



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Grado en Biología

Trabajo de Fin de Grado

Caracterización de la materia orgánica de suelos y sedimentos sometidos a lluvia simulada por espectroscopía infrarroja

Caracterización da materia orgánica de solos e sedimentos sometidos a choiva simulada por espectroscopía infravermella

Characterization of soil and sediment organic matter submitted to simulated rain by infrared spectroscopy



Lucía Sánchez Fresco

Febrero, 2018

Director: Dr. Antonio Paz González

ÍNDICE

Resumen/Resumo/Abstract

Palabras clave/Palabras clave/Keywords

1. Introducción	1
1.1. Composición del suelo	1
1.1.1. Fracción mineral	1
1.1.2. Fracción orgánica	3
1.2. Erosión hídrica	6
1.3. Caracterización de la materia orgánica del suelo	7
2. Objetivos	9
3. Material y Métodos	9
3.1. Muestreo de suelos y sedimentos	9
3.1.1. Suelos estudiados	9
3.1.2. Experiencia de simulación de lluvia y toma de muestra	10
3.2. Análisis elemental	11
3.3. Caracterización de la materia orgánica mediante infrarrojos (FTIR)	11
3.3.1. Tratamiento previo de las muestras.....	11
3.3.2. Obtención de pastillas de KBr	11
3.3.3. Espectro de infrarrojos (FTIR) en pastillas de KBr	12
4. Resultados y Discusión	12
4.1. Análisis elemental	12
4.2. Espectro de infrarrojos (FTIR) en pastilla de KBr	13
4.2.1. Suelos desarrollados sobre esquistos	13
4.2.2. Suelos desarrollados sobre granito	18
5. Conclusiones	21
6. Conclusions	22
7. Bibliografía	23

RESUMEN

La erosión hídrica interviene en el ciclo del carbono, ya que afecta al contenido en materia orgánica del suelo y produce sedimentos que la transfieren a las aguas. En este trabajo se analizan los efectos de la erosión inducida por lluvia simulada sobre el contenido total y la estructura de la materia orgánica. Se seleccionaron dos suelos, uno desarrollado sobre esquisto y el otro sobre granito. Cada suelo se sometió a la acción de 284 mm de lluvia simulada en microparcels de 1m². Se muestrearon las superficies iniciales (no alterada) y finales (degradada) de los suelos estudiados y los sedimentos producidos. En las muestras de suelo y sedimento se llevaron a cabo determinaciones de carbono y nitrógeno total, y de espectroscopia de infrarrojos (IR). Los espectros de IR se determinaron antes y después de eliminar la materia orgánica. El suelo desarrollado sobre granito es más rico en carbono y nitrógeno que el de esquisto y el contenido de estos elementos varía durante la erosión. Sobre esquisto, la fracción inorgánica del suelo sin alterar, del suelo erosionado y de los sedimentos presentan una respuesta espectral similar. La respuesta espectral de esta fracción indica que en dos suelos predomina la caolinita. Los espectros de IR también ponen de manifiesto diferencias en la estructura de los compuestos orgánicos del suelo no alterado, el suelo degradado y los sedimentos. Se apreciaron diferencias en cuanto a las modificaciones que sufre la estructura de la materia orgánica entre suelos sobre esquisto y sobre granito; por tanto, la composición del suelo, en particular la textura y el contenido en materia orgánica también afectan a la respuesta espectral.

Palabras clave: materia orgánica, espectroscopía de infrarrojos, erosión hídrica, evolución del suelo, sedimento.

RESUMO

A erosión hídrica intervéno no ciclo do carbono, xa que afecta ó contido en materia orgánica do solo e produce sedimentos que a transfieren ás augas. Neste traballo analízanse os efectos da erosión inducida por choiva simulada sobre o contido total e a estrutura da materia orgánica. Seleccionáronse dous solos, un desenvolvido sobre esquisto e o outro sobre granito. Cada solo someteuse á acción de 284 mm de choiva simulada en microparcels de 1 m². Mostreáronse as superficies iniciais (non alterada) e finais (degradada) dos solos estudados e os sedimentos producidos. Nas mostras de solo e sedimento leváronse a cabo determinacións de carbono e nitróxeno total, e de espectroscopía de infravermellos (IR). Os espectros de IR determináronse antes e despois de eliminar a materia orgánica. O solo desenvolvido sobre granito é máis rico en carbono e nitróxeno que o de esquisto e o contido destes elementos varía durante a erosión. Sobre esquisto, a fracción inorgánica do solo sen alterar, do solo erosionado e dos sedimentos presentan unha resposta espectral similar. A resposta espectral desta fracción indica que en dous solos predomina a caolinita. Os espectros de IR tamén poñen de manifesto diferenzas na estrutura dos compostos orgánicos do solo non alterado, o solo degradado e os sedimentos. Apreciáronse diferenzas entre as modificacións que sofre a estrutura da materia orgánica entre solos sobre esquisto e sobre granito; por tanto, a composición do solo, en particular a textura e o contido en materia orgánica afectan á resposta espectral.

Palabras clave: materia orgánica, espectroscopía de infravermellos, erosión hídrica, evolución do solo, sedimento.

ABSTRACT

Soil water erosion acts on the carbon cycle, because it affects soil organic matter content and produces sediments, which are transferred to the waters. This paper analyzes the effects of water erosion carried out by simulated rain on the total contents and structure of soil organic matter. We selected two different soil, developed over schist and granite, respectively. Each soil was submitted to 284 mm of simulated rain on microplots of 1m². Initial (undisturbed) and final (degraded by erosion) surface layers of the studied soils and the respective sediments were sampled. Measurements of total carbon and nitrogen, and infrared spectroscopy (IR) were made in soil and sediment samples. The IR spectra were determined before and after removal of soil organic matter. Soil developed on granite was richer in carbon and nitrogen than the soil developed on schist and the contents of these elements varied during erosion. The inorganic fraction of undisturbed samples, eroded samples and sediments on schist showed a similar spectral response. The spectral response indicates that this fraction is dominated by kaolinite in both the soils studied. IR spectra also highlight differences in the structure of organic compounds in the undisturbed soil, the soil degraded by erosion and the sediments. Modifications affecting the structure of the soil organic matter content showed differences between samples of materials developed either on schist or on granite; therefore, the soil composition, mainly texture and organic matter content also affect the spectral response.

Keywords: organic matter, infrared spectroscopy, water erosion, evolution of the soil, sediment.

1. INTRODUCCIÓN

El suelo es un medio complejo que contiene minerales, materia orgánica, microorganismos, aire y agua (Linker, 2011). Se puede definir como un sistema físico constituido por tres fases que son la fase sólida (50%), fase porosa (20-30%) y fase líquida (30-20%). La fase sólida se divide en una fracción mineral que representa alrededor del 45% del total y contiene arenas, arcillas, limos... y materia orgánica, representante del 5% del total (Porta et al., 2011).

1.1. Composición del suelo

1.1.1. Fracción mineral

La fracción mineral está formada por una mezcla de materiales inorgánicos diferenciados entre sí por su composición y sus propiedades. Estos proceden de la meteorización del material de partida, del material edafizado y de sedimentos originados por la erosión hídrica y eólica. Además de los movimientos en masa y la precipitación de materiales en disolución. Dichos materiales se diferencian en dos grandes grupos en función de su tamaño (Tabla 1); los elementos gruesos, con diámetros superiores a 2 mm; y la tierra fina, con diámetros inferiores a 2 mm (Porta et al., 2011).

	Clasificación	Tamaño
Elementos gruesos	Bloques	$\geq 25 - 60$ cm
	Cantos	6 - 25 cm
	Grava gruesa	2 - 6 cm
	Grava media	0,6 - 2 cm
	Gravilla	0,2 - 0,6 cm
Tierra fina	Arenas	$\varnothing 2 - 0,05$ mm
	Limos	$\varnothing 0,05 - 0,002$ mm
	Arcillas	$\varnothing < 0,002$ mm

Tabla 1. Clasificación de elementos inorgánicos del suelo (Porta et al., 1999).

La granulometría del suelo expresa las proporciones relativas de las distintas partículas minerales inferiores a 2 mm, agrupándolas por clases de tamaños después de destruir los agregados. Esta agrupación varía en función de si se emplea la clasificación textural USDA (United States Department of Agriculture); o la clasificación textural IUSS (International Union of Soil Science), que depende de la FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations)(Tabla 2).

	USDA	IUSS
Arena	50 - 2000 μ m	20 - 2000 μ m
Limo	2 - 50 μ m	2 - 20 μ m
Arcilla	< 2 μ m	< 2 μ m

Tabla 2. Clasificación textural USDA vs. IUSS (Porta et al., 1999).

Además, la granulometría es una de las características más estables, por lo que puede considerarse una determinación básica de cada horizonte de un suelo. Permite inferir propiedades y características del suelo, como la capacidad de retención de agua disponible para las plantas, la facilidad para la circulación del agua, el riesgo de erosión hídrica o la capacidad de almacenar nutrientes, entre otras (Porta et al., 2011)

En la caracterización de un suelo, la fracción arcilla tiene una gran importancia, denominándose “arcilloso” aquel suelo con un porcentaje de esta fracción superior al 20%. Los suelos con gran contenido en arcilla poseen una gran capacidad de intercambio catiónico que se produce por las sustituciones isomórficas, que dan lugar a que las arcillas tengan capacidad para intercambiar cationes con la solución del suelo. Dichas cargas eléctricas pueden deberse a las sustituciones en la red o a defectos de las mismas. La arcilla proporciona además alta fertilidad química, superficie específica muy alta y también alta capacidad de retención del agua disponible para las plantas (Porta et al., 2011), ya que la presencia de estas partículas finas aumenta el requerimiento de agua en la mezcla sólida (Helson et al 2016). Los suelos arcillosos se caracterizan por una baja permeabilidad y microporosidad; y compacidad alta (Porta et al., 2011).

Las arcillas del suelo pueden heredarse del material originario sin sufrir transformaciones, proceder de modificaciones importantes o de la organización de los productos resultantes de la meteorización (Porta et al., 1999). Los minerales de arcilla son minerales formados por filosilicatos y otros silicatos sin estructura laminar con capacidad de expandirse. Están constituidos principalmente por O y Si (Porta et al., 2011) y son los minerales más abundantes sobre la corteza terrestre (Díaz-Nava et al., 2002).

Los filosilicatos poseen estructura laminar de modo que sus unidades básicas son tetraedros con un silicio central (tetraedros de sílice), pero también hay otra unidad muy importante, los octaedros de alúmina, con un aluminio central, que se van acoplando formando una especie de red y dan lugar a las distintas capas. Estas unidades se agrupan dando lugar a distintos tipos de minerales de arcilla (Porta et al., 2011):

- Capa 1:1 (T:O/bilaminar). Es una forma de apilado de láminas, una lámina de alúmina y otra de sílice para formar un cristal de arcilla.
- Capa 2:1 (T:O:T/trilaminares). Es una forma de apilado de láminas para formar un cristal de arcilla, donde las láminas se enlazan juntas compartiendo los átomos de oxígeno.

En cuanto a la composición química el $(\text{Si})^{4+}$ ocupa huecos de coordinación tetraédrica pudiendo ser sustituido por otros cationes, y cuando esto ocurre suele ser por un catión de la misma valencia o una menor. Con lo cual el $(\text{Si})^{4+}$ puede ser sustituido por $(\text{Al})^{3+}$, que también puede ocupar huecos octaédricos. Con lo cual, el aluminio puede ser sustituido por $(\text{Mg})^{2+}$, $(\text{Fe})^{2+}$ o $(\text{Fe})^{3+}$, que pasan a ocupar los huecos de coordinación octaédrica. Y a su vez los cationes $(\text{K})^+$, $(\text{Na})^+$ y $(\text{Ca})^{2+}$ ocupan posiciones en el espacio interlaminar. Este tipo de sustituciones se denominan sustituciones isomórficas al tratarse de átomos de tamaños similares, por eso pueden ocupar esas posiciones. Este tipo de sustitución generalmente implica la entrada de un catión de menor valencia que el esperado, por lo que se genera una carga negativa permanente en la arcilla (Porta et al., 1999).

Las arcillas se pueden clasificar en 5 grupos principales:

1. Grupo de la Caolinita – Tipo (1:1). Presentan estructura hojosa formada por unidades cristalinas aplanadas.

2. Grupo de Montmorillonita o Esmectita – Tipo (2:1). Cada unidad está formada por una lámina de alúmina intercalada entre dos láminas de sílice.
3. Grupo de las Micas hidratadas o Iilitas – Tipo (2:1). Un porcentaje de $(\text{Si})^{4+}$ de las láminas tetraédricas es sustituido por $(\text{Al})^{3+}$ (sustituciones isomórficas). Las cargas netas negativas que aparecen se compensan con $(\text{K})^{+}$ que evita que se pueda producir una amplia expansión.
4. Grupo de la Vermiculita – Tipo (2:1). Presenta un retículo cristalino parecido a la Iilita en su estructura, pero en lugar de $(\text{K})^{+}$, entre sus láminas tiene magnesio. Puede adsorber agua, denominándose “arcilla hinchable”.
5. Grupo de las Cloritas – Tipo (2:1:1)/(2:2). Están constituidas por dos láminas de sílice, una de aluminio y otra lamina de otro material. Las unidades se mantienen juntas gracias a los hidróxidos de magnesio y aluminio que hacen que actúe como un bloque, por lo que este mineral no se expande con agua ni con los cationes.

1.1.2. Fracción orgánica

Los componentes orgánicos son un conjunto complejo de sustancias constituidas por restos vegetales y organismos, que están sometidos a un constante proceso de transformación y síntesis. Su cantidad suele ser muy inferior a la de fracción mineral, siendo los valores usuales el 0.5-10% en peso. Su papel es muy importante para las propiedades de los suelos pues contribuye a la estructura y fertilidad del suelo, junto a un gran número de propiedades físicas, químicas y biológicas (Labrador, 2001).

La materia orgánica otorga un determinado color oscuro al suelo, que absorbe más radiación, con lo que la temperatura del mismo es mayor. Además, tiene una gran capacidad de retención de agua, dificultando la acción de los agentes erosivos, y protege al suelo de la erosión. Está constituida por un 70-90% de humus, el cual está formado por productos de descomposición y compuestos de síntesis; y entre un 7-21% de biomasa microbiana formada por macrobiota, mesobiota y microbiota (Porta et al., 2011).

La materia orgánica se concentra en el horizonte superficial y disminuye gradualmente con la profundidad. Su contenido en los suelos está condicionado por el clima, la vegetación, los organismos del suelo, la posición del mismo en el paisaje, el drenaje, la textura, la composición mineralógica de las arcillas y el uso del propio suelo (Labrador, 2001).

La naturaleza de la materia orgánica del suelo puede ser de dos tipos: la materia orgánica de naturaleza no húmica y las sustancias húmicas propiamente dichas (Porta et al., 1999).

La materia no húmica está formada por restos orgánicos de animales y vegetales, producto de su descomposición o de la actividad de la población viva. Los tejidos vegetales vivos se componen por agua en un 75% y materia seca el 25% restante. El porcentaje seco de esta última está constituido por una mayor proporción de compuestos orgánicos y micronutrientes, y en menor medida por compuestos minerales. Todo esto es aportado al suelo formando estructuras como las ligninas, proteínas...y constituyen aproximadamente el 10-15% de la reserva total de materia orgánica (Porta et al., 1999).

En la transformación de los restos orgánicos hay tres etapas principales y sucesivas:

1. Transformación química inicial. Es la alteración que sufren los restos vegetales antes de caer al suelo. Consiste en la pérdida de sustancias orgánicas y elementos minerales.

2. Acumulación y destrucción mecánica. Destrucción mecánica de los restos por acción de los animales, que reducen su tamaño y los mezclan con la fracción mineral.
3. Alteración química. Todos los restos pierden su estructura celular original y se transforman en un material amorfo, que con el paso del tiempo va a tener un color cada vez más negro, y una composición distinta a la original (Porta et al., 1999).

Las sustancias no húmicas son la parte de la materia orgánica fácilmente alterable. Su contenido depende del clima, la humedad del suelo, estado de crecimiento de los organismos, etc. Son la principal fuente de nutrientes para los organismos del suelo (Porta et al., 1999).

Por otra parte, las sustancias húmicas constituyen la porción de materia orgánica del suelo sometida a una intensa transformación; constituyendo la porción principal de la parte orgánica, donde un 85-95% de la reserva es humus. Estas sustancias se clasifican en función de su comportamiento, es decir, según sean solubles o precipiten, frente a determinados reactivos (Porta et al., 1999).

El humus está constituido por sustancias muy polimerizadas, de peso molecular alto y color oscuro, con propiedades coloidales e hidrofílicas marcadas (Labrador, 2001) y por productos en avanzado estado de descomposición como son los carbohidratos, ceras, lignina y estructuras que contienen nitrógeno (Porta et al., 2011). Además presenta alta capacidad de intercambio catiónico y engloba compuestos aromáticos o alifáticos en sus moléculas (Labrador, 2001).

En sentido estricto, el humus es el componente más significativo de la materia orgánica del suelo, con una estructura caótica y desordenada (Porta et al., 2011). Está formado por ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas, con pesos moleculares relativamente elevados que, al aumentar disminuyen la solubilidad.

Los ácidos húmicos son complejos macromoleculares formados por moléculas con un núcleo de naturaleza aromática más o menos condensado, y una región cortical con predominio de radicales alifáticos, por lo que el conjunto presenta carácter de heteropolímeros condensados. Aparecen como sólidos amorfos de color marrón oscuro; insolubles en casi todos los disolventes no polares y en agua, pero se dispersan con facilidad en soluciones acuosas de hidroxilos y sales básicas de metales alcalinos. Los ácidos húmicos poseen más grupos aromáticos y mayor proporción de cargas negativas que los ácidos fúlvicos. Además forman complejos con Ca, Mg, Fe y Al, siendo estos poco solubles (Porta et al., 1999).

El ácido fúlvico lo forma el material coloreado que permanece en disolución después de eliminar el ácido húmico por acidificación. Son compuestos cuya composición química depende de la vegetación y pueden aparecer en forma sólida o semisólida. Son amorfos, de color amarillento y naturaleza coloidal. Son dispersables en agua y no precipitan ante ácidos. Además, son susceptibles de experimentar floculación en determinadas condiciones de pH y de concentración de las soluciones de cationes no alcalinos, por lo que se consideran humus de mala calidad, que al encontrarse en grandes cantidades, contribuyen a la degradación del Fe (Porta et al., 1999).

Las huminas son un conjunto de compuestos humificados no extraíbles de composición muy variable, difíciles de aislar que constituyen la fracción insoluble en álcali del humus. Su origen es diverso, pudiendo diferenciarse la humina microbiana, la humina neoformada mediante

procesos de inmovilización por los cationes y humina estabilizada, obtenida a partir de los ácidos húmicos (Porta et al., 1999).

Las sustancias húmicas se presentan en proporciones muy pequeñas, constituyendo entre el 60-80% de la materia orgánica total del suelo. Además, presentan una gran resistencia a la degradación, que puede deberse a la naturaleza compleja de las moléculas, tanto tridimensional como de estructura caótica; a las uniones con cationes polivalentes y minerales de la arcilla, formando complejos arcillo-húmicos y microagregados; y a la ocupación de espacios dentro de los microagregados, quedando inaccesibles a los microorganismos (Porta et al., 2011).

El humus tiene efectos sobre la estructura del suelo, proporcionando estabilidad estructural y formando un complejo de cambio que favorece la penetración y retención de agua, disminuyendo la erosión y favoreciendo el intercambio gaseoso (Julca-Otiniano et al. 2006). Se clasifica en tres tipos básicos: Mor, formado por materia orgánica muy poco transformada, Moder, con mayor transformación de la materia orgánica que se incorpora de forma incompleta a la mineral, y contiene ácidos fúlvicos y sus precursores y Mull, formado por materia orgánica bien humificada, que se produce en un hábitat muy activo desde el punto de vista biológico (Porta et al., 2011; Labrador, 2001). El tipo de humus depende de muchos factores, como pueden ser la incorporación de nuevos restos orgánicos al suelo, la velocidad de descomposición de la materia orgánica del suelo, la textura y humedad del mismo, además de los factores climáticos y las prácticas de cultivo del suelo (Julca-Otiniano et al., 2006).

El proceso de humificación consiste en la transformación de las sustancias orgánicas, acompañada de la creciente resistencia a la biodegradación por su mayor complejidad, ya que la mayoría de las sustancias húmicas están unidas con la fracción mineral del suelo (Labrador, 2001). La humificación es muy compleja y se desarrolla en tres fases fundamentales: despolimerización enzimática, oxidación de los compuestos aromáticos y polimerización biológica (Porta et al., 1999).

Los suelos de Galicia son ricos en materia orgánica, de modo que los horizontes superiores de los mismos presentan color oscuro. En esta región existe una gran diversidad de rocas, siendo muy abundantes las ricas en sílice (granitos y esquistos), con un sustrato geológico formado por gran variedad de materiales. Los principales factores que influyen en la formación de los suelos gallegos son el material de partida y la topografía, principal condicionante de su grado de desarrollo (Taboada y Silva, 1999) el cual se refleja en la relación entre la cantidad de arcilla del material original y de cada uno de los horizontes de un suelo (Porta et al., 2011). La topografía influye también, junto al relieve, en la distribución espacial de la materia orgánica y el agua del suelo (Macías et al., 2004).

Los procesos edáficos formadores de estos suelos se caracterizan por la rápida alteración de los minerales primarios, bajo condiciones de temperaturas medias y elevadas precipitaciones. Con lo que se produce un incremento de las cargas variables, y una gran y rápida floculación de los coloides orgánicos, lo que lleva a la formación de microagregados (Macías et al., 2004). Son suelos de textura principalmente franco-arenosa por el predominio de rocas graníticas (Calvelo et al., 2010), que presentan un porcentaje de arcilla de entre un 10 y un 20% (Macías et al., 1982). Como consecuencia, al humedecerse estos suelos se hinchan y se vuelven blandos al ganar agua, mientras que a medida que se van secando se encogen y endurecen de nuevo (Shalabi et al., 2017).

1.2. Erosión hídrica

La erosión del suelo es un gran problema a nivel mundial, siendo la erosión hídrica la más amenazante para la productividad de los suelos agrícolas (Brunel y Seguel., 2011).

La erosión hídrica se define como una pérdida gradual del material del suelo (Porta et al., 1999) debida al desprendimiento y desplazamiento por acción del agua (Taboada, 2001). Este proceso presenta dos fases (Cisneros et al., 2012; Urbano y Urbano, 1997). La primera consiste en la degradación de los agregados del suelo por la energía cinética de las gotas de lluvia, desprendiéndose las partículas finas que se transportan en la segunda fase junto a materiales desagregados de la superficie del suelo. En la segunda fase, que se inicia cuando se supera la retención y detenimiento superficial (Cisneros et al., 2012), el agua de escorrentía o el viento provocan el arrastre de partículas adicionales a causa de la incisión en el terreno (Urbano y Urbano, 1997; Taboada, 2001). Pero cuando estos agentes no presentan la energía necesaria para el transporte de las partículas se produce una tercera fase, que consiste en la deposición de las mismas (Urbano y Urbano, 1997).

El proceso de erosión hídrica, de acuerdo con Taboada, 2001; es el resultado de la acción de:

1. Caída de gotas de lluvia acompañadas de aportes importantes de energía cinética.
2. Rotura de los agregados.
3. Formación de costra en la superficie del suelo tras una labranza recientes, especialmente en suelos de cultivos tradicionales.
4. Disminución de la porosidad hasta imposibilitar la absorción del agua de lluvia por el suelo, causando el almacenamiento temporal de la precipitación en exceso en las microporosidades de la superficie.
5. Incremento de la inestabilidad debido a que la capa superficial se encuentra cada vez más cerca de la saturación. Como consecuencia las partículas pueden ser arrastradas en suspensión y, con el tiempo el agua origina regueros y cárcavas cuyo tamaño se amplía en función de la duración y la intensidad de la lluvia.
6. Aceleración de los proceso de transporte una vez formada la costra y establecido un sistema de canales que comunica las áreas erosivas con los cauces permanentes, durante periodos sucesivos de lluvia.
7. Entrada en un curso de agua continua.

El sellado superficial se genera con el impacto de la gota contra el suelo, desorganizando sus partículas (Cisneros et al., 2012, Porta et al., 2011) y formando una fina capa de suelo húmedo con baja porosidad, velocidad de infiltración y conductividad hidráulica (Porta et al., 2011). Sin embargo, el encostramiento se produce tras el cese de la lluvia, por la sedimentación diferencial de las partículas debido a su peso (Cisneros et al., 2012) dando lugar a una capa delgada poco permeable al agua y al aire (Porta et al., 2011), como ocurre en los suelos desarrollados sobre granito (Taboada, 2001). El riesgo de formación de costra disminuye al aumentar el contenido en arcilla y materia orgánica, que proporcionan mayor resistencia al suelo (Urbano y Urbano, 1997).

El comportamiento de los suelos frente a la erosión es variable, en algunos como los suelos arcillosos está limitada por la capacidad de desprendimiento; y en otros como los suelos arenosos, con alta permeabilidad, la erosión está limitada por la capacidad de transporte. Mientras que en los suelos limosos no está limitada por ninguno de estos factores, tratándose de suelos con baja estabilidad que pueden generar grandes volúmenes de escorrentía y forman costras (Cisneros et al., 2012).

Se puede concluir con que la erosión es un proceso cíclico, cuyos efectos, como la disminución de la materia orgánica (Taboada, 2001; Brunel y Seguel, 2011) y la reducción de la fertilidad, dependen del espesor original y la calidad del suelo superficial, junto a la naturaleza del subsuelo (Brunel y Seguel, 2011), que generalmente poseen contenidos muy bajos de materia orgánica (Schjønning et al., 2017). La pérdida de productividad implica una limitación de las especies a cultivar y un mayor uso de fertilizantes, lo que finalmente conlleva a la devaluación y el abandono de la tierra (Urbano y Urbano, 1997).

En los últimos tiempos, la erosión se ha incrementado en los terrenos de cultivo a causa del aumento de las dimensiones de las parcelas agrícolas, particularmente apreciable en las comarcas que experimentaron concentración parcelaria en algunas zonas de Galicia. Esto se debe a que con las modificaciones se eliminaron pequeños obstáculos que frenaban el poder erosivo del agua. El aumento de la superficie dedicada a cultivos sensibles a la erosión, siendo en Galicia las superficies con mayor riesgo las dedicadas al cultivo de maíz por el método tradicional. El incremento del tráfico de maquinaria agrícola, lo que supone una frecuente aplicación de cargas elevadas a la superficie del suelo y una reducción de la capacidad de infiltración del agua. El aumento de la profundidad de las labores agrícolas que disminuye la capacidad de soportar el desplazamiento de maquinaria agrícola y la estabilidad estructural, ya que la labranza disminuye el contenido en materia orgánica. Y por último, las transformaciones efectuadas en las parcelas agrícolas para lograr mayor homogeneidad del manejo de las mismas puede producir la modificación de los horizontes naturales y/o déficit hídrico (Taboada, 2001).

En Galicia hay dos grandes grupos de investigación relacionados con la erosión en zonas quemadas y en suelos de cultivo, y se han realizado numerosos estudios previos de los efectos de la erosión sobre las propiedades del suelo. Pero existen pocos sobre su influencia en las características espectroscópicas de la materia orgánica.

1.3. Caracterización de la materia orgánica del suelo

Existen dos tipos principales de técnicas analíticas para el estudio de la materia orgánica del suelos en el laboratorio, que son las técnicas degradativas, tradicionalmente empleadas; y las técnicas no degradativas (Porta et al., 2011; Hernández et al., 2010).

Las técnicas degradativas, empleadas en el estudio de la composición química de la materia orgánica del suelo, aportan información de los procesos más importantes en la estabilización del carbono del suelo. Estas técnicas son, principalmente, el análisis elemental, que mide las relaciones atómicas de las sustancias húmicas, como la relación entre H y C, o entre O e H. Y se emplea para conocer la naturaleza alifática o aromática de las sustancias húmicas del compost o para el estudio de carbones. Y la pirolisis analítica, que mide el patrón de lignina, los compuestos aromáticos, las proteínas, las ceras y grasas y los carbohidratos, los cuales indican el origen, la naturaleza o el grado de madurez de la materia orgánica. Empleando como indicador el tipo de vegetación, la humificación directa o indirecta, la condensación de la materia orgánica del suelo, la actividad microbiana, las condiciones abióticas y la aromaticidad de los hidrocarburos aromáticos (Hernández et al., 2010).

Por otro lado, las técnicas no degradativas en el análisis de la materia orgánica del suelo permiten abordar escalas espaciales o temporales en los estudios ambientales. Entre ellas destacan la resonancia magnética nuclear (RMN), acreditada como una técnica válida para examinar la estructura y dinámica de materiales orgánicos e inorgánicos (Vargas-Rodríguez et al., 2008). Identifica y cuantifica los principales tipos de carbono, y emplea como indicador

los procesos de humificación, el black carbón y los ácidos hidromorfos (Hernández et al., 2010). Pero esta es una técnica costosa y para la que se consume mucho tiempo (De la Rosa et al., 2013).

La espectroscopía ultravioleta-visible (VIS-UV), en la cual el color indica la madurez de la materia orgánica, empleando como indicador la aromaticidad o madurez de los ácidos húmicos, el tamaño molecular y las melaninas fúngicas (Hernández et al., 2010). Esta técnica reduce el costo y el tiempo necesario para llevarla a cabo, teniendo una gran agilidad y uso potencial como un análisis rápido del suelo, para el manejo preciso y la evaluación de la calidad del mismo (Mohamed et al., 2017).

Y la espectroscopia en el rango del infrarrojo (IR), que mide las “huellas dactilares” (fingerprint), de las ligninas y lignoproteínas, empleando técnicas semicuantitativas como indicador de los procesos de humificación directa o indirecta (Hernández et al., 2010). Es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético (Servicios de Apoyo a la Investigación). Está formado por la longitud de onda de 0,8 a 1000 micrómetros, que se divide en cuatro regiones: infrarrojo cercano, infrarrojo medio, infrarrojo térmico e infrarrojo lejano (Linker, 2011). Esta técnica puede utilizarse para identificar compuestos (Servicios de Apoyo a la Investigación), basándose en las vibraciones fundamentales de las moléculas, ya que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, correspondientes a los niveles de energía de la molécula, lo que puede servir como una huella digital (Linker, 2011; Servicios de Apoyo a la Investigación). La espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano (NIR) es un método analítico rápido y robusto aplicado en varios campos de investigación (Zornoza et al., 2008; Cécillon et al., 2012), permitiendo la evaluación de distintas propiedades relacionadas con la humedad y el contenido de materia orgánica en el caso de los suelos. En la región NIR la radiación se absorbe por los diferentes enlaces químicos, por lo que estos espectros de reflectancia contienen información acerca de la composición orgánica de las muestras de suelo (Zornoza et al., 2008).

Mediante la espectroscopía de infrarrojo medio (MIR) se pueden determinar con precisión características y propiedades del suelo en muestras pertenecientes a un área geográfica específica. Tratándose también de una técnica rápida y rentable, que aporta mayor precisión de los resultados que la anterior en el estudio de suelos secos en laboratorio (Cécillon et al., 2012). La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es un método de espectroscopia de este tipo, que proporciona información cuantitativa de forma rápida y específica (Linker, 2011). Se trata, por tanto, de un método rápido y de bajo costo para caracterizar la composición de la materia orgánica (Baumann et al., 2016), los minerales y los aspectos mecanísticos y cinéticos de interacciones mineral-materia orgánica del su (Margenot et al., 2017).

La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre $12800-10\text{ cm}^{-1}$. Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas: IR cercano (NIR): $12800-4000\text{ cm}^{-1}$, IR medio: $4000-400\text{ cm}^{-1}$; IR lejano: $400-10\text{ cm}^{-1}$, siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales (Linker, 2011). Por lo que respecta al IR medio, los avances más significativos en la técnica se produjeron con el desarrollo de instrumentos que incorporan el método de transformada de Fourier (FT-IR), que ha mejorado la calidad de los espectros y minimizado el tiempo requerido para la obtención de datos (Mohamed et al., 2017).

Un espectro IR se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de ésta molécula. Así, entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede usar como huella dactilar en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia (Linker, 2011).

En resumen, el espectro IR se convierte en una propiedad molecular específica del compuesto en cuestión. Esto se debe a que los enlaces vibran al absorber la energía adecuada dando lugar a un espectro característico. Según la fortaleza de los enlaces y la masa de los átomos implicados será necesaria más o menos energía para que se produzca la absorción de la radiación. Además la simetría de la molécula y la de cada modo normal definen las absorciones activas, por lo que el espectro IR se convierte en una propiedad molecular específica del compuesto analizado.

2. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es caracterizar los cambios que la erosión hídrica produce en la materia orgánica del suelo y en los sedimentos originados por la misma, mediante análisis de carbono y nitrógeno totales y espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

Los objetivos específicos son:

- Evaluar diferencias entre el estado la superficie del suelo antes (estado inicial) y después (estado final) de la aplicación de lluvia y entre suelo y sedimento.
- Comparar las características de la materia orgánica en el estado inicial, el estado final y los sedimentos de suelos desarrollados sobre esquisto y granito.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. Muestreo de suelos y sedimentos

3.1.1. Suelos estudiados

En este estudio, se analizaron dos suelos procedentes de la zona de A Coruña. Uno de los suelos fue muestreado en la finca experimental del Centro de Investigaciones Agrarias de Mabegondo (CIAM), situado en la zona que le da nombre, es un suelo desarrollado sobre esquisto (Complejo de Órdenes) (Fig. 1). El otro suelo está desarrollado sobre granito y procede de un huerto abandonado en A Zapateira, A Coruña (Fig. 2) que en la actualidad se dedica a pastoreo ocasional. Ambos tipos de suelo son frecuentes en Galicia, en particular en la provincia de A Coruña (Calvo de Anta y Macías, 1992).

Los dos suelos estudiados pertenecen al grupo de los Umbrisoles, aunque presentan diferencias notables en cuanto al color, textura y contenido en materia orgánica. El suelo desarrollado sobre esquisto es franco-limoso, mientras que el desarrollado sobre granito es franco-arenoso. El suelo desarrollado sobre granito presenta un color más oscuro y un mayor contenido en materia orgánica en relación con el suelo sobre esquisto.



Figura 1. Suelo sobre Esquistos



Figura 2. Suelo sobre Granito

3.1.2. Experiencia de simulación de lluvia y toma de muestra

Esta experiencia se desarrolla con un simulador de lluvia portátil tipo boquilla pulverizadora, que se aplicó sobre una superficie de 1 m^2 , delimitada por láminas metálicas de $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ de longitud. Este simulador está formado por una estructura metálica piramidal, constituida por tubos de aluminio, con patas telescópicas para adaptarse al terreno (Fig. 3). La parcela de 1 m^2 está cerrada por la parte central con una estructura metálica en forma de V, la cual contiene un orificio que permite recoger el agua de escorrentía y el sedimento generado. Este sistema permite que el tamaño y el diámetro de las gotas sea constante, generando un modelo de aspersión con ángulos de entre 40° y 105° , y caudales de $0.9 - 7.7 \text{ L min}^{-1}$ para $0.01-1 \text{ MPa}$ de presión. La unidad de bombeo es una bomba de presión que se conecta a una batería de 12 voltios y a un sistema regulador de presión con un manómetro y una llave de paso para la regulación manual de la presión de salida del agua (Benito et al., 2001). En la experiencia efectuada se aplican 5 eventos de lluvia simulada, con una duración de 30 minutos en el primer caso, y de 1 hora en los restantes; la intensidad es de $63,1 \text{ mm/hora}$ durante todo el proceso. Por tanto se obtiene una precipitación acumulada de 284 mm .

La toma de muestra de los suelos estudiados se efectúa en las microparcels usadas para la experiencia de simulación en dos períodos diferentes: 1) antes de la aplicación de lluvia simulada (en adelante muestra inicial) y 2) tras la adición de 284 mm (en adelante muestra final). En ambos casos se toma la capa más superficial, comprendida entre 0 y 2 cm .

Después de cada simulación de lluvia se toman muestras de los sedimentos. En este trabajo se analizan los sedimentos recogidos al finalizar la primera simulación.



Figura 3. Simulador de lluvia instalado sobre una microparcels

3.2. Análisis elemental

Se determina carbono y nitrógeno en las muestras de suelo iniciales y finales y en el sedimento. El análisis elemental se realiza empleando una técnica basada en la oxidación completa de la muestra a través de una combustión incompleta. Los gases resultantes son transportados mediante helio a través de un horno de reducción y de una columna cromatográfica, en la que se produce su separación, empleando después un detector de conductividad térmica para la cuantificación del carbono y el nitrógeno. Las determinaciones se llevan a cabo en los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la UDC.

3.3. Caracterización de la materia orgánica mediante infrarrojos (FTIR)

Para caracterizar la materia orgánica se emplea la técnica de espectroscopia FTIR (Fourier Transform Infrared Reflectance). Se trata de un método de espectroscopía de infrarrojo medio que proporciona información cuantitativa de manera rápida y precisa (Linker, 2011).

3.3.1. Tratamiento previo de las muestras

Las muestras de suelo y sedimento recogidas se transportan al laboratorio donde se secan a temperatura ambiente y se guardan en bolsas correctamente identificadas y etiquetadas. Posteriormente se tamiza cierta cantidad de muestra empleando un tamiz de 2 mm de luz de malla, que separa los elementos gruesos de la fracción de tierra fina ($\varnothing < 2$ mm).

La preparación de las muestras es similar para los suelos muestreados al inicio y al final de la simulación de lluvia y para el sedimento. Cada muestra de suelo y sedimento se prepara de dos formas diferentes para efectuar determinaciones de infrarrojos. Por un lado, se obtuvieron espectros FTIR de la muestra tamizada y por otro lado se trató la muestra con H_2O_2 para eliminar la materia orgánica.

Para eliminar la materia orgánica, se depositan aproximadamente 20 g de suelo previamente tamizado y molido, en una botella de plástico de boca ancha y se añade agua oxigenada (H_2O_2) al 6% y HCl 1 N que disuelve los compuestos de Fe y Al. Se deja actuar el H_2O_2 hasta que se destruye toda la materia orgánica, posteriormente se filtra y se añade un dispersante químico conocido como “calgón”, constituido por hexametáfosfato sódico y carbonato sódico, que provoca la individualización de las partículas. Se lleva a un agitador rotatorio durante una hora y se enrasa la botella de boca ancha con agua destilada. Se agita la botella y se deja sedimentar las fracciones arenosas y limosas que formaran una película en el fondo, mientras que las arcillas en solución se recuperan mediante un sifón. Por último se deja evaporar y se recuperan las arcillas.

Sin embargo, con este protocolo no pudo obtenerse la fracción arcilla del suelo desarrollado sobre granito tras ser sometido a erosión hídrica (muestra final) ni tampoco la del sedimento. Se puede admitir que esto se debe a una presencia excesiva de electrolitos que impide la floculación de las partículas arcillosas tras la agitación de la botella de boca ancha empleada.

3.3.2. Obtención de pastillas de KBr

Para obtener espectros FTIR todas las muestras se someten a un procedimiento estándar. Se parte de una pequeña cantidad de muestra que se diluye con bromuro de potasio (KBr) y se muele en un mortero de Ágata hasta obtener un polvo fino. Se utiliza este tipo de mortero que no se ralla durante el machado, evitando la interferencia en las propiedades naturales del suelo

(Delgado, 2017). Esta fracción es la que se emplea para los posteriores análisis. Todo el proceso se lleva a cabo en condiciones estables de humedad y temperatura en el laboratorio.

Para la obtención del espectro se emplea una pastilla de KBr que aporta a la muestra de suelo una matriz transparente ya que estos son altamente absorbentes (Linker, 2011). Su preparación implica la homogenización de 0,1 gramos de muestra con 0,2 gramos de KBr y su molido para evitar artefactos de mayor tamaño que atrapan la luz más eficazmente, alterando los resultados (Margenot et al., 2017). Posteriormente se traslada el homogeneizado a un molde prensor de 13 mm, que se introduce en una prensa hidráulica con sistema de vacío, aplicando pulsos de distinta duración en los que varía la presión, alcanzando los 10160 Kg (10 toneladas) de carga. Como resultado del proceso de prensado se obtiene una pastilla lisa y transparente, lista para ser analizada.

3.3.3. Espectro de infrarrojos (FTIR) en pastilla de KBr

Para la medición de los espectros se utiliza un espectrómetro de infrarrojo medio Bruker, modelo Vector22, equipado con un accesorio para ATR (“Attenuated Total Reflectance”), modelo Golden Gate y marca Specac, con cristal de diamante y ópticas de KRs5 (Servicios de Apoyo a la Investigación). El espectrómetro FTIR se basa en un interferómetro que divide en dos el haz de luz, los cuales posteriormente se recombinan de nuevo tras diferir su trayectoria, debido a una interferencia que puede ser constructiva, destructiva o ambas. Se puede obtener un espectro de absorbancia, o de transmitancia como en este caso, basado en la absorción de radiación infrarroja al pasar por la muestra (Linker, 2011).

El espectro de infrarrojo presenta un intervalo espectral de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} y trabaja con un Software de control Bruker Opus versión 5.5. Posteriormente los datos se procesan con el programa informático EssentialFTIR (eFTIR) y Microsoft Excel 2007 (Microsoft Corp.)

Para la correcta interpretación de los resultados del análisis de los dos tipos de suelo, estos se convierten a valores de absorbancia, que mantiene una relación lineal con la concentración. Se hace una corrección de la línea base de todos los espectros utilizando el valor mínimo de cada uno de ellos como el punto de absorbancia cero. Y una normalización de los mismos empleando el valor máximo de cada espectro.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Análisis elemental

En la Tabla 3 se presentan los resultados del análisis elemental de carbono y nitrógeno, así como la relación carbono/nitrógeno. En las muestras iniciales se observa que el porcentaje de carbono es del orden de tres veces mayor sobre granito (8,92%) que sobre esquisto (2,91%). Posteriormente, el carbono parece evolucionar de forma diferente en los dos suelos estudiados, de modo que tiende a disminuir en el suelo sobre granito y a aumentar en el suelo sobre esquisto. El mismo patrón de contenido total y evolución se repite en el caso del nitrógeno. Las relaciones C/N presenta poca diferencia entre los dos suelos. Sin embargo, en el suelo de granito, que contiene mayor cantidad de materia orgánica, la relación C/N aumenta tras la aplicación de 284 mm de lluvia hasta un valor de 13,11; mientras que en el suelo de esquisto disminuye ligeramente.

	Material de partida: esquisto			Material de partida: granito		
	Suelo Inicial	Suelo Final	Sedimento	Suelo Inicial	Suelo Final	Sedimento
C (%)	2,91	3,14	3,47	8,92	6,03	8,57
N (%)	0,25	0,28	0,31	0,70	0,46	0,66
C/N	11,64	11,21	11,19	12,74	13,11	12,98

Tabla 3. Resultados del análisis elemental.

La relación C/N se utiliza como indicador del grado de estabilidad de la materia orgánica (Lopes, 2007), y del grado de la descomposición de la misma (Ostrowska y Porębska, 2014; Lopes, 2007). Se considera que cuando esta relación es menor de 20 la velocidad y magnitud de descomposición será mayor. Mientras que cuando es mayor de 25 la descomposición será lenta, generando inmovilización del nitrógeno por parte de los microorganismos (Figuroa-Barrera et al., 2012).

En este caso los valores obtenidos, que fluctúan entre 11 y 14 indican que la materia orgánica de estos suelos tiene suficiente nitrógeno para satisfacer las necesidades de los microorganismos descomponedores (Figuroa-Barrera et al., 2012), así como un proceso rápido de descomposición.

Las relaciones C/N más estables son las presentadas por el humus (Ostrowska y Porębska, 2014; Kirkby et al., 2011), variando en función de si este es “libre” o “estabilizado”. El humus libre se encuentra mezclado con las partículas del suelo pero no fijado a ellas, y alberga una gran actividad de los microorganismos, presentando una relación C/N superior a 15. En el caso del humus estabilizado, que ya es parte de la materia orgánica, esta relación es constante con valores de 9 y 10 (Julca-Otiniano et al. 2006).

De acuerdo con algunos autores, el carbono y el nitrógeno que contienen los suelos están relacionados con su textura, y dependen de la estabilidad de la materia orgánica en las distintas fracciones del suelo (Ostrowska y Porębska, 2014).

4.2. Espectro de infrarrojo (FTIR) en pastilla de KBr

El análisis FTIR proporciona la respuesta espectral de los principales componente del suelo: materia orgánica y fracción mineral. Los espectros son a menudo complicados y resulta difícil asignar cada una de las bandas que aparecen en ellos a compuestos orgánicos o inorgánicos específicos. Esto no es siempre necesario para extraer información muy valiosa, de modo que el conocimiento “incompleto” de los espectros no disminuye su utilidad para realizar análisis cuantitativos y cualitativos. En consecuencia, se analizan los espectros IR de muestras tratadas con H₂O₂, que corresponden a la fracción mineral y muestras sin este tratamiento previo, que contienen tanto la fracción mineral como la fracción orgánica. El estudio de las diferencias entre estos dos espectros permiten caracterizar adecuadamente la materia orgánica, ya que proporcionan información valiosa sobre la estructura y los grupos funcionales presentes en ella.

4.2.1. Suelos desarrollados sobre esquisto

Los espectros IR de la materia mineral del suelo desarrollado sobre esquisto, obtenidos tras oxidación de la materia orgánica se presentan en la Figura 4. En primer lugar se aprecia que se repite un patrón similar en las tres muestras (superficie inicial, superficie final y sedimento) con bandas o picos más intensos a las mismas longitudes de onda. En la Tabla 4 se consignan

las longitudes de onda que corresponden a los picos más relevantes de las muestras tratadas con H₂O₂.

Para interpretar los resultados, se tiene en cuenta que la arcilla predominante en estos suelos es la caolinita (Taboada, 2001) y que las fracciones finas analizadas tras la eliminación de la materia orgánica contienen además cantidades variables de cuarzo y otros minerales procedentes del material de partida.

Las bandas IR asociadas a la caolinita corresponden a las vibraciones de los enlaces de su estructura, SiO de los tetraedros de Silicio, Al-O y Al-O-H de los octaedros de Aluminio y Si-O-Al de las uniones SiO₄ – AlO₄. En general, las bandas más intensas características de la Caolinita deben aparecer en: 3694, 3621, 1100, 1032, 1008, 913, 694, 539, 471 y 431 cm⁻¹. Las bandas características de la caolinita ubicadas en 3694 y 3621cm⁻¹, corresponden a las vibraciones de los enlaces OH tanto de los grupos Al-OH como del agua; a continuación las bandas en 1032, 1008 y 913 cm⁻¹ corresponden a vibraciones Si-O y Al-O del grupo Al-O-H; además las bandas atribuibles al enlace Si-O-Al están ubicadas en los entornos de 694, 539 cm⁻¹ y longitudes de onda inferiores.

En el caso de que el cuarzo esté presente en las muestras, se pueden presentar simultáneamente otras bandas características de este mineral que aparecen a 800 cm⁻¹ y 780 cm⁻¹. Otro componente importante de la fracción fina de los suelos estudiados son los óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio.

Con el análisis por IR en las tres muestras estudiadas (suelo inicial, suelo erosionado y sedimento) se encontraron las bandas características de la caolinita situadas a diferentes longitudes de onda. Así, aparecen picos de intensidad media claramente definidos en 3698-3697 cm⁻¹, y 3621-3620 cm⁻¹, que se pueden atribuir a los enlaces OH de los grupos Al-OH. Se admite que el primero de estos picos, próximo a 3700 cm⁻¹ se corresponde con la unión interna de H entre la superficie octaédrica del OH, y el O de la capa tetraédrica subyacente (Margenot et al., 2017), formando enlaces débiles (Madejová, 2003), mientras que en la región de los 3620 cm⁻¹ surge otro pico, que puede relacionarse con el estiramiento de los grupos hidroxilo de la superficie interna, situados entre las láminas tetraédricas y las octaédricas (Margenot et al., 2017; Madejová, 2003).

Inicial (cm⁻¹)	Final (cm⁻¹)	Sedimento (cm⁻¹)
3697	3698	3697
3620	3621	3620
3445	3444	3446
1634	1632	1634
1429*	1430	1427
1030	1031	1029
913	913	913
752	752*	752
696	696	695
536	536	536
471	470	470

Tabla 4. Picos de absorbancia más relevantes de la fracción mineral del suelo desarrollado sobre esquisto tras el tratamiento con H₂O₂. (En negrita longitudes de onda asociadas a la presencia de caolinita; *= intensidad muy débil).

Los picos de intensidad más fuerte se observan en 1031-1029 cm^{-1} , y están asociados a una banda que también se solapa con las longitudes de onda de 1100 cm^{-1} y 1008 cm^{-1} ; los picos de esta banda junto con los situados a 913 cm^{-1} corresponden a vibraciones Si-O y Al-O del grupo Al-O-H. Por último, los picos situados a 696-695 cm^{-1} , 536 cm^{-1} y 471-470 cm^{-1} corresponden al grupo Si-O-AL.

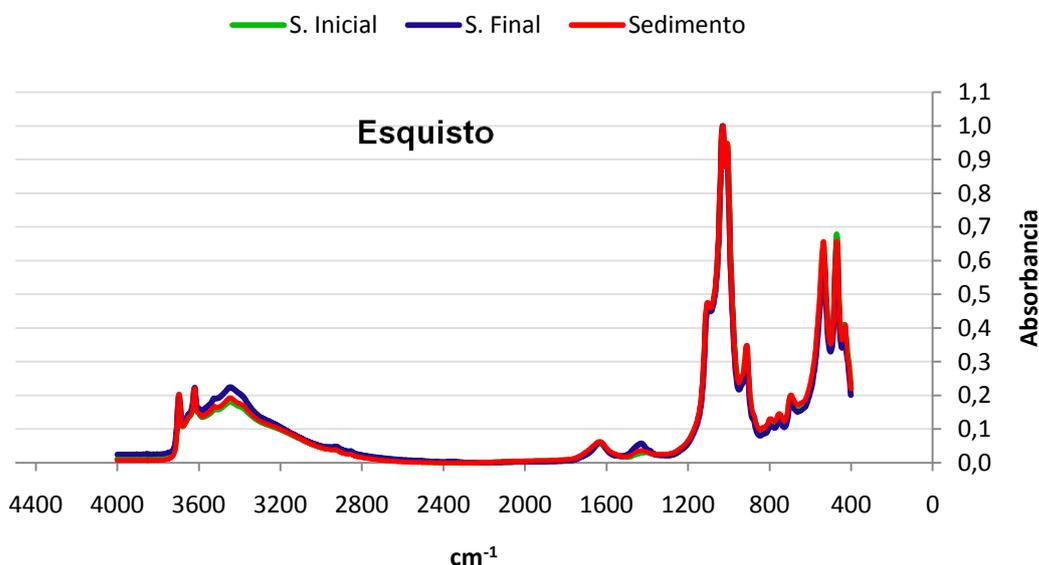


Figura 4. Espectro de FTIR en pastilla de KBr de las muestras de suelo de esquisto después del tratamiento con H_2O_2 . (S. Inicial: suelo antes de la lluvia simulada; S. Final: suelo erosionado tras la aplicación de 284 mm).

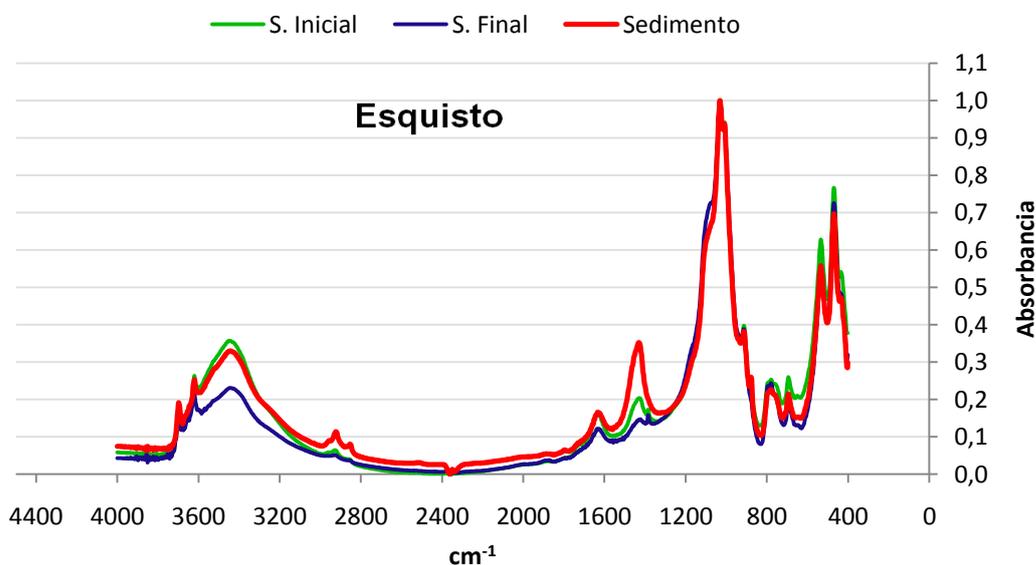


Figura 5. Espectro de FTIR en pastilla de KBr de las muestras de suelo sobre esquisto y sedimento sin tratar con H_2O_2 . (S. Inicial: suelo antes de la lluvia simulada; S. Final: suelo erosionado tras la aplicación de 284 mm).

Asimismo la banda que se observa, a $3446\text{-}3444\text{ cm}^{-1}$, puede ser atribuida a la presencia de hidróxidos de hierro y aluminio, confirmado por las absorciones a $1427\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$. Por otro lado, la presencia de cuarzo en la fracción fina de estas muestras parece limitada, dada la baja intensidad de los espectros en el entorno de $800\text{ a }780\text{ cm}^{-1}$.

Es necesario insistir en el hecho de la similitud entre los espectros de las tres muestras estudiadas, lo que pone en evidencia que la fracción fina ($< 2\text{ mm}$) del suelo inicial, el suelo erosionado y el sedimento presenta una composición mineralógica similar. Por tanto, en este suelo las arcillas dominan la señal FTIR, presentando gran cantidad de sólidos cristalinos los cuales tienen respuestas muy claras en los espectros cortos.

Los espectros de IR de las muestras de suelo y sedimento sin tratamiento con H_2O_2 , y que por tanto contienen fracción orgánica y mineral se presentan en la Figura 5. Estos resultados son más difíciles de interpretar. En efecto, en muestras de suelo sin tratamiento previo, la asociación de las fracciones orgánica e inorgánica dificulta la cuantificación y detección de grupos funcionales, ya que los minerales pueden enmascarar la señal de los grupos funcionales de la materia orgánica.

De modo general en los espectros IR sin tratamiento previo puede apreciarse que se mantienen los picos más intensos que caracterizaban a la fracción mineral al tiempo que se observan otros propios de la materia orgánica y bandas en donde las respuestas espectrales de los componentes orgánicos e inorgánicos se solapan, reforzando la intensidad de la respuesta espectral.

Por lo que respecta a la absorción de la materia orgánica, en general se observa que en las regiones comprendidas entre los 3800 y los 2800 cm^{-1} , existe una gran actividad. Entre los 3800 y 3000 cm^{-1} , se presenta la señal espectral de las vibraciones de los grupos OH (Martínez y Ballbe, 1985). En el área comprendida entre los 3000 y 2800 cm^{-1} se pueden observar dos picos, que se corresponden con grupos C-H alifáticos es decir, grupos funcionales hidrofóbicos (Baumann et al., 2016; Lopes, 2007; Delgado, 2017). La aparición de bandas entre los 1600 y 1450 cm^{-1} se puede asociar con el estiramiento de los grupos C=C de los anillos aromáticos pertenecientes a ácidos (Lopes, 2007; Zambrano et al., 2011), y también de los grupos C=O aromáticos (Zambrano et al., 2011; Delgado, 2017). En esta zona los compuestos muestran tendencia aromática e incrustaciones asociadas al grupo C=C (Zambrano et al., 2011). Todas estas señales pertenecen a las bandas espectrales de los ácidos húmicos (Delgado, 2017). En la región espectral de los $1485\text{ - }1345\text{ cm}^{-1}$, también aparecen señales espectrales que pueden relacionarse con acetileno o sustituciones nitrilo (Zambrano et al., 2011), y con grupos alquilo (Delgado, 2017). Entre los 1130 y 950 cm^{-1} , se producen las señales espectrales de los carbohidratos (Lopes, 2007). Se observa también un pico en torno a los 1031 cm^{-1} , correspondiente a la tensión de los grupos C-O (Vaca et al., 2006) de los polisacáridos de silicatos (Baumann et al., 2016; Delgado 2017; Vaca et al., 2006). Además, picos localizados a $1620\text{ - }1420$ y 1030 cm^{-1} , forman parte del patrón espectral de la lignina, de modo que a esta longitud de onda se puede superponer lignina y caolinita. Por último, en el área espectral de los $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, aparecen señales pertenecientes a la mezcla de compuestos orgánicos e inorgánicos (Delgado, 2017).

En síntesis, las principales características de los grupos funcionales de la materia orgánica que se observan en los espectros IR del suelo sobre esquistos son las siguientes:

- La banda ubicada entre 3500 y 3200 cm^{-1} corresponde a los grupos OH (Ritz et al., 2010), en donde con frecuencia se aprecian picos en el entorno de 3429 cm^{-1} debido a

torsión de los enlaces O-H en fenoles, alcoholes y ácidos carboxílicos (y también compuestos orgánicos con enlaces N-H).

- La banda entre 3000–2850 cm^{-1} está asociada a la presencia de compuestos alifáticos, en particular alcanos (Baumann et al., 2016; Vaca et al., 2006). Se asume que viene determinada por la tensión del enlace C-H del metileno o de los grupos funcionales CH, CH₂ y CH₃. Comúnmente se observan picos a 2922 cm^{-1} .
- La banda comprendida entre 1760–1665 cm^{-1} corresponde a la tensión del enlace carbonilo C=O, así como a la tensión del grupo funcional C=O de aldehídos, ácidos, cetonas, amidas, ésteres y anhídros (Lopes, 2007; Baumann et al., 2016), y dentro de ella se suelen ubicar picos a 1636 cm^{-1} .
- La banda ubicada entre 1430-1420 cm^{-1} , con picos a 1431-1429 cm^{-1} se asocia con la presencia de ácidos carboxílicos (Lopes et al., 2007).
- Una banda cercana a 1082 cm^{-1} , que está solapada a la banda más intensa de la caolinita, se atribuye a los alcoholes y carbohidratos (Artz et al., 2008; Fagundo et al. 1984).
- En el entorno de 777 cm^{-1} se ubican las señales espectrales de las deformación fuera del plano de los grupos funcionales C-H (alifático) y =C-H (anillo aromático); los compuestos organominerales originan vibraciones debidas a Si-C (Martínez y balbe; 1985; Ritz et al., 2010).

Por tanto, los compuestos orgánicos de naturaleza alifática, más lábiles, presentan picos en el entorno de los 3429 y 2922 cm^{-1} , mientras que las compuestos orgánicos de naturaleza aromática, más refractarias, se caracterizan por señales espectrales con picos en el entorno de los 1636 cm^{-1} .

Al comparar las dos muestras de suelo y el sedimento se observan las siguientes diferencias. En la zona comprendida entre los 3600 y los 3000 cm^{-1} , se encuentran activos grupos OH y NH de la materia orgánica que se solapan con hidroxilo de la fracción inorgánica, de modo que aumenta la intensidad del pico en el entorno de 3446-3444 cm^{-1} . En la banda ubicada a 3000–2850 cm^{-1} se aprecia la aparición de un pico a 2922 cm^{-1} característico del grupo funcional de los alcanos. La banda entre 1760–1665 cm^{-1} ya estaba presente en la fracción mineral, si bien con una intensidad muy débil; al incluir materia orgánica con compuestos aromáticos se puede apreciar que la intensidad de esta banda y en particular la del pico localizado a 1629-1633 cm^{-1} se ven notablemente incrementados. Del mismo modo, la banda situada a 1430-1427 cm^{-1} , característica del grupo funcional carboxilo, que ya se apreciaba con intensidad débil en la fracción mineral presenta picos muy nítidos en las tres muestras estudiadas. En el entorno de 1082 cm^{-1} se puede percibir un pico secundario, asociado a alcoholes y carbohidratos, que se solapa con el pico próximo a 1031 cm^{-1} de la caolinita. Por último, se pueden observar diferencias sustanciales entre la muestras tratadas y no tratadas con H₂O₂ en el entorno de los 790-760 cm^{-1} con la aparición de un pico a 778-779 cm^{-1} , que puede estar asociado a la presencia de anillos aromáticos y enlaces Si-C de compuestos organominerales.

Al comparar suelo y sedimento, hay que destacar que en el rango de longitudes de onda comprendido entre 4000 y 800 cm^{-1} se aprecia que, en las muestras no tratadas con H₂O₂, la respuesta espectral del sedimento, en general, presenta mayor intensidad que la del suelo no alterado o el suelo erosionado. Por tanto picos característicos de compuestos orgánicos de naturaleza tanto alifática (en torno a los 2922 cm^{-1}) como aromática (en torno a los 1636 cm^{-1}) son más intensos en los sedimentos que en el suelo. La mayor intensidad del espectro de

sedimento a estas dos longitudes de onda puede ser debida al mayor contenido en carbono orgánico total del mismo cuando se compara con las muestras de suelo estudiadas.

En general, cuando el material de partida es esquisto, las muestras de suelo antes y después de la erosión presentan más similitudes entre sí que con el sedimento. Sin embargo, también se observan algunas diferencias entre el suelo no alterado y el erosionado. Por ejemplo la intensidad de los picos observados a 3442 cm^{-1} , asociados con grupos OH de naturaleza mineral y orgánica presentan una intensidad relativa de 0,337 en el primer suelo y de 0,231 en el suelo no alterado y en el erosionado, respectivamente.

La relación entre la absorbancia a 2922 cm^{-1} y 1636 cm^{-1} ha sido empleada como índice de la proporción entre compuestos orgánicos de naturaleza alifática y aromática. El valor de estas relaciones en el suelo antes y después de la erosión es de 1,10 y 0,85 respectivamente, mientras que en el sedimento es de 1,19. Estos resultados sugieren que la materia orgánica del suelo erosionado contiene menos grupos alifáticos (lábil) que el suelo no alterado, mientras que en el sedimento ocurre lo contrario, de modo que se enriquece en grupos alifáticos (lábil) con relación al suelo inicial no erosionado.

Los grupos funcionales lábil de la materia orgánica, de naturaleza alifática están considerados como más fácilmente mineralizables y por tanto cabe predecir que contribuyen en mayor medida a la producción de CO_2 que los grupos funcionales más recalcitrantes de naturaleza aromática. Por tanto, la producción de sedimentos durante la erosión tienen consecuencias sobre el ciclo del carbono.

4.2.2. Suelos desarrollados sobre granito

En la Figura 6 se presentan un solo espectro IR que corresponde a la fracción mineral de la muestra suelo desarrollado sobre granito, una vez oxidada la materia orgánica. La respuesta espectral de esta muestra presenta picos a longitudes de onda similares a las observadas en la fracción mineral del suelo desarrollado sobre esquisto (Tabla 4), a saber, 3698 , 3620 , 3443 , 1636 , 1428 , 1034 , 913 , 751 , 695 , 536 y 470 cm^{-1} . No obstante, la intensidad de los picos encontrados en algunas de estas longitudes de onda difiere entre las muestras de los dos suelos estudiados. Corresponden a la caolinita los picos que aparecen, en la muestra de suelo sobre granito a las longitudes de onda de 3698 , 3620 , 1034 , 913 , 695 , 536 y 470 cm^{-1} . La mayor intensidad de la respuesta espectral corresponde a 1034 cm^{-1} , y forma parte de una banda en la que también se perciben respuestas espectrales a 1100 cm^{-1} y 1008 cm^{-1} que se encuentran solapadas a la anterior. Los picos del doblete situado a 3698 y 3620 cm^{-1} son más débiles en los suelos sobre granito que en los suelos sobre esquisto; esta diferencia puede ser debida a una cristalinidad más baja de los primeros con relación a los segundos (Fagundo et al., 1984; Martínez y Ballbe, 1985). Se aprecia también la presencia de cuarzo en la fracción mineral del suelo sobre granito en el entorno de 800 a 780 cm^{-1} , aunque la intensidad de la respuesta espectral es débil, del mismo orden de magnitud que en los suelos sobre esquisto.

Con frecuencia, en la fracción mineral del suelo sobre granito se observan picos más intensos que en las respectivas muestra de esquisto. Esto ocurre con el pico asociado al espectro de las vibraciones de los O-H en la región de los 3440 cm^{-1} (Martínez y Ballbe, 1985; Vaca et al., 2006), pero también en torno a las longitudes de onda de 2922 cm^{-1} (alcanos) 1636 cm^{-1} (grupos funcionales C=C y C=O) y 1430 cm^{-1} (ácidos carboxílicos). Una particularidad que se aprecia en la fracción mineral del suelo sobre granito es la presencia de una banda con pico de intensidad débil localizado a 2922 cm^{-1} ; esta banda no se observa en las muestras del suelo sobre esquisto y corresponde a grupos C=C y C=O asociados a componentes aromáticos de la materia orgánica; la presencia de esta banda puede ser debido a la oxidación incompleta de la

materia orgánica en suelos con contenidos tan elevados en carbono como los desarrollados sobre granito.

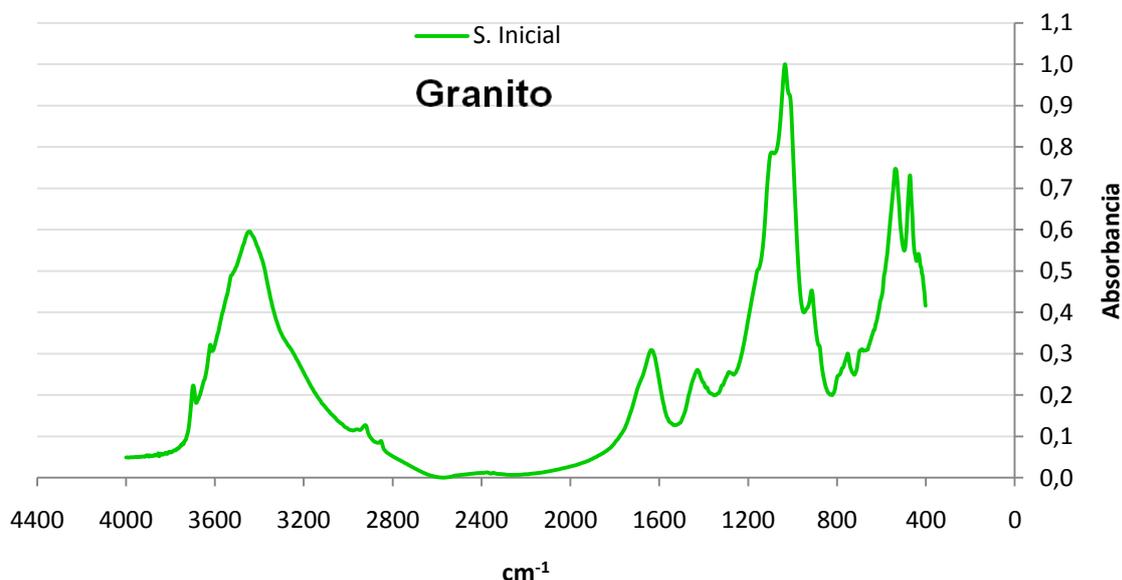


Figura 6. Espectro de FTIR en pastilla de KBr de las muestras de suelo desarrollado sobre granito después de la aplicación de H_2O_2 . (S. Inicial: suelo antes de la lluvia simulada).

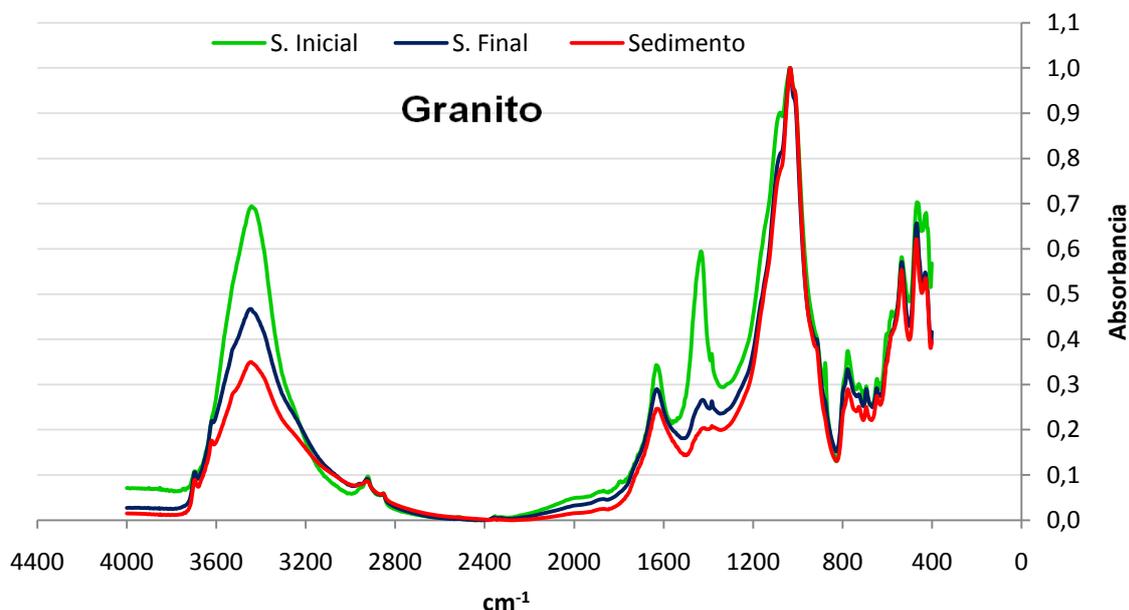


Figura 7. Espectro de FTIR en pastilla de KBr de las muestras de suelo sobre granito y del sedimento sin tratar con H_2O_2 . (S. Inicial: suelo antes de la lluvia simulada; S. Final: suelo erosionado tras la aplicación de 284 mm).

En la Figura 7 se presentan los espectros de IR de las muestras de suelo desarrollado sobre granito sin tratar con H_2O_2 , que por lo tanto corresponden a la respuesta espectral conjunta de las fracciones mineral y orgánica. En la Tabla 5 se presentan los picos espectrales más relevantes. De los resultados presentados en la Figura 7 y la Tabla 5 se infieren las siguientes características acerca de los grupos funcionales de la materia orgánica en las muestras de suelo desarrollado sobre granito y el respectivo sedimento:

- La banda ubicada entre 3500 y 3200 cm^{-1} que corresponde en gran medida a los grupos OH de fenoles alcoholes y ácidos carboxílicos presenta picos a 3447-3442 cm^{-1} y en conjunto es más intensa que en los materiales derivados de esquisto. El aumento de la intensidad parece estar relacionado con una mayor proporción de hidroxilos en la fracción mineral, pero no en la orgánica. Además se aprecian importantes diferencia entre las tres muestras estudiadas.
- La banda entre 3000–2850 cm^{-1} , asociada a la presencia de compuestos alifáticos se caracteriza por tener picos a 2922 cm^{-1} y su intensidad es similar a la de las muestras derivadas de esquisto.
- La banda comprendida entre 1760–1665 cm^{-1} , asociada a la presencia de compuestos aromáticos, presenta picos a 1633-1630 cm^{-1} también es más intensa sobre granito que sobre esquisto, pudiendo ser atribuido en mayor cantidad el incremento de la respuesta a la fracción mineral que a la orgánica.
- La banda ubicada entre 1430-1420 cm^{-1} , asociada a la presencia de ácidos carboxílicos, presenta picos a 1035-1034 cm^{-1} , también presenta mayor intensidad que en las muestras cuyo material de partida es el esquisto y diferencias notables entre los estados no alterado, degradado por erosión y sedimento.
- La banda cercana a 1082 cm^{-1} , atribuida a alcoholes y carbohidratos en las muestras de materiales sobre granito también se encuentra solapada con la banda principal atribuida a la caolinita, al igual que ocurría en los materiales sobre esquisto.
- Los picos en el entorno de 777-776 cm^{-1} , que está asociados a una mezcla de materiales orgánicos alifáticos y aromáticos y compuestos organominerales son similares en las tres muestras derivadas de material granítico y más intensas que sobre esquisto.

Inicial (cm^{-1})	Final (cm^{-1})	Sedimento (cm^{-1})
3698*	3698*	3698*
3620*	3620*	3620*
3442	3447	3445
2922	2922	2922
1633	1630	1631
1443	1442	1443
1035	1034	1034
776	777	776
694*	694*	694*
535	535	536
467	469	470

Tabla 5. Picos de absorbancia más relevantes del suelo desarrollado granito previo a la aplicación de H_2O_2 . (En negrita longitudes de onda asociadas a la presencia de caolinita; *= intensidad muy débil).

Cuando el material de partida es granito, y considerando el conjunto de longitudes de onda estudiadas, la intensidad de las señales de las muestras estudiadas es más elevada en el suelo no alterado que en el suelo erosionado y también es más elevada en este que en el sedimento (Figura 7). Por tanto la intensidad de la señal para las tres muestras estudiadas se ordena según inicial > final > sedimento. Este comportamiento contrasta con el observado cuando el

material de partida es el esquisto, en cuyo caso el sedimento presentaba la mayor intensidad de absorbancia en el infrarrojo (Figura 5), en donde, como se indicó anteriormente, las muestras de suelo antes y después de la erosión presentan más similitudes entre sí que con el sedimento .

Las mayores diferencias entre los picos de intensidad suelo no alterado (inicial), suelo degradado por erosión (final) y sedimento ocurren en tres regiones del espectro: a) en torno a $3447\text{-}3442\text{ cm}^{-1}$ (hidroxilo de origen orgánico e inorgánico), b) en la zona próxima a $1633\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ (enlaces C=C y C=O asociados a compuestos aromáticos, entre otros) y c) en la región alrededor de $1443\text{-}1442\text{ cm}^{-1}$ (enlaces carboxilo, entre otros). Sin embargo, ninguna de estas tres regiones es adecuada para caracterizar los grupos funcionales de la materia orgánica, ya que en las mismas se solapa la contribución de las fracciones mineral y orgánica.

En las muestras cuyo material es el granito también se utilizó la relación entre la absorbancia a 2922 cm^{-1} y 1636 cm^{-1} como índice de la proporción entre compuestos orgánicos de naturaleza alifática y aromática. El valor obtenido para la muestra inicial de suelo no alterado es de 0,17, mientras que el valor para las muestras de suelo degradado y el sedimento es de 0,20. Estas cifras son del orden de cinco veces inferiores a las obtenidas para las muestras cuyo material de partida es el esquisto (que oscilaban entre 0,85 y 1,19), por lo que la relación entre absorbancia a 2922 cm^{-1} y 1636 cm^{-1} puede permitir distinguir entre suelos desarrollados sobre estos dos tipos de materiales. No obstante, hay que tener en cuenta que a la intensidad de los picos ubicados a 2922 cm^{-1} y 1636 cm^{-1} en las muestras cuyo material de partida es el granito contribuye no solo grupos funcionales de la materia orgánica, sino también de la fase mineral

El valor de estas relaciones en el suelo antes y después de la erosión es de 1,10 y 0,85 respectivamente, mientras que en el sedimento es de 1,19. Estos resultados sugieren que la materia orgánica del suelo erosionado contiene menos grupos alifáticos (lábil) que el suelo no alterado, mientras que en el sedimento ocurre lo contrario, de modo que se enriquece en grupos alifáticos (lábil) con relación al suelo inicial no erosionado

En general las muestras originadas a partir de materiales graníticos y esquistosos presentan picos a longitudes de onda similares indicativos de la presencia de grupos funcionales idénticos, pero la intensidad de estos picos varía con frecuencia en función del tipo de material y no solo del tipo de muestra (suelo no alterado, erosionado o sedimento). Por tanto, las modificaciones de la estructura de la materia orgánica de las muestras de suelo erosionado y de los sedimentos con respecto al suelo no alterado dependen también de la composición del mismo, en particular de la textura y el contenido en materia orgánica del suelo.

5. CONCLUSIONES

El análisis elemental de carbono muestra que la erosión hídrica afecta a la cantidad de la materia orgánica, tanto en un suelo desarrollado sobre esquisto como en el desarrollado sobre granito. En el primero el carbono orgánico oscila entre 2,91% y 3,47% y aumenta en el suelo erosionado y el sedimento, con respecto al suelo no alterado. En el segundo el carbono orgánico oscila 6,03 % y 8,92 % y es más elevado en la muestra inicial, no alterada. Para el contenido en nitrógeno se observa una tendencia similar.

Los espectros de IR pusieron de manifiesto que, cuando el material de partida es esquisto, las respuestas espectrales de la fracción fina (< 2 mm) del suelo no alterado, el suelo degradado por erosión y el sedimento son similares, siendo la caolinita el mineral predominante. Las

respuestas espectrales de las muestras no alteradas del suelo sobre esquisto y granito también son muy próximas, si bien se aprecia menor cristalinidad de la caolinita de los materiales formados sobre granito.

Los espectros de IR han sido eficaces para identificar la presencia de diversos grupos funcionales de la materia orgánica. Esta técnica permite poner de manifiesto las modificaciones de la estructura de la materia orgánica del suelo degradado por erosión y de los sedimentos con respecto al suelo no alterado. Además estos espectros son útiles para evaluar diferencias entre grupos funcionales de la materia orgánica de suelos desarropados sobre esquisto y sobre granito y los respectivos sedimentos producidos por erosión hídrica.

6. CONCLUSIONS

Elemental analysis of soil carbon shows that water erosion affects the amount of soil organic matter content, both in a soil developed on schist and another soil developed on granite. The organic carbon of the former oscillates between 2.91% and 3.47% and increases in the eroded soil and sediment, with respect to the undisturbed soil. In the latter, the organic carbon oscillates 6.03% and 8.92% and is higher in the initial sample, not altered. A similar trend is observed for the soil nitrogen content.

When the parent material is schist, the IR spectra showed that the spectral responses of the fine fraction (< 2 mm) of the unaltered soil, the soil degraded by erosion and the sediment are similar, being kaolinite the predominant mineral. The spectral responses of the undisturbed soil samples over schist and granite are also very close, although kaolinite of the materials formed over granite showed a lower degree of crystallinity.

The IR spectra have been effective in identifying the presence of various functional groups of soil organic matter. This technique allows to show the modifications of the structure of the soil organic matter in the soil degraded by erosion and in the sediments, with respect to the undisturbed soil. In addition, these spectra are useful for evaluating differences between functional groups of organic matter of soils developed on schist and on granite and the respective sediments produced by water erosion.

7. BIBLIOGRAFIA

- Artz R.E., R.; Stephen, J.; Chapman, A.H.; Robertson, J.; Potts M., J.; Laggoun-Défarge, F.; Sébastien, G.; Comont, L., Disnar, J.R.; Francez, A.J. 2008. FTIR spectroscopy can predict organic matter quality in regenerating cutover peatlands. *Soil Biology and Biochemistry*, Vol. 40, N° 2, pp. 515-527.
- Baumann, K., Schöning, I., Schrumpf, M., Ellerbrock, E. H., Leinweber. P. 2016. Rapid assessment of soil organic matter: Soil color analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. *Geoderma*, Vol. 278, pp. 49-57.
- Benito, E.; de Blas, E.; Santiago, J.L.; Varela, M.E. 2001. Descripción y puesta a punto de un simulador de lluvia de campo para estudios de escorrentía superficial y erosión del suelo. *Cadernos Laboratorio Xeolóxico de Laxe, A Coruña*, Vol. 26, pp. 211-220.
- Brunel, N.; Seguel, O. 2011. Efectos de la erosión en las propiedades del suelo. *Agro Sur*, Vol. 39, N° 1, pp. 1-12.
- Calvelo Pereira, R.; Monterroso Martínez, M.C.; Martínez Cortizas, A.; Macías, F. 2010. Analysis of composition, distribution and origin of hexachlorocyclohexane residues in agricultural soils from NW Spain. *Science of the Total Environment*, N° 408, pp. 5583–5591.
- Calvo de Anta, R.; Macías Vázquez, F. 1992. *Suelos de la provincia de la Coruña*. 1ª Edición. Editorial Diputación Provincial de A Coruña. A Coruña.
- Cécillon, L.; Certini, G.; Lange, H.; Forte, C., Strand, L.T. 2012. Spectral fingerprinting of soil organic matter composition. *Organic Geochemistry*, N° 46, pp. 127-136.
- Cisneros, J.M.; Cholaky, C.G.; Cantero Gutierrez, A.; Gonzalez, J.G.; Reynero, M. A.; Diez, A.; Bergesio, L. 2012. *Erosión Hídrica. Principios y técnicas de manejo*. 2ª Edición. UniRío editora. Universidad Nacional de Río Cuarto. Argentina.
- De la Rosa, J.M., González-Vila, F. J., González-Pérez, J. A., Almendros, G., Hernández, Z., López-Martín, M., Knicker, H. 2013. How useful is the mid-infrared spectroscopy in the assessment of black carbón in soils. *FLAMMA*, Vol. 4, N° 3, pp. 147-151.
- Delgado López, E. 2017. *Uso de espectros de infrarrojo, UV-Vis y fluorescencia para caracterizar la materia orgánica en suelos afectados por incendios forestales*. Trabajo de fin de grado. Universidad de A Coruña, A Coruña.
- Díaz-Nava, C.; Olguín, M.T.; Solache-Ríos, M., Alarcón-Herrera, T.; Aguilar-Elguezábal, A. 2002. Caracterización de minerales arcillosos. *Memorias, XI Congreso Técnico Científico ININV-SUT7N*, pp. 55-58.
- Fagundo, J.R.; Valdés, J.J.; Pajón, J.M. 1984. Determinación del contenido de los minerales cuarzo y caolinita en sedimentos mediante espectroscopía infrarroja. *Revista de Ciencias Químicas*, Vol. 15, N° 2, pp. 327-333.

- Figuroa-Barrera, A.; Álvarez-Herrera, J.G.; Forero, A.; Salamanca, C.; Pinzón, L. 2012. Determinación del nitrógeno potencialmente mineralizable y la tasa de mineralización de nitrógeno en materiales orgánicos. *Temas agrarios*, Vol. 17, N° 1, pp. 32-43.
- Helson, O.; Beaucour, A.L.; Eslami, J.; Noumowe, A.; Gotteland, P. 2016. Physical and mechanical properties of soilcrete mixtures: Soil clay content and formulation parameters. *Construction and Building Materials*. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.021>
- Hernández, Z; Almendros, G.; Gómez Sal, A., 2010. Técnicas Experimentales e Instrumentales de Análisis en Edafología, Servicios de Publicaciones del *INIA*, Madrid. (NIPO: 475-09-006-06), pp. 137-174.
- Julca-Otiniano, A.; Meneses-Florián, L.; Blas-Sevillano, R.; Bello-Amez, S. 2006. La materia orgánica, importancia y experiencias de su uso en la agricultura. *IDESIA (Chile)*, Vol. 24, N° 1, pp. 49-61.
- Kirkby, C.A.; Kirkegaard, J.A.; Richardson, A.E.; Wade, L.J.; Blanchard, C.; Batten, G. 2011. Stable soil organic matter: A comparison of C:N:P:S ratios in Australian and other world soils. *Geoderma*, Vol. 163, pp. 197-208.
- Labrador Moreno, J. 2001. La materia orgánica en los agrosistemas. 2ª Edición. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid.
- Linker, R. 2011. Application of FTIR spectroscopy to agricultural soils analysis. Nikolic, G. (Ed.). *Fourier Transforms - New Analytical Approaches and FTIR Strategies*. InTech, pp 385-404.
- Lopes Fialho, L. 2007. Caracterização da matéria orgânica em processo de compostagem por métodos convencionais e espectroscópicos. Tesis Doctoral. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Macías, F.; Calvo de Anta, R.; Rodríguez Lado, L.; Verde, R.; Pena Pérez, X.; Camps Arbestain, M. 2004. El sumidero de Carbono de los suelos de Galicia. *Edafología*, Vol. 11, N°3, pp. 341-376.
- Madejová, J. 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, N° 31, pp. 1-10.
- Margenot, A.J.; Calderón, F.J.; Goyne, K.W.; Mukome, F.N.D.; Parikh, S.J. 2017. IR Spectroscopy, Soil Analysis Applications. *Enciclopedia de Espectroscopia y espectrometría*. Tercera edición, Vol. 2, pp 448-454.
- Martínez Manent, S.; Ballbe Llonch, E. 1985. Método de diferenciación de Caolinitas y Cloritas. *Acta geológica hispánica*, Vol. 20, N° 3-4, pp. 245-255.
- Mohamed, E.S.; Saleh, A.M.; Belal, A.B.; Abd_Allah, G. 2017. Application of near-infrared reflectance for quantitative assessment of soil properties. *The Egyptian Journal of Remote Sensing and Space Sciences*. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.ejrs.2017.02.001>

- Ostrowska, A.; Porębska, G. 2014. Assessment of the C/N ratio as an indicator of the decomposability of organic matter in forest soils. *Ecological Indicators*. Vol. 49, pp. 104-109.
- Porta Casanellas, J.; López-Acevedo Reguerín, M.; Roquero de Laburu, C. 1999. *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. 2ª Edición. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid.
- Porta, J.; López-Acevedo, M.; Poch, R.M. 2011. *Introducción a la edafología. Uso y protección de suelos*. 2ª Edición. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid.
- Ritz, M.; Vaculíková, L.; Plevová, E. 2010. Identification of Clay Minerals by Infrared Spectroscopy and Discriminant Analysis. *Applied Spectroscopy*, Vol. 64, N° 12.
- Schjønning, P.; McBride, R.A.; Keller, T., Obour, P.B. 2017. Predicting soil particle density from clay and soil organic matter contents. *Geoderma*, N° 286, pp. 83-87.
- Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI). A Coruña. Recuperado de: <https://www.sai.udc.es/?locale=es>
- Shalabi Faisal, I.; Asi Ibrahim, M.; Qasrawi Hisham, Y. 2017. Effect of by-product steel slag on the engineering properties of clay soils. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*, N° 29, pp. 394-399.
- Taboada Castro, M.M. 2001. *Morfología de Superficies Cultivadas en relación con la infiltración, la formación del excedente de agua y la erosión*, pp. 541. Tesis Doctoral. Departamento de Ciencias de la Navegación y de la Tierra, Área de Edafología y Química Agrícola. Universidad de A Coruña, A Coruña.
- Taboada Castro, M.T.; Silva Hermo, B.M. 1999. Factores de formación y propiedades de los suelos formados sobre calizas en Galicia. *Cadernos Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, Coruña, Vol. 24, pp. 121-139.
- Urbano Terrón, P.; Urbano López de Meneses, J.M. *Erosión y conservación del suelo*. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, 1997. Traducido de: Morgan, R.P.C. *Soil erosion and conservation*. Second edition, 1997.
- Vaca, R.; Lugo, J.; Esteller, M.V. 2006. Caracterización de la materia orgánica soluble y de los ácidos húmicos en suelo acondicionado con lodo residual fresco o compostado. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, vol. 22, N° 1, pp. 27-37.
- Zornoza, R.; Guerrero, C.; Mataix-Solera, J.; Scow, K.M.; Arcenegui, M.; Mataix-Beneyto, J. 2008. Espectroscopia de infrarrojo cercano para la determinación de diversas propiedades físicas, químicas y propiedades bioquímicas en suelos mediterráneos. *Soil Biol Biochem*, Vol 40, pp. 1923-1930.