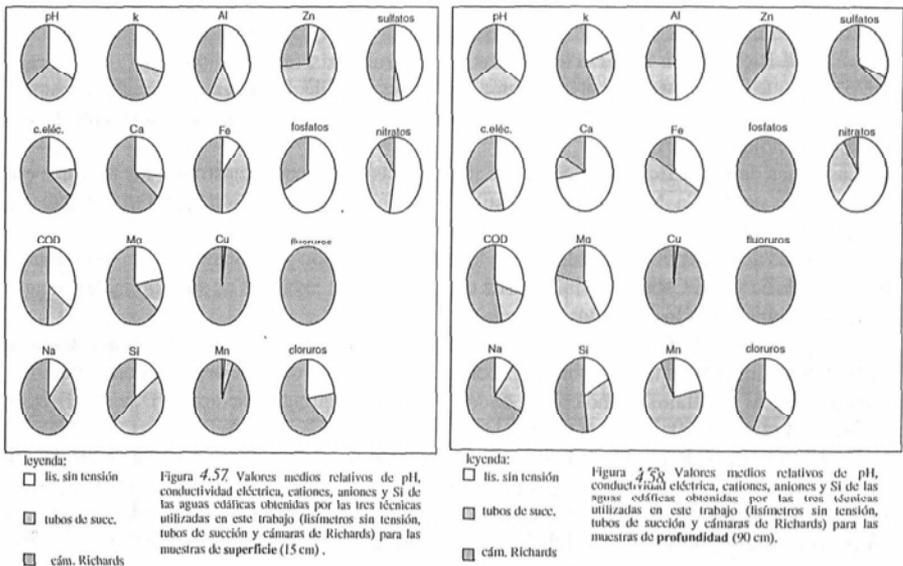
- Las aguas de **superficie** procedentes de los tubos de succión presentaron las mayores concentraciones de Si y Zn. Cabe la posibilidad de que las aguas de los tubos de succión incluyan aguas de drenaje rápido (en los periodos de lluvia).

- Las aguas de **superficie** de los lisímetros sin tensión obtuvieron las mayores concentraciones de fosfatos y nitratos (aniones solubles procedentes del lavado de la hojarasca), con valores muy igualados de Al y sulfatos, como corresponde a las aguas de circulación rápida (David & Driscoll, 1984; Vogt *et al.*, 1990; David *et al.*, 1991a).

- En las muestras de **profundidad** se han mantenido las proporciones relativas entre los tres tipos de aguas del pH y el COD, aunque se registra un aumento de la conductividad eléctrica a favor de las aguas de drenaje rápido, acompañado de un incremento en Ca, Mg, Al, Fe, Mn, cloruros y nitratos, posiblemente debido a la minealización del COD y la pérdida de estos iones al pasar a las aguas de drenaje rápido.

	SUPERFICIE (15 cm)			PROFUNDIDAD (90 cm)		
	lis.sin tensión.	tubos succ.	cám. Richards	lis.sin tensión.	tubos succ.	cám. Richards
pH	5,8	5,8	6,3	5,8	5,4	5,8
c.eléc.	63	32	175	64	29	48
COD	41	19	59	12	7	22
Na	0,95	2,05	5,10	1,22	2,43	7,81
k	5,63	2,80	11,30	1,11	1,27	3,31
Ca	2,91	0,99	7,18	2,26	0,33	0,53
Mg	1,74	1,06	5,03	0,84	0,79	0,44
Si	2,65	8,33	6,29	3,20	5,70	9,72
Al	0,99	0,36	0,98	0,40	0,21	0,20
Fe	0,08	0,27	0,35	0,08	0,12	0,04
Cu	0,004	0,002	0,29	0,003	0,001	0,164
Mn	0,05	0,18	3,15	0,09	0,29	0,03
Zn	0,08	0,95	0,36	0,02	0,38	0,25
fosfatos	0,53	-	0,25	-	-	0,21
fluoruros	-	-	1,95	-	-	0,57
cloruros	3,44	2,15	9,56	5,09	3,23	6,45
sulfatos	5,91	0,67	6,37	2,23	0,30	4,58
nitratos	3,61	2,57	0,69	4,43	2,27	0,58

Tabla 4.56. Valores medios de los parámetros analizados (conductividad eléctrica en $\mu\text{S}/\text{cm}$.; concentración en mg/L) de la solución edáfica obtenida por las tres técnicas de extracción (diferenciando entre muestras de superficie y de profundidad). (-) por debajo del límite de detección.



"CESIÓN DE BIOELEMENTOS DEL ROQUEDO AL AGUA EDÁFICA."



CAPITULO

La concentración de las soluciones edáficas es resultado del equilibrio dinámico entre las entradas de iones por la superficie del perfil, la movilidad de éstos, los equilibrios con los componentes orgánico y mineral del suelo y los flujos de aguas presentes. Por tanto, son muchos los componentes en equilibrio hipotético con la solución del suelo. Se considera que el equilibrio de la solución con los minerales del suelo requiere unos días de estabilización (Bringmark, 1980; Gorham & McFee, 1980; Barbee & Brown, 1986) y, por ello, muchos autores omiten su estudio, considerando que el flujo de agua no permite esta estabilización (Feller, 1977; Johnson *et al.*, 1986; Ransom & Smeck, 1986; Stevens *et al.*, 1989; Edmonds *et al.*, 1991; Ponizovskiy & Polubesova, 1991). No obstante, también ha habido intentos de explicar la concentración de elementos en las soluciones edáficas a partir de los equilibrios termodinámicos de los minerales constituyentes del perfil (Peñáñez *et al.*, 1980; Kittrick, 1980; David & Driscoll, 1986; Liator, 1987; Karahtanasis, 1991; Calvo & Alvarez, 1993).

5.1. AGUAS DE ENTRADA EN EL PERFIL Y SOLUCIÓN EDÁFICA.

Considerando la solución de lavado de hojarasca que penetra en el suelo como solución inicial, se tendrá que esta solución debe equilibrarse con la matriz edáfica, en la consecuente transformación de la concentración de la solución del suelo en los primeros cm. Si se compara la composición de la agua recogida con el lisímetro sin tensión de **escorrentía superficial (ES)** con el agua obtenida en los **tubos de succión de los 15 primeros cm del suelo (TS)**, se observa que existen **claras diferencias** (véase Figura 5.1):

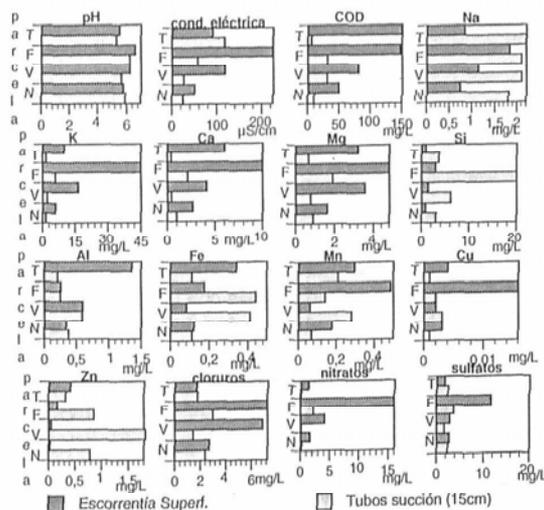


Figura 5.1. Representación de las aguas de escorrentía superficial y las recogidas con los tubos de succión colocados a 15 cm de profundidad en los perfiles edáficos seleccionados: Trevejo (T), Fuenteaguinaldo (F), Villasrubias (V) y Navasfrías (N).

- El pH de ES es ligeramente mayor que en TS, salvo en [P4]. Esto podría ser debido a la mayor concentración de COD en ES, que ayuda a mantener cationes en solución y con ello el aumento de pH (Macedo, 1993).

- La conductividad eléctrica y el COD de ES también fue mayor que la de TS, salvo en [P1] para la conductividad eléctrica. El agua de ES es de arrastre y de lavado de hojarasca y, por ello, era de esperar que estos parámetros fueran mayores.

- La concentración de Si, Zn y Na, sin embargo, fue mayor en TS que en ES (siendo el Al aproximadamente igual, salvo en el caso de las de [P1] que fue menor). En principio, estos elementos se pue-

den considerar procedentes en su mayoría del equilibrio con los componentes edáficos (mineralógicos y biológicos).

- La concentración de Fe de TS de las parcelas de [P2] y [P3] fue mayor que la del ES, y al contrario para [P4] y [P1]. Las primeras parcelas son las que presentan peor drenaje interno y mayor concentración de Fe. La permanencia del agua en el perfil es un factor determinante para alcanzar el equilibrio con la matriz del suelo (Hemingway, 1983).

- El resto de los iones: Mn y Cu (salvo en [P3]), K, Ca, Mg, cloruros, nitratos y sulfatos se concentraron más en las muestras de ES que en las de TS. Este exceso de iones hacen en un principio desplazar las reacciones mineralógicas a la precipitación de arcillas secundarias (caolinita, gibsita).

Es un interrogante hasta qué punto las aguas de los tubos de succión son reflejo del equilibrio con los minerales del suelo o pertenecen a las aguas de lavado de hojarasca.

5.2. CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS.

En las comparaciones entre las aguas de drenaje y las matriciales se podría considerar que el Na y el Si son de procedencia fundamentalmente mineral, ya que se presentan en mayor concentración en las aguas de la matriz respecto a las de drenaje. Cabe pensar que existe la posibilidad de aporte destacable del resto de iones por parte de las aguas de drenaje a las aguas de matriz, suponiendo que existe una comunicación abierta entre éstas.

Las aguas consideradas en este apartado van a ser aquellas extraídas con los tubos de succión en el campo y, las obtenidas con las cámaras de Richards, en el laboratorio, diferenciándolas por perfiles y por profundidades. La representación en diagramas termodinámicos de los valores de concentración en cationes (Na, K, Ca, Mg, Al) y el ácido ortosilícico, dan una orientación del equilibrio mineral posible, a partir de las soluciones edáficas. La obtención de los coeficientes de actividad se obtuvieron de la fórmula extendida de Debye-Hückel, con la fuerza iónica como: $I = 1/2 \sum C_j z_j^2 = 10^{-4}$ calculados según Stumm & Morgan (1981), de tal modo que se les han asignado los siguientes **coeficientes de actividad**:

Al ³⁺ , Fe ³⁺ , PO ₄ ³⁻	0,90
Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , SO ₄ ²⁻	0,96
Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻	0,99

En el diagrama de minerales en equilibrio con las concentraciones molares de Na, Ca, K con H y H₄ SiO₄ (véanse Figura 5.2 y Tabla 5.1) se observa que todas las aguas caen dentro del campo de la **caolinita**. Esta caolinita no es una arcilla típica de formación en *Cambisoles* (Duchaufour, 1984), sino más bien se supone que es el resultado del equilibrio de las aguas con un perfil con caolinita relicta. En el diagrama construido a partir de las actividades Mg con H y SiO₂, las aguas consideradas caen de nuevo en el campo de estabilidad de la caolinita (véase Figura 5.3). En estos mismos términos se construye el diagrama utilizado por Nesbitt & Young (1984, incluyendo también la actividad del K), pero en este caso las muestras de los tubos de succión se reparten en dos campos de estabilidad, el de la caolinita y el de la gibsita, siendo las muestras procedentes de las parcelas con mayor drenaje las que caen en el campo de la **gibsita** (véase Figura 5.6). Este resultado está en concordancia con el razonamiento hecho por Hemingway (1983) respecto a las condiciones de drenaje para el equilibrio mineral. Las soluciones edáficas extraídas con las cámaras de Richards representadas en el diagrama de la actividad del Mg se reparten también en los dos campos (caolinita y gibsita), pero más desplazados hacia el campo de la caolinita. Estas aguas han permanecido al menos dos días en contacto con la matriz del suelo y, quizás por ello, se encuen-

T	Trejejo 15 cm
T	Trejejo 30 cm
T	Trejejo 60 cm
T	Trejejo 90-110 cm
F	Fuenteguinaldo 15 cm
F	Fuenteguinaldo 30 cm
F	Fuenteguinaldo 60 cm
F	Fuenteguinaldo 90-110 cm
V	Villasrubias 15 cm
V	Villasrubias 30 cm
V	Villasrubias 60 cm
N	Navasfrías 15 cm
N	Navasfrías 30 cm
N	Navasfrías 60 cm
N	Navasfrías 90 cm

Tabla 5.1. Leyenda de las Figuras de este capítulo: perfil-profundidad (en cm).

desequilibrio por aporte de K de la descomposición de la hojarasca, de las aguas matriciales superficiales.

- Parece que, en las condiciones actuales, la caolinita permanecería estable, siendo más discutible si se está formando o destruyendo.
- Las muestras procedentes de las parcelas con mayor drenaje se encuentran en algunos gramas en el campo de la estabilidad de la gibsita (véanse Figuras 5.5, a 5.8), hecho que se puede justificar por el posible desequilibrio de las aguas procedentes de los tubos de succión en los perfiles más drenados (Heminway, 1983).

5.3. CONSIDERACIONES FINALES.

La cesión de bioelementos en el caso de estos perfiles forestales se ha encontrado bastante reducida, debido probablemente a que estos perfiles estaban ya desaturados en bases (debido a una alteración relicta). No obstante, la entrada de material en superficie por aportes laterales puede contribuir en la cesión de bioelementos, aunque debido a la alta interacción de este nivel con las aguas de lavado de la hojarasca, resulta difícil cuantificar en qué medida (registrando las aguas de lavado de hojarasca en muchos de los casos concentraciones en bioelementos mayores que las de las aguas matriciales obtenidas con los tubos de succión, véase Figura 5.1).

La influencia de la materia orgánica (en solución: COD, o en suspensión) en las aguas edáficas (superficiales) queda reflejado en los desequilibrios encontrados en estas aguas respecto a los diagramas termodinámicos de equilibrio mineral.

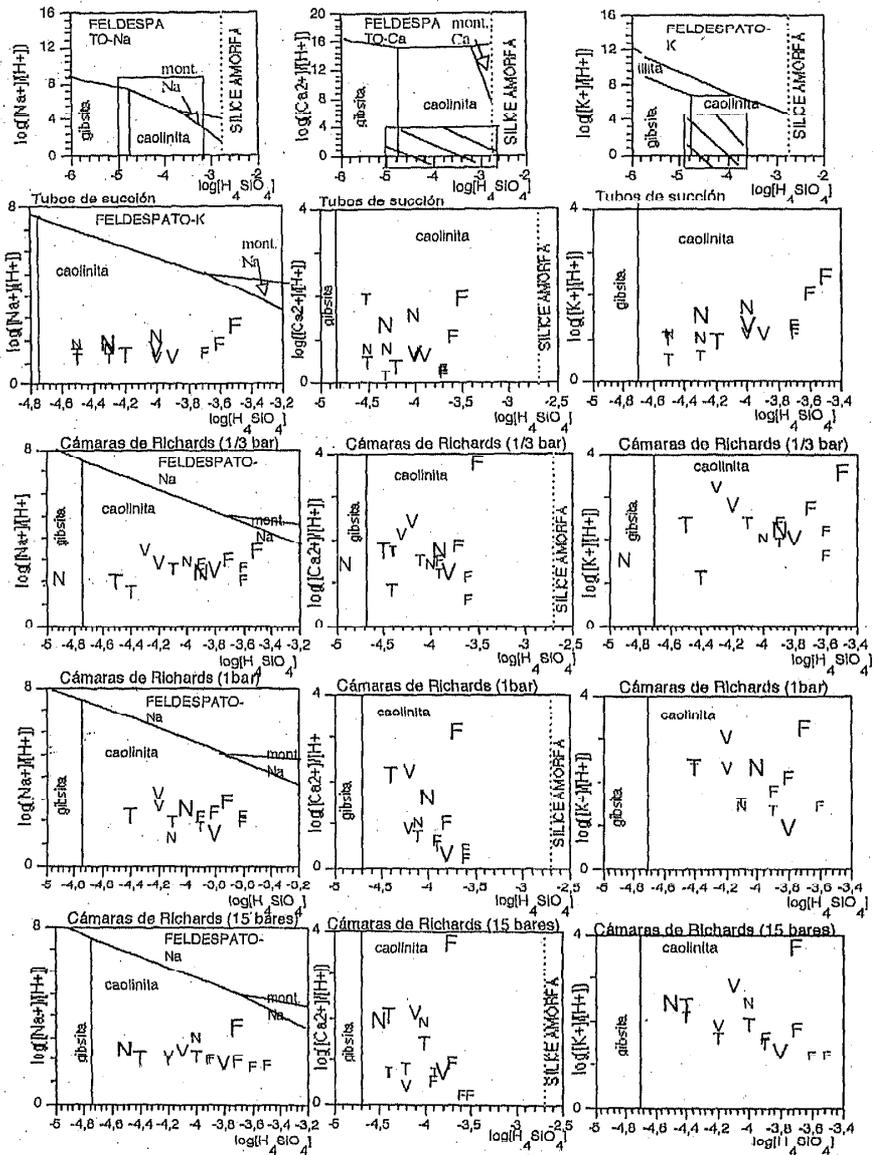
Los únicos indicios (a partir de la relación entre las aguas de lavado y las de la solución edáfica) de aportes del roquedo se encuentran en el Si y el Na. En el resto de los elementos el mayor aporte procede de las aguas de lavado de la hojarasca. No obstante el horizonte húmico registra un reciclado importante de estas aguas de lavado, disminuyendo en gran medida su concentración en aguas de drenaje profundo (Menéndez *et al.*, 1995).

tren más concentradas en en campo de la caolinita. Para el diagrama de la actividad del K (véase Figura 5.4) las muestras desuperficie se desplazan a los campos de la microclina y la moscovita, posiblemente reflejo del desequilibrio de estas aguas con la matriz del suelo. En estos niveles del suelo, la entrada de agua se hace de un modo directo y el arrastre de iones, como se indicó al inicio de este capítulo, es importante. En la Tabla 5.1 se representa la leyenda de las Figuras de este capítulo.

De la utilización de estos diagramas de deduce lo siguiente:

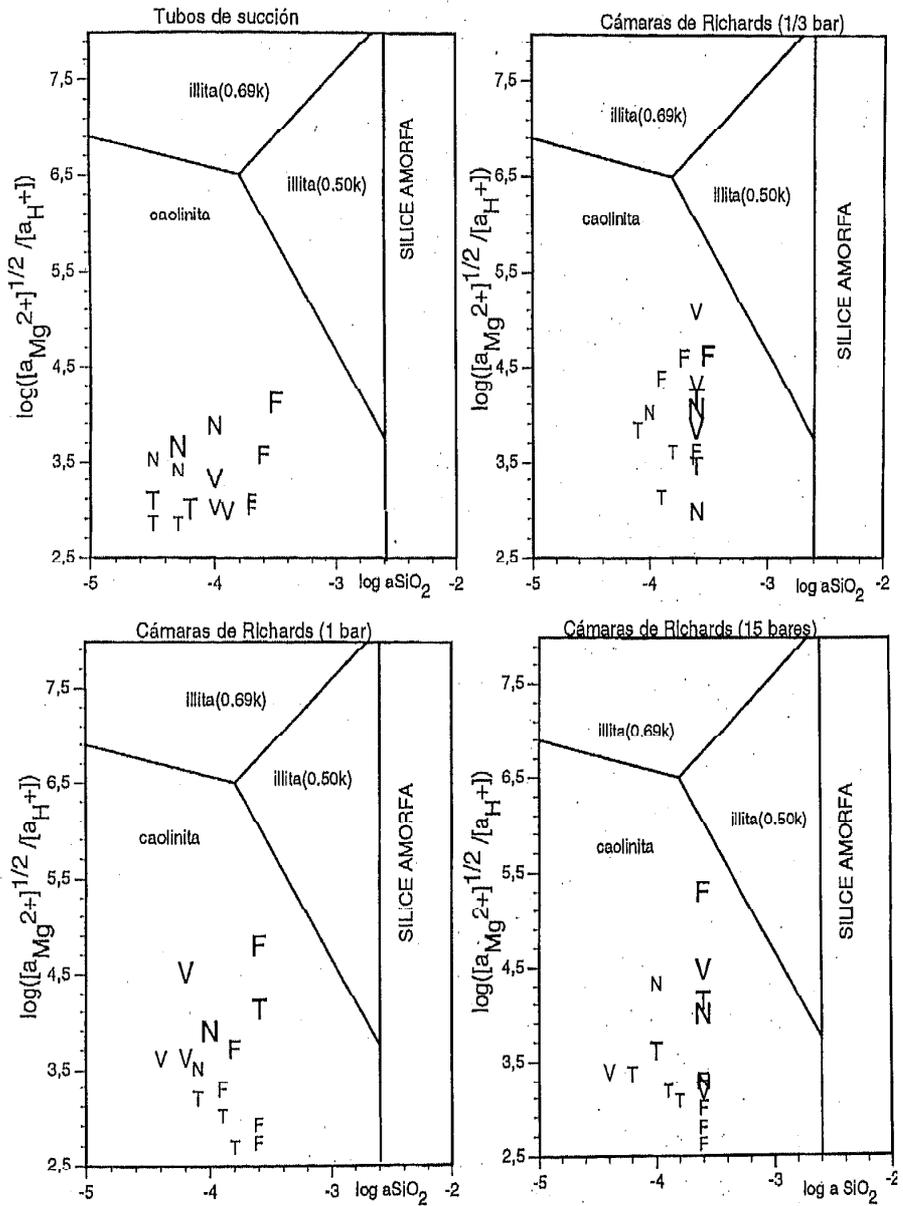
- Los diagramas en los que se trabaja con actividades dan algunos puntos erráticos.
- Estos puntos erráticos corresponden siempre a muestras de agua superficiales. Una conclusión es que estas aguas no son reflejo del equilibrio mineral.
- En otros casos, las aguas superficiales matriciales más retenidas (obtenidas con las cámaras de Richards, se acercan al campo de la illita (Figura 5.5), pudiendo ser reflejo de los aportes laterales de material fresco, y/o un

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA



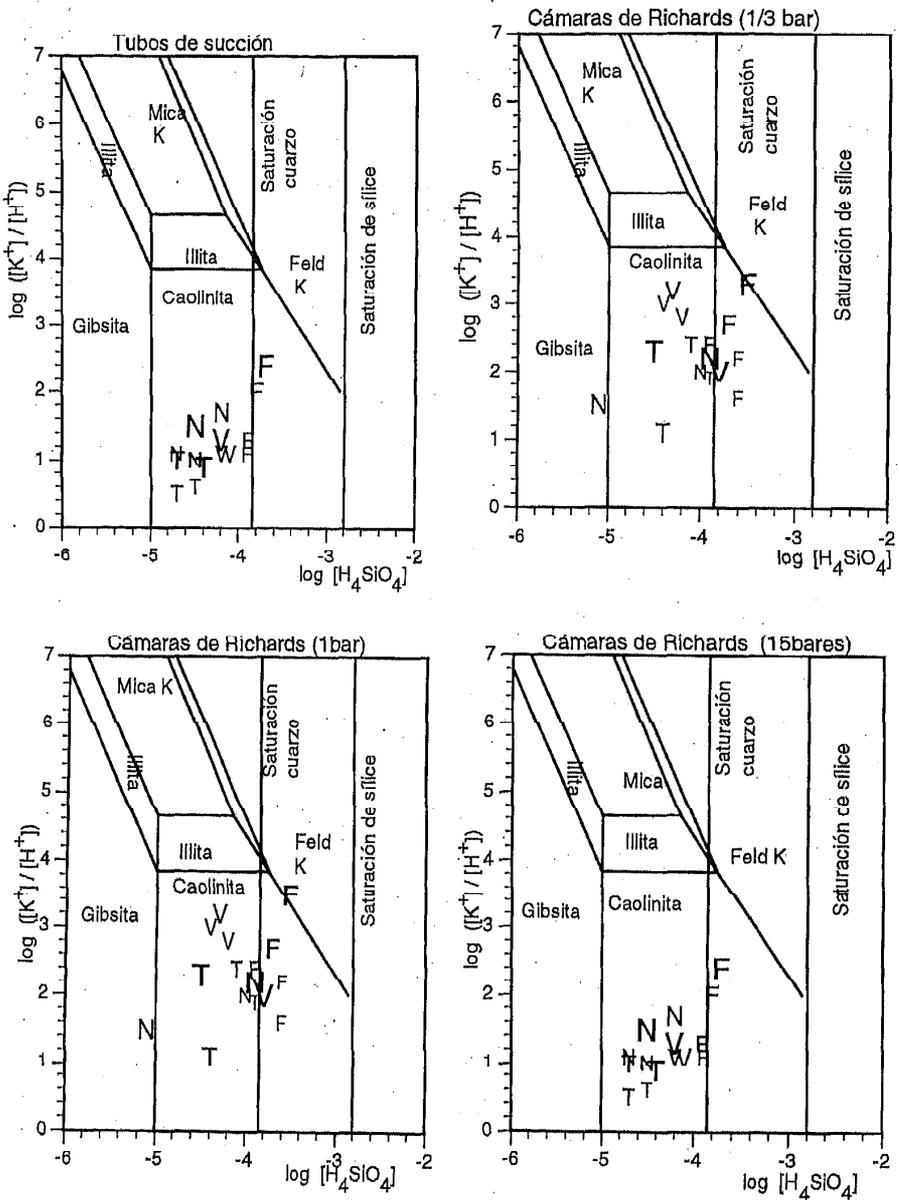
5.2. Representación de las concentraciones molares (logarítmica) del Na/H (figura izquierda), Ca/H (figura central) y K/H (figura derecha) frente a sílice disuelta (Sen & Guha, 1987), para las muestras de soluciones edáficas obtenidas en este estudio.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES: TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA



5.3. Diagramas isotermos (25°C) de actividades de Mg/H frente a SiO₂ de la illita (Aja et al., 1991. Representación de las soluciones edáficas extraídas con los tubos de succión y las cámaras de Richards.

EL AGUA EN SUELOS FORESTALES. TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, ANALÍTICA Y GEOQUÍMICA



5.4. Diagrama de estabilidad del sistema $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (Keller, 1970; Yuriv & Cross, 1979). Representación de las muestras de la solución edáfica extraídas con las distintas técnicas utilizadas.

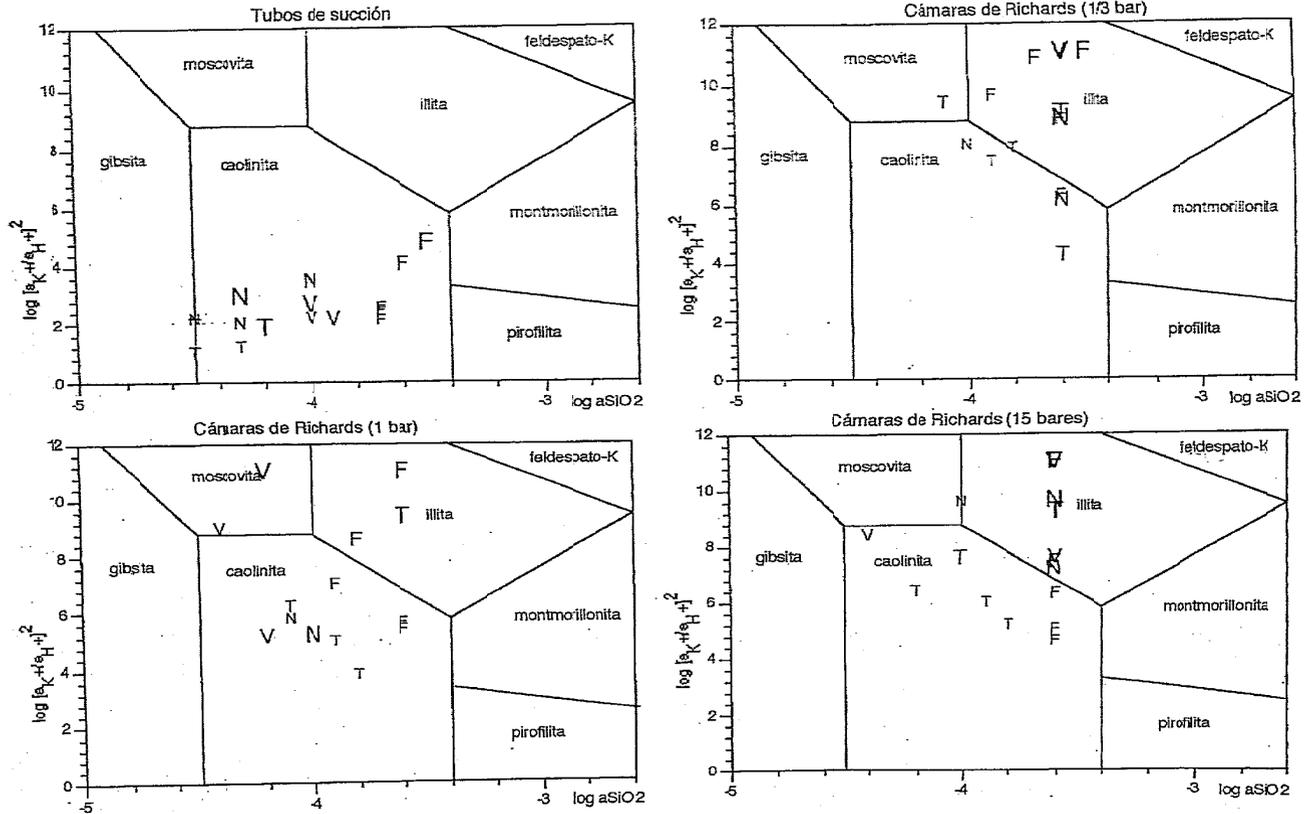


Figura 5.5. Diagramas de actividades iónicas, ilustrando las relaciones esperadas, considerando la illita y la montmorillonita como fase: discretas (Garrels, 1984). Representación de las soluciones edáficas: obtenidas con los tubos de succión y las cámaras de Richards.

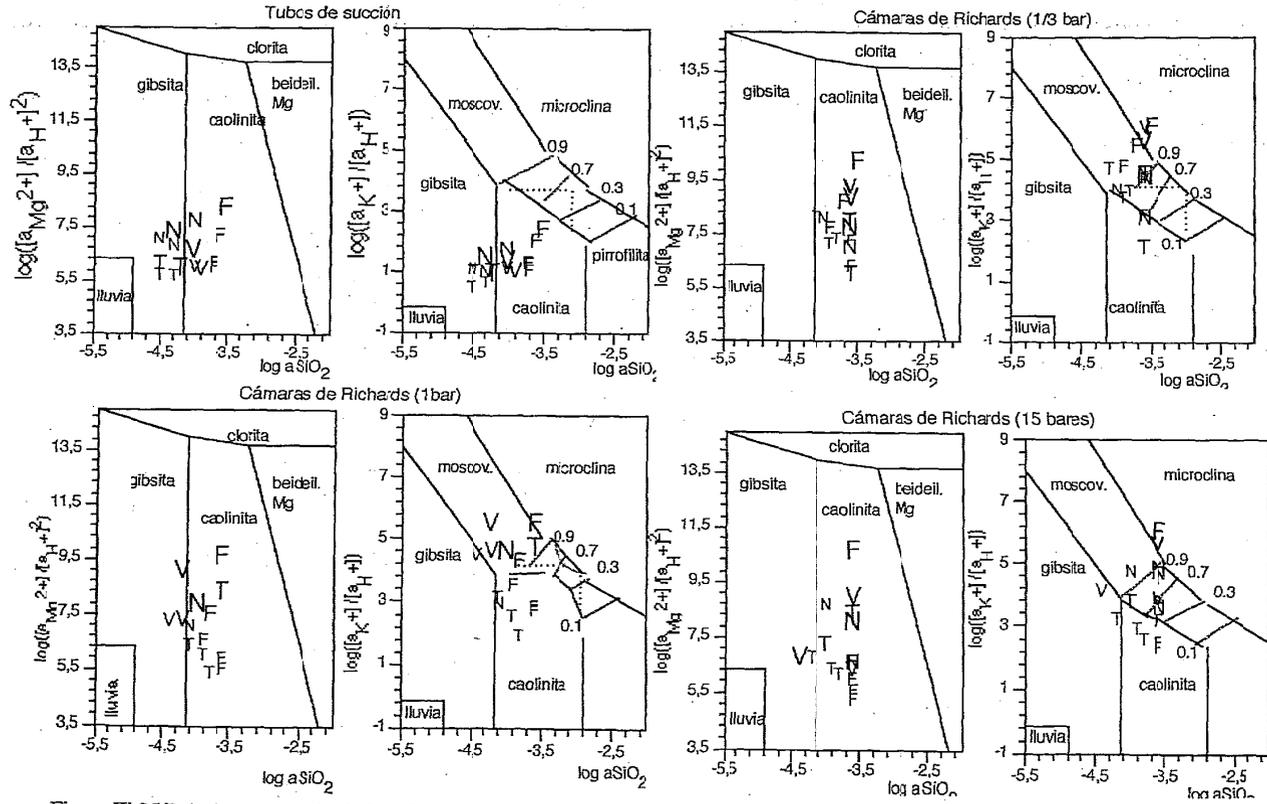


Figura 5.6. Relaciones termodinámicas de estabilidad mineral en función de las actividades (a) del Mg (figura izquierda) del K (figura derecha) del H⁺ y la sílice en solución (Nesbitt & Young, 1984). Representación de las muestras de solución de suelo extraídas con las diferentes técnicas utilizadas.

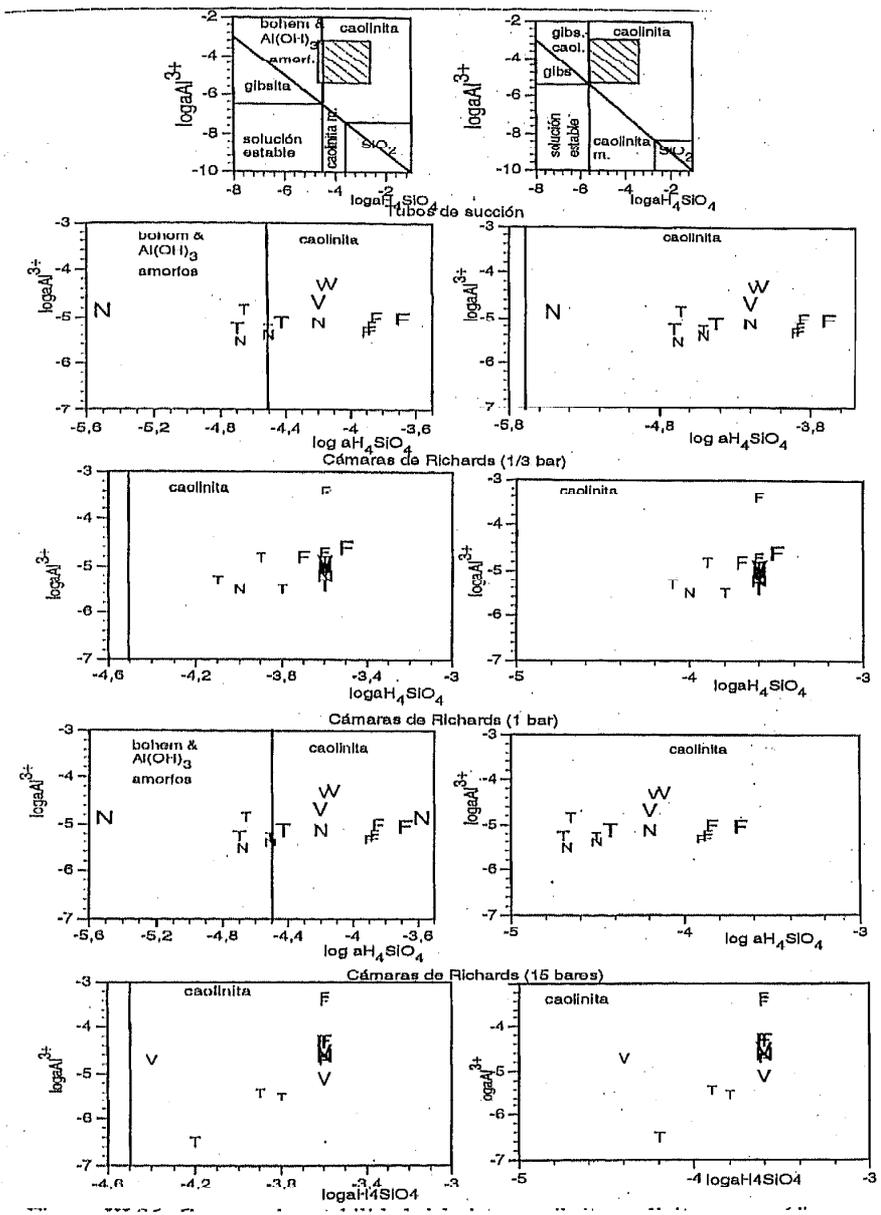


Figura 5.7. Campos de estabilidad del sistema gibsita-caolinita-cuarzo (diagramas de la izquierda) y del sistema Al(OH)₃-bohemita-caolinita-ópalo (Bronevay et al., 1975) de las distintas muestras de solución del suelo. El recuadro rayado corresponde a la zona ampliada.

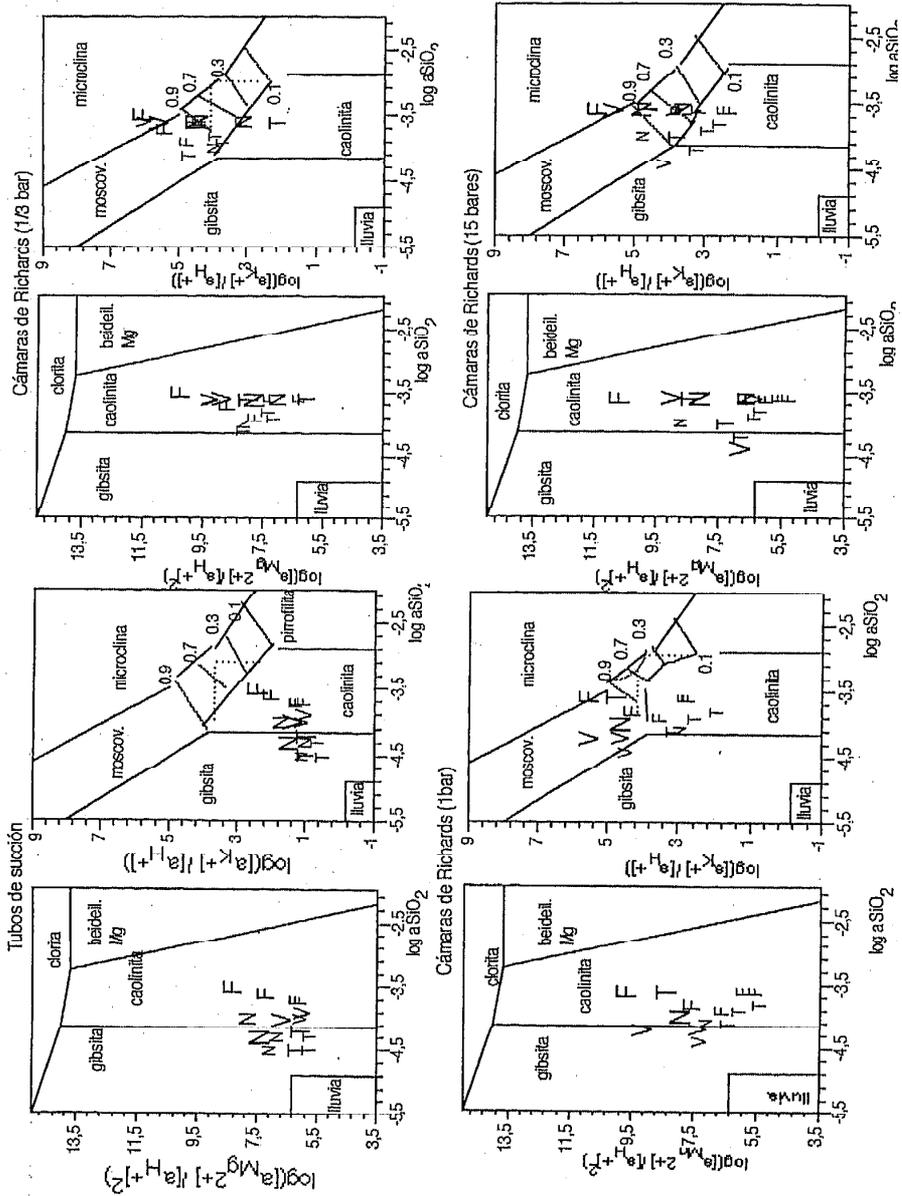
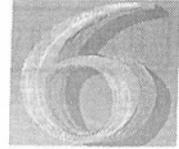


Figura 5.8. Campos de estabilidad del sistema gibsita-caolinita-ópalo (diagramas de la izquierda) y del sistema $Al(OH)_3$ amorfo-caolinita-cuarzo (Bronevoy et al., 1975) de las distintas muestras de solución de suelo seleccionadas. El recuadro rayado corresponde a la zona ampliada.

"CONCLUSIONES."



CAPITULO

TRAS el análisis y discusión de los resultados, y mención aparte de los afirmado en cada uno de los apartados de la discusión anterior, pueden señalarse más importantes las siguientes:

1. La conductividad hidráulica de los tubos de succión aumenta al hacerlo el tamaño del tubo. Los factores más diferenciables fueron el volumen del tubo y las características del punto de muestreo seleccionado para el estudio.

2. Para cada periodo de muestreo con los tubos de succión (de 1 a 2 semanas), el agua recogida procede (según la aproximación hecha en el laboratorio) de un área alrededor de la cerámica bastante limitado (de 2.5 a 6 cm de radio) y, por ello, se puede suponer que el agua recogida en cada tubo para cada muestreo no tuvo grandes interferencias con la recogida en otros tubos.

3. En la calibración química de la cerámica se han definieron los siguientes grupos de componentes edáficos, en función del cambio de concentración observado al atravesar la cerámica (sin considerar el cambio desproporcionado del Cu): - Porcentaje de cambio del 1 al 7%: Cl, NO₃⁻, SO₄⁼, Na, Si, Al y la conductividad eléctrica. - Porcentaje de cambio del 9 al 23%: H₂PO₄⁻, pH, COD, K, Ca, Mg y Mn. - Porcentaje de cambio del 45%: el Fe. Los iones, en general, se han visto poco afectados. Los óxidos de los componentes principales de la cerámica corresponden generalmente a los elementos (Al, K, Na, Ca y Si) de la solución edáfica menos modificados al atravesar la cerámica, excepto el Mg. El resto de iones de la solución edáfica se ha visto retenida en mayor medida, sobre todo el Cu y Fe.

4. Los resultados de la variación temporal (diferenciando el período de humectación y período de desecación del suelo) de la solución edáfica obtenida con los tubos de succión en el campo en el presente trabajo se han delimitado en los siguientes términos:

a) El **volumen** de agua recogido ha registrado una tendencia paralela a las precipitaciones atmosféricas que tienen lugar entre los tiempos de muestreo. El volumen de agua disponible en unas mismas condiciones de tensión y de contenido de agua edáfica fue menor en los inicios de los períodos de humectación que en los de desecación, justificable por el fenómeno de histéresis.

b) En cuanto al **pH** las diferencias no fueron significativas. Los valores de **conductividad eléctrica** y **COD** Si e **iones** (Ca, Mg, Al, Fe, Cu, Mn y Zn) fueron mayores en los períodos de humectación que en los de desecación. En principio la tendencia debería haber sido la opuesta, debido a la concentración de iones en el período de desecación por capilaridad y evapotranspiración. Sin embargo, no hay que menospreciar la actividad biológica de este período (bosques caducifolios), cuyos requerimientos han podido bajar la conductividad eléctrica y el COD de la solución edáfica. Los **aniones** (cloruros, sulfatos y nitratos) también se concentraron más en los períodos de humectación. Los mayores aportes atmosféricos en el período de humectación y el lavado en el otoño de los polvos estivales han podido ocasionar la mayor concentración en este período de humectación.

5. La diferenciación de la solución edáfica con la profundidad (obtenida con los tubos de succión) ha venido reflejada por: Un **descenso** con la profundidad del valor de pH (precisamente en las parcelas menos lluviosas y con peor drenaje interno), de conductividad eléctrica, COD; K, Ca y Mg; de Si (en las parcelas graníticas) y nitratos (en el perfil de [P2]). Y un **incremento** con la profundidad de la concentración de Na en todos los perfiles y Al, Fe y Mn sólo en el de [P3]. Esto apoyaría la teoría de los dos **compartimentos químicos** diferenciados en un perfil edáfico: el de **superficie**, gobernado por los ácidos orgánicos, con la formación de complejos organo-minerales, que mantienen los cationes en solución; y el de **profundidad**, controlado por aniones inorgánicos, que en este caso, debido al pH ácido de estas aguas, sería controlado por cloruros, sulfatos y nitratos. El caso del perfil de [P3] es un tanto particular, debido a que los ácidos orgánicos se concentran en mayor medida en la base del perfil (probablemente por problemas de mal drenaje, debidos a la abundancia de texturas finas y su escasa profundidad). El comportamiento del COD en los niveles de profundidad de [P3] sigue la misma tendencia de mantener los cationes en la solución en esta profundidad.

6. Se observa que las diferenciaciones entre perfiles de **pH** y **conductividad eléctrica** vienen determinadas por la pluviosidad y el tipo de drenaje interno, que condicionan la mayor o menor permanencia de las soluciones edáficas en el perfil; de este modo, las parcelas con mayor pluviosidad y mejor drenaje ([P1] y [P4]) presentaron los menores valores de pH y conductividad eléctrica. Respecto al **COD** se puede definir otro factor: el tipo de bosque (robleales o castañares). Los castañares son los mayores productores de hojarasca (Martín, 1995), aunque con un COD más degradable. Una mineralización del COD más intensa, alta pluviosidad relativa y el buen drenaje interno del perfil (debido a su elevada pendiente), hacen que el perfil de [P1] presente una concentración COD significativamente menor. La variabilidad entre parcelas de los **cationes mayoritarios** analizados parece estar más condicionada por el lavado del perfil que por su procedencia geológica, presentando un comportamiento paralelo al del COD. El Na, sin embargo, parece verse afectado también por el tipo de litología (en los perfiles graníticos más concentrado), sobre todo en los niveles de profundidad (aunque las variaciones son pequeñas). La diferenciación por parcelas de los **cationes minoritarios**, en general, sólo se observa en los niveles de profundidad, destacando los mayores valores de [P3], justificable por el mayor contenido relativo en COD (debido al peor drenaje). Se ha obtenido el siguiente orden de concentración: $Zn^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$, concidiendo con la secuencia de estabilidad admitida de complejos organo minerales. Los **cloruros** presentan un comportamiento independiente, con pocas diferencias entre parcelas, con tendencias compensadoras de cargas; los **sulfatos y nitratos** se ven afectados por los aportes de la hojarasca y el grado de dilución por la pluviosidad y, por ello, los mayores concentraciones se han registrado en los niveles superficiales de la parcela menos lluviosa ([P2]). No obstante, los sulfatos también se ven afectados por los óxidos amorfos del suelo, en mayor cantidad en el perfil de [P4], concordando con los altos contenidos de sulfatos de las aguas del nivel subsuperficial de este perfil.

7. Los parámetros analizados con valores más altos en los **lisímetros sin tensión** han sido: la conductividad eléctrica, el COD, Ca, Mg, Al, Fe y los aniones. El resto (pH, Na, Si, Mn, Zn) tuvieron mayores valores en los tubos de succión. El factor diferencial respecto a los lisímetros con tensión sería el efecto del filtrado del agua de entrada en la cerámica de los tubos de succión, que impide la entrada de moléculas grandes, coloides o partículas en suspensión de COD, con el

consiguiente descenso de cationes, aniones y pH. Por otro lado, las aguas de drenaje, de flujos rápidos y de arrastre, parecen estar más concentradas, en general, que las aguas de los flujos lentos correspondientes a las de la microporosidad del suelo. El Na y el Si se consideran de procedencia fundamentalmente mineral, ya que se presentan en mayor concentración en las aguas de la matriz respecto a las de drenaje. En el resto de los iones existe la posibilidad de un intercambio de iones de las aguas de drenaje y las aguas de matriciales, suponiendo una comunicación abierta entre éstas. La concentración característica de los flujos rápidos (más Al e H⁺) respecto a los lentos (más Ca y Mg) puede estar en las aguas del presente trabajo enmascarada por la influencia del COD (incrementando los valores de pH, de cationes en general), más abundante en los flujos rápidos.

8. Las aguas extraídas con las **cámaras de Richards**, procedentes de los horizontes húmicos presentan, en general, mayores concentraciones de COD, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, cloruros, sulfatos y nitratos que las aguas obtenidas en los niveles de profundidad del perfil, atribuible a la formación de complejos de los cationes con el COD, o procedentes de lavados de hojarasca. El Si (en el perfil pseudogleico de [P2]) y el Na, tienden a aumentar con la profundidad de toma de la muestra (elementos más independientes de la dinámica edáfica de la materia orgánica). No se han encontrado grandes diferencias de concentración entre **perfiles** en las aguas edáficas, en concordancia con la semejanza del quimismo de la roca y la homogeneidad edáfica, siendo más determinantes factores externos tales como la precipitación atmosférica y el drenaje, como ya se expuso en las aguas recogidas en el campo, procedentes de los tubos de succión y los lisímetros sin tensión. Respecto al **tamaño de poros** se ha obtenido una ligera tendencia a una menor concentración de iones en la porosidad de menor tamaño, posiblemente condicionada por el mayor contenido de COD en los poros de mayor tamaño (> 100 µm), más aireados y con mayor circulación de nutrientes y aguas, procedentes del ciclo biogeoquímico forestal, en consonancia con los resultados obtenidos de la comparación de COD en los lisímetros sin tensión y con tensión.

9. Considerando los valores medios de los parámetros químicos analizados en el agua edáfica obtenidas en la superficie de los perfiles (15 cm), por un lado, y en profundidad (90 cm), por otro, con las tres técnicas de extracción utilizadas en este trabajo, se establece que:

a) Las aguas de las cámaras de Richards en **superficie** registraron los mayores valores de pH, conductividad eléctrica y COD, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, sulfatos (iones asociados a la dinámica de la materia orgánica del suelo), Na, fluoruros y cloruros. Las aguas matriciales de superficie se pueden considerar la parte más activa del perfil edáfico, ya que es directa su interacción con los lavados de hojarasca.

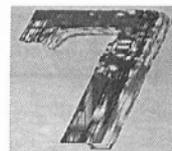
b) Las aguas de **superficie** de los lisímetros sin tensión obtuvieron las mayores concentraciones de fosfatos y nitratos (aniones solubles procedentes del lavado de la hojarasca), con valores altos relativos de Al y sulfatos, como corresponde a las aguas de circulación rápida.

c) Las muestras de **profundidad** se equiparan con las de superficie, entre los tres tipos de aguas respecto al pH y el COD, aunque se registra un aumento de la conductividad eléctrica a favor de las aguas de drenaje rápido, acompañado de un incremento en Ca, Mg, Al, Fe, Mn, cloruros y nitratos, posiblemente debido a la mineralización del COD y la pérdida de estos iones al pasar a las aguas de drenaje rápido.

10. En los diagramas de minerales en equilibrio con las concentraciones molares de Na, Ca, K y Mg con H y H_4SiO_4 se observa que todas las aguas caen dentro del campo de la **caolinita**. Esta caolinita no es una arcilla típica de formación en *Cambisoles* de climas templados, sino que más bien procede del equilibrio de las aguas con un perfil edáfico con caolinita relicta. En el diagrama de actividades de K y sílice (Nesbitt & Young, 1984), las caolinita relicta. Las muestras de los tubos de succión se reparten en dos campos de estabilidad, el de la caolinita y el de la gibsita, siendo las muestras procedentes de las parcelas con mayor drenaje las que caen en el campo de la **gibsita**, reflejo de la importancia de las condiciones de drenaje para el equilibrio mineral. Las soluciones edáficas extraídas con las cámaras de Richards representadas en el diagrama de la actividad del Mg se reparten también en los dos campos (caolinita y gibsita), pero más desplazados hacia el campo de la caolinita. Estas aguas han permanecido al menos dos días en contacto con la matriz del suelo y ,quizás por ello, se encuentran más concentradas en el campo de la caolinita. Para el diagrama de la actividad del K las muestras de superficie se desplazan hacia los campos de la microclina y la moscovita, síntoma del desequilibrio de estas aguas con la matriz mineral. A este efecto, parece que, en las condiciones actuales, la caolinita permanecería estable, siendo más discutible si se está formando o no en relación a la illita.

11. Consecuentemente, la cesión de bioelementos en estos perfiles forestales por parte del roquedo es bastante reducida, debido a que estos perfiles el roquedo está desaturado en bases (dada la alteración relicta). No obstante, la entrada de material no alterado en superficie por aportes laterales puede contribuir a la cesión de bioelementos, aunque debido a la alta interacción de este nivel con las aguas de lavado de la hojarasca, resulta difícil cuantificar en qué medida (registrando las aguas de lavado de hojarasca en muchos casos concentraciones en bioelementos mayores que las de las aguas matriciales obtenidas con los tubos de succión en los horizontes húmicos. La influencia de la materia orgánica (bien en solución o en suspensión) en las aguas edáficas (superficiales) queda patentemente reflejada en los desequilibrios encontrados en las aguas de los horizontes húmicos respecto a los diagramas termodinámicos de equilibrio mineral. Los únicos indicios (a partir de la relación entre las aguas de lavado y las de la solución edáfica) de aportes del roquedo se encuentran en el Si y el Na. En el resto de los elementos el mayor aporte procede de las aguas de lavado de la hojarasca.

Como conclusión general, y bajo condiciones de los ecosistemas forestales estudiados en este trabajo, el proceso de meteorización de la roca libera bioelementos en cantidades poco relevantes dentro del ciclo biogeoquímico global, estando condicionada la nutrición del arbolado preferentemente por otros aportes (lavado y descomposición de la hojarasca, etc.), siendo el horizonte húmico donde se aprecian procesos de alteración geoquímica más intensos.



- AJA, S.U.; ROSENBERG, P.E. & KITTRICK, J.A. (1991): Illite equilibria in solutions: I. Phase relationships in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ between 25 and 250°C. *Geoch. et Cosmoch.*, 55: 1353-1364.
- ALVAREZ, E.; MARTINEZ, A. & VEIGA, A. (1992): Composición iónica de la disolución de los suelos de Galicia; Relación con el tipo de cubierta arbórea y material de partida. *Ecología*, 6:17-27.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1980): Standard methods for examination of water and wastewater. APHA-AWWH-WPCF, Washington. 1134 pp.
- ARENILLA, M. & SAAVEDRA, J. (1982): Sobre la génesis y evolución de materiales silificados prelucecienses del centro oeste de España (provincias de Avila, Salamanca y Zamora. *Servicio Geol. del MOPU, Bol.* 42: 69-85.
- ARRIBAS, A. & JIMENEZ, E. (1978): Esquema geológico-litológico de la Provincia de Salamanca. *Estudio integrado de la dehesa salmantina*, 1: 41-61. C.S.I.C., Salamanca-Jaca.
- AVILA, A. (1988): Balanç d'aigua i nutrients en una conca d'alzinar del Montseny. *Estudis i monografies* 13. 219 pp. Diputació de Barcelona.
- BARBEE, G.C. & BROWN, K.W. (1986): Comparison between suction and free-drainage soil solution samplers. *Soil Science*, 141: 149-154.
- BEA, I. (1975): Caracterización geoquímica y esquema petrogenético de los granitoides hercínicos del área Salamanca-Cáceres. Tesis doctoral. Univ. de Salamanca.
- BELILLAS, C.M. & RODA, F. (1991): Nutrient budgets in a dry heathland watershed in northeastern Spain. *Biogeochemistry*, 13: 137-157.
- BELLOT, J. (1989): Análisis de los flujos de deposición global, transcolación, escorrentía cortical y deposición seca en el encinar mediterráneo de L'Avic (Sierra de Prades, Tarragona). Tesis Doctoral, Univ. Alicante.
- BEVEN, K. & GERMAN, P. (1982): Macropores and water flow in soils. *Water Res. Res.*, 18: 1311-1325.
- BINKLEY, D. (1993): Nutrición forestal. Prácticas de manejo. Limusa, Méjico. 340 pp.
- BIRKELAND, P.W. (1974): Pedology, weathering, and geomorphological research. Oxford Univ. Press, London. 285 pp.
- BIRKELAND, P.W. (1984): Soils & geomorphology. Oxford Univ. Press, London. 372 pp.
- BLACK, S.A. & CAMPBELL, E. (1982): Ionic strengt of soil solution and its effect on charge properties of some New Zealand soils. *J. Soil Sci.* 33: 249-262.
- BLANCO, J.A. & CANTANO, M. (1983): Silicification contemporaine á la sédimentation dans l'unité basale du Paléocène du bassin du Duero (Espagne). *Sci. Geol. Mem.*, 72: 7-18.
- BOHN, H.L.; MCNEAL, B.L. & O'CONNOR, G.A. (1993): Química del suelo. Limusa, Méjico. 370 pp.
- BOYOCOS, G.J. (1921): The concentration of the soil solution around the soil particle. *Soil Sci.*, 11: 131-138.
- BONNEAU, M. & SOUCHIER, B. (1987): Edafogénesis: 2. Constituyentes y propiedades del suelo. 461 pp. Masson, Barcelona.
- BÖTHCHER, A.B., MILLER, L.W. & CAMPBELL, K.L. (1984): Phosphorous adsorption in various soil-water extraction cup materials: effect of acid wash. *Soil Sci.*, 137: 239-244.
- BOUMA, J. (1981): Soil morphology and preferential flow along macropores. *Agric. Water Man.*, 3: 225-250.
- BOURRIE, G. & PEDRO, G. (1979): La notion de pH, sa signification physico-chimique et ses implications pédogénétiques. I. Signification physicochimique. Relation entre le pH et l'activité del l'eau. *Sci. du sol*, 4: 313-322.
- BRINGMARK, L. (1980): Ion leaching trough a podsol in a Scots pine stand. Structure and Function on Northern Coniferous forest- An ecosystem Study. T. Persson (ed). *Ecol. Bull. Stockholm*, 32: 341-365.
- BUI, E.N.; MERMUT, A.R. & SANTOS, M.C.D. (1989): Microscopic and ultramicroscopic porosity of an oxisol as determined by image analysis and water retention. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53: 661-665.
- BULMER, C.E. & LAVKULICH, L.M. (1994): Pedogenic and geochemical processes of ultramafic soils along a climatic gradient in southwestern British Columbia. *Can. J. Soil Sci.*, 74: 165-177.
- BUSTILLO, M.A. & MARTIN-SERRANO, A. (1980): Caracterización y significado de las rocas silíceas y ferruginosas del Paleoceno de Zamora. *Tecniterrae*, 36: 1-16.
- CALVERT, C.S.; BUOL, S.W. & WEED, S.B. (1980): Mineralogical characteristics and transformations of a vertical rock-saprolite-soil sequence in the North Carolina piedmont: I. Profile morphology, chemical composition, and mineralogy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44: 1096-1103.
- CALVO, R. & DIAZ-FIERROS, F. (1979): Nuevos datos sobre la influencia de la vegetación en la formación del suelo en Galicia. II. Aportes de elementos por lavado de cubierta y tronco. *Anal. Edaf. Agrobiol.*, XXXVIII: 1675-1691.
- CALVO, R., FERNANDEZ, M.L. & VEIGA, M.A. (1987): Composición de la solución del suelo en medios naturales de Galicia. *An. Edafol. Agrobiol.*: 621-641.
- CAMPBELL, D.J.; KINNIGURGH, D.C. & BECKETT, P.H.T. (1980): The soil solution chemistry of some Oxfordshire soils:

- Temporal and spatial variability. *J. Soil Sci.*, 40: 321-339.
- CATALAN, J. (1990): Química del agua. Bellisco, Madrid. 423 pp.
- CHAUDISSIDON, J. & PEDRO, G. (1979): Rôle de l'état hydrique du système poreux sur l'évolution du milieu. *Science du Sol. Bulletin de l'A.F.E.S.*, 2-3: 223-237.
- CHESWORTH, W. (1977): Weathering stages of the common igneous rocks, index minerals and mineral assemblages at the surface of the earth. *J. Soil Sci.*, 28: 490-497.
- CEPEDA, J.M. (1991): Química de suelos. Trillas, Méjico. 167 pp.
- CHENG, B.T. & OULLETTE, G.J. (1971): Manganese availability in soil. *Soils Fert.*, 34: 589-595.
- CHUCHI, M.J. (1978): Génesis y clasificación de los suelos del Sistema Central (Sierras de Gredos y Gata). Tesis Doctoral. Univ. Complutense de Madrid.
- COLE, D.W. & JOHNSON, D.W. (1977): Atmospheric sulfate additions an cation leachin in Douglas-fir ecosystem. *Water Resour. Res.*, 13:313-317.
- DALVA, M. & MOORE, T.R. (1991): Sources and sinks of dissolved organic carbon in a forested swamp catchment. *Biogeochemistry*, 15:1-19.
- DAVID M.B. & DRSCOLL C.T. (1984): Aluminium speciation and equilibria in soil solutions of a haplorthod in the adirondak mountains (New York, USA). *Geoderma*, 33: 297-318.
- DAVID, M.B.; FASTH, W.J. & VANCE, G.F. (1991 a): Forest soil response to acid and salt additions of sulphate. 1. Sulphur constituents and net retention. *Soil Sci.*, 151: 136-145.
- DAVID, M.B.; VANCE, G.F. & FASTH, W.J. (1991 b): Forest soil response to acid and salt additions of sulphate. Aluminium and base cations. *Soil Sci.*, 151: 208-219.
- DE LEON, A. (1991): Caracterización agroclimática de la provincia de Salamanca. Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación. Dirección General de la Producción Agraria, Madrid.
- DENAEYER-DE SMET, S. (1986): The sulphur biogeochemical cycle in some forested and urban ecosystems in Belgium. SCOPE Belgium. *Proceedings «Acid deposition and sulphur cycles»*: 201-210. Brussels.
- DIAMOND, S. (1970): Pore size distributions in clays. *Clays and Clay Minerals*, 18:7-23.
- DIAZ-FIERROS, F.; CALVO, R. & PAZ, A. (1982): As especies forestales e os solos de Galicia. Publicacións do Seminario de Estudos Galegos. *Cuadernos da Ares de Ciencias Agrarias*, 3: 159 pp.
- DRISCOLL, C.T.; VAN BREEMEN, N. & MULDER, J. (1985): Aluminium chemistry in a forested spodosol. *Soil Soc. Am. J.*, 49:437-444.
- DUCHAFOUR, PH. (1984): Edafología. 1. Edafogénesis y clasificación. Masson, Barcelona, 493 pp.
- DUCHAFOUR, PH.; SHOUCHIER, B. & BONEAU, M. (1987): Edafología. 2. Constituyentes y propiedades del suelo. Masson, Barcelona.
- EDMONDS, R.L.; THOMAS, T.B. & RHODAS, J.J. (1991): Canopy and soil modifications of precipitation chemistry in a temperate rain forest. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55 :1685-1693.
- EMEADES, D.C.; WHEELER, D.M. & CLINTON, O.E. (1985): The chemical composition and ionic strength of soil solution from New Zealand top soils. *Aust. J. Soil Res.*, 23: 151-165.
- EPEBINU, O. & NWADIALO, B. (1993): Predicting soil water availability from texture and organic matter content for Nigerian soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 24: 633-640.
- FENWICK, I.M. & KNAPP, B.J. (1982): Soils. Process & Respnse. 213 pp. Gerald Duclworth & Co., London.
- FALKENGREN-GRERUP, U. & TYLER, G. (1993): The importance of soil acidity, moisture, exchangeable cation pools and organic matter solubility to the cationic composition of beech forest (*Fagus sylvatica L.*) soil solution. *Z.Pflanzenernähr Bodenk.*, 156: 356-370.
- FAO (1989): Mapa mundial de suelos. Leyenda revisada. Informe sobre los recursos de suelos del mundo. FAO, Roma.
- FELLER, M.C. (1977): Nutrient movement through western hemlock-western redcedar ecosystems in southwestern British Columbia. *Ecology*, 58:1269-1283.
- FERNANDEZ, L. & MACIAS, F. (1980): Estudio comparativo de dos métodos de obtención de la solución del suelo. Aplicación al estudio de la solución de suelos podsólicos de Galicia. *An. Edaf. Agrob.*, 39: 1587-1607.
- FERNANDEZ, M.J., MACIAS, F. & GUITAN, F. (1984): Estudio comparativo de dos métodos de obtención de la solución del suelo: aplicación al estudio de la solución de suelos podsólicos de Galicia. *Anal. Edaf. Agrob.*, 39: 1587-1607.
- FERNANDEZ, M.J. & MACIAS, F. (1984): Contribución a la caracterización química-mineralógica de los esquistos del «Complejo de Ordenes». *Cuadernos do laboratorio xeolóxico de Laxe*: 469-494.
- FLEET, A.J. (1984): Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In: Rare Earth element geochemistry. P. Henderson ed. *Developments in Geochemistry*, 2: 345-373. Elsevier, Oxford.
- FOSTER, N.W.; NICHOLSON, J.A. & HAZLETT, P.W. (1989): Temporal variation in nitrate and nutrient cations in drainage waters from a deciduous forests. *J. Environ. Qual.*, 18: 238-244.
- GALLARDO, J.F. (1981): Índices de alteración geoquímicos - edafogenéticos: su aplicación a suelos de la vertiente norte de la Sierra de Gredos. *Cuadernos do laboratorio xeolóxico de Laxe*: 3: 341-361.
- GALLARDO, J.F.; SANCHEZ, M.; SAAVEDRA, J. & GARCIA, A. (1976): Influencia de la materia orgánica en la génesis de gibbsita y caolinita en suelos graníticos del Centro-Oeste de España. *Clay Miner.*, 11: 241-249.

- GALLARDO, J.F.; CUADRADO, S. & PRAT, L. (1980): Características de los suelos forestales de la sierra de Gata. *Studia Oecológica* 1:241-264.
- GALLARDO, J.F. & GONZALEZ, M.I. (1983): Suelos forestales de El Rebollar (Salamanca): Y III. Nuevas aportaciones. *Ann. Cent. Edafol. Biol. Apl. Salamanca*, vol IX: 223-232.
- GALLARDO, J.F.; EGIDO, J.A.; GONZALEZ, M.I.; RICO, M.; SANTAREGINA, I.; GALLEGO, A.; MARTIN, A.; MENENDEZ, I.; MORENO, G.; QUILCHANO, C.; SCHNEIDER, K.; TURRION, D.; FORTEZA, J.; SAAVEDRA, J. & MOYANO, A. (1992): Nutrient cycling in degenerate natural forest in Europe in relation to their rehabilitation. Memoria del proyecto Step/CEE EV4V-0170-C(MB). Salamanca.
- GANOULIS, J.G. (1989): Multiphase flow in porous media: description at the pore and macroscopic scale. *Unsaturated Flow in Hydrologic Modeling Theory and Practice*, 27-52. I.I.J. Morel-Seytoux (ed.). Kluwer Academic
- GARCIA, L.C. (1970): Mapa geológico de España (E. 1:50.000): Gata. IGME, Madrid.
- GARCIA, L.C.; RODRIGUEZ, M.A.; BASCONES, L. & MARTIN, D. (1985): Mapa geológico de España (E. 1:50.000): Gata. IGME, Madrid.
- GARDNER, C.M.K.; BELL, L.P.; COOPER, J.D.; DEAN, T.J.; GARDNER, N. & HEDNETT, M.G. (1991): Soil water content. *Soil Analysis Physical Methods*: 1-76. K.A. Smith & C.E. Mullins eds. Marcel Dekker, New York.
- GARMENDIA, J. (1965): Estudio climatológico de la provincia de Salamanca. II Evapotranspiración. IOATO Salamanca.
- GERMANN, P.F. & BEVEN, K.J. (1981): Water flow in soil macropores. I. An experimental approach. *J. Soil Sci.*, 32: 1-13.
- GONZALEZ, M.I.; GALLARDO, J.F. & EGIDO, J.A. (1977): Evolución de la materia orgánica de un suelo climax y de un suelo de repoblación de la vertiente N de la Sierra de Gata. *An. Edef. Agrobiol.*, 26: 1167-1186.
- GREEVERS, M.C.J. & JONG, E. (1992): Soil structure changes in subsoiled Solonchic and Chernozemic soils measured by image analysis. *Geoderma*, 53: 289-307.
- GORHAM, E. & METEY, W.W. (1980): Effects of acid deposition upon outputs from terrestrial to aquatic ecosystems. *Effects of acid precipitation on terrestrial ecosystems*: 465-480. T.C. Hutchinson & M. Havas (eds.) Plenum Press.
- GOUVEIA, M.A.; PRUDENCIO, M.I.; FIGUEIREDO, M.O.; PEREIRA, L.C.J.; WARENGORGH, J.C.; MORGADO, I.; PENA, T. & LOPES, A. (1993): Behavior of REE and other trace and major elements during weathering of granitic rocks, Evora, Portugal. *Chem. Geol.*, 107: 293-296.
- GRIGOR'YEV, N.A. (1987): Niobium and tantalum mineral balance in weathering crusts. *Geochem. Internat.*, 24:61-65.
- HAINES, B.L.; WAIDE, J.B. & TODD, R.L. (1982): Soil solution nutrient concentrations sampled with tension and zero-tension lysimeters: report of discrepancies. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46: 658-661.
- HAMSEN, K. & VLEK, P.L.G. (1985): The chemistry of micronutrients in soil. Fertilizer Research, Vol. 7: *Micronutrients in Tropical Foods*. Vlek P.L.G. (Ed.) Martinus Nijhoff/ Dr. W. Junk, Netherlands.
- HARDER, (1965): En ILLER (1979).
- HARRIS, W.F.; GOLDSTEIN, R.A. & HENDERSON, G.S. (1973): Analysis of forest biomass pools: annual primary production and turnover of biomass for a mixed deciduous water shed. *Biomass studies*. IURFO, 84: 43-66. Young ed.
- HASEGAWA, S. & KASUBUCHI, T. (1993): Water regimes in fields with vegetation. In: *Water flow in soils*. Marcel Dekker New York. 296 pp.
- HASTINGS & SULIGERA (1993): *Fractals, a user's guide for the natural sciences*. 235 pp. Oxford Univ. Press, New York.
- HEMINGWAY, B.S. (1984): Gibbs Free Energies of Formation for Bayerite, Nordstrandite, Al(OH)₂⁺, and Al(OH)₂²⁺, Aluminum Mobility, and the formation of Bauxites and Laterites. *Advances in physical geochemistry*, 2, S.K.S (ed.) Springer-Verlag, New York.
- HERNANDEZ, I.M. (1989): Contribución al estudio de la dinámica de la materia orgánica y bioelementos en bosques bajo clima semiárido de la Cuenca del Duero. Tesis Doctoral. Univ. de Salamanca.
- HILLEL, D. (1980): Applications of soil physics. Academic Press, London. 385pp.
- ILER, R.K. (1979): The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. John Wiley & Sons. New York. 866 pp.
- INGELMO, F. & CUADRADO, S. (1986): El agua y el medio físico del suelo. Temas monográficos, nº 18, CEBA/CSIC-Diputación de Salamanca eds., Salamanca. 101 pp.
- INGELMO, F.; CUADRADO, S. & HERNANDEZ, J. (1988): Características hidrofísicas de los suelos de la zona NE de la provincia de Salamanca. *Ann. Cent. Edaf. Biol. Apl.* 13:171-187.
- IWATA, S.; TABUCHI, T.; WARKENTIN, B.P. (1988): Soil-water interactions. Mechanisms and applications. Marcel Dekker, inc., New York. 380 pp.
- HANKS, R.J. (1992): Applied soil physics. Soil water and temperature applications. Springer-Verlag, Inc., New York. 176 pp.
- HEYES, A. & MOORE, T.R. (1992): The influence of Dissolved Organic Carbon and anaerobic conditions on mineral weathering. *Soil Sci.*, 154: 226-236.
- JARDINE, P.M.; WILSON, G.V.; MCCARTHY, J.F.; LUXMOORE, R.J.; TAYLOR, D.L. & ZELAZNY, L.W. (1990): hydrogeochemical processes controlling the transport of the dissolved organic carbon through a forested hillslope. *J. Contam. Hydraul.*, 6: 3-20.
- JOHNSON, D.W. & HENDERSON, G.S. (1979): Sulfate adsorption and sulfur fractions in a highly weathered soil under a mixed deciduous forest. *Soil Sci.*, 128: 34-40.

- JOHNSON, D.W.; COLE, D.W.; VAN MIEGROET, H. & HORNG, F.W. (1986): Factors affecting anion movement & retention in four forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50: 776-783.
- JULIBERT, M.; FONTBOTE, J.M.; RIBEIRO, D. & CONDE, L. (1974): Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares. 1:1.000.000. Servicio de publicaciones del IGME, Madrid.
- JURY, W.A.; GARDNER, W.R. & GARDNER, W.H. (1991): Soil physics. John Wiley & sons, Inc., New York. 328 pp.
- KARATHANASIS, A.D. (1991): Seasonal variation in solution composition & mineral stability of Kentucky alfisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55: 881-890.
- KENNEDY, I.R. (1992): Acid soil & acid rain. John Wiley & Sons, Somerset (Engl). 254 pp.
- KITTRICK, J.A. (1980): Gibbsite & kaolinite solubilities by immiscible displacement of equilibrium solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44: 139-142.
- KOONS, R.D.; HELMKE, P.A. & JACKSON, M.L. (1980): Association of trace elements with iron oxides during rock weathering. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44:155-159.
- KORCAK, J. (1938): Deux types fondamentaux de distribution statistique. *Bull. de l'Institut International de Statistique*, III, 295-9.
- KRONBERG, B.I.; NESBITT, H.W. & FYFE, W.S. (1987): Mobilities of alkaline earth & halogenus during weathering. *Chemical Geology*, 60: 41-49.
- KUTILEK, M. & NIELSEN, D.R. (1994): Soil hydrology. Catena Velarg, Cremlingen-Destedt, Germany. 370 pp.
- LINDSAY, W.L. (1979) Chemical Equilibria in Soils. 449 pp John Wiley & Sons, New York.
- LOPEZ DE AZCONA, M.C.; MINGARRO, E. & MINGARRO, F. (1970): Mapa geológico de España. (E. 1:50.000). [P2]. IGME., Madrid.
- LOUGHNAM, F.C. (1969): Chemical weathering of the silicate minerals, 154 pp. Elsevier, New York.
- LUXMOORE, R.J.; JARDINE, P.M.; WILSON, G.V.; JONES, J.R. & ZELAZNY, L.W. (1990): Physical & chemical controls of preferred path flow through a forested hillslope. *Geoderma*, 46:139-154.
- LOUGHNAN (1969): Chemical Weathering of Silicate Minerals. 154 pp Elsevier, New York.
- MACEDO, M. (1983): Introdução à meteorização das rochas. Comportamento e distribuição dos produtos o solo na crosta de meteorização. Mesóglia e Meteorologia Agrícolas, Ins. Sup. Agronom., Lisboa.
- MACIAS, F. (1981): Formation of gibbsite in soils & saprolites of temperate-humic zones. *Clay Miner.*, 16: 43-52.
- MACIAS, F. (1991): Alteraciones y edafogénesis de las rocas plutónicas y metamórficas. Alteraciones y paleoalteraciones en la morfología del oeste peninsular, *Zócalo Hercénico y Cuencas Terciarias* (monografía nº6): 121-159. 286 pp. ITGE/SEG, Madrid.
- MACIAS, F. & CHESWORTH, W. (1992): Weathering in humid regions, with emphasis on igneous rocks & their metamorphic equivalents. *Developments in Earth Surface Processes 2. Weathering, Soils & Paleosols*: 283-306. 617 pp. I.P. Martini & W. Chesworth (eds.) Elsevier, Amsterdam.
- MARIN, L.E.; KRATZ, T.K. & BOWSER, C.J. (1990): Spatial & temporal patterns in the hydrogeochemistry of a poor fen in northern Wisconsin. *Biogeochemistry*, 11:63-76.
- MARSAN, F.A. & TORRENT, J. (1989): Fragipan bonding by silica & iron oxides in a soil from northwestern Italy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53: 1140-1145.
- MARTIN, A. (1995): Reciclado de bioelementos a través de la hojarasca en ecosistemas forestales de la Sierra de Gata (Sistema Central Español). Tesis Doctoral. Univ. de Salamanca.
- MARTIN, A. & LUNA, J. (1989): Bioestadística para las ciencias de la salud. Norma, Madrid. 614 pp.
- MARTIN, D.; BASCONES, L.; GARCIA, L.C.; BARON, J.M. & RUIZ, C. (1988): Mapa geológico de España (E. 1:50.000). Valverde del Fresno. IGME, Madrid.
- MENENDEZ, I.; MORENO, G.; GALLARDO, J.F. & SAAVEDRA, J. (1995): Soil Solution composition in forest soil of Sierra de Gata Mountains, Central Western Spain: relationship with soil water content. *Arid Soil Res. & Rehab.* 9: 495-502.
- MEUNIER, A & VELDE, B. (1979): Weathering mineral facies in altered granites: The importance of local small-scale equilibria. *Mineral Magazine*, 43: 261-268.
- MIDDELBURG, J.J.; VAN DER WEIJDEN, C.H. & WOITTEZ, J.R.W. (1988): Chemical processes affecting the mobility of major, minor & trace elements during weathering of granitic rocks. *Chem. Geol.*, 68: 253-273.
- MILLER, D.J.; & ERSON, H.A.; FERRIER, R.C. & WALKER, T.A.B. (1990b): Comparison of the hydrological budget & detailed hydrological responses in two forested catchments. *Forestry*, 63: 251-269.
- MILLER, H.G.; MILLER, J.D. & COOPER, J.M. (1987): Transformations in rainwater chemistry on passing through forested ecosystems. Pollutant transport & fate in Ecosystems: 171-180. P. Coughtrey, M. Martin y M. Unsworth (eds.), Blackwell Scientific Publ.
- MILLER, J.D.; & ERSON, H.A.; COOPER, J.M.; FERRIER, R.C. & STEWARD, M. (1991): Evidence for enhanced atmospheric sulphate interception by Sitka spruce from evaluation of some Scottish catchment study data. *The Sci of the Total Environm.*, 103: 37-46.
- MIYAZAKI, T. (1993): Water flow in soils. Maarel Dekker, New York. 296 pp.
- MOCHOGE, B.O. & BEESE, F. (1986): Leaching of plant nutrients from an acid forest soil after nitrogen fertilizer application. *Plant & Soil*, 91:17-29.

- MOLINA, E.; CANTANO, M.; VICENTE, M.A. & GARCIA, P. (1980): Some aspects of paleoweathering in the Iberian Hercynian massif. *Catena* 17:333-346.
- MOLINA, E. & BLANCO, J.A. (1980): Quelques précisions sur l'altération du Massif Hercynien espagnol. *C.R. Acad. Sc. Paris*, 290; 1293-1296.
- MOLINA, E.; BLANCO, J.A.; PELLITERO, E.; CANTANO, M. (1987): Weathering processes & morphological evolution of the Spanish Hercynian Massif. *International Geomorphology*. Part II: 957-977. V. Gardiner (ed.), John Wiley & Sons, New York.
- MOLINA, E.; VICENTE, M.A.; CANTANO, M. & MARTIN-SERRANO, A. (1989): Importancia e implicaciones de las paleoalteraciones y de los sedimentos siderolíticos del paso Mesozoico-Terciario en el borde SO. de la Cuenca del Duero y Macizo Hercínico Ibérico. *Studia Geológica Salmanticensis, vol especial 5: «Paleogeografía de la Meseta Norte durante el Terciario»*, 177-186.
- MOLINA, E. (1991): Geomorfología y geoquímica del paisaje. Dos ejemplos en el interior de la Meseta Ibérica. *Acta Salmanticensis*. n° 72. Univ. de Salamanca. 156 pp.
- MONGÉ, E. & VAL, J. (1990): Revisión actualizada del papel de los oligoelementos en plantas superiores. I. Manganeso. *An. Estación Exper. Aula Dei*, 20; 65-90.
- MONGELLI, G. (1993): REE & other trace elements in a granitic weathering profile from « Serre », southern Italy. *Chemical Geology*, 103: 17-25.
- MORCILLO, J. (1984): Temas básicos de química. Alhambra, Madrid. 697 pp.
- MORENO, F. MARTIN, J. & ARRUE, J.L. (1978): Relaciones entre textura y retención de humedad para el margen de pH 4.2-6.0, en suelos de Andalucía Occidental. *Anal. Edaf. Agrob.*, XXXVII: 335-344.
- MORGAN, R.P.C. (1986): Soil erosion & conservation. Logman, Essex. 288 pp.
- MOREL, F.M.M. & HERING, J.G. (1993): Principles & applications of aquatic chemistry. John Wiley & sons, New York. 588pp.
- MORENO, G. (1994): Balance de agua y nutrientes en rebollares (*Quercus pyrenaica* Willd.) de la vertiente salmantina de la Sierra de Gata. Tesis doctoral. Univ de Salamanca. 470 pp.
- MORRISON, I.K. (1983): Composition of percolate from reconstructed profiles of two jack pine forest soils as influenced by acid input. *Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems*: 195-206. Ulrich, B. & Pankrath, J. (eds.), D.Reidel.
- MORRISON, R.D. & LOWERY, B. (1990): Effect of cup properties, sampler geometry, & vacuum on the sampling rate of porous cup samplers. *Soil Sci.*, 149:308-316.
- MSAKY, J.J. & CALVET, R. (1990): Adsorption behavior of copper & zinc in soils: influence of pH on adsorption characteristics. *Soil Sci.* 150: 513-522.
- MURATA, K.J. & NORMAN, M.B. (1976): An index of crystallinity for quartz. *Am. J. of Sci.*, 276: 1120-1130.
- NARASIMHAN, T.N. & DREISS, S.J. (1986): A numerical technique for modeling transient flow of water to a soil water sampler. *Soil Sci.*, 141: 230-236.
- NÄTSCHER & SCHERTMANN, U. (1993): Soil solution of organic horizons in some acid forest soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 156: 245-252.
- NESBITT, H.W. (1979): Mobility & fractionation of rare earth elements during weathering of granodiorite. *Nature*, 17:206-210.
- NESBITT, H.W.; YOUNG, G.M. (1984): Prediction of some weathering trends of plutonic & volcanic rocks based on thermodynamic & kinetic considerations. *Geochim. & Cosmochim.*, 48: 1523-1534.
- NYS, C. (1988): Cycle biogéochimique de l'aluminium. Influence d'une substitution d'espèce: remplacement du chêne (*Quercus sessiliflora*) par de l'épicéa commun (*Picea abies*). *Ann. Sci. For.*, 45:189-208.
- NYS, C. & RANGER, J. (1988): Influence d'une substitution d'espèce sur le fonctionnement biogéochimique de l'écosystème forêt. *Ann. Sci. For.*, 45: 169-188.
- PEARSON, R.W. (1971): The Soil Solution. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35: 417-20.
- PEDRO, G. (1983): Les constituants amorphes des sols. Eléments d'introduction. *Science du Sol-Bulletin de l'A.F.E.S.* 34: 137-152.
- PEDRO, G. & DELMAS, A.B. (1980): Principes géochimiques de la distribution des éléments-traces dans les sols. *Ann. agron.*, 21: 483-518.
- PONIZOYSKIY, A.A. & POLUBESOVA, T.A. (1990): Seasonal variations of the composition of soil solutions & of the properties of surficial soil particles in a plowed gray forest soil. *Pochvovedeniye*, 12: 36-45.
- PORTA, J. (1986): Granulometría por sedimentación discontinua. Método de la pipeta. Técnicas y experimentos en Edafología. Colegio Of. de Ing. Agrón., Barcelona. 282pp.
- QUILCHANO, C. (1993): Contribución al estudio de algunos parámetros edáficos relacionados con los ciclos biogeoquímicos en ecosistemas forestales. Tesis Doctoral. Univ. de Salamanca. 360 pp.
- RANSOM, M. D. & SMECK, N.E. (1986): Water table characteristics & water chemistry of seasonal wet soils of southwestern Ohio. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50: 1281-1290.
- REYNOLDS, B. (1984): A simple method for the extraction of soil solution by high speed centrifugation. *Plant & Soil*, 78: 437-440.
- RICHARDS, L.A. (1941): A pressure-membrane extraction apparatus for soil solution. *Soil Sci.*, 51: 377-386

- RINGROSE-VOASE, A.J. & BULLOCK, P. (1984): The automatic recognition & measurement of soil pore types by image analysis & computer programs. *Journal of Soil Science*, 35: 673-684.
- RIOU, G. (1992): El agua y los suelos en los geosistemas tropicales y mediterráneos. Masson, Barcelona. 269 pp.
- ROBIE, R.A.; HEMINGWAY, B.S. & FISHER, J.R. (1978): Thermodynamic properties of mineral & related substances at 298.15K & 1 bar. *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1452, 456 pp.
- RODRIGUEZ, M.A.; GARCIA, L.C.; BASCONES, L.; ROBLES, R.; ALVAREZ & M.; PICART, J. (1990): Mapa geológico de España (1:50.000). [P2]. ITGE, Madrid.
- ROUILLER, J. & JEANROY, E. (1971): Résumé de quelques techniques de Pédologie Generale. 28 pp. Centre de Pédologie Biologique C.N. R.S., Nancy.
- ROZENSON, I.; SPIRO, B. & ZAK, I. (1982): Transformation of iron-bearing kaolinite to iron-free kaolinite, goethite, & hematite. *Clays & Clay Minerals*, 30: 207-214.
- SAAVEDRA, J.; GALLARDO, J.F.; GARCIA, A. & SANCHEZ, M. (1978): Precisiones sobre la presencia de gibbsita en suelos del Oeste de España. *An. Edaf. y Agrob.*, 37:1077-1082.
- SAAVEDRA, J.; GARCIA, A.; ROMERO, J. & CARRION, F. (1985): Las silificaciones del valle de Amblés (inmediaciones de Avila). *Bol. Geol. Minero*, 96: 437-443.
- SALA, M. (1988): Lavado superficial de las vertientes. Métodos y técnicas para la medición en el campo de procesos geomorfológicos, 1: 25-30. M. Sala & F. Gallart, eds. SEG, Barcelona.
- SANCHEZ, M., SAAVEDRA, I. & GARCIA, A. (1974): Présence de gibbsite dans les sols sur granites du Système Central. Espagne. *Bull. Groupe franç. Argiles*, 26: 287-295.
- SANCHEZ, M. & VICENTE, M.A. (1979): Mineralogía de las arcillas del suelos forestales del centro-oeste de España. *Ann. Cent. Edafol. Biol. Apl. Salamanca*, V: 231-242.
- SANCHEZ-PEREZ, J.M.; TREMOLIERES, M. & CARIENIER, R. (1991): Une station d'épuration naturelle des phosphates et nitrates apportés par les eaux de débordement du Rhin: la forêt alluviale à frêne et orme. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 312: 395-402.
- SANCHEZ-PEREZ, J.M.; TREMOLIERES, M.; SCHNITZLER, A. & CARIENIER, R. (1991): Evolution de la qualité physico-chimique des eaux de la frange superficielle de la nappe phréatique en fonction du cycle saisonnier et des stades de succession des forêts alluviales rhénanes (*Quercus-Ulmum minoris* Issl. 22). *Acta Oecologica*, 12: 581-601.
- SANTAREGINA, I. (1987): Estimaciones de la radiación solar según la topografía salmantina. Diputación de Salamanca. 154.
- SANZ, A. (1991): Pasado, presente y futuro de la espectrometría de emisión con plasma ICP. *Química e Industria*, 37: 101-106.
- SCHLESINGER, W.H. (1985): Descomposition of chaparral shrub foliage. *Ecology*, 66: 1353-1359.
- SCHNITZER, M. & HANSEN, E.H. (1970): Organo-metallic interactions in soils: 8. An evaluation of methods for the determining of stability constants of metal-fulvic acid complexes. *Soil Sci.*, 109: 333-340.
- SEIP, H.M.; BLAKAR, I.A.; CHRISTOPHERSEN, N.; GRIP, H. & VOGT, R.D. (1990): Hydrochemical studies in Sc&inavian catchments. *The surface waters acidification programme*: 19-29. Ed. Mason, Cambridge University Press, Cambridge. 522pp.
- SEN, A.K. & GUHA, S. (1987): The geochemistry of the weathering sequences-present & past-in & around the pottangi & Panchpatmali bauxite-bearing plateaus, Orissa, India. *Chemical Geology*, 63: 233-274.
- SHUMAN, L.M. (1985): Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.*, 140: 11-22.
- SILVA, B.M.; GARCIA-ROJEDA, E. & MACIAS, F. (1984): Caracterización y génesis de los suelos sobre esquistos de Las Marinas (La Coruña). *An. Edaf. y Agrob.*, XLIII: 523-546.
- SODEK, F.; HARRIS, W.G. & CARLISLE (1990): Particle-size/water retention relationships in Florida quartzsammments & grossarenic soils. *Soil Crop Sci. Soc. of Florida*, 50: 26-28.
- SOILMOISTURE (1989): Porous ceramics by Soilmoisture. Series 600. Soilmoisture Equipment Corp., Santa Barbara. 19 pp.
- SPOSITO, G. (1989): *The chemistry of soils*. Oxford Univ. Press, New York. 277 pp.
- STEPHEN, U.A.; ROSENBERG, P.E. & KITTRICK, J.A. (1991): Illite equilibria in solutions: II. Phase relationships in the system K₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 55: 1365-1374.
- STEVENS, P.A. & WANNOP, C.P. (1987): Dissolved organic nitrogen & nitrate in acid forest soil. *Plant & soil*, 102: 137-139.
- STEVENS, P.A.; MORAUNG, M. & HUGHES, S. (1989): Solute concentrations fluxes & major nutrient cycles in a Mataaurc Sitka-Spruce Plantation in Beddgelert forest, North Wales. *Forest. Ecology & Management*, 27: 1-20.
- STEVENS, R.E. & CARRON, M.K. (1948): Simple field test for distinguishing minerals by abrasion pH. *Am. Mineralogist*, 33: 31-49.
- STEVENSON, F.J. (1982): Humus chemistry: genesis composition, reaction. 443 pp John Wiley & Sons, New York.
- STEVENSON, F.J. (1985): Geochemistry of humic substances. Humic substances in soil, sediment & water: Geochemistry, isolation & characterization: 13-52. G.R. Aiken, D.M. McKnight & R.L. Wershaw (Eds.). 692pp. John Wiley & Sons, New York.
- STEVENSON, F.J. (1986): Cycles of soil. Carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients. John Wiley & Sons, New York. 380 pp.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1981): *Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. John Wiley & sons, New York. 780 pp.
- STUMM, W.; SIGG, L. & SULZBERGER, B. (1992): Chemistry of the solid-water interface. Processes at the mineral-water & particle-water interface in natural systems. John Wiley & Sons, New York. 428 pp.
- SWISTOCK, B.R.; YAMONA, J.J.; DEWALLE, D.R. & SHARPE, W.E. (1990): Comparison of soil water chemistry & sample

- size requirements for pan vs. tension lysimeters. *Water, Air, & Soil Pollution*, 50: 387-396.
- TAN, K.H. (1982): Principles of Soil Chemistry. 267 pp. E.A. Paul (ed.), Marcel Dekker, New York.
- THORNTON, C.W. (1948): An approach towards a rational classification of climate. *Geograph. Rev. Am.* 38: 85-94.
- THURMAN, E.M. (1985): Organic geochemistry of natural waters. Martinus Nijhoff/ Dr. W. Junk, Dordrecht. 497 pp.
- THURMAN, E.M. (1985): Humic substances in groundwater. *Humic substances in soil, sediment & water: Geochemistry, isolation & characterization*: 87-103. G.R. Aiken, D.M. McKnight & R.L. Wershaw (Eds.). 692pp. John Wiley & Sons, New York.
- TIESSEN, H. & STEWART, J.W.B. (1983): Particle-size fractions & their use in studies of soil organic matter: II. Cultivation effects on organic matter composition in size fractions. *Soil Soc. Soc. Am. J.*, 47: 507-514.
- TILLER, K.G., GERTH, J. & BRÜMMER, G. (1984): The sorption of Cd, Zn & Ni by soil clay fractions: procedures for partition of bound forms & their interpretation. *Geoderma*, 34: 1
- TIPPING, E.; BERGGREN, D.; MULDER, J. & WOOF, C. (1995): Modelling the solid-solution distributions of protons, aluminium, base cations & humic substances in acid soils. *European Journal of Soil Science*, 46: 77-94.
- TOPP, S.E.; SALBU, B.; ROALDSET, E. & JØRGENSEN, P. (1985): Vertical distribution of trace elements in laterite soil (Suriname). *Chemical Geology*, 47: 159-174.
- TOPP, S.E.; SALBU, B.; ROALDSET, E. & JØRGENSEN, P. (1986): Vertical distribution of trace elements in laterite soil (Suriname). Reply. *Chemical Geology*, 56: 161-163.
- UGOLINI, F.C., MINDEN, R., DAWSON, H. & ZACHARA, J. (1977): An example of soil processes in the *Abies amabilis* zone of Central Cascades, Washington. *Soil Science*, 124: 291-302.
- UGOLINI, F.C., DAHLGREN, R.; LAMANNA, J.; NUHN, W. & ZACHARA, J. (1991): Mineralogy & weathering processes in Recent & Holocene tephra deposits of the Pacific Northwest, USA. *Geoderma*, 51: 277-299.
- USDA (1975): Soil Taxonomy. US Gov. Print. Office.
- VAN BREEMEN, N.; BURROUGH, P.A.; VELTHORST, E.J.; VAN DOBBEN, H.F.; TOKE DE WIT; RIDER, T.B. & REYNOLDERS, H.F.R. (1982): Soil acidification from atmospheric ammonium sulphate in forest canopy throughfall. *Nature*, 229: 548-550.
- VANCE, G.F. & DAVID, M.B. (1991): Forest soil response to acid & salt additions of sulfate: III. Solubilization & composition of dissolved organic carbon. *Soil Sci.*, 151:297-305
- VEDY, J.C. & DUCHAUFOR, P. (1971): Cycle biogéochimique du potassium dans del premières phases de la pédogenèse en milieu acide. *C.R. Acad. Sc.*, Paris, 272: 1598-1601.
- VICENTE, M.A.; RAZZAGHE, M. & ROBERT, M. (1977): Formation of aluminium hydroxy vermiculite & smectite from mica under acidic conditions. *Clay Miner.*, 12: 101-112.
- VICENTE, M.A.; MOLINA, E.; GARCIA, M.P. (1987): Sequence of the processes of geochemical weathering in the Northern Piemont of the Central System (Salamanca, Spain) VI th. *Meetin Europ. Clay Group (summaries)*, 564-566, Sevilla.
- WAGNER, G.H. (1962): Use of porous ceramic cups to sample soil water within the profile. *Soil Sci.*, 94: 379-386.
- WESTALL, J. & STUMM, W. (1980): The hydrosphere. In: *The handbook of environmental chemistry, vol 1 part A: The natural environment & the biogeochemical cycles*. Spinger-Verlag, Heidelberg. 258 pp
- WILD, A. (1993): Soils & the environment. An introduction. Cambridge University Press, Cambridge. 287 pp.
- WILLIAMS, A.G.; TERNAN, L. & KENT, M. (1986): Some observations on the chemical weathering of the dartmoor granite. *Earth surface processes & l&forms*, 11:557-574.
- WILLIAMS, R.D.; AHUJA, L.R. & NANEY, J.W. (1992): Comparison of methods to estimate soil water characteristics from soil texture, bulk density, & limited data. *Soil Sci.* 153: 172-184.
- WILLISON, T.W.; SPLATT, P.R. & ERSON, J.M. (1990): Nutrient loading of a forest soil. *Oecologia*, 82: 507-512.
- VOGT, R.D.; & ERSEN, D.O.; & ERSEN, S. & CHRISTOPHERSEN, N. (1990): Streamwater, soil water chemistry, & water flow parhs at Biekens during a dry-wet hidrológlcal cycle. The surface waters acidification programme: 149-155. 522 pp. B.J. Mason (ed), Cambridge University Press, Cambridge.
- WOLT, J. & GRAVEEL, J.G. (1986): A rapid rutine method for obtaining soil solution using vacuum displacement. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 602-605.
- WU, Q.; BORKOVEC, M. & STICHER, H. (1993): On paticle-size distributions in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57:883-890.
- WU, L.; BAKER, J.M. & ALLMARAS, R.R. (1995): Numerical & field evaluation of soil water sampled by suction lysimeters. *J. Environ. Quat.*, 24: 147-152.
- YANAI, R.D. (1991): Soil solution phosphorous dynamics in a whole-tree harvested northern hardwood forest. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55: 1746-1752.
- YARIV, S. & CROSS, H. (1979): *Geochemistry of Colloid Systems for Earh Scientists*. Springer-Verlag, New York.
- ZABOWSKI, D.(1989): Limited release of soluble organics from roots during the centrifugal extraction of soil solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53: 977-979.
- ZABOWSKI, D. & UGOLINI, F.C. (1990): Lysimeter & centrifuge soil solutions: seasonal differences between metods. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54: 1130-1135.
- ZEHNDER, A.J.B. & ZINDER, S.H. (1980): Sulfur cycle. In: *The n&bbook of environmental chemistry, vol 1 part A: The natural environment & the biogeochemical cycles*. Spinger-Verlag, Heidelberg. 258 pp.