

Impacto del cultivo de la vid en la variabilidad espacial de las propiedades químicas de un suelo de la Denominación de Origen Ribeiro

Autora: Irene Varela Vila

Tesis doctoral UDC / Año 2022

Directores: Eva Vidal Vázquez

Marcos Lado Liñares

Programa Oficial de Doctorado en Investigación Agraria y Forestal



UNIVERSIDADE DA CORUÑA



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Programa Oficial de Doctorado en Investigación Agraria y Forestal

Tesis Doctoral

Impacto del cultivo de la vid en la
variabilidad espacial de las propiedades
químicas de un suelo de la Denominación
de Origen Ribeiro

Irene Varela Vila

Marzo 2022

Dña. Eva Vidal Vázquez, Profesora Titular del Área de Edafología y Química Agrícola en la Facultad de Ciencias de la Universidade da Coruña (UDC) y **D. Marcos Lado Liñares**, Profesor Contratado Doctor del Área de Edafología y Química Agrícola en la Facultad de Ciencias de la Universidade da Coruña (UDC).

CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada *“Impacto del cultivo de la vid en la variabilidad espacial de las propiedades químicas de un suelo de la Denominación de Origen Ribeiro”* que para optar al grado de Doctora por la Universidade da Coruña presenta Dña. Irene Varela Vila, ha sido realizada bajo nuestra dirección y supervisión dentro del programa oficial de Doctorado en Investigación Agraria y Forestal de la UDC.

Considerando que constituye trabajo de Tesis Doctoral, autorizamos su presentación.

Y para que así conste, expedimos el presente certificado en A Coruña, a 23 de Marzo de 2022.

Fdo. Eva Vidal Vázquez

Fdo. Marcos Lado Liñares

A EDUARDO Y A MIS PADRES;

SIN ELLOS, ESTE TRABAJO NO HUBIESE SIDO POSIBLE.

**“¿Cómo pudimos alguna vez haber creído que era una buena
idea cultivar nuestra comida con veneno?”**

Jane Goodall

AGRADECIMIENTOS

La presente Tesis es un esfuerzo en el cuál, directa o indirectamente, participaron varias personas leyendo, releendo, opinando, corrigiendo, ayudándome en definitiva, dándome ánimos y acompañándome en los momentos de mayor dificultad.

Agradezco al **Dr. Marcos Lado** y a la **Dra. Eva Vidal** por hacer que esta tesis fuera posible, por la paciencia, por sus ánimos, apoyo y por la dirección de este trabajo.

Al **Dr. Antonio Paz**, del área de Edafología y Química agrícola de la Facultad de Ciencias de la Universidad de A Coruña, porque siempre ha estado disponible.

Al **Dr. José Manuel Mirás Ávalos** por sus consejos, apoyo, correcciones y por toda la información que me aportó.

Gracias a la Xunta por permitir que el estudio se realizara en una parcela anexa a la Estación de Viticultura y Enología de Galicia (EVEGA).

Gracias también a mis compañeros del laboratorio, **Dra. Rosane da Silva** y **Dr. Aitor García** por estar siempre ahí para enseñarme, ayudarme y aconsejarme.

A todos mis compañeros de **Decathlon A Coruña**, gracias por aguantarme en mis momentos de estrés, darme ánimos, sin vuestra comprensión esto sería más difícil.

Gracias a todos los que de alguna manera colaboraron en la redacción, datos, bibliografía, presentación y se me haya olvidado mencionar.

En especial, dar las gracias a mis padres, **M^a José** y **Manuel**; porque siempre me han apoyado y animado.

Y a ti **Eduardo**, por tu apoyo incondicional, por creer en mí, por tu comprensión, en definitiva por estar siempre ahí, gracias.

Gracias

RESUMEN

Como resultado de la compleja interacción entre diferentes factores y procesos de formación, las propiedades del suelo pueden presentar una importante variabilidad espacial, incluso a pequeñas distancias. Además, en suelos de cultivo esta variabilidad espacial está fuertemente influenciada por el tipo de laboreo y manejo, los cuales serán diferentes si el cultivo es anual o perenne.

El objetivo de esta tesis doctoral es analizar la variabilidad espacial de diversas propiedades del suelo en un viñedo de la D.O. Ribeiro. Estas incluyen propiedades generales como porcentajes de arena, limo, y arcilla, pH, materia orgánica, y atributos del complejo de cambio; macronutrientes (P, K, Ca, Mg); micronutrientes (Fe, Mn, Cu, Zn) y metales pesados (Cd, Cr, Ni, Pb) extraídos con ácido nítrico (método US-EPA), resina de intercambio catiónico, DTPA, y Mehlich-3. Su variabilidad espacial se analizó tanto a lo largo de un transecto de pequeñas dimensiones, como en una microparcela del viñedo. Todas estas variables se han estudiado empleando análisis estadísticos y multifractal. Además, los elementos extraídos con la solución Mehlich 3 se han estudiado mediante un análisis geoestadístico.

La zona de ensayo está localizada en una parcela experimental anexa a la Estación de Viticultura y Enología de Galicia (EVEGA), que se ubica en el municipio de Leiro dentro de la denominación de Origen Ribeiro (Galicia, NO España). En el transecto se tomaron 65 muestras, a intervalos de 0,8 m, para una longitud total de 52 m. En la microparcela se tomaron 80 muestras, localizadas a lo largo de cinco pequeños transectos en posiciones diferentes dentro de la distribución del cultivo: uno en la hilera del cultivo, dos en las rodadas del tractor empleado para el laboreo y dos entre las rodadas del tractor.

La textura del suelo osciló entre franca y franco-arenosa. El pH medio en el transecto y la microparcela fue de 5,30 y 4,95; el contenido medio en materia orgánica fue de 2,31% y 1,81%; y la capacidad de intercambio catiónica media se cifró en 7,56 y 6,65 $\text{cmol}_{(+) } \text{Kg}^{-1}$ de suelo, respectivamente. Los coeficientes de variación de las fracciones arena, limo y arcilla, el pH, la materia orgánica y la capacidad de intercambio catiónico fueron inferiores al 9% en el transecto y al 15% en la microparcela.

El contenido de Cu total extraído de acuerdo con el método US-EPA ascendió a 100,65 y 93,57 mg Kg^{-1} en el transecto y la microparcela, respectivamente. Estos valores

son superiores a los valores de fondo que cabe esperar en suelos naturales de la zona estudiada, de litología granítica. Las concentraciones de elementos traza extraídos según el método US-EPA se ordenaron según la siguiente secuencia decreciente: $Fe > Mn > Cu > Zn > Pb > Cr > Ni > Cd$. Tanto en el transecto como en la microparcela, las concentraciones de elementos extraídos con la solución Mehlich-3 fueron mayores que los determinados con resina de intercambio catiónico y DTPA, y presentaron diferentes secuencias en orden decreciente. En la microparcela se observaron mayores diferencias globales entre un lado y otro de la hilera de vides que entre las zonas de hilera, enterrrodada y rodada.

La función de partición, $\chi(q, \delta)$, de todas las propiedades generales y elementos estudiados en el transecto y la microparcela presentó una relación lineal con la escala δ , en una escala log-log, indicando que la variabilidad espacial en los dos esquemas de muestreo presenta naturaleza fractal. Los espectros de dimensión generalizada, D_q versus q , y los espectros de singularidad, $f(\alpha)$ versus α , pusieron de manifiesto que la variabilidad especial de todas las propiedades y elementos del suelo se podían ajustar a modelos multifractales o pseudomonofractales. La heterogeneidad de escala varió en función del método de cálculo empleado (“box counting” en transecto y “gliding box” en la microparcela), del elemento estudiado, y del método de extracción. En el transecto, la mayor heterogeneidad de escala se obtuvo para Ni y Cd extraídos con DTPA. En la microparcela, la mayor heterogeneidad correspondió al Ca extraído con DTPA y al Zn extraído con Mehlich 3.

Los doce elementos extraídos mediante la solución Mehlich-3 que se analizaron usando geoestadística presentaron dependencia espacial que fue correctamente descrita mediante modelos esféricos, excepto en el caso del Mn, cuyo ajuste más adecuado fue el de un modelo exponencial. Los mapas de Krigado mostraron importantes diferencias en cuanto a la distribución espacial de estos elementos en las zonas de la microparcela que fueron muestreadas y entre los distintos elementos estudiados.

RESUMO

Como resultado da complexa interacción entre diferentes factores e procesos de formación, as propiedades do solo poden mostrar unha variabilidade espacial importante, mesmo a pequenas distancias. Ademais, nos solos cultivados, esta variabilidade espacial está moi influenciada polo tipo de laboura e manexo, que será diferente se o cultivo é anual ou perenne.

O obxectivo desta tese doutoral é analizar a variabilidade espacial de diversas propiedades do solo nun viñado da D.O. Ribeiro. Estes inclúen propiedades xerais como porcentaxes de area, limo e arxila, pH, materia orgánica e atributos do complexo de intercambio; macronutrientes (P, K, Ca, Mg), micronutrientes (Fe, Mn, Cu, Zn) e metais pesados (Cd, Cr, Ni, Pb) extraídos con ácido nítrico (método US-EPA), resina de intercambio catiónico, DTPA, e Mehlich-3. Analizouse a súa variabilidade espacial tanto ao longo dun transecto de pequenas dimensións, como nunha microparcela do viñado. Todas estas variables foron estudadas mediante análises estatísticas e multifractais. Ademais, estudáronse os elementos extraídos coa solución Mehlich 3 mediante unha análise xeoestatística.

A zona de ensaio sitúase nunha parcela experimental anexa á Estación de Viticultura e Enoloxía de Galicia (EVEGA), situada no concello de Leiro dentro da Denominación de Orixe Ribeiro (Galicia, NO de España). No transecto tomáronse 65 mostras, a intervalos de 0,8 m, para unha lonxitude total de 52 m. Na microparcela tomáronse 80 mostras, localizadas ao longo de cinco pequenos transectos en diferentes posicións dentro da distribución do cultivo: unha na fileira do cultivo, dúas nas vías do tractor utilizado para a labranza e dúas entre as vías do tractor.

A textura do solo varía de franco a franco arenoso. O pH medio no transecto e na microparcela foi de 5,30 e 4,95; o contido medio de materia orgánica foi do 2,31% e do 1,81%; e a capacidade media de intercambio catiónico estimouse en 7,56 e 6,65 cmol(+) Kg⁻¹ de solo, respectivamente. Os coeficientes de variación das fraccións de area, limo e arxila, pH, materia orgánica e capacidade de intercambio catiónico foron inferiores ao 9% no transecto e ao 15% na microparcela.

O contido total de Cu extraído segundo o método US-EPA ascendeu a 100,65 e 93,57 mg.kg⁻¹ no transecto e na microparcela, respectivamente. Estes valores son

superiores aos valores de fondo que se poden esperar en solos naturais da zona estudada, de litoloxía granítica. As concentracións de oligoelementos extraídos segundo o método US-EPA ordenáronse segundo a seguinte secuencia decrecente: Fe > Mn > Cu > Zn > Pb > Cr > Ni > Cd. Tanto no transecto como na microparcela, as concentracións de os elementos extraídos coa solución de Mehlich-3 foron superiores aos determinados con resina de intercambio catiónico e DTPA, e presentaron secuencias diferentes en orde decrecente. Na microparcela observáronse maiores diferenzas globais entre un lado e outro da fileira que entre as zonas de fileira, enterrerrodada e rodada.

A función de partición, $\chi(q, \delta)$, de todas as propiedades e elementos xerais estudados no transecto e na microparcela presentou unha relación lineal coa escala δ , nunha escala logarítmica, indicando que o espazo de variabilidade nos dous esquemas de mostraxe presenta unha natureza fractal. Os espectros de dimensións xeneralizadas, D_q fronte a q , e os espectros de singularidade, $f(\alpha)$ fronte a α , mostraron que a variabilidade espacial de todas as propiedades e elementos do solo podía axustarse a modelos multifractais ou pseudomonofractais. A heteroxeneidade de escala variou en función do método de cálculo empregado (“conto de caixas” no transecto e “caixa deslizante” na microparcela), do elemento estudado e do método de extracción. No transecto obtívose a maior heteroxeneidade de escala para Ni e Cd extraídos con DTPA. Na microparcela, a maior heteroxeneidade correspondeu ao Ca extraído con DTPA e ao Zn extraído con Mehlich 3.

Os doce elementos extraídos mediante a solución Mehlich-3 que se analizaron mediante xeostatística presentaron unha dependencia espacial que foi correctamente descrita por modelos esféricos, agás no caso de Mn, cuxo mellor axuste foi o dun modelo exponencial. Os mapas de kriging mostraron importantes diferenzas en canto á distribución espacial destes elementos nas zonas da microparcela que foron mostradas e entre os distintos elementos estudados.

ABSTRACT

As a result of the complex interaction between different factors and formation processes, soil properties can show significant spatial variability, even over small distances. In addition, in cultivated soils, this spatial variability is strongly influenced by the type of tillage and management, which will be different if the crop is annual or perennial.

The objective of this doctoral thesis is to analyze the spatial variability of various soil properties in a vineyard of the D.O. Ribeiro. These include general properties such as percentages of sand, silt, and clay, pH, organic matter, and attributes of the exchange complex; macronutrients (P, K, Ca, Mg), micronutrients (Fe, Mn, Cu, Zn) and heavy metals (Cd, Cr, Ni, Pb) extracted with nitric acid (US-EPA method), cation exchange resin, DTPA, and Mehlich-3. Its spatial variability was analyzed both along a transect of small dimensions, and in a microplot of the vineyard. All these variables have been studied using statistical and multifractal analyses. In addition, the elements extracted with the Mehlich 3 solution have been studied through a geostatistical analysis.

The test area is located in an experimental plot attached to the Galician Viticulture and Oenology Station (EVEGA), which is located in the municipality of Leiro within the Ribeiro Designation of Origin (Galicia, NW Spain). In the transect, 65 samples were taken, at intervals of 0.8 m, for a total length of 52 m. In the microplot, 80 samples were taken, located along five small transects in different positions within the crop distribution: one in the row of the crop, two in the tracks of the tractor used for tillage and two between the tracks of the tractor.

Soil texture ranged from loamy to sandy loam. The average pH in the transect and the microplot was 5.30 and 4.95; the average organic matter content was 2.31% and 1.81%; and the average cationic exchange capacity was estimated at 7.56 and 6.65 cmol(+) Kg⁻¹ of soil, respectively. The coefficients of variation of the sand, silt, and clay fractions, pH, organic matter, and cation exchange capacity were less than 9% in the transect and 15% in the microplot.

The total Cu content extracted according to the US-EPA method amounted to 100.65 and 93.57 mg Kg⁻¹ in the transect and the microplot, respectively. These values are higher than the background values that can be expected in natural soils of the studied area, of granitic lithology. The concentrations of trace elements extracted according to the US-EPA method were ordered according to the following decreasing sequence: Fe > Mn > Cu

> Zn > Pb > Cr > Ni > Cd. Both in the transect and in the microplot, the concentrations of elements extracted with the Mehlich-3 solution were higher than those determined with cation exchange resin and DTPA, and presented different sequences in decreasing order. In the microplot, greater global differences were observed between one side and the other of the row of vines than between the row, enterrerrodada and rodada zones.

The partition function, $\chi(q, \delta)$, of all the general properties and elements studied in the transect and the microplot presented a linear relationship with the scale, δ , on a log-log scale, indicating that the variability space in the two sampling schemes presents a fractal nature. The generalized dimension spectra, D_q versus q , and the singularity spectra, $f(\alpha)$ versus α , showed that the spatial variability of all soil properties and elements could be fitted to multifractal or pseudomonofractal models. Scale heterogeneity varied depending on the calculation method used (“box counting” in the transect and “gliding box” in the microplot), the element studied, and the extraction method. In the transect, the highest scale heterogeneity was obtained for Ni and Cd extracted with DTPA. In the microplot, the greatest heterogeneity corresponded to Ca extracted with DTPA and Zn extracted with Mehlich 3.

The twelve elements extracted by means of the Mehlich-3 solution that were analyzed using geostatistics presented spatial dependence that was correctly described by means of spherical models, except in the case of Mn, whose best fit was that of an exponential model. The kriging maps showed important differences regarding the spatial distribution of these elements in the areas of the microplot that were sampled and between the different elements studied.

Índice

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN	
1.1 El viñedo en el Ribeiro.....	1
1.2 Los suelos de viñedo	2
1.2.1 Problemática en suelos de viñedo	2
1.3 Propiedades físicas y químicas del suelo.....	5
1.3.1 Granulometría	5
1.3.2 pH	5
1.3.3 Capacidad de Intercambio Catiónico.....	6
1.3.4 Materia orgánica.....	7
1.4 Macroelementos y microelementos.....	7
1.4.1 Macronutrientes y micronutrientes	7
1.4.2 Metales pesados.....	9
1.5 El cobre en suelos de Galicia	10
1.6 Análisis y fraccionamiento de elementos en el suelo.....	12
1.7 Variabilidad espacial.....	17
1.7.1 Caracterización Estadística	18
1.7.2 Caracterización Multifractal.....	19
1.7.3 Caracterización Geoestadística	21
1.8 Objetivos.....	24
CAPITULO II: MATERIAL Y MÉTODOS.....	
2.1 Área de estudio.....	26
2.2 Diseño experimental.....	28
2.2.1 Transecto.....	28
2.2.2 Microparcela.....	29
2.3 Análisis de las propiedades del suelo.....	29
2.3.1 Análisis granulométrico.....	29
2.3.2 pH	30
2.3.3 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) y Fósforo	30
2.3.4 Materia orgánica (MO).....	31
2.3.5 Macronutrientes, micronutrientes y metales pesados	32
2.4 Análisis Estadístico	33
2.5 Análisis Multifractal	35
2.5.1 Caso de un transecto unidimensional	35
2.5.2 Caso de una parcela bidimensional.....	40

2.6 Análisis Geoestadístico.....	42
CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	
3.1 TRANSECTO.....	49
3.1.1 Análisis Estadístico.....	49
3.1.1.1 Propiedades generales.....	49
3.1.1.2 Macronutrientes, micronutrientes y metales pesados.....	52
3.1.2 Análisis Multifractal.....	65
3.1.2.1 Funciones de partición.....	65
3.1.2.2 Espectros de dimensión generalizada.....	69
A) MACRONUTRIENTES.....	69
B) MICRONUTRIENTES.....	72
C) METALES PESADOS.....	73
3.1.2.3 Espectros de singularidad.....	75
A) MACRONUTRIENTES.....	75
B) MICRONUTRIENTES.....	77
C) METALES PESADOS.....	79
3.2 MICROPARCELA.....	83
3.2.1 Análisis Estadístico.....	83
3.2.1.1 Propiedades generales.....	83
3.2.1.2 Macronutrientes, micronutrientes y metales pesados.....	85
3.2.1.3 Macronutrientes, micronutrientes y metales pesados en las zonas de hilera, rodadas y enterrerodadas.....	93
3.2.2. Análisis Multifractal.....	100
3.2.2.1 Espectros de dimensión generalizada.....	100
A) MACRONUTRIENTES.....	100
B) MICRONUTRIENTES.....	102
C) METALES PESADOS.....	104
3.2.2.2 Espectros de singularidad.....	106
A) MACRONUTRIENTES.....	107
B) MICRONUTRIENTES.....	109
C) METALES PESADOS.....	111
3.3 Análisis Geoestadístico de los elementos extraídos con Mehlich-3 en la microparcela	113
4. CONCLUSIONES.....	124
5 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	127
6 ANEXOS.....	138

ANEXO I: Triángulo textural.....	138
ANEXO II: Distribuciones de frecuenciasde la serie de datos estudiados	140

Índice de Tablas

Tabla 1: Clasificación de la composición granulométrica de la tierra fina.....	5
Tabla 2: Valores de pH en agua (USDA, 1971)	6
Tabla 3: Elementos químicos esenciales para las plantas (de acuerdo con Navarro Baya y Navarro-García, 2000).....	8
Tabla 4: Contenido en Cu total en horizontes superficiales de suelos de Galicia (mg kg ⁻¹). (Macías Vázquez y Calvo de Anta, 2009).	12
Tabla 5: Valores medios anuales de las variables climáticas registradas en la estación meteorológica de Leiro entre 2000 y 2011.	27
Tabla 6: Estadística descriptiva de las propiedades generales del suelo en el transecto.....	49
Tabla 7: Coeficientes de correlación entre las propiedades generales del suelo.....	51
Tabla 8: Estadística descriptiva de macronutrientes, micronutrientes y metales pesados, extraídas con ácido nítrico en horno de microondas (Método US-EPA 3501).....	53
Tabla 9: Coeficientes de correlación entre macronutrientes, micronutrientes y metales pesados, extraídos con ácido nítrico en horno de microondas (Método US-EPA 3501) y propiedades generales.....	55
Tabla 10: Estadística descriptiva de macronutrientes, extraídos con resina de intercambio, y de micronutrientes y metales pesados extraídos con DTPA.....	56
Tabla 11: Coeficientes de correlación entre macronutrientes extraídos con resina de intercambio, así como de micronutrientes y metales pesados extraídos con DTPA y las propiedades generales.....	59
Tabla 12: Estadística descriptiva de macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con Mehlich-3.....	60
Tabla 13: Coeficientes de correlación entre macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con Mehlich 3 y propiedades generales.	64
Tabla 14: Coeficientes de determinación de las regresiones obtenidas en las funciones de partición calculadas para los momentos $-5 < q < 5$ a partir de las concentraciones totales, y extraídos con soluciones DTPA y Mehlich-3.	69
Tabla 15: Parámetros de la función de dimensión generalizada para los macronutrientes extraídos con diferentes métodos. (Los números entre paréntesis indican el error estándar).	71
Tabla 16: Parámetros de la función de dimensión generalizada para los micronutrientes extraídos con diferentes métodos en el transecto. (Los números entre paréntesis indican el error estándar).	73
Tabla 17: Parámetros de la función de dimensión generalizada para los metales pesados extraídos con diferentes métodos en el transecto. (Los números entre paréntesis indican el error estándar).	74

Tabla 18: Parámetros de la función espectro de singularidad de macronutrientes extraídos con diferentes métodos en el transecto. (Los números entre paréntesis indican el error estándar).	77
Tabla 19: Parámetros de la función espectro de singularidad de los micronutrientes extraídos con diferentes métodos en el transecto. (Los números entre paréntesis indican el error estándar).	79
Tabla 20: Parámetros de la función espectro de singularidad de los metales pesados extraídos por diferentes métodos en el transecto. (Los números entre paréntesis indican el error estándar).	81
Tabla 21: Estadística descriptiva de las propiedades generales del suelo en la microparcela.	83
Tabla 22: Coeficientes de correlación entre las propiedades generales del suelo.....	84
Tabla 23: Estadística descriptiva de macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con ácido nítrico en horno de microondas (Método US-EPA 3501).	86
Tabla 24: Correlación entre macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con ácido nítrico en horno de microondas (Método US-EPA 3501) y propiedades generales del suelo.....	87
Tabla 25: Estadística descriptiva de macronutrientes, extraídos con resina de intercambio catiónico, y micronutrientes y metales pesados extraídos con DTPA.	88
Tabla 26: Coeficientes de correlación entre macronutrientes, extraídos con resina de intercambio catiónico, así como micronutrientes y metales pesados extraídos con DTPA y las propiedades generales del suelo.	89
Tabla 27: Coeficientes de correlación entre macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con Mehlich-3 y propiedades generales.....	90
Tabla 28: Correlaciones entre macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con Mehlich-3 y propiedades generales del suelo.	92
Tabla 29: Parámetros de la función espectro de dimensión generalizada de los macronutrientes extraídos por diferentes métodos en la microparcela. (Los números entre paréntesis indican error estándar).	102
Tabla 30: Parámetros de la función espectro de dimensión generalizada de los micronutrientes extraídos por diferentes métodos en la microparcela. (Los números entre paréntesis indican error estándar.)	104
Tabla 31: Parámetros de la función espectro de dimensión generalizada de los metales pesados extraídos por diferentes métodos en la microparcela. (Los números entre paréntesis indican error estándar.)	105
Tabla 32: Parámetros de la función espectro de singularidad de los macronutrientes extraídos por diferentes métodos en la microparcela. (Los números entre paréntesis indican error estándar.)	108

Tabla 33: Parámetros de la función espectro de singularidad de los micronutrientes extraídos por diferentes métodos en la microparcela. (Los números entre paréntesis indican error estándar.)	110
Tabla 34: Parámetros de la función espectro de singularidad de los metales pesados extraídos por diferentes métodos en la microparcela. (Los números entre paréntesis indican error estándar.)	112
Tabla 35: Parámetros de los modelos de semivariograma ajustados a los elementos extraídos con Mehlich-3 (C_0 = efecto pepita, C_1 = varianza estructural, a = alcance (cm))...	113

Índice de Figuras

Figura 1: Mapa de las tres Cuencas del Ribeiro. (Imagen extraída de https://www.ribeiro.wine/es/denominacion-de-origen).....	1
Figura 2: Situación en el mapa de los ayuntamientos donde se encuentra la D.O. Ribeiro.	26
Figura 3: Viñedo de la Estación de Viticultura y Enología de Galicia (EVEGA), Leiro (Ourense).....	26
Figura 4: Área de muestreo y esquema mostrando la localización del transecto entre dos hileras del cultivo en el viñedo.	28
Figura 5: Esquema de la microparcela estudiada.	29
Figura 6: Ejemplo de función de partición para distintos momentos q	37
Figura 7: a) Función de exponente de masa; b) Espectro de singularidad; c) Espectro de dimensión generalizada.	38
Figura 8: Diagrama esquemático ilustrando dos formas diferentes de partición de un espacio bidimensional: "Box Counting" y "Gliding Box"	40
Figura 9: Estructura de un semivariograma experimental y modelo teórico ajustado (de acuerdo con Jaramillo, 2003).....	43
Figura 10: Funciones de partición de las concentraciones totales de macronutrientes, micronutrientes y metales pesados en el transecto.	66
Figura 11: Funciones de partición de las concentraciones de los macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con la solución DTPA.	67
Figura 12: Funciones de partición de las concentraciones de macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con la solución Mehlich-3.	68
Figura 13: Espectros de dimensión generalizada para los macronutrientes totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 en las muestras del transecto	70
Figura 14: Espectros de dimensión generalizada para los micronutrientes totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 en las muestras del transecto.	72
Figura 15: Espectros de dimensión generalizada para los metales pesados totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 en las muestras del transecto.	74
Figura 16: Espectros de singularidad para los macronutrientes totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 a lo largo del transecto	75
Figura 17: Espectros de singularidad para los micronutrientes totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 a lo largo del transecto.	78
Figura 18: Espectros de singularidad para los metales pesados totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 a lo largo del transecto.	80
Figura 19: Diagrama de cajas (Box plot) de macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con el métodos US-EPA.	94

Figura 20: Diagrama de cajas (Box Plot) de macronutrientes y metales pesados extraídos con el método DTPA.....	96
Figura 21: Diagrama de cajas (Box plot) de macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con el método Mehlich 3.....	98
Figura 22: Espectros de dimensión generalizada para los macronutrientes totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 en las muestras de la microparcela.....	101
Figura 23: Espectros de dimensión generalizada para los micronutrientes totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 en las muestras de la microparcela.....	103
Figura 24: Espectros de dimensión generalizada para los metales pesados totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 en las muestras de la microparcela.....	105
Figura 25: Espectros de singularidad para los macronutrientes totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 en la microparcela.....	107
Figura 26: Espectros de singularidad para los micronutrientes totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 en la microparcela.....	109
Figura 27: Espectros de singularidad para los metales pesados totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 en la microparcela.....	111
Figura 28: Mapas de krigeado para P y K en la microparcela (mg kg^{-1}).....	115
Figura 29: Mapas de krigeado para Ca y Mg en la microparcela (mg kg^{-1}).....	116
Figura 30: Mapas de krigeado para Fe y Mn en la microparcela (mg kg^{-1}).....	117
Figura 31: Mapas de krigeado para Cu y Zn en la microparcela (mg kg^{-1}).....	119
Figura 32: Mapas de krigeado para Cd y Pb en la microparcela (mg kg^{-1}).....	120
Figura 33: Mapas de krigeado para Cr y Ni en la microparcela (mg kg^{-1}).....	121

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1 El viñedo en el Ribeiro

En la comunidad autónoma de Galicia, de acuerdo con la Encuesta sobre superficies y rendimientos de Cultivos de España (ESYRCE) del año 2020, hay aproximadamente 25.200 hectáreas dedicadas a la producción de vino. Por tanto, aunque la vid (*Vitis vinífera* L.) no es un cultivo dominante, las superficies dedicadas a viñedos son importantes, especialmente en comarcas como Rías Baixas, O Ribeiro, Ribeira Sacra; Monterrei y Valdeorras donde la producción de vino está regulada por una D.O. De todas las variedades de uva cultivada, las que ocupan mayor extensión son la Mencía, en el caso de vinos tintos, y la Treixadura, Godello y Albariño en el caso de los blancos.



Figura 1: Mapa de las tres Cuencas del Ribeiro. (Imagen extraída de <https://www.ribeiro.wine/es/denominacion-de-origen>).

Tradicionalmente, dentro del ámbito territorial del Ribeiro con una extensión aproximada de 2500 hectáreas, se distinguen tres sub-zonas que corresponden a las cuencas de los tres ríos principales que drenan la zona.

- El Ribeiro de Avia, que se extiende desde el Alto de Varón (en Carballiño) hasta la villa de Ribadavia.

- El Ribeiro del Miño, que se corresponde con el sector del valle de ese río, que se extiende desde Untes y Alongos en las cercanías de Ourense, hasta el embalse de Castrelo de Miño.
- El Ribeiro de Arnoia, siguiendo el tramo final del valle de este río hasta que confluye con el Miño.

1.2 Los suelos de viñedo

Uno de los objetivos de la viticultura moderna es el desarrollo de prácticas de manejo para obtener mayores rendimientos y calidad de la uva en la vid. En este sentido, el estudio de las propiedades de los suelos de viñedo es fundamental, puesto que estas desempeñan un papel importante en el comportamiento de la vid, por ser el medio que aporta nutrientes, así como determina el régimen hídrico a que se ven sometidas las plantas.

Existen numerosos estudios que muestran la relación entre las propiedades del suelo y el rendimiento de las vides, (Bellvert et al., 2012; Mugnai et al., 2012; Quezada et al., 2014; Reynolds et al., 2007; Rossi et al., 2013). Por ejemplo, Van Leeuwen et al. (2004), estudiando el rendimiento de tres viñedos en Saint-Emilion (Francia) de 1996 a 2000, observaron que el 32% de la variación del rendimiento total entre los viñedos se debía al tipo de suelo. Asimismo, Tardaguila et al. (2011), analizando un viñedo de 5 hectáreas en España, observaron que el rendimiento de la planta estaba fuertemente relacionado con el espesor del suelo, contenido en materia orgánica, arcilla y capacidad de intercambio catiónico.

Sin embargo, dado que el rendimiento de la uva está determinado por los efectos combinados de muchos factores, es difícil, mediante una correlación simple y métodos de regresión, determinar la relación del rendimiento con un solo factor sin tener en cuenta los efectos asociados de otros factores.

1.2.1 Problemática en suelos de viñedo

En los últimos años existe una creciente preocupación por la conservación de los suelos dedicados al cultivo de la vid, por la extensión creciente que ocupan y porque éstos son algunos de los suelos agrícolas que sufren una mayor degradación por su uso y manejo. Existen dos causas principales de la degradación de los suelos asociados a la viticultura:

- Degradación física: Una parte del laboreo realizado en viticultura implica la eliminación de la cubierta vegetal de la superficie del suelo, lo que aumenta su exposición al impacto directo de las gotas de lluvia y la degradación de la estructura. Esto

conlleva un aumento del riesgo de formación de costras y creación de escorrentía superficial que provoca pérdidas de suelo. Algunas tasas de erosión observadas en viñedos alcanzan 47-70 Mg ha⁻¹ año⁻¹ en el NO de Italia (Tropeano, 1983); 35 Mg ha⁻¹ año⁻¹ en la región de Mid-Aisne, Francia (Wicherek, 1991); o 22 Mg ha⁻¹ año⁻¹ en la región del Penedés, NE España- (Usón, 1998). Eventos de precipitación extremos en el Penedés llegan a causar una erosión de 207 Mg ha⁻¹ año⁻¹ (Martínez-Casasnovas et al., 2002). Además de la pérdida de un recurso no renovable, la erosión del suelo implica la movilización de nutrientes de las parcelas de cultivo, contribuyendo a la pérdida de productividad de las plantaciones (Martínez-Casasnovas y Ramos, 2006).

Otro fenómeno asociado a la degradación física del suelo es la compactación, generada por el paso de maquinaria entre las hileras del cultivo (Gill, 1968). La compactación conlleva una reducción de la porosidad del suelo, principalmente macroporosidad. Un suelo compactado suele tener problemas de aireación y movimiento de agua en el suelo (Batey, 2009), ya que tanto el intercambio gaseoso como el movimiento de agua se producen en gran medida a través de los macroporos (los cuales son los principales afectados por la compactación); además, el crecimiento radicular puede verse limitado o incluso impedido (Herrick y Jones, 2002; Lampurlanés y Cantero-Martínez, 2003).

- Degradación química: El uso intensivo de fungicidas en los viñedos es actualmente objeto de preocupación, ya que sus residuos pueden aparecer en el agua o incluso el vino (Enamorado et al., 2009; Li et al., 2010). Rocha et al. (2015) analizaron el impacto del manejo (empleo de fungicidas, pesticidas o fertilizantes) en suelos de viñedo y observaron que aquellas zonas de mayor intensificación presentaban un mayor contenido en metales pesados en el suelo que las zonas con un manejo menos intensivo. Estos autores encontraron además una correlación entre el momento de la aplicación de los tratamientos fitosanitarios y los altos niveles de metales pesados en el suelo. En general, las formulaciones antifúngicas se aplican por exceso en la parte aérea de las plantas para asegurar su efectividad, pero su pluvio lavado puede provocar que estos compuestos se movilicen y lleguen al suelo, reduciendo su concentración en la planta por debajo del umbral de efectividad. Esto causa una disminución de la rentabilidad del cultivo, ya que sea por pérdida de cosecha o por repetición de los tratamientos (Pérez Rodríguez, 2015). En este último caso, se

aumenta el riesgo de que el contenido en metales pesados del suelo aumente todavía más.

Dentro de los metales pesados, el Cu merece una atención especial, ya que es el principal elemento empleado como antifúngico. Su aplicación de manera continuada puede provocar un aumento de su concentración en el suelo, intervenir en procesos de intercambio catiónico, y ser incorporados por las plantas. Una vez absorbido a través de las raíces puede interferir en procesos metabólicos por su afinidad con un gran número de enzimas que intervienen en la respiración y en la fotosíntesis (Yruela, 2005). Si bien el Cu es un elemento esencial para el crecimiento, su exceso da lugar a que las plantas que se desarrollan en suelos con exceso de este metal (valores superiores a 280 mg kg^{-1} - Strandberg et al., 2006) vean disminuida su biomasa, presentando una reducción en el crecimiento de las raíces y en el desarrollo de la parte aérea. Estas alteraciones del crecimiento están causadas por cambios en la captación de nutrientes, que se traducen en retorcimiento de hojas, malformaciones, clorosis o necrosis (Yruela, 2005). Debido a ello, en los últimos años se han realizado diversos estudios encaminados a la búsqueda de alternativas a la aplicación de fitosanitarios que contienen Cu.

1.3 Propiedades físicas y químicas del suelo

1.3.1 Granulometría

La textura es una consecuencia de la composición granulométrica, es decir, el porcentaje de partículas de distinto (Cobertera, 1993). Propiedades del suelo tan importantes como la permeabilidad, la consistencia o la capacidad de intercambio catiónico, están íntimamente relacionadas con la granulometría (IHOBE, 1994; Porta et al., 1994). Es una de las características más estables del suelo.

Es importante conocerla porque permite inferir otras propiedades y características directamente relacionadas con el uso y comportamiento del suelo, como son la capacidad de retención de agua y de laboreo, el riesgo tanto de formación de costras superficiales, como de erosión hídrica, eólica y la capacidad de almacenamiento de nutrientes. (Trought, M. C., Dixon, R., Mills, T., Greven, M., Agnew, R., Mauk, J. L., & Praat, J. P. (2008)).

Los valores adoptados para establecer los límites son los expuestos en la Tabla 1, son los valores adoptados por la International Union Soil Science (IUSS) y los United States Department of Agriculture (USDA).

Tabla 1: Clasificación de la composición granulométrica de la tierra fina. (USDA)

Fracción	Diámetros aparentes (mm)
Arena gruesa (AG)	2 – 0,2
Arena fina (AF)	0,2 - 0,05
Limo grueso (LG)	0,05 - 0,02
Limo fino (LF)	0,02 - 0,002
Arcilla (A)	< 0,002

1.3.2 pH

El pH del suelo es una propiedad del suelo de fácil determinación y gran influencia en múltiples procesos que ocurren en el mismo. Es una característica muy variable en el espacio y en el tiempo. En un clima templado, el pH de un mismo horizonte puede variar según la época del año; así tiende a bajar en verano (esto se explica por la producción de ácidos orgánicos debido a la alta actividad biológica en esta época) y a aumentar en invierno (debido a la dilución de los iones H⁺ en la solución del suelo por efecto de las lluvias); esta variación estacional puede llegar a ser de 0.5 hasta 1 unidad en suelos calizos. Además, el

manejo del suelo (remoción, aplicación de fertilizantes, manejo de los aportes de materia orgánica) influencia su valor. Existen diferentes trabajos como el de Quiroga Martínez, M.J. 2014, en los que se estudia el efecto de las aplicaciones de materiales encalantes en el cultivo de la vid para reducir y/o modificar el pH de partida para mejorar la composición fenólica de los vinos y su calidad.

La determinación del pH del suelo se realiza en una suspensión suelo:líquido (1:1 ó 1:2.5 son las relaciones más habituales); los métodos estándar más comunes utilizan agua destilada, 0,1M KCl ó 0,01M CaCl₂ (Rowell, 1994; Thomas, 1996). Los valores de pH en agua de los sistemas naturales se hallan generalmente en el intervalo 4.5 a 10. Dependiendo del valor del pH los suelos pueden tener diferentes clasificaciones como podemos observar en la siguiente Tabla 2:

Tabla 2: Valores de pH en agua (USDA, 1971)

pH	Evaluación
<4,5	Extremadamente ácido
4,5-5,0	Muy fuertemente ácido
5,1-5,5	Fuertemente ácido
5,6-6,0	Medianamente ácido
6,1-6,5	Ligeramente ácido
6,6-7,3	Neutro
7,4-7,8	Medianamente básico
7,9-8,4	Básico
8,5-9,0	Ligeramente básico
9,1-10,0	Alcalino
>10,0	Fuertemente alcalino

1.3.3 Capacidad de Intercambio Catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de un suelo se refiere al número de enlaces negativos del complejo coloidal. Mediante el conocimiento de los contenidos en arcillas y de la riqueza de materia orgánica de un suelo, se puede cualificar la composición del coloide y relacionarla con la CIC (Cobertera, 1993). La capacidad de intercambio catiónico de un suelo variará de horizonte a horizonte y en cada uno de ellos dependerá del contenido y tipo de minerales de arcilla y de componentes orgánicos (Porta et al., 1994).

1.3.4 Materia orgánica

La cantidad de materia orgánica de un suelo varía en función del balance entre la tasa de descomposición de los residuos y productos orgánicos y la tasa de mineralización del C por la biota (depende de las interacciones entre los distintos factores de formación del suelo). A su vez, el contenido de materia orgánica en un suelo no natural (de uso agrícola o forestal) va a depender de su manejo, el cual puede inducir cambios rápidos y drásticos en el equilibrio del contenido orgánico que presentaría un suelo en condiciones naturales, anulando la influencia que tendrían los otros factores de formación del suelo. La importancia relativa de los distintos factores de formación en el contenido en materia orgánica del suelo podría ser del siguiente: manejo > clima > biota (vegetación y organismos del suelo) > topografía = material de partida > tiempo (Baldock y Nelson, 2000).

1.4 Macroelementos y microelementos

Los términos macroelementos y microelementos clasifican los diferentes elementos que se pueden encontrar en un suelo según su abundancia o concentración, aunque esta separación no es siempre exacta (Helmke., 2000):

- Macroelementos (elementos mayoritarios): caracterizados por estar presentes en suficiente concentración para formar fases discretas que influyen las propiedades de suelos y rocas que los contienen. Estos son: O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na y K, que se encuentran en una concentración mayor del 1% en la corteza terrestre. Entre estos se incluyen además C y H.
- Microelementos (elementos traza): con frecuencia se encuentran en tan baja concentración que no forman fases discretas o su abundancia no ejerce gran influencia a las propiedades de suelo o rocas; la concentración de los elementos traza más pesados son casi idénticas en el suelo y en la corteza terrestre, lo que significa que se conservan durante los procesos de formación del suelo.

1.4.1 Macronutrientes y micronutrientes

Además de por su abundancia, los elementos del suelo también se suelen clasificar según su esencialidad para las plantas. Hay tres criterios para determinar si un elemento es o no esencial para el normal crecimiento de las plantas (Arnon y Stout, 1939; Alloway., 1995):

- La planta no puede crecer ni completar su ciclo vital sin un adecuado aporte del mismo;
- El elemento no puede ser totalmente reemplazado por otro (es decir, la deficiencia ha de ser específica del elemento en cuestión y sólo puede ser evitada y corregida mediante el suministro del mismo);
- El elemento tiene una influencia directa en los organismos y está implicado en su metabolismo.

Se admite que los elementos esenciales para todas las plantas son dieciséis, además de otros cuatro esenciales sólo para algunas (Tabla 3). Todos ellos desempeñan funciones muy importantes en la vida de la planta, y cuando están presentes en cantidades insuficientes, están en formas no biodisponibles, o no mantienen un equilibrio adecuado con los otros elementos esenciales, pueden producir en graves alteraciones y reducir notablemente el crecimiento y producción de los cultivos.

Tabla 3: Elementos químicos esenciales para las plantas (de acuerdo con Navarro Baya y Navarro-García, 2000).

Para todas las plantas			Para algunas plantas
En cantidades relativamente grandes	En cantidades relativamente pequeñas		En cantidades relativamente pequeñas
Extraídos del aire, en forma de CO ₂ o del agua del suelo	Extraídos de los sólidos del suelo	Extraídos de los sólidos del suelo	Extraídos de los sólidos del suelo
1. Carbono 2. Hidrógeno 3. Oxígeno	4. Nitrógeno 5. Fósforo 6. Potasio 7. Calcio 8. Magnesio 9. Azufre	10. Hierro 11. Manganeseo 12. Boro 13. Molibdeno 14. Cobre 15. Zinc 16. Cloro	17. Sodio 18. Silicio 19. Cobalto 20. Vanadio

De los dieciséis elementos esenciales para todas las plantas, ocho son requeridos en cantidades relativamente grandes: C, H, O, N, P, K, Ca, y Mg, los cuales se designan con el nombre de macronutrientes o elementos primarios. Los otros elementos: Fe, Mn, Cu, Zn, son utilizados por las plantas superiores en muy pequeñas cantidades y, en consecuencia, son llamados micronutrientes, (Navarro Baya y Navarro García., 2000), y por último

pueden absorben otros elementos no esenciales como Ni, Pb, Cd, o Cr, conocidos como metales pesados.

Con respecto a los micronutrientes, el Mn tiene un papel importante en la síntesis de la clorofila y en el metabolismo del nitrógeno (Likar et al., 2015; Marschner., 2012), y está presente en el suelo como óxido insoluble o Mn cambiante (White et al., 2012). El Fe se caracteriza por la facilidad con que cambia su estado de oxidación (Marschner., 2012), y por lo tanto juega un papel importante en los procesos de transporte de electrones (Baker y Pilbeam., 2007). El Zn está ligado a las enzimas y participa en tres funciones de la planta: catalítica, coercitiva y estructural. (Navarro., 2003). El Cu, al igual que Fe, participa en las reacciones de transferencia de electrones y es un micronutriente esencial, aunque a altas concentraciones puede ser tóxico para las plantas y los seres humanos (Gómez-Armesto et al., 2015).

1.4.2 Metales pesados

Además de macro y micronutrientes, las plantas absorben otros elementos no esenciales como Ni, Pb, Cd, o Cr, que pueden resultar tóxicos a ciertas concentraciones. En el contexto de estudios medio ambientales sobre metales, los términos “tóxico” y “pesado”, o ambos combinados, han sido aplicados de manera común no de manera muy correcta, ya que todos los elementos o sustancias, menos el agua, pueden ser tóxicas dependiendo de su concentración. Por ello, en ocasiones resulta complicado y confuso entender la diferencia entre los elementos “esenciales” y “tóxicos”, ya que son ubicuos en la naturaleza, aunque en muchos casos en cantidades apenas detectables. Sin embargo, el término "metales pesados" se ha utilizado y utiliza para englobar a todos los metales de la tabla periódica con número atómico mayor de 20, y constituye una denominación general para metales clasificados como contaminantes ambientales, de los que los más importantes son Cd, Pb, Cu, Zn, o Ni (Tiller, 1989), aunque algunos de ellos, como Cu o Zn, son considerados también como micronutrientes.

Los metales pesados son un problema cada vez más grave para la calidad del suelo y su presencia está fuertemente influenciada por las actividades antrópicas. (Teng et al., 2015).

Actualmente, los suelos contaminados con metales pesados suponen un riesgo creciente para la salud humana. (Rascio y Navari-Izo., 2011). La concentración natural de metales pesados en los suelos depende principalmente de la composición de la roca madre

(Ross, 1994; Alloway, 1995). Sin embargo, estas concentraciones con frecuencia aumentan (Rodríguez Martín et al., 2014) debido a las actividades humanas, incluyendo la agricultura..

Existen numerosos estudios que analizan los metales presentes en el suelo comprobando cómo influyen en las propiedades del mismo, los efectos que provocan en el medio ambiente y cómo el manejo y la escorrentía influyen en su distribución. Wolt (1994), analizó la biodisponibilidad de los metales, su transferencia desde los suelos a las plantas y otros organismos y el riesgo que suponen para el medio ambiente. Sparks (1999) relacionó las propiedades físico-químicas del suelo y el contenido de metales, profundizando en las relaciones entre los componentes sólidos y la interfase acuosa. El contenido de metales pesados en suelos ha aumentado en el último siglo como consecuencia de la acción del hombre, ya que numerosas actividades humanas con un impacto en los suelos, tales como la aplicación de lodos de depuradora, fertilizantes, pesticidas, la actividad industrial, o la quema de combustibles fósiles, implican la adición de metales al suelo. Sin embargo, definir si un suelo está contaminado o no con metales pesados no es tarea fácil, ya que las concentraciones naturales de metales pesados en suelos son variables, dependiendo, como se ha dicho antes, del material de partida, los procesos de formación y la composición y proporción de los componentes de la fase sólida. Es necesario, por tanto, definir el nivel natural o “nivel de fondo” de cada metal y para cada suelo para catalogar un suelo como contaminado o no.

1.5 El cobre en suelos de Galicia

El Cu se considera elemento esencial para las plantas. Así, tiene un importante papel en el proceso de fotosíntesis. Para las plantas, hay un rango de concentraciones en que su presencia es positiva, que oscila, según las especies, entre 5 y 30 mg kg⁻¹. Para el hombre, la dosis normal que cubre sus demandas biológicas es de 2 a 5 mg kg⁻¹ (Macías Vázquez y Calvo de Anta, 2009). En cambio, dosis excesivas pueden causar importantes problemas de toxicidad. Así, en animales y en humanos una dosis superior a 250 mg kg⁻¹ es tóxica, e ingerir por vía oral una cantidad de 30 g de sulfato de cobre es potencialmente letal. La dosis de referencia para ingesta oral (TDI) que se establece en Holanda, para humanos, es 0,14 mg kg⁻¹ día⁻¹ y la concentración de referencia del aire, para inhalación (TCA) es 0,001 mg m⁻³ (RIVM., 2001).

El contenido medio de Cu en la corteza terrestre varía entre 24-55 mg kg⁻¹. Generalmente, se presenta como sustitución isomórfica de Fe⁺² en minerales ferromagnesianos, con concentraciones bajas en rocas ígneas ácidas entre 4-30 mg kg⁻¹ y

valores medios de 15 mg kg^{-1} (Alloway, 1990). Estos valores, sin embargo, son más elevados en rocas básicas, como basalto o gabro, en las que puede alcanzar valores entre $30\text{-}160 \text{ mg kg}^{-1}$, con un valor medio de 90 mg kg^{-1} (Macías Vázquez y Calvo de Anta, 2009). También es abundante en pizarras negras (concentraciones entre $20\text{-}200 \text{ mg kg}^{-1}$, y valores medios de 70 mg kg^{-1}), sobre todo en áreas mineralizadas, dado que es un elemento típicamente calcófilo con fuerte afinidad con el sulfuro, apareciendo bien como sulfuro simple (Cu_2S) en mezcla con el Fe como en la calcopirita (CuFeS_2), o asociado a Pb, Zn, o As en yacimientos de sulfuros metálicos de origen vulcano-sedimentario. Estudio de la influencia del material de partida en formas de Cu en diferentes suelos de viñedos gallegos, dependiendo de la influencia de ese material original hay más o menos disponible. (Queijeiro, J. M. G., Ward, D. B., & Álvarez, C. 2007).

La movilidad de este elemento es baja, de manera que a medida que progresa la alteración de los minerales primarios, si el medio es bien drenado, básico o calcáreo, el Cu liberado tiende a precipitar como hidróxido, óxido o carbonato [$\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO o $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$]. Si el medio es reductor y rico en azufre, tiende a formar sulfuros precipitados (CuS y Cu_2S). En suelos bien drenados y ácidos, con valores de $\text{pH} < 6,0$, la forma más estable es la especie libre (Cu^{2+}), la cual es soluble.

Por tanto, para poder determinar si un suelo está o no contaminado por Cu es necesario establecer los niveles de referencia de este metal en cada tipo de suelo. En la Tabla 4 se presentan las concentraciones de fondo de Cu total en suelos de Galicia desarrollados sobre diferentes materiales de partida (Brizuela, J., & Jiménez, Y. 2012). La concentración media en el conjunto de los suelos analizados en Galicia es $20,6 \text{ mg kg}^{-1}$. Como era esperable, las concentraciones medias más bajas fueron de $9,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ en suelos sobre materiales graníticos, mientras que las más altas alcanzaron valores de 205 mg kg^{-1} en suelos sobre rocas ultrabásicas, (Macías Vázquez y Calvo de Anta., 2009).

Teniendo en cuenta estos valores, y considerando que en la comarca del Ribeiro el material de partida de los suelos es fundamentalmente granítico, es de esperar que unas concentraciones medias de Cu en suelos naturales cercanas a 10 mg kg^{-1} . Valores superiores de concentración de Cu pueden ser debidos a procesos de contaminación asociados con actividades antrópicas.

Tabla 4: Contenido en Cu total en horizontes superficiales de suelos de Galicia (mg kg^{-1}).
(Macías Vázquez y Calvo de Anta, 2009).

	Granitos	Pizarras	Esquistos	Básicas	Sedimentos	Ultrabásicas	Calizas	Cuarcitas
Media	9,8	24,9	23,9	49,9	14,7	205,1	36,6	16,8
Mediana	7,0	22,0	23,8	41,4	12,0	71,5	35,1	13,5
D. Típica	7,9	14,6	11,8	31,8	11,0	227,0	17,2	14,3

Se han realizado importantes estudios en el NO de la península Ibérica determinándose el contenido total de Cu en suelo viñedos de las principales D.O. (Pérez Rodríguez, 2015). En ellos, se ha observado un contenido medio de Cu comprendido entre 100 y 170 mg kg^{-1} en suelos de la D.O. Valdeorras, Monterrei, y Rías Baixas. Estos valores son superiores a los establecidos como límite para suelos contaminados con Cu (Ley 6/2021, de 17 de febrero, de residuos y suelos contaminados de Galicia). Además, en las D.O. Ribeiro y Ribeira Sacra se encontraron valores de Cu próximos a 250 mg kg^{-1} . Estas diferencias que se producen aun en aquellos casos en los que el material de partida es similar, y por tanto los valores de fondo deberían ser similares, fueron atribuidas al hecho de que las D.O. Ribeiro y Ribeira Sacra están situadas en valles fluviales, donde la humedad a lo largo del año es mayor, y por tanto es necesario emplear fungicidas basados en Cu más a menudo para evitar el desarrollo de enfermedades (Fernández Calviño et al., 2009). A pesar de que estos valores son elevados, al hablar del potencial efecto tóxico de este metal en los suelos es necesario conocer no solamente su cantidad total, sino también si se encuentra disponible para los organismos o por el contrario está en formas insolubles inmóviles.

1.6 Análisis y fraccionamiento de elementos en el suelo

El sistema suelo-planta es un sistema abierto, expuesto a la entrada y salida de diferentes cantidades de elementos de forma natural o por acción del hombre, y en continuo cambio. Está sujeto a numerosos procesos que afectan a la movilidad y retención de los elementos en el suelo (como solubilización, precipitación, inmovilización por

organismos del suelo, complejación con materia orgánica, o lavado). A su vez, esta movilidad depende también de las características físico-químicas del propio suelo (como pH, contenido en materia orgánica, textura, o potencial redox).

Las raíces de las plantas absorben nutrientes de la solución del suelo y, como consecuencia, para restablecer el equilibrio entre las fases sólida, adsorbida y líquida se puede producir la disolución desde la primera o la desorción desde la segunda. Sin embargo, esta transferencia a la solución del suelo dependerá de cuál es la fracción lábil de dicho elemento (Van Raij, 1998).

Alloway (1995), para explicar comportamiento de los elementos del suelo en relación con las plantas, define 5 fracciones o estados en los que se puede encontrar un elemento (Alloway., 1995): soluble, intercambiable, asociado a la materia orgánica, asociado a óxidos, y asociado a minerales primarios y secundarios. De estas 5 fracciones, las más interesantes desde el punto de vista del suministro a las plantas son las que representan la porción lábil de un elemento, es decir, asimilable a corto y medio plazo. Estas la constituyen los tres primeros estados: soluble, intercambiable y asociada a la materia orgánica, aunque estas fracciones puedan suponer una pequeña fracción del contenido total. En los análisis de suelos se habla a veces del factor intensidad, que representaría la fracción de elemento inmediatamente disponible (en la solución del suelo), y del factor cantidad, que sería la fracción lábil de la fase sólida (Van Raij, 1998).

La caracterización de las deficiencias o excedentes de elementos en el suelo puede hacerse mediante diversos procedimientos de diagnóstico (Plaster., 2000). De entre ellos, el más tradicional es el criterio visual, que depende solo del conocimiento del técnico y del soporte de la información bibliográfica. Este criterio tiene su limitación por depender de la aparición de síntomas en el cultivo, que supone alcanzar la fase de la deficiencia en que normalmente la productividad se encuentra ya afectada. Para poder establecer un diagnóstico precoz, el método más eficaz es el de realizar análisis químicos de las plantas, lo que es especialmente útil para plantas perennes. Sin embargo, este tipo de análisis presenta dificultades en cultivos de hoja caduca por la obvia problemática del muestreo de hojas en los períodos vegetativos de latencia (Abreu et al., 1996; Navarro Baya y Navarro García., 2000).

El método de diagnóstico más utilizado es el análisis de las propiedades químicas del suelo, ya que nos da información sobre la disponibilidad de nutrientes previo a la implantación de un determinado cultivo, es decir, el diagnóstico acerca del estado actual de

fertilidad. Además, el análisis del suelo es una herramienta bastante eficaz para evaluar el nivel de fertilidad del mismo y permite efectuar pronósticos sobre las necesidades de abonado. Por esta razón, se viene utilizando desde finales del siglo XIX como el principal criterio para diagnosticar la acidez del suelo y la disponibilidad de algunos macronutrientes, incluidos P, K, Ca y Mg (Abreu et al., 1996; Navarro Blaya y Navarro García., 2000).

Por lo que respecta a los micronutrientes, el volumen de estudios de fertilidad efectuados es mucho más limitado. La presencia de deficiencias en determinados cultivos, y sobre diferentes tipos de suelos, ha potenciado el interés por el análisis de su disponibilidad en los últimos años, ya que el alcance y naturaleza de estas deficiencias varía con los suelos, cultivos e historia del manejo de la zona (Ulloa Guitián et al., 2001).

Los problemas de déficit de micronutrientes tienden a agravarse debido, entre otros, a los siguientes factores (Abreu et al., 1996):

- Existencia de suelos con niveles bajos de micronutrientes, debido a la composición del material de partida.
- Agotamiento de micronutrientes en suelos fértiles, acelerado por el aumento de la productividad.
- Prácticas de encalado, que reducen la disponibilidad de todos los micronutrientes (excepto Mo).
- Manejos deficientes, como encalados del horizonte de 0-10 cm de profundidad con cantidades recomendadas para horizontes de 0-20 cm.

Los primeros análisis de suelos que se realizaron a finales siglo XIX y principios del XX fueron enfocados a obtener valores de contenidos totales en los suelos, y aunque ya desde un principio se reconocieron sus limitaciones (Peck, 1990), este tipo de análisis se sigue empleando actualmente. Las carencias de un elemento en el suelo pueden llegar a ser difíciles de determinar mediante un análisis de elementos totales, ya que no se conoce en qué medida pueden ser absorbidos por la planta —y si se encuentran en niveles de suficiencia o deficiencia para los cultivos—. Por esta razón, en el análisis de suelos en relación con el uso agrícola y con la contaminación es más interesante hablar de biodisponibilidad. A lo largo del siglo XX se han desarrollado gran cantidad de procedimientos que permiten caracterizar dicha disponibilidad de elementos para las plantas.

Para conocer indirectamente la disponibilidad de macro- y micronutrientes y otros elementos como metales pesados se han desarrollado las técnicas de extracción mediante diversos reactivos, soluciones extractoras, o extractantes. La utilización de un reactivo determinado se justifica en base a su selectividad o especificidad para una forma físico-química o un estado de asociación de un elemento determinado. Sin embargo, los resultados obtenidos pueden variar ampliamente en función de condiciones de extracción como el tiempo, la relación suelo-extractante o la intensidad, por lo que estas técnicas han sido con frecuencia criticadas y necesitan de una estandarización (Soltanpour et al., 1976). Por ello, algunos autores para referirse a los resultados obtenidos mediante estas técnicas prefieren utilizar el término “extractabilidad” en vez de disponibilidad.

Además, al seleccionar el método de análisis, se necesita un extractante adecuado para cada tipo de suelo. Para ello un extractante debe cumplir una serie de características (Viets y Lindsay, 1973):

- Extraer toda o una parte proporcional de las formas disponibles.
- Ser un método reproducible y rápido.
- Ser adaptable a las diferentes características del suelo.

Además, debería de ser económico, reflejar el cambio que se produce al suministrar nutrientes en la fertilización, y presentar una buena correlación entre el nutriente extraído por la solución y los niveles encontrados en la planta. Encontrar un extractante que atienda a todos estos criterios es ideal, pero no siempre posible. En la práctica, existe una gran diversidad de soluciones extractantes –debido, como reconoce Van Raij (1998), a la complejidad del sistema suelo-planta y a la cantidad de información disponible – que permiten determinar distintas fracciones de nutrientes, pero no existe ninguna que sea satisfactoria para todos los tipos de suelo (Lebourg et al., 1996). Entre ellas, las más utilizadas son:

- Soluciones salinas: usadas principalmente para macronutrientes intercambiables (p.e.: CaCl_2).
- Soluciones quelantes: los agentes quelantes se combinan con los iones en solución formando complejos solubles (p.e.: EDTA y DTPA).
- Soluciones ácidas: las soluciones concentradas de ácidos fuertes extraen nutrientes de la fase sólida no lábil y las soluciones diluidas extraerán los elementos de la

solución del suelo, de los sitios de intercambio y de aquellos que estén complejados (p.e.: Mehlich-1 y Mehlich-3).

La solución Mehlich-3 extrae más metales que la solución de DTPA, lo cual es debido a la acidez elevada que presenta esta disolución (pH=3), que sería la responsable de la solubilización de las formas de Cu, Zn y Mn en el suelo, frente al DTPA que, por presentar reacción alcalina (pH=7,3), no las solubiliza (Rodríguez et al., 2005).

La evolución en el desarrollo de las soluciones extractantes, ayudada también por el avance en los equipos de análisis, ha provocado que se pase de utilizar un extractante específico para cada nutriente (generalmente para unas características determinadas de suelo y muchas veces dependiente del país o laboratorio donde se realice el análisis) al uso de los denominados “extractantes universales” que permiten la extracción de varios elementos a la vez (Van Raij, 1994). Las ventajas de usar extractantes universales son sobretodo económicas y posibilitan la automatización o al menos simplificación del proceso especialmente usando métodos analíticos multi-elementales (Mateovic y Durackova., 1994; Rodríguez et al., 1999). Esto contribuye al incremento de la eficacia de los laboratorios (Sims., 1989) así como a la uniformización de los análisis y las recomendaciones independientemente del laboratorio o país que los realice.

Los métodos de análisis de suelos también se pueden dividir en dos grupos en función de su importancia en la bibliografía (Van Raij., 1998):

- Métodos estándar: con frecuencia implican acción química sobre los componentes del suelo que no representan exactamente las formas más lábiles o biodisponibles para las plantas. Entre ellos están el método Olsen, Mehlich-1, Bray-1, Mehlich-3, AB-DTPA, Egnér, agua, acetato amónico y DTPA.
- Métodos alternativos: suponen un esfuerzo por evaluar las formas más móviles de los nutrientes y evitar la acción química sobre compuestos que no están disponibles para las plantas. Se consideran cuatro: electro-ultrafiltración, solución de CaCl₂, resinas de intercambio iónico, y adsorción de fósforo con papel de filtro tratado con óxido de hierro.

El método del DTPA reúne las condiciones para ser empleado de forma general en análisis de suelos, ya que es económico, reproducible y fácilmente adaptable a los procedimientos de laboratorio rutinarios (O'Connor., 1988).

1.7 Variabilidad espacial

El estudio de la variabilidad espacial ha sido reconocido como una tarea fundamental, cuando se pretende describir y analizar gran parte de los fenómenos naturales. Esta perspectiva también ha sido introducida en las ciencias del suelo, en primer lugar desde el punto de vista del análisis geoestadístico (Burrough & Webster, 1976) y posteriormente mediante el análisis fractal y multifractal (Burrough, 1981). La variación continua de las propiedades del suelo hace que los muestreos efectuados en puntos vecinos, con frecuencia, no sean independientes en sentido estadístico, es decir que exista una dependencia espacial. Dicho de otro modo, la variabilidad muestra una componente aparentemente errática que no permite estudiarla de manera adecuada mediante la estadística clásica (el cálculo de las frecuencias de distribución no tiene en cuenta la distancia a la que fueron recogidas las muestras en campo). Por ello, con frecuencia, para poder llevar a cabo un análisis adecuado de la estructura de la dependencia espacial es necesario utilizar técnicas de análisis geoestadístico, fractal o multifractal.

Actualmente, se admite que las propiedades del suelo pueden presentar una importante variabilidad espacial, incluso a pequeñas distancias, como resultado de la compleja interacción entre diferentes factores y procesos de formación, (Trangmar et al., 1985; Warrick et al., 1986). También está bien establecido que la caracterización de la variabilidad espacial de las propiedades del suelo es fundamental para comprender mejor la dependencia que las mismas presentan de distintos factores medioambientales. Además, los modelos de dependencia espacial de diferentes propiedades del suelo, inferida a partir de muestras puntuales, pueden ser usados para estimar valores de las mismas en aquellos puntos en que no han sido muestreados. La estimación o la predicción de propiedades del suelo a partir de modelos de dependencia espacial obtenidos por análisis multifractal y/o geoestadístico se puede utilizar por ejemplo en agricultura de precisión para recomendar dosis de fertilizantes o pesticidas.

La importancia de la variabilidad espacial de diferentes suelos depende la propiedad estudiada, siendo, en general, de mayor magnitud en las propiedades físicas que en las químicas. Por otro lado, la variabilidad espacial de las propiedades edáficas cabe esperar que menor en un suelo natural que en un suelo sometido a un uso agrícola, siendo las propiedades más afectadas por el manejo del suelo las que presentan mayor variabilidad (Paz-González et al., 2000; Jaramillo et al., 2012).

Los estudios de variabilidad espacial son especialmente interesantes, si se aplican en viñedo, ya que las plantas solo cubren una parte del área de cultivo, es decir los brotes de la vid están dispuestos en hileras separadas por terreno sin cultivar. Además si tenemos en cuenta los tratamientos que aplicamos a lo largo del ciclo de vegetativo de la planta, tratamientos antifúngicos a base de cobre, observaremos cambios en la cubierta vegetal.

La variabilidad espacial constituye una característica fundamental si se quiere describir y analizar una gran parte de fenómenos naturales. Las propiedades edáficas muestran una distribución espacial que no puede ser estudiada de manera adecuada mediante la estadística clásica (el cálculo de las frecuencias de distribución no tiene en cuenta la distancia a la que fueron recogidas las muestras en el campo); es necesario utilizar otras técnicas más avanzadas de análisis de datos para poder llevar a cabo un análisis adecuado. Una serie de datos puntuales medidos a lo largo de un transecto o en una superficie determinada suelen presentar, al mismo tiempo, una componente aleatoria y otra estructurada. La estructura espacial de las propiedades del suelo dependerá de diversos procesos físicos, químicos y biológicos que ejercen su influencia a distintas escalas espaciales. Por tanto, la variación continua de las propiedades del suelo hace que los muestreos efectuados en puntos vecinos no sean independientes en sentido estadístico, es decir, que exista una dependencia espacial hace necesario la aplicación de técnicas geoestadísticas.

El análisis de la variabilidad espacial efectuado mediante métodos fractales, multifractales o geoestadísticos y el realizado mediante la estadística clásica, no tienen que ser excluyentes, sino complementarios (González García, 1998). Si se está llevando a cabo un estudio de una propiedad determinada del suelo, puede hacerse un estudio estadístico preliminar y a continuación utilizar técnicas de análisis multifractal y/o geoestadístico para la interpolación de los datos en puntos no muestreados.

1.7.1 Caracterización estadística

Las medidas de posición: media, la mediana, la moda, máximo y mínimo, asimetría y curtosis, permiten conocer la dispersión de los datos y nos permiten conocer si los datos pertenecen a una misma población. Por otro lado, las medidas de dispersión estadística: desviación estándar y el coeficiente variación, nos dan información de la variabilidad de los datos obtenidos. La información que se obtiene de las medidas de posición nos permite deducir si en el conjunto de datos obtenidos existen datos anómalos (valores extremos). Estos valores extremos modifican sensiblemente la distribución de los datos, siendo los

valores de asimetría y curtosis los más sensibles a su presencia. La asimetría y la curtosis nos permiten conocer si la distribución de frecuencias se acerca a una distribución normal (Gaussiana), esto ocurrirá si toman valores 0 y 3, respectivamente; se admite de modo práctico que una distribución de frecuencia está cerca de la normalidad cuando el coeficiente de asimetría es menor a 1 (Paz-González et al.; 1996). Además la representación gráfica de los histogramas de las distribuciones de frecuencia nos ayudan a conocer la intuitivamente si distribución de los datos es normal.

Es importante resaltar el hecho de que el concepto de mayor información se relaciona con el de mayor variabilidad o varianza. Cuanto mayor sea la variabilidad de los datos (varianza) se considera que existe mayor información, lo cual está relacionado con el concepto de entropía.

1.7.2 Caracterización Multifractal

La geometría fractal fue propuesta en los años setenta del siglo pasado y ganó aceptación inmediatamente en diversas áreas científicas debido a su flexibilidad para describir las formas irregulares encontradas en la naturaleza. Un fractal es un objeto geométrico cuya estructura básica, fragmentada o aparentemente irregular, se repite a diferentes escalas. Por tanto, las formas fractales son estructuras complejas construidas a partir de partes simples y caracterizadas por auto-similitud, de modo que cada parte se asemeja al todo (Mandelbrot, B., B., 1982).

Desde el punto de vista matemático, un objeto fractal se define como una estructura geométrica cuya dimensión métrica (o de Hausdorff-Besicovitch) es mayor un número racional mayor que su dimensión topológica (o Euclidiana). Básicamente, esta definición subraya que un fractal debe de ser un objeto auto-similar, que además presenta un grado infinito de complejidad.

Los fractales naturales son objetos naturales que se pueden representar con muy buena aproximación mediante fractales matemáticos con autosimilitud estadística. Las nubes, las montañas, el sistema circulatorio, las líneas costeras o los copos de nieve son fractales naturales. Esta representación es aproximada, pues las propiedades atribuidas a los objetos fractales ideales, como el detalle infinito, tienen límites en el mundo natural.

La primera aplicación de la teoría fractal al sistema suelo fue para describir series espaciales (Borrough, 1981). Posteriormente, la teoría fractal comenzó a ser usada en el estudio de diversas propiedades hídricas del suelo, como distribución de tamaño de poro y

de partícula, propiedades hídricas, etc., así como en la variabilidad espacial de las mismas (Baveye y Boast, 1998; Pachepsky et al., 1999). Con ello se fue poniendo en evidencia que los modelos fractales aplicados a las propiedades del sistema suelo son válidos dentro de límites bien definidos. Esta situación, también observada en otros campos científicos, llevó a definir los llamados “fractales estadísticos” en contraposición a los “fractales matemáticos”. Los primeros son estadísticamente válidos en un rango de escalas, mientras que los “fractales matemáticos” son exactos y válidos en todas las escalas de definición.

Pronto se comprobó que en la naturaleza existen determinados procesos y sistemas que no pueden ser estudiados como un conjunto simple, ya que los mismos están caracterizados por diferentes niveles de intensidad; por ejemplo, algunos procesos geofísicos no pueden ser descritos simplemente en términos de presencia o ausencia. En estas condiciones, se recurre a la teoría multifractal. El término multifractal fue introducido por Parisi y Frish (1985) para referirse a ciertos sistemas o procesos, cuyas las estructuras se caracterizan a través de una gama de dimensiones diferentes asociadas a una jerarquía de subconjuntos, cada uno de ellos de carácter fractal. Por tanto, si en el caso de los (mono) fractales se utiliza el concepto de escala simple, los multifractales requieren una escala múltiple.

El elemento conceptual central en el análisis multifractal es la relación entre el estudio de la invarianza con la escala y el análisis de la regularidad local de una función. El análisis multifractal se usa para caracterizar sistemas dinámicos, procesos o construcciones geométricas, asignándoles una función llamada espectro multifractal o espectro de singularidad.

Un proceso monofractal es homogéneo en el sentido de que sus propiedades de escala pueden describirse con solo un exponente de singularidad. Por el contrario, los multifractales requieren muchos índices para describir sus propiedades de escala y éstos pueden descomponerse en muchos, posiblemente infinitos, subconjuntos de datos caracterizados por distintos exponentes de escala. De ahí que los multifractales sean intrínsecamente más complejos y heterogéneos que los monofractales, Jiménez Hornero et al., 2010 estudió multifractales de series temporales de datos heterogéneos. Un proceso multifractal se caracteriza por eventos extremos y más o menos aislados, y dado que el concepto de multifractales contempla un número infinito de dimensiones fractales, puede ser más apropiado para la descripción de las propiedades edáficas. Distribuciones espaciales

de resistencia a la penetración y conductividad hidráulica han sido tratadas como procesos multifractales (Posadas, A., Giménez, D., & Quiroz, R., 2002).

A pesar de las ventajas conceptuales y de una mayor flexibilidad en el análisis, el concepto multifractal no ha sido aplicado masivamente al estudio de los suelos. Posiblemente, la complejidad de los parámetros multifractales constituya un impedimento para la interpretación de los resultados.

1.7.3 Caracterización Geoestadística

La geoestadística fue definida por Journel (1986) como la rama de la Estadística dedicada a analizar los procesos distribuidos espacialmente. La geoestadística tiene su campo de aplicación en el análisis de datos distribuidos en el espacio de forma irregular y permite la estimación de valores en un punto a partir de los datos observados y la realización de cartografía automática (Samper & Carrera, 1990).

La aproximación geoestadística para el estudio de la variabilidad espacial se desarrolló en Sudáfrica. En el año 1951, Daniel G. Krige, analizando datos de concentración de oro, concluyó que si no tenía en cuenta la localización espacial y la separación entre las muestras, no encontraba sentido a la varianza de los datos. A partir de esta observación, Matheron (1963, 1971) desarrolló la Teoría de las Variables Regionalizadas, en la que se fundamenta la Geoestadística. Matheron (1963) definió una variable regionalizada como una función espacial numérica, que varía de un lugar a otro con continuidad aparente, y cuya variación no puede ser representada por una función matemática simple. Esa continuidad espacial puede ser estimada a través del semivariograma. La importancia económica de las nuevas teorías en la minería, prospección minera y evaluación de reservas hizo posible que se avanzase mucho en este campo. Posteriormente, la geoestadística se aplicó a diferentes campos como Hidrología, Edafología, Agronomía, Climatología, etc. Una variable regionalizada es una variable distribuida en el espacio que se puede utilizar para describir fenómenos naturales. Tiene dos aspectos diferenciados, un *carácter aleatorio*, que se asocia a las variaciones impredecibles de la variable y un *carácter estructurado*, relacionado con cada fenómeno estudiado o regionalización y caracterizado por la función semivariograma.

Una de las principales utilidades de la geoestadística es la estimación, a partir de un conjunto de medidas, del valor de una variable en una serie de puntos o áreas en los que no se dispone de información. Además de obtener la estimación, se consigue una medida de la

incertidumbre asociada a dicha estimación; la mayor parte de los datos tienen una componente espacial, siendo por lo general más semejantes entre sí los más cercanos en el espacio respecto a los más alejados. Este proceso es un método de interpolación denominado kriging, que estima los valores de la propiedad estudiada en los puntos no muestreados, con varianza mínima y de forma no sesgada, siendo por tanto un óptimo interpolador (Burgess & Webster, 1980). La minimización del error se realiza sobre la base del conocimiento exacto del semivariograma, el cual caracteriza la componente espacial de cara a la modelización y el análisis de información (Vieira et al., 1983). Una vez determinado el semivariograma óptimo, el kriging utiliza la dependencia espacial entre muestras vecinas expresadas por el mismo para estimar valores en cualquier posición dentro del área de estudio (Vieira, 2000).

La geoestadística permite, además, el estudio de la dependencia espacial entre dos propiedades correlacionadas utilizando el semivariograma cruzado, y estimar mediante el método del cokriging el valor de una propiedad en función de la otra. Esto se engloba en lo que se denomina la Geoestadística multivariada; el cokriging estima una variable principal muestreada en un número reducido de puntos utilizando otra variable secundaria (con la cual se haya correlacionada fuertemente) muestreada en un mayor número de puntos (Journel & Huijbregts, 1978; Vieira, 2000). A partir de los datos que han sido estimados por interpolación geostatística, pueden crearse mapas más precisos que los obtenidos si solo se empleasen los datos medidos, dado que la densidad de los mismos será mayor, y, al mismo tiempo, se pueden determinar los intervalos de confianza de las series de datos disponibles mediante la varianza de estimación (Vieira, 2000).

Por tanto, el fin de la Geoestadística es la caracterización del fenómeno natural, lo que conduce a diversas aplicaciones. El primero es la estimación a partir de un conjunto de medidas; el uso de esta técnica nos permite no solo estimar, sino obtener una medida de la incertidumbre. Además, al proporcionar medidas sobre la incertidumbre de la estimación, la Geoestadística es una herramienta ideal para seleccionar la ubicación de puntos de muestreo de forma que minimice la incertidumbre de estimación (Matheron, 1963). La principal diferencia entre la estadística clásica y la Geoestadística es que mientras la primera no considera la posición espacial de los valores muestreados, la segunda sí que necesita dicha posición espacial, dado que se considera que las muestras son dependientes en el espacio.

La Geoestadística ha sido ampliamente empleada en numerosos estudios de variabilidad espacial de las propiedades del suelo. Pocos estudios, sin embargo, se han centrado en la variabilidad espacial de elementos químicos en suelos de viñedo.

Los conceptos teóricos de la Geoestadística aplicados a la Edafología tienen sus bases en funciones variables aleatorias (Vieira, 2000), siendo preciso relacionar el conjunto de datos estudiados con las hipótesis de la Geoestadística. Esto es necesario para que se puedan adecuar los datos a una función matemática que posibilite la determinación de la variabilidad espacial. Vieira (2000) destaca que una variable regionalizada es estacionaria si los momentos estadísticos de esta variable son los mismos para cualquier posición en el campo de muestreo, no variando con la translación siempre que se cumpla:

1.8 Objetivos

El objetivo general de esta tesis doctoral es el análisis de la variabilidad de propiedades generales de un suelo de viñedo (arena, limo, arcilla, pH, materia orgánica, atributos del complejo de cambio), su contenido en macronutrientes (P, K, Ca, Mg), micronutrientes (Fe, Mn, Cu, Zn) y metales pesados (Cd, Cr, Ni, Pb), extraídos con ácido nítrico (método US-EPA), resina de intercambio catiónico, DTPA y Mehlich-3. Este análisis fue realizado a lo largo de un transecto de pequeñas dimensiones, y en una microparcela del viñedo.

Para ello se ha empleado el análisis estadístico, geoestadístico y multifractal, de tal modo que los objetivos específicos son los siguientes:

- Evaluar la variabilidad estadística de las propiedades generales del suelo y de las concentraciones de los elementos extraídos con los métodos antes mencionados.
- Analizar la relación entre las propiedades generales del suelo y los elementos estudiados.
- Caracterizar mediante análisis multifractal la estructura de la dependencia espacial de las propiedades generales del suelo y de los elementos extraídos con distintos procedimientos a lo largo de un transecto, siguiendo el método “box counting”.
- Caracterizar mediante análisis multifractal la estructura de la dependencia espacial de las propiedades generales del suelo y de los elementos extraídos con distintos procedimientos en una microparcela, siguiendo el método “gliding box”.
- Analizar la dependencia espacial de algunas de las propiedades y elementos estudiados a escala de microparcela y cartografiar la misma usando métodos geosestadísticos.

CAPÍTULO II: MATERIAL Y MÉTODOS

2.1 Área de estudio

El estudio se realizó en una parcela de la Estación de Viticultura y Enología de Galicia (EVEGA), que se ubica en el municipio de Leiro, provincia de Ourense, dentro de la subzona del Avia en la denominación de origen Ribeiro (latitud: 42° 21,62' N, longitud: 8° 7,02' O, y 100 metros de altitud sobre el nivel del mar).

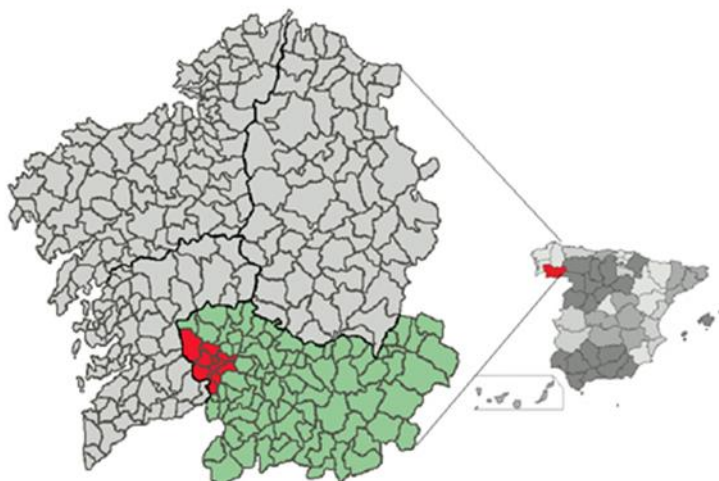


Figura 2: Situación en el mapa de los ayuntamientos donde se encuentra la D.O. Ribeiro.



Figura 3: Viñedo de la Estación de Viticultura y Enología de Galicia (EVEGA), Leiro (Ourense).

La estación experimental cuenta con una estación meteorológica, de la que se extrajeron algunas variables para el período comprendido entre 2000 y 2012 con el fin de caracterizar el clima de la zona (Tabla 5). Este clima es templado-húmedo de tipo Atlántico, si bien se observa un déficit hídrico durante los meses de verano, de junio a septiembre, lo que proporciona cierto carácter de transición al clima mediterráneo (Mirás-Avalos et al., 2012). La temperatura media anual es de 13,5 °C con una precipitación media anual de 1247,82 mm (Tabla5). Sin embargo, esta precipitación media anual es muy variable, con un máximo de 1999,40 mm y un mínimo de 680,40 mm para el período estudiado. En los últimos años, se ha observado un aumento de la duración de los meses secos y un aumento de la radiación solar, que podría ser provocado por el cambio en el clima (Mirás-Avalos et al., 2012).

Tabla 5: Valores medios anuales de las variables climáticas registradas en la estación meteorológica de Leiro entre 2000 y 2011.

Año	T* max (°C)	T min (°C)	T media (°C)	H media (%)	P (mm)	V. viento (m s ⁻¹)
2000	20,03	6,87	13,42	77,66	1999,40	0,09
2001	20,32	6,71	13,52	79,00	1744,60	0,29
2002	20,40	7,23	13,82	79,52	1615,10	0,64
2003	20,87	7,72	13,59	85,40	1538,30	0,19
2004	21,03	6,63	13,15	83,80	974,00	0,40
2005	21,04	6,34	12,89	82,51	939,60	0,49
2006	21,28	7,43	13,59	84,34	1278,80	0,47
2007	20,78	6,16	12,89	85,94	680,40	0,52
2008	20,36	6,81	12,78	88,45	1079,20	0,51
2009	21,34	7,11	13,48	86,46	1357,80	0,53
2010	23,27	8,50	15,16	77,13	931,00	0,58
2011	21,98	8,08	14,24	77,43	835,60	0,62
Media	21,06	7,13	13,52	82,30	1247,82	0,44

* T=temperatura, H=humedad, P=precipitación, y V=velocidad

La mayor parte de los suelos de la D.O. Ribeiro son de origen granítico y de textura gruesa (Córdoba et al., 2013). El suelo de la parcela experimental se clasifica como inceptisol (Soil Survey Staff, 2010) de textura arenosa (69% arena, 14% limo, 17% arcilla).

Presenta una pedregosidad media y un contenido medio en materia orgánica (2,8%) (Mirás-Avález et al., 2016).

2.2 Diseño experimental

Gran parte de los cultivos perennes, como es el caso del viñedo, muestran una marcada anisotropía en la distribución espacial de los elementos que lo conforman. Así, las plantas aparecen distribuidas en hileras, dejando entre ellas una separación para poder introducir maquinaria y realizar las labores agrícolas. Por tanto, es de suponer que las propiedades del suelo tendrán una variabilidad espacial diferente si ésta se caracteriza en la dirección paralela a las hileras de plantas, que si esta caracterización se realiza perpendicularmente a las mismas. Por esta razón, en este trabajo se definieron dos diseños de muestreo de suelos:

-Un transecto longitudinal entre dos hileras del cultivo y paralelo a las mismas.

-Una microparcela de dimensiones 12,8 m y 3 m, incluyendo una hilera de cultivo y las dos calles que la rodean.

En ambos casos, el muestreo fue realizado en 2012 en el mes de mayo.

2.2.1 Transecto

Las muestras fueron recogidas a lo largo de un transecto de 52 m entre dos hileras de cultivo de la parcela experimental (Figura 4). El número total de muestras fue de 65, con un espaciamiento entre ellas de 0,8 m. En cada punto, se tomó una muestra de suelo con una sonda Edelman hasta una profundidad de 0,0 -0,2 m. El objetivo de este diseño de muestreo fue el de caracterizar la variabilidad de las propiedades del suelo en una zona con un tipo de manejo homogéneo.

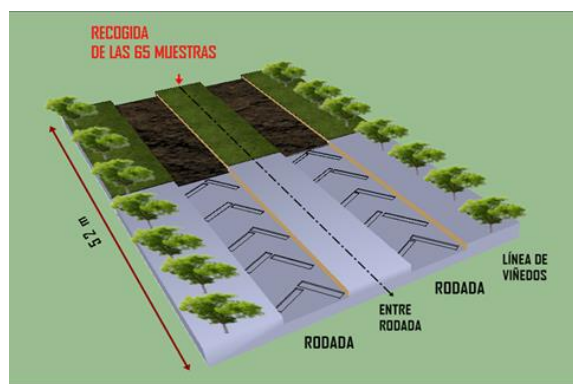


Figura 4: Área de muestreo y esquema mostrando la localización del transecto entre dos hileras del cultivo en el viñedo.

2.2.2 Microparcela

La finalidad de este muestreo fue caracterizar los cambios en las propiedades del suelo en función de la distancia a la hilera del cultivo, en cada una de las zonas diferenciadas que se crea durante el manejo (espacio entre rodadas, rodadas e hilera de cultivo). Así, las muestras fueron recogidas a lo largo de cinco líneas paralelas de 12,8 m de longitud cada una. La línea central se situó sobre una hilera del cultivo, y paralelas a ésta se localizaron dos líneas de muestreo a cada lado, en el espacio entre esta hilera y las dos adyacentes, de forma que una línea se situó sobre la rodada que deja el tractor empleado para las labores agrícolas, y la otra en el espacio entre las dos rodadas del tractor. Un esquema de la situación de las líneas de muestreo puede verse en la Figura 5. Cada línea de muestreo estuvo formado por 16 muestras espaciadas por 0,5 m mientras que la distancia entre líneas paralelas fue de 0,6 m, conformando una rejilla regular de 80 puntos. De igual manera que en el transecto, las muestras se tomaron con una sonda Edelman hasta una profundidad de 0,0 - 0,2 m.

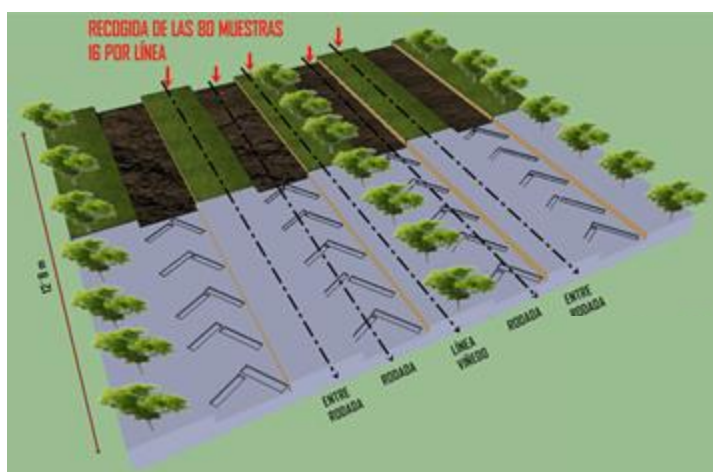


Figura 5: Esquema de la microparcela estudiada.

2.3 Análisis de las propiedades del suelo

Una vez recogidas las muestras, éstas se guardaron en bolsas para su traslado al laboratorio, donde se secaron al aire, y se tamizaron para obtener la fracción tierra fina, que se empleó para las siguientes determinaciones:

2.3.1 Análisis granulométrico

La separación de las muestras en fracciones granulométricas se realizó siguiendo el método descrito por Guitián y Carballas (1976) y Camargo et al. (1986). Para ello, el suelo seco y tamizado fue expuesto a la oxidación de la materia orgánica con H_2O_2 al 6%. A continuación, posibles óxidos de Fe que actúen como cemento fueron eliminados

empleando una solución de HCl 1N. Posteriormente, a los sólidos restantes se les añadió un volumen de 50 mL de solución calgón, y se agitó durante 1h para dispersar las partículas de arcilla que pudiesen estar floculados. Para la separación de las diferentes fracciones granulométricas, primeramente se tamizaron las muestras empleando un tamiz de 200mm de luz de malla, con el objetivo de separar la fracción arena de las restantes, limo y arcilla. Estas últimas se separaron por sedimentación en una columna de 1L, pipeteando la suspensión con una pipeta Robinson a diferentes tiempos determinados por la ley de Stokes para los tamaños de partícula de limo y arcilla.

2.3.2 pH

El método empleado para determinar el pH fue la potenciometría mediante un electrodo selectivo. Se realizaron dos determinaciones de pH en una relación 1:2,5 de suelo:solución (Gutián y Carballas, 1976; Mapa, 1994), las cuales fueron:

-pH_{H₂O}: Se mezclaron 10 gr de suelo con 25 mL de agua destilada, esperando 10 minutos antes de introducir el electrodo en la suspensión para realizar la medida. De esta forma se determinó la acidez real.

-pH_{KCl}: Se mezclaron 10 gr de suelo en 25 mL de solución de KCl 1M, esperando una hora antes de medir el pH de la suspensión. Con esta solución, se determinó la acidez potencial, que incluye aquella que forma parte del complejo de cambio.

Durante las medidas se agitaron suavemente las suspensiones para evitar el efecto “Pallman” o de suspensión del líquido sobrenadante que daría un valor de pH superior al verdadero.

2.3.3 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) y Fósforo

La CIC de un suelo se refiere al número de enlaces negativos del complejo coloidal. Mediante el conocimiento de los contenidos en arcillas y de la riqueza de MO de un suelo, se puede cualificar la composición del coloide y relacionarla con la CIC (Cobertera, 1993).

La CIC se determinó siguiendo el método de la resina de intercambio catiónico. Este método fue descrito por Raij et al. (1986), simplificado, y automatizado en la etapa de separación de resina, para la extracción de, Ca, Mg y K. Para la extracción de P se usó una resina de intercambio aniónico, mezclando el suelo con una resina saturada con NaHCO₃.

Este método (Raij et al., 1986) utiliza una resina de intercambio en forma de esferas con poco más de 0,4 mm de diámetro y contempla las siguientes etapas: a) desagregación

del suelo, en suspensión en agua, por agitación con bolitas de vidrio, entre 20 y 40 min b) agitación del suelo y la resina (saturada con NaHCO_3), en suspensión acuosa, durante 16 horas; c) separación de la resina del suelo con el uso de tamices 0,2 mm; d) extracción de los cationes (Ca, Mg, K) o del P de la resina y determinación analítica.

Esta técnica presenta una buena fundamentación teórica y sus principales ventajas son para evaluar el P disponible son las siguientes (Raij et al., 1984, 1986): i) permite una extracción continua, dentro del tiempo de agitación empleado, ocurriendo una transferencia de P de la fase sólida del suelo a la resina, en medio acuoso, de forma similar a lo que ocurriría en el sistema suelo-planta; ii) no utiliza ningún agente químico que pueda disolver el PO_4^{3-} no lavable, el pH de la suspensión del suelo-resina es un poco menos que 7, coincidiendo con la franja de mayor disponibilidad de PO_4^{3-} del suelo; la presencia de HCO_3^- mantiene el tamponamiento en suspensión, favoreciendo la reproductibilidad de los resultados en torno a los influenciados por los intercambios en las relaciones entre cantidades de suelo, resina y agua (Sibbesen, 1981), la resina catiónica retira los aniones de mayor valencia de la solución y reduce la fuerza iónica del medio, lo que favorece la disolución del PO_4^{3-} lábil.

La CIC de las muestras de Leiro se determinó mediante el sumatorio de las bases de cambio y acidez potencial; la acidez potencial también se determinó según Raij et al., 1986).

2.3.4 Materia orgánica (MO)

La determinación de la materia orgánica se realizó siguiendo el método oficial de análisis de suelos, que se basa en la oxidación húmeda de la materia orgánica. Para ello, se pesaron entre 0,2 y 0,5 gr (dependiendo del contenido en materia orgánica) de suelo tamizado y molido, a los que se añadieron 25 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1N, y a continuación 50 mL de H_2SO_4 concentrado. Las muestras se introdujeron en una estufa a 110°C durante hora y media para posteriormente valorar el exceso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ con sal de Möhr, empleando difenilamina como indicador, hasta viraje a gris.

Mediante este método se determinó el carbono orgánico oxidable de las muestras, que posteriormente fue transformado en materia orgánica oxidable mediante un factor multiplicador (1,724); el resultado se expresó en porcentaje de materia orgánica con respecto al peso de suelo seco al aire (Gutián y Carballas, 1976; Mapa 1995).

2.3.5 Macronutrientes, micronutrientes y metales pesados

La caracterización del contenido en macronutrientes, micronutrientes y metales pesados en las muestras de suelo recogidas en los dos esquemas de muestreo se realizó empleando tres soluciones extractantes (HNO_3 , DTPA y Mehlich-3). Una vez realizada la extracción, el contenido de dichos elementos en los extractos se determinó mediante ICP-EAS, modelo Jobin Yvon JY 50-P.

- Extracción de elementos con HNO_3 en horno de microondas (Método US-EPA 3501)

Este método (US-EPA-SW_846 3501) se suele emplear para la extracción del contenido total de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni, y Pb en el suelo. Sin embargo, algunos autores como Alloway (1995) consideran que mediante extracción no ocurre una digestión total del suelo. De la misma manera, Raij et al. (2001) indica que con este método se consigue la oxidación completa de la MO, pero no así de la fracción mineral. Por tanto, la composición obtenida se correspondería con una fracción “Pseudototal”

Para la digestión, se pesaron 500 mg de suelo seco al aire y molido y se transfirieron a frascos de digestión de teflón. Se adicionaron 10 mL de HNO_3 concentrado (65%), y los frascos se dejaron en reposo durante 15 min antes de cerrarlos. A continuación se colocaron en un horno microondas (CEM MDS-2000) con potencia máxima de 600W. La programación del horno se hizo en una única etapa, de acuerdo a los siguientes parámetros:

- Potencia: 600 W
- Presión: 415 kPa (60psi)
- TAP: 10:00 min.
- Tiempo: 5:30 min.

Tras el término de la programación, los frascos fueron enfriados hasta alcanzar una presión en torno a 69 kPa, tras la cual fueron abiertos de manera cuidadosa debajo de una campana de extracción. Por último, la solución fue transferida a un matraz de 50 mL, enrasado con agua destilada, y filtrado con papel de filtro cuantitativo (0,00007g y de filtración lenta de 1.500 s). Los filtrados se almacenaron a 4°C previamente a la determinación de elementos en ICP-EAS.

- **Extracción de elementos con resina de intercambio catiónico y solución DTPA**

Esta solución extractante para elementos disponibles está compuesta por ácido dietileno-triaminopentaacético (DTPA 0,005 M), trietanolamina (TEA 0,1 M) y cloruro de calcio (CaCl_2 0,01M) a pH 7,3. La extracción, propuesta por (Lindsay y Norvell, 1978), consistió en agitar una mezcla de 10 g de muestra de suelo secado al aire con 20 mL solución extractante de DTPA en un agitador horizontal durante 2 horas. Posteriormente, se filtró la suspensión y el extracto se almacenó a 4°C previamente a la determinación de elementos en ICP-EAS.

- **Extracción de elementos con solución Mehlich-3**

Los elementos extraíbles empleando la solución Mehlich-3 (Mehlich, 1984) se corresponden con aquellas formas solubles, en posiciones intercambiables, y asociadas a la MO. La solución Mehlich-3 es una mezcla de ácidos y sales (0,2 M CH_3COOH ; 0,25 M NH_4NO_3 ; 0,015M NH_4F ; 0,013 HNO_3) con un agente quelante (0,001 EDTA) a pH 2,5. En el presente trabajo se siguió el procedimiento descrito por Ulloa Guitián (2000): se mezclaron 5 kg de tierra fina con 20 mL de la solución Mehlich-3 en un tubo Falcon y se agitaron durante 5 min en un agitador horizontal con movimiento circular. Inmediatamente después, se filtró la suspensión y el filtrado se almacenó en nevera a 4°C previamente a la determinación de elementos en ICP-AES.

2.4 Análisis Estadístico

El análisis estadístico de los datos se llevó a cabo mediante el software IBM SPSS (2011) con el que se calcularon los principales momentos estadísticos: media, desviación estándar, asimetría, curtosis, máximo, mínimo y coeficiente de variación. Además, se calcularon los coeficientes de correlación entre las diferentes propiedades y contenido en elementos del suelo.

Es importante resaltar el hecho de que el concepto de mayor información se relaciona con el de mayor variabilidad o varianza. Cuanto mayor sea la variabilidad de los datos (varianza) se considera que existe mayor información, lo cual está relacionado con el concepto de entropía. Esta perspectiva fue introducida en las ciencias del suelo por Burrough & Webster en 1976; más recientemente se ha utilizado para resumir grandes series de datos recogidos para estudiar la calidad del suelo (Wander & Bollero, 1999; Maddonni et al., 1999). Se ha estudiado la varabilidad utilizando el coeficiente de variación

(CV) de acuerdo al criterio de Warrick et al. (1980), donde la clasificación nos indica una variabilidad baja si el coeficiente de variación es inferior al 12%; una variabilidad media si el coeficiente de variación está entre 12 y 24%, y una variabilidad alta si el coeficiente de variación es superior a 24%.

2.5 Análisis Multifractal

2.5.1 Caso de un transecto unidimensional

Para llevar a cabo el análisis multifractal de series de datos medidos a lo largo de un transecto, sobre un determinado intervalo de distancia $I = [a, b]$, es necesario en primer lugar definir subintervalos de igual longitud δ y que no se solapen. Generalmente, para esta subdivisión se realizan particiones sucesivas del intervalo inicial en k etapas ($k = 1, 2, 3, \dots$) y se considera un factor de escala múltiplo de 2. (Caniego et al., 2005; Vidal Vázquez et al., 2008). Por tanto, el número de celdas obtenido tras k particiones que cubran todo el intervalo inicial I , es $N(\delta) = 2^k$, con una resolución espacial que viene dada por $\delta = L \times 2^{-k}$. En los transectos aquí estudiados, el espaciado de los intervalos se presenta en escala lineal.

Posteriormente se normalizan los datos experimentales de cada variable del suelo estudiada y se obtiene una función de probabilidad. Por tanto, en primer lugar se evalúa la medida $\mu_i(\alpha)$ asignada a cada una de los intervalos sumando todas las contribuciones (datos experimentales) que corresponden a los mismos. En segundo lugar, a partir de las series de datos normalizados se calcula la función de probabilidad (p_i) según:

$$p_i(\delta) = \frac{N_i(\delta)}{N_t} \quad (1)$$

Donde $p_i(\delta)$ es la probabilidad de la medida en el segmento o celda i th de tamaño δ ; $N_i(\delta)$ es el volumen normalizado correspondiente a la celda i ; y N_t es el volumen total en el rango de diámetros de poro equivalentes estudiados.

Para cada intervalo i de tamaño δ , la función de probabilidad tiene la siguiente propiedad para una medida multifractal:

$$p_i(\delta) \sim \delta^{-\alpha_i} \quad (2)$$

Donde α_i es el exponente de Hölder, que cuantifica la importancia de las singularidades de la medida de una variable y depende de cada celda i . El exponente α_i también es conocido como dimensión fractal local, y su valor se puede calcular mediante la ecuación (2) cuando $\delta \rightarrow 0$.

Para una medida multifractal, diferentes segmentos o celdas presentan diferente exponente, α , que corresponden a distintos grados de singularidad de la medida. Para medidas con distribución multifractal, el número $N_\alpha(\delta)$ de segmentos de tamaño δ con un exponente de Hölder con el mismo valor de α , designado como $f(\alpha)$, aumenta conforme disminuye δ , según la siguiente relación de potencia:

$$N_\alpha(\delta) \sim \delta^{-f(\alpha)} \quad (3)$$

Si se emplea el denominado Método de los momentos, se calcula una función de partición, $\chi(q, \delta)$, y a partir de la misma se pueden obtener tres funciones multifractales denominadas: función de exponente de masa, $\tau(q)$; espectro multifractal, $f(\alpha)$ versus α ; y dimensión generalizada, D_q .

La función de partición puede ser determinada para sucesivos momentos q , que varían de $-\infty$ a $+\infty$, mediante la expresión:

$$\chi(q, \delta) = \sum_{i=1}^{n(\delta)} p_i^q \quad (4)$$

Además, cuando se representa en coordenadas doble logarítmicas la función de partición $\chi(q, \delta)$ versus δ para diferentes valores de q (Figura 7), se obtiene:

$$\chi(q, \delta) \propto \delta^{-\tau(q)} \quad (5)$$

Donde $\tau(q)$ es una función de q no lineal conocida como función de exponente de masa.

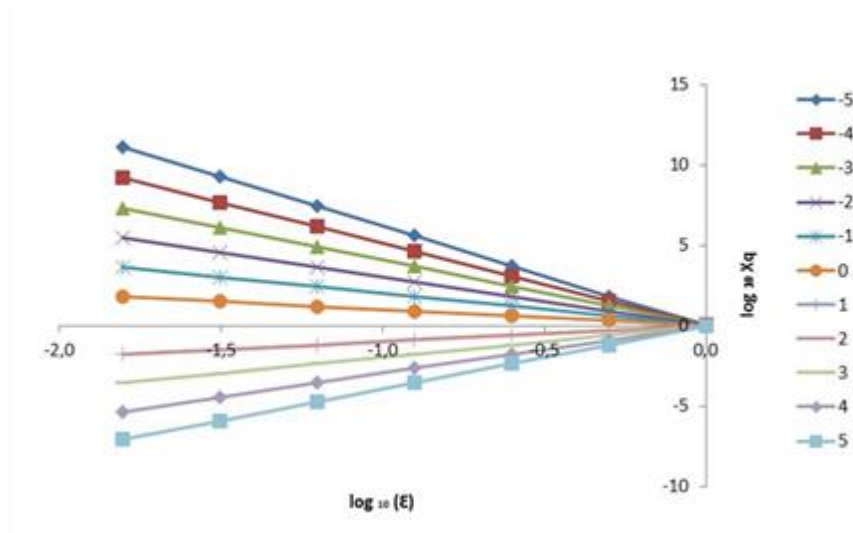


Figura 6: Ejemplo de función de partición para distintos momentos q

A su vez, $\tau(q)$ puede escribirse del siguiente modo:

$$\tau(q) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\log \chi(q, \delta)}{\log \delta} \quad (6)$$

Y calcularse para cada momento q como la pendiente de las rectas en la Figura 6.

La dimensión fractal local $\alpha(q)$ puede obtenerse a partir de la transformada de Legendre de la curva $\tau(q)$ (Eq. 7a y Figura 7a). Además, también se puede estimar el parámetro $f(\alpha)$ de la ecuación (5) que representa el número de celdas de dimensiones d en las que existe el mismo valor de α :

$$\alpha(q) = \frac{d\tau(q)}{dq} \quad (7a)$$

$$f(\alpha) = q\alpha(q) - \tau(q) \quad (7b)$$

El gráfico de $f(\alpha)$ frente a α se denomina espectro multifractal o de singularidad, y tiene forma de parábola invertida (Figura 7b). Dicho espectro es un solo punto en el caso de un modelo monofractal, y para distribuciones multifractales presenta un intervalo de valores de α más amplio conforme aumenta la heterogeneidad de la distribución.

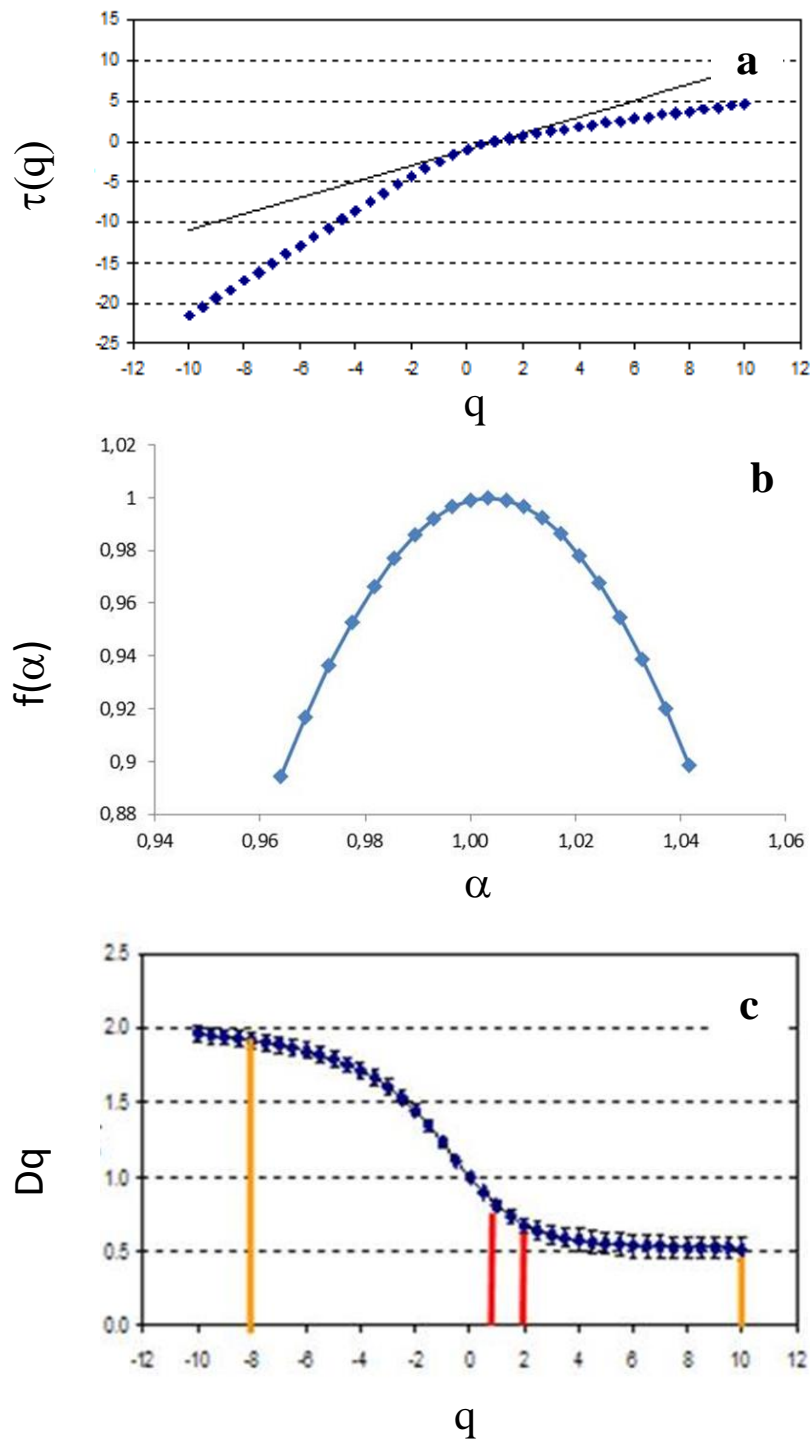


Figura 7: a) Función de exponente de masa; b) Espectro de singularidad; c) Espectro de dimensión generalizada.

Las medidas multifractales también pueden ser caracterizadas por su espectro de dimensiones generalizadas (Figura 7c). En la práctica, se pueden obtener modelos multifractales con un número pequeño de parámetros como las dimensiones generalizadas, también denominadas dimensiones de Rényi, autor que las definió en 1955 mediante la siguiente expresión:

$$D_q = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{q-1} \frac{\log[\chi(q, \delta)]}{\log \delta} \quad (8)$$

Por lo tanto, τ y D_q presentan la siguiente relación:

$$\tau(q) = (1-q)D_q \quad (9)$$

Para una distribución monofractal, D_q es una constante, de modo que la evaluación de sucesivos momentos no proporciona información adicional. Sin embargo, para medidas multifractales la relación entre D_q y q no es constante y típicamente presenta un aspecto similar al de una doble sigmoide con un punto de inflexión para $q = 0$. En este caso, las dimensiones generalizadas que se emplean más frecuentemente corresponden a la parte central del espectro, y son D_0 (obtenida para $q = 0$), D_1 (para $q = 1$) y D_2 (para $q = 2$), que se denominan respectivamente dimensión de capacidad, de información (o entropía de Shannon), y de correlación.

En la práctica, la determinación de las funciones $f(\alpha)$ y α mediante la transformada de Legendre con frecuencia lleva a inestabilidad numérica durante los cálculos. Por ello, alternativamente se usa el método directo, propuesto por Chhabra y Jensen (1989). El procedimiento está basado en el escalamiento de una nueva función de partición, $\chi(q, \delta)$, que se define teniendo en cuenta las contribuciones de los sucesivos intervalos o segmentos individuales. En este caso, la medida normalizada, $\mu_i(q, \delta)$, se obtiene mediante la expresión:

$$\mu_i(q, \varepsilon) = \mu_i^q(\varepsilon) / \sum_1^{n(\varepsilon)} \mu_i^q(\varepsilon) \quad (10)$$

Finalmente, usando números reales en el intervalo de momentos, $-\infty < q < \infty$, la dimensión fractal local, $\alpha(q)$, y el espectro de singularidad, $f(\alpha)$, se obtienen mediante las siguientes expresiones:

$$\alpha(q) \propto \frac{\sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} \mu_i(q, \varepsilon) \log[\mu_i(\varepsilon)]}{\log(\varepsilon)} \quad (11a)$$

$$f(\alpha(q)) \propto \frac{\sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} \mu_i(q, \varepsilon) \log[\mu_i(q, \varepsilon)]}{\log(\varepsilon)} \quad (11b)$$

2.5.2 Caso de una parcela bidimensional

En la microparcela estudiada, el número de puntos se limita a 80, lo que supone que el número de particiones que se puede efectuar con el método del “Box Counting”, o conteo de celdas descrito anteriormente, es muy pequeño, lo que supone una limitación para su uso en el análisis multifractal en dos dimensiones.

En este caso, resulta conveniente usar otra herramienta de análisis multifractal, el método denominado “Gliding Box” o de las cajas o celdas “deslizantes” (Cheng, 1997), que fue usado inicialmente para el análisis de la lagunaridad. Este método permite crear un número mayor de celdas que las que corresponden empleando una cascada diádica a la red de datos puntuales en los que se tomaron muestras y, por lo tanto, calcular la función de partición con mayor resolución y menor incertidumbre.

Partiendo de una red de muestreo bidimensional, se establece una ventana móvil, de lado δ , que se desliza en dos direcciones, de modo que a partir de los datos existentes se calcula la densidad de masa característica para cada posición de la ventana (Grau et al, 2006), como se ilustra en la Figura 8.

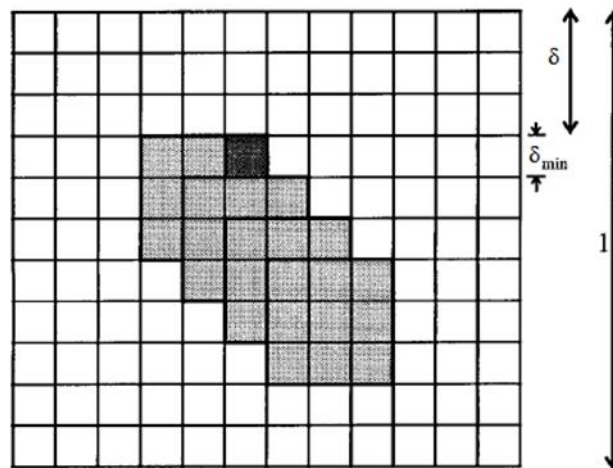


Figura 8: Diagrama esquemático ilustrando dos formas diferentes de partición de un espacio bidimensional: "Box Counting" y "Gliding Box"

Por tanto, al aplicar método “Gliding Box” en el caso bidimensional, básicamente, se toma una ventana que contiene uno o varios valores de datos experimentales para calcular la densidad de masa de la variable a analizar, y a continuación se va deslizando en todas las direcciones posibles cubriendo toda la red de muestreo. El método “Gliding Box” establece de forma implícita una superposición parcial de las celdas originales definidas por la red de muestreo, por lo que las medidas calculadas siguiendo este método no son estadísticamente independientes. Por tanto, el mayor beneficio de este método consiste en que proporciona un mayor número de celdas para iniciar los cálculos, mientras que el método “Box Counting”, parte de un número de celdas mucho menor y no considera la densidad de masa dentro de cada una de ellas.

El número de celdas obtenido mediante el empleo del “Gliding Box”, para celdas con lado δ viene determinado por la expresión:

$$N^*(\delta) \propto \left(\frac{L}{\delta_{\min}} - r + 1 \right)^2 \quad (12)$$

Donde r es la relación entre el tamaño de muestra de una celda y el tamaño mínimo de lado que se elige ($r = \delta/\delta_{\min}$), para efectuar los cálculos.

A continuación, se puede definir una nueva función de partición, $\chi^*(q, \delta)$, mediante la siguiente expresión:

$$\chi^*(q, \delta) = \sum_m \beta(m, r) m^q \quad (13)$$

Donde $\beta(m, r)$ es la función de probabilidad de una ventana o caja deslizante, de tamaño δ y masa m .

Por otro lado, y teniendo en cuenta la ecuación (6) se puede calcular una nueva función exponencial de masa, resultando para el método “Gliding Box” la siguiente expresión:

$$\langle \tau(q) \rangle = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\log \langle \chi^*(q, \delta) \rangle}{\log(\delta)} - 2 = \langle \tau^*(q) \rangle - 2 \quad (14)$$

En esta ecuación el número 2 corresponde al valor de la dimensión Euclidiana del soporte bidimensional.

Una vez establecida la función exponencial de masa, es posible estimar α y $f(\alpha)$ mediante las ecuaciones 7a y 7b, respectivamente:

2.6 Análisis Geoestadístico

Se llevó a cabo un análisis geoestadístico clásico, mediante el cálculo de semivariogramas y el ajuste a modelos teóricos de los mismos, seguido de la obtención de mapas por krigado.

El semivariograma muestral se obtiene a partir de la semivarianza; que mide la similitud existente entre observaciones situadas a una determinada distancia. Se obtiene mediante la siguiente relación:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(X_i) - Z(X_i + h)]^2 \quad (15)$$

Donde $\gamma(h)$ es la semivarianza; $N(h)$ es el número de pares de observaciones comparadas en cada distancia (debe ser >50); $Z(X_i)$ es el valor de la variable en el sitio X ; y $Z(X_i+h)$ es el valor de la variable en un sitio ubicado a una distancia h del sitio X . La dependencia espacial se manifiesta como una medida de la correlación entre muestras que disminuye con el aumento de la distancia de separación entre las mismas, y desaparece completamente cuando la distancia entre puntos de muestreo es suficientemente grande para que la dependencia espacial no pueda ser detectada, en cuyo caso las muestras son consideradas estadísticamente independientes (Vieira, 2000).

El semivariograma (Figura 9) es una gráfica que relaciona los valores promedio de la semivarianza con el espaciamiento entre los puntos muestrales. Cuando una propiedad tiene dependencia espacial, la semivarianza aumenta a medida que aumenta la distancia entre las muestras. La semivarianza puede llegar a estabilizarse a una determinada distancia, situación en la que se tiene un semivariograma estable y la variable es estacionaria (la esperanza es independiente de la posición espacial). Cuando la semivarianza aumenta monótonamente con la distancia y no se estabiliza dentro del rango de distancias utilizadas para el muestreo, el semivariograma se considera no transicional y la variable no es estacionaria (Webster & Oliver, 2007).

Al semivariograma experimental de los valores de la semivarianza calculado para cada intervalo de distancia entre puntos muestrales se le ajusta posteriormente un modelo

matemático denominado semivariograma teórico que permite predecir la semivarianza para cualquier valor de distancia entre puntos (Figura 9).

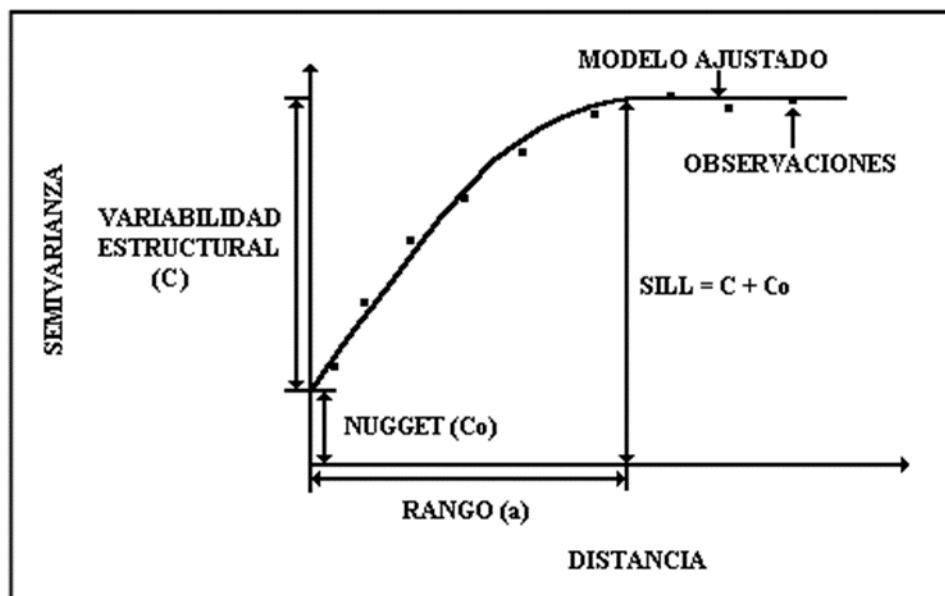


Figura 9: Estructura de un semivariograma experimental y modelo teórico ajustado (de acuerdo con Jaramillo, 2003)

Para describir el semivariograma se utilizan los siguientes parámetros:

- Efecto pepita o “nugget” (C_0) - Por lo general, la semivarianza no alcanza un valor de cero cuando la distancia $h=0$. Este efecto, denominado efecto pepita, representa la discontinuidad en el semivariograma para distancias que sean menores que la menor distancia existente entre los puntos muestrales. Esta discontinuidad se puede dar también debido a errores en la determinación de la variable de estudio o a una pobre precisión analítica.
- Meseta o “sill” (C_0+C) - Es el valor máximo que toma la semivarianza, y es igual a la suma del efecto pepita más la variabilidad estructural. Cuando el supuesto de estacionariedad se cumple, la meseta es muy similar a la varianza de los datos experimentales. La meseta es el valor de la semivarianza que se torna constante a partir de una determinada distancia, a partir de la cual hay independencia espacial. Cuando la meseta no se estabiliza, es decir, no se vuelve constante a ninguna distancia de las utilizadas en el muestreo, se dice que la variable no es estacionaria, no se pudo resolver el problema de la variabilidad espacial de la propiedad en la zona de muestreo, y el modelo más simple que se ajusta a los datos es lineal.

- Variabilidad estructural (C) - Es la variabilidad espacial de la variable. Es la diferencia entre la meseta y el efecto pepita.
- Rango o alcance (a) - es la distancia a la cual el semivariograma se estabiliza y las muestras son independientes.

El semivariograma experimental, por norma general, se calcula hasta la mitad de la máxima distancia de separación entre las muestras tomadas, ya que a partir de ahí la semivarianza se torna inestable por el descenso en el número de comparaciones incluidas en el cálculo. Según Webster & Oliver (2007), el semivariograma se estima mejor a distancias reducidas, y es en ellas donde debe ser modelizado para que los algoritmos de estimación geoestadísticos den resultados precisos.

En este trabajo, se calcularon siempre semivariogramas medios, es decir, omnidireccionales, sin tener en cuenta la dirección del vector h , debido a que el diseño de muestreo no permitió disponer de suficientes datos para generar semivariogramas direccionales (ya que los valores de estos semivariogramas experimentales estarían contruidos a partir de pocos pares de datos).

Una vez calculado el semivariograma experimental de cada variable, representado gráficamente, se introdujeron y representaron en ese mismo gráfico modelos teóricos. Los modelos más comunes utilizados fueron el Esférico, el Exponencial y el Gaussiano. Los ajustes se hicieron de forma visual (“a sentimiento”), cambiando los parámetros (C_0 , C_1 , a) mediante “ensayo-error”. En este ajuste preliminar se tuvo en cuenta el valor de la suma de cuadrados ponderados que se intenta minimizar para cada modelo. Después se hizo una validación cruzada para validar los modelos elegidos.

Validación cruzada

Es una forma de comprobar el efecto de todas las decisiones tomadas en los métodos de estimación de la variable en el espacio. El método de la validación cruzada consiste en eliminar un valor de la variable, calcular el semivariograma correspondiente con los valores restantes, y estimar el valor eliminado a partir de dicho semivariograma (es una técnica de jackknife). Esto se hizo uno por uno con todos los valores de las variables, según el método denominado “leave-one-out”, y finalmente se representaron todos los valores interpolados frente a sus valores reales. El beneficio real de una validación cruzada es el de señal de aviso. El estudio de los resultados de la validación cruzada debe concentrarse en los aspectos negativos, como en errores muy abultados o áreas con evidente sobre o subestimación. No se debe utilizar los residuos de la validación cruzada para la mejora

automática del modelo de semivariograma, ya que podría llevar a un modelo “mejorado” que realmente produce resultados peores. Para algunos autores es siempre preferible el ajuste de los semivariogramas usando información cualitativa que este tipo de ajuste automático (Isaaks & Srivastava, 1989).

En la validación cruzada se tuvieron en cuenta tres estadísticos:

- Error Medio (EM o ME):

$$ME = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n z(x_i) - Z(X_i) \quad (16)$$

- Error cuadrático medio (ECM o MSE):

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \{z(X_i) - Z(X_i)\}^2 \quad (17)$$

- Error cuadrático medio adimensional (ECMA o MSDR):

$$MSDR = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \frac{\{z(X_i) - Z(X_i)\}^2}{\sigma_k^2(X_i)} \quad (18)$$

Lo deseable es que el error medio (ME) sea cero; sin embargo, la interpolación por krigado, que emplea los valores del semivariograma para dar pesos a los valores de la variable en los puntos vecinos a la localización para la que se quiere hacer la estimación, es no sesgada incluso cuando se elige un modelo inadecuado, con lo que el error medio (ME) no es de mucha ayuda. El krigado debe minimizar el error cuadrático medio (MSE), y por ello este estadístico es mejor indicador, aunque no será útil para elegir un modelo “correcto”. Por lo general, un modelo de semivariograma se considera adecuado si el MSE es menor que la varianza de los valores muestrales (Hevesi et al., 1992). El estadístico más útil de los tres expuestos anteriormente es el error cuadrático medio adimensional (MSDR); el valor óptimo debe ser igual a 1, así el krigado debería elegir el modelo cuyo MSDR esté más cercano a 1 (Oiver y Webster, 2014). Además, debe cumplirse que la varianza de los errores de estimación sea menor o igual que la varianza muestral (Samper & Carrera, 1990).

Krigado puntual: Krigado ordinario

Teniendo en cuenta las condiciones del estimador (linealidad, sesgo nulo y varianza mínima) para calcular un valor interpolado, en la interpolación por krigado hay que resolver un sistema de ecuaciones lineales conocidas como ecuaciones de krigado, descrito por Vieira (2000):

$$\begin{aligned} \sum_i \lambda_i \gamma(x_i - x_j) + \mu &= \gamma(x_i - x) \quad i = 1 \dots n \\ \sum_j \lambda_j &= 1 \end{aligned} \quad (19)$$

Estas ecuaciones se pueden escribir en forma matricial:

$$\begin{pmatrix} 0 & \gamma_{12} & \gamma_{13} & \dots & \gamma_{1n} & 1 \\ \gamma_{21} & 0 & \gamma_{23} & \dots & \gamma_{2n} & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ \gamma_{n1} & \gamma_{12} & \gamma_{13} & \dots & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \vdots \\ \lambda_n \\ \mu \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma_1 \\ \gamma_2 \\ \vdots \\ \gamma_n \\ 1 \end{pmatrix} \quad (20)$$

Donde $\gamma_{ij} = \gamma(x_i, x_j)$ es la semivarianza estimada usando el modelo teórico de semivariograma ajustado a los valores experimentales que corresponde a la distancia entre los puntos localizados en la posición x_i y x_j ; $\gamma(x_i, x_0)$ es la semivarianza correspondiente a la distancia entre los puntos localizados en la posición x_i y x_0 . La solución del sistema de ecuaciones de krigado (ecuación 20) genera N valores de pesos λ y un valor del multiplicador de Lagrange, μ , asociado al proceso de minimización de la varianza. Sustituyendo los valores de los pesos, λ_i , en la ecuación de krigado puntual (ecuación 19), es posible estimar los valores en cualquier posición, x_0 , del espacio muestreado.

La formulación más común del método de krigado es la del krigado ordinario, porque es útil para variables estacionarias e intrínsecas (Samper & Carrera, 1990). La estimación de una variable Z en un punto x_0 donde no hay medida debe de ser una combinación lineal de los valores medidos:

$$Z^*(x_0) = \sum_{i=1}^N \lambda_i Z(x_i) \quad (21)$$

Donde $Z^*(x_0)$ es el valor estimado en el punto x_0 ; $Z(x_i)$ son los valores de la variable en los N puntos donde son conocidos; y λ_i son los coeficientes de krigado o pesos asociados a cada valor medido.

El krigado permite calcular además la varianza del error de estimación (que en el caso de un punto muestreado tiene que ser 0) con la expresión:

$$\sigma_k^2(x_0) = \sum_i \lambda_i \gamma(x_i - x_j) + \mu \quad (22)$$

Es de señalar que las ecuaciones de krigado no dependen de valores experimentales de las variables sino solamente de su posición en el espacio y del modelo de dependencia espacial ajustado mediante el semivariograma. Por otra parte, la varianza del error de estimación sólo depende del semivariograma teórico, $\gamma(h)$, y de los coeficientes de ponderación, pero no depende de los valores medidos.

La utilización de los valores no sesgados y con varianza mínima obtenidos por krigado, permitieron construir mapas para el examen y la interpretación de la variabilidad espacial de las propiedades del suelo. Hay que señalar que la estimación por krigado tiende al valor verdadero bajo condiciones muy generales al aumentar el número de datos; sin embargo, esto no es así con respecto a la varianza de estimación, ya que el error en su cálculo queda acotado por el error cometido al estimar el semivariograma (Samper & Carrera, 1990).

CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 TRANSECTO

3.1.1 Análisis Estadístico

3.1.1.1 Propiedades generales

En la tabla 6 se presentan los resultados del análisis estadístico de las propiedades generales del suelo. Por lo que respecta a las fracciones texturales, se obtuvo una media de 52,3% de arena y 15,3% de arcilla. Del conjunto de muestras estudiadas, 38 presentaron textura franca y 27 textura franco-arenosa.

Tabla 6: Estadística descriptiva de las propiedades generales del suelo en el transecto.

	Media	Mínimo	Máximo	σ	C.V. (%)	Asimetría	Curtosis
Arena (%)	52,30	49,70	55,20	13,00	2,50	0,22	-0,73
Arcilla (%)	15,30	13,90	17,50	8,70	5,70	0,32	-0,67
pH	5,30	4,90	5,40	5,10	2,00	-1,12	2,00
MO (%)	2,35	2,00	2,70	1,70	7,20	-0,05	-0,24
Ca (mmolc/kg)	292,00	20,00	40,00	4,10	14,10	-0,11	0,02
K (mmolc/ kg)	76,00	4,30	10,00	1,30	17,50	-0,55	-0,37
Mg (mmolc/ kg)	115,00	9,00	15,00	1,40	12,50	0,57	-0,23
S.B (mmolc/ kg)	483,00	34,40	63,50	6,40	13,20	-0,11	-0,19
H+Al (mmolc/ kg)	27,30	22,00	34,00	3,00	10,90	-0,16	-0,70
CIC(mmolc/ kg)	75,60	62,40	88,50	6,30	8,30	-0,23	-0,58
V (%)	63,70	55,00	73,00	4,50	7,10	0,09	-0,86

* σ : Desviación típica, C.V.: coeficiente de variación

Considerando las 65 muestras, el contenido de la arena oscila entre 49,7% y 55,2%, el limo oscila entre 29,7% y 34,5% y la arcilla oscila entre 13,9% y 17,5%.

El coeficiente de variación (CV) permite una aproximación a la variabilidad estadística de los datos, considerándose una variabilidad baja para CV inferiores al 10%,

media para el rango 10-25% y alta para mayores del 30% (Cambardella et al. 1994). Los CV ascendieron a 2,5% para la arena y 5,7% para arcilla, por lo que la variabilidad estadística de las tres fracciones texturales muy baja atendiendo a su CV.

Como cabría esperar en un suelo desarrollado sobre un material de partida granítico, el pH tiene valores inferiores a la neutralidad, siendo el valor medio de 5,3 y oscilando entre 4,9 y 5,4. Solamente 2 de las muestras estudiadas tienen un pH fuertemente ácido ($\leq 5,0$) y las 63 muestras restantes son medianamente ácidas.

En viñedos de la Comunidad Autónoma de Galicia, y para la misma profundidad de muestreo, Arias et al., 2004 obtuvieron valores de pH que estaban comprendidos entre 3,9 y 6,0. En la localidad de Arnoia, también en la D.O. Ribeiro, (Fernández Calviño et al., 2008) estudiaron la variabilidad de un suelo de viñedo en una pequeña parcela de 3,74 x 3,74 m² en la que tomaron 34 muestras siguiendo una red regular con un espaciado de 50 x 85 cm, obteniendo un rango de valores de pH entre 5,6 y 6,2, con un valor medio de 5,9.

El C.V del pH se cifra en 2%, siendo el más bajo de todas las propiedades generales estudiadas. Esto concuerda con los resultados de otros trabajos sobre variabilidad espacial, en los que se puso de manifiesto el menor coeficiente de variación del pH, con respecto a otras propiedades.

El valor medio de la MO asciende 2,35%, mientras que los valores mínimos y máximos son, respectivamente, de 2% y 2,7% (Arias et al., 2004) encontraron valores de MO en suelos de viñedo de Galicia comprendidos entre 0,1% y 5,7%, tomando las muestras a la misma profundidad (0-0,2 m) que en este trabajo. En la pequeña parcela estudiada por (Fernández Calviño et al., 2008) el contenido en MO presentó un valor medio de 2,06%, con valores mínimos y máximos de 1,55% y 2,58% respectivamente. Por tanto, si bien los valores de MO medidos en Leiro pueden considerarse bajos para el conjunto de los suelos de la Comunidad Autónoma de Galicia, son normales para los suelos de viñedo. En todo caso, el contenido en MO se sitúa por encima del nivel considerado crítico (2%), por debajo del cual la calidad del suelo puede estar comprometida. El CV de la MO fue del 7,2%, por lo que, si bien es muy superior al encontrado para pH, arena y limo, todavía se considera como muy bajo.

La CIC presenta un valor medio de 75,6 mmolc kg⁻¹, oscilando entre 62,4 y 88,5 mmolc kg⁻¹. Estos valores están de acuerdo con la importante cantidad de arena y los niveles relativamente bajos de MO de las muestras estudiadas. La suma de las tres bases de

cambio analizadas (Ca+Mg+K) es mayor que la acidez de cambio (H+Al) en todas las muestras estudiadas; por ello, el porcentaje de saturación de bases (V) es siempre superior al 50%, con un valor medio de 63,7% y un rango de oscilación entre 55,0 y 73,0%, respectivamente. Entre las bases de cambio, el Ca es siempre el catión más abundante, seguido de Mg y K. Los coeficientes de variación de C.I.C. (8,3%) y V (7,1%) presentaron valores próximos al CV de la MO, e inferiores a los de la H+Al (10,9%), SB de cambio (13,2%), Mg (12,5%), Ca (14,1%) y K (17,5%). En consecuencia, los CV de CIC, V y (H+Al) son bajos, mientras que los de la SB, Ca, Mg y K de cambio son medios.

La matriz de correlaciones entre fracciones texturales, pH, MO y los atributos del complejo de cambio estudiados se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7: Coeficientes de correlación entre las propiedades generales del suelo.

	Arena	Arcilla	Limo	pH	MO	Ca	K	Mg	SB	H+Al	CIC	V
Arena	1											
Arcilla	-0,76**	1										
pH	0,34**	-	-0,37**	1								
MO	-	-	-0,26**	-	1							
Ca	0,35**	-	-0,32**	0,54**	0,44**	1						
K	-	-	-0,27*	0,53**	0,32**	0,74**	1					
Mg	0,33**	-	-0,27*	0,46**	0,45**	0,81**	0,60**	1				
SB	0,34**	-	-0,33**	0,56**	0,45**	0,98**	0,82**	0,87**	1			
H+Al	-0,57**	0,59**	0,28*	-	-	-	-	-	-0,27*	1		
CIC	-	-	-	0,52**	0,42**	0,90**	0,77**	0,67**	0,89**	-	1	
V	0,55**	-0,46**	-0,38**	0,44**	0,33**	0,80**	0,64**	0,85**	0,84**	-0,74**	0,50**	1

*Significativo al 95%. **; significativo al 99%.

Se observaron correlaciones positivas del contenido en arena, con pH, SB, V y Ca y Mg. Correlación negativa entre arena y H+Al. Del mismo modo, se observaron correlaciones negativas del contenido en arcilla con pH, SB, V, Ca y Mg y correlación negativa entre arcilla e H+Al.

Por otro lado, el aumento de pH en función del contenido en arena puede explicar la correlación positiva de esta variable con la SB, V, Ca, Mg, y la correlación negativa de este contenido en arena con la H+Al.

Del mismo modo, la disminución del pH en función del contenido en arcilla puede explicar la correlación negativa de esta variable con los parámetros SB y V, las bases de cambio (Ca, Mg, K) y la H+Al. El contenido en limo, por otro lado, presenta correlación positiva con la H+Al, negativa V y no está correlacionado con las restantes propiedades estudiadas.

Por otro lado, el pH presenta correlación positiva con todas las variables del complejo de cambio estudiadas (parámetros CIC, SB, V, bases de cambio, Ca, Mg y K), excepto con la H+Al. Si bien pH y MO no presentan una correlación significativa entre sí, en el suelo estudiado, un aumento del contenido en MO tiene los mismos efectos que un aumento de pH, ya que incrementó significativamente los parámetros CIC, SB y V, así como el Ca, Mg y K de cambio, pero no tiene efectos significativos sobre la acidez de cambio. Por lo tanto, parece que en términos generales la variabilidad de las propiedades del complejo de cambio depende más de la MO y del pH que de la textura en nuestras condiciones experimentales.

Los cationes de cambio estudiados (Ca, Mg y K) presentaron correlaciones positivas entre sí, con elevados valores del coeficiente de correlación (r), pero ninguno de ellos se correlacionó con la H+Al. Sin embargo, la SB presentó una correlación negativa, aunque débil con la H+Al.

3.1.1.2 Macronutrientes, micronutrientes y metales pesados.

En la Tabla 8 se presentan los parámetros estadísticos de 12 elementos analizados, cuatro de los cuales son macronutrientes (P, K, Ca y Mg), otros cuatro son micronutrientes (Fe, Mn, Cu y Zn), y los cuatro restantes son metales pesados sin función conocida como elementos nutritivos (Cd, Cr, Ni y Pb).

La concentración media para P es 540,82 mg.kg⁻¹ con un CV medio de 18%, el K es de 3401,91 mg.kg⁻¹ con un CV bajo de 8%, el Ca con un valor medio 948,55 mg.kg⁻¹, con un CV alto de 21 % siendo el valor más alto de los 4 macronutrientes. El Mg con un valor medio de 2128,67 mg.kg⁻¹ con un CV bajo de 6% siendo el valor más bajo de macronutrientes.

A) Macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con ácido nítrico en horno de microondas (método US-EPA 3501).

Tabla 8: Estadística descriptiva de macronutrientes, micronutrientes y metales pesados, extraídas con ácido nítrico en horno de microondas (Método US-EPA 3501).

En la Tabla 8 se presentan los parámetros estadísticos de 12 elementos analizados, cuatro de los cuales cuatro son macronutrientes (P, K, Ca y Mg), otros cuatro son micronutrientes (Fe, Mn, Cu y Zn), y los cuatro restantes son metales pesados sin función conocida como elementos nutritivos (Cd, Cr, Ni y Pb).

	Media	Mínimo	Máximo	σ^*	C.V.	Asimetría	Curtosis
	mg.kg⁻¹					(%)	
P	540,82	350,43	787,28	102,30	18	0,54	0,08
K	3401,94	2761,25	3866,60	273,09	8	-0,03	-0,88
Ca	948,55	603,54	948,55	202,18	21	0,81	-0,20
Mg	2128,67	1800,79	2128,67	141,74	6	-0,13	-0,73
Fe	19907,29	16821,53	24404,87	1552,07	7	0,08	-0,19
Mn	5565,86	399,63	805,73	98,03	2	0,43	-0,63
Cu	101,65	82,01	118,75	9,03	8	-0,12	-0,74
Zn	57,61	44,48	102,69	8,66	15	2,40	10,63
Cd	0,05	0,05	0,05	0,00	-	-	-
Cr	5,13	4,33	6,26	0,38	0,7	0,50	0,59
Ni	3,62	2,90	4,59	0,36	9	0,23	-0,21
Pb	14,49	11,95	22,68	1,66	11	2,06	8,00

* σ : Desviación típica, C.V.: coeficiente de variación

La concentración media para P es 540,82 mg.kg⁻¹ con un CV medio de 18%, el K es de 3401,91 mg.kg⁻¹ con un CV bajo de 8%, el Ca con un valor medio 948,55 mg.kg⁻¹, con un CV alto de 21 % siendo el valor más alto de los 4 macronutrientes. El Mg con un valor

medio de 2128,67 mg.kg⁻¹ con un CV bajo de 6% siendo el valor más bajo de macronutrientes.

Para los micronutrientes el valor del Fe es de 19907,29 mg.kg⁻¹ con un CV bajo de 7%, para el Mn 5565,86 mg.kg⁻¹ con un CV de 2% el valor más bajo de los micronutrientes. El Cu 101,65 mg.kg⁻¹ con un CV de 8% considerándose un CV bajo. El Zn con un valor de 57,61 mg.kg⁻¹ con un CV medio de 15%, siendo el valor más alto de los micronutrientes.

Los valores para los metales pesados son, el Cd próximo al límite de detección, con un valor medio de 0,05 mg.kg⁻¹. El Cr con un valor medio de 5,13 mg.kg⁻¹ con un CV muy bajo de 0,7%, el más bajo de los metales pesados, después del Cd. Para el Ni el valor medio es de 3,62 mg.kg⁻¹ con un CV de bajo de 9% y el Pb con un valor medio de 14,49 mg.kg⁻¹ y un CV.

En la tabla 9 se presentan los coeficientes de correlación entre las concentraciones de elementos extraídos de acuerdo con el método US-EPA 3501 y las propiedades generales del suelo. Se comprueba que el contenido en arena esta correlacionado con los 12 elementos estudiados excepto el Cd, total que presentaba valores constantes y próximos al límite de detección. Sin embargo, la correlación es débil ($P < 0,05$), siendo el signo del mismo negativo para unos elementos (los macronutrientes P y K y también Cr y Ni) y positivo para los restantes elementos (Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn y Pb). La arcilla presenta correlaciones positivas con las concentraciones en P, K, Cr y Ni, pero también con las de Mn y negativas con Ca y Mg.

Existen razones para asumir que las correlaciones entre las fracciones texturales (arena y arcilla) y concentraciones totales de metales pesados son casuales o poco consistentes. En efecto, en primer lugar, dichas correlaciones son débiles; en segundo lugar para algunos elementos como Mn, Cu, Zn y Pb no son coherentes ya que no se aprecia cambio de signo al comparar la arena y la arcilla; en tercer lugar, en las muestras tomadas a lo largo del transecto los rangos de oscilación de la arena (49,70 a 56,20 %) y la arcilla (13,90 a 17,50 %) son poco amplios para una regresión sólida entre la textura y las concentraciones. Del mismo modo, la débil correlación positiva de Cu y Zn con el pH carece de significado.

Tabla 9: Coeficientes de correlación entre macronutrientes, micronutrientes y metales pesados, extraídos con ácido nítrico en horno de microondas (Método US-EPA 3501) y propiedades generales.

	Arena	Arcilla	pH	MO	H+Al	CIC
P	-0,61**	0,64**	-	-	-	-
K	-0,47**	0,28*	-	-	-	-
Ca	0,52*	-0,38*	-	-	-	-
Mg	0,45*	-0,27*	-	-	-	-
Fe	0,44**	-	-	-	-	-
Mn	0,45**	0,27*	-	-	-	-
Cu	0,36*	-	0,40*	0,31*	-	-
Zn	0,31*	-	0,25**	0,28*	-	-
Cd	-	-	-	-	-	-
Cr	-0,36**	0,46**	-	-	-	0,25*
Ni	-0,37**	0,47**	-0,27*	-	-	-
Pb	0,34**	-	-	-	-	-

*Significativo al 95%. **; significativo al 99%.

La débil correlación positiva entre el contenido en arena y algunos macroelementos (Ca, Mg) y metales pesados (Fe, Mn, Cu, Zn y Pb) puede ser debida a que también se observó que el pH aumentaba al aumentar el contenido en arena (tabla 7). Esta relación positiva entre pH y arena, que también es débil, podría estar relacionada con el hecho de que cuanto mayor es el contenido en arena, menor la capacidad de amortiguación durante la adición de enmiendas calizas.

Macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con DTPA.

Las concentraciones de K, Ca y Mg extraídos con resina de intercambio catiónico ya han sido incluidas en la tabla 6 (expresadas en mmolc.kg⁻¹ de suelo), mientras que en la tabla 10 esos mismos valores analíticos se expresan en mg.kg⁻¹ de suelo.

El fósforo extraído con resina de intercambio aniónico presenta un valor medio de 70,18 mg kg⁻¹, oscilando el conjunto de las 65 muestras entre 47,00 y 101,00 mg.kg⁻¹. El CV de esta forma de P asciende a 19,03%, siendo más elevado que el correspondiente a K, Ca y

Mg, pero continúa siendo catalogado como medio. El nivel óptimo de P depende de factores como la textura del suelo y el tipo de cultivo. Por otro lado, el P con frecuencia presenta una notable estratificación en profundidad (Schmit et al., 2013).

Tabla 10: Estadística descriptiva de macronutrientes, extraídos con resina de intercambio, y de micronutrientes y metales pesados extraídos con DTPA.

Elemento	Media	Mínimo	Máximo	σ^*	C.V.	Asimetría	Curtosis
mg.kg ⁻¹					(%)		
P	70,18	47,00	101,00	13,30	19	0,49	-0,70
K	298,77	168,12	390,98	52,56	17	-0,54	-0,371
Ca	585,61	400,68	801,36	82,96	14	-0,11	0,024
Mg	139,10	109,37	182,29	17,45	12	0,56	-0,235
Fe	57,29	44,00	72,00	5,90	10	0,27	-0,15
Mn	9,68	5,40	15,70	1,60	17	0,75	2,21
Cu	25,69	21,50	29,60	2,10	8	-0,06	-0,78
Zn	1,42	0,90	1,80	0,20	11	-0,23	0,20
Cd	0,02	0,01	0,03	0,005	7	-0,52	-0,75
Cr	-	-	-	-	-	-	-
Ni	0,06	0,02	0,12	0,02	35	1,01	1,47
Pb	0,96	0,71	1,68	0,20	20	1,78	4,38

Una cantidad elevada de P disponible puede ser ventajosa para el cultivo, pero supone un riesgo para el medio ambiente, dado que puede ser transferido desde la superficie del suelo hasta las aguas superficiales, provocando fenómenos de eutrofización. Se puede admitir, como primera aproximación, que el valor óptimo de fósforo fácilmente disponible, que es el medido mediante la extracción con resina de intercambio catiónico (Presina), estaría en el intervalo entre 40 y 60 mg kg⁻¹. Por tanto, los valores observados en las muestras indican contenidos excesivos de P fácilmente disponible en el horizonte del suelo comprendido entre 0,0 y 0,2 m de profundidad.

Tanto en términos de calidad del suelo como en referencia al crecimiento de la planta es difícil definir categorías o rangos óptimos de contenidos de K, Ca y Mg extraídos con resina de intercambio catiónico o con otros reactivos. En todo caso es necesario tener presente tanto las concentraciones extraídas de cada uno de los nutrientes como las proporciones entre los mismos. De acuerdo con los datos de la Tabla 10, no cabe esperar deficiencias en cuanto a K, Ca y Mg. Por otro lado, no se aprecian desequilibrios en la relación Ca/Mg.

Con frecuencia se admite que la relación entre Ca de cambio y SB ha de estar comprendida entre 65 y 85%. Debido al pH fuertemente ácido, la relación Ca/SB en las muestras estudiadas oscila entre 59 y 64%, siendo estos valores inferiores al ideal. Este valor, unido a los de H+Al, confirmarían la necesidad de elevar el pH mediante enmiendas calizas predominantemente cálcicas (Navarro, 2000). Por otro lado, también es necesario considerar que esta relación varía con el método de determinación de las bases de cambio y algunos estudios han puesto de manifiesto la obtención de resultados diferentes según se utilice el método de la resina o el método del $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ a pH 7 para extraer los cationes de cambio.

Los parámetros estadísticos obtenidos para los cuatro micronutrientes estudiados determinados tras extracción con DTPA también se consignan en la tabla 10. La concentración media de MnDTPA ascendió a 9,68 mg kg⁻¹ oscilando entre un mínimo de 5,40 y un máximo de 15,70 mg kg⁻¹, por lo que el valor máximo es aproximadamente 3 veces mayor que el mínimo. Por lo tanto, el contenido en Mn disponible es alto (5-10 mg kg⁻¹) en la mayor parte de las muestras y muy alto (10-50 mg kg⁻¹) en algunas de ellas. De la misma manera que en el caso del Fe, el pH fuertemente ácido del suelo aumenta la disponibilidad del Mn. El MnDTPA extraído con DTPA es el micronutriente que presenta un mayor CV, que se cifra en 17,45%, si bien este coeficiente es catalogado como medio.

El CuDTPA presentó una concentración media de 25,69 mg kg⁻¹, siendo los valores mínimo y máximo 21,5 y 29,7 mg kg⁻¹, respectivamente. El rango de concentraciones de Cu obtenidas tras la extracción con DTPA es poco amplio, por lo que le CV es de 8,25%.

La concentración media de ZnDTPA ascendió a 1,42 mg kg⁻¹, oscilando entre un mínimo de 0,9 y un máximo de 1,8 mg kg⁻¹, por lo que el valor máximo resultó ser dos veces superior al valor mínimo. Tras el Mn, el Zn es el micronutriente que presentó un

mayor CV (11,97%). En consecuencia, la disponibilidad de Zn de las muestras analizadas resultó ser media.

Los datos encontrados en la bibliografía ponen de manifiesto, por lo tanto, que la variabilidad espacial del Cu disponible, extraído con DTPA, de los elementos extraídos depende de factores como la red de muestreo, incluyendo la distancia entre muestras vecinas, y la localización de las muestras. En el presente estudio, el muestreo se realizó a intervalos regulares a lo largo de un transecto situado entre dos hileras del viñedo, por lo que los datos obtenidos solamente son representativos para esa posición

La estadística descriptiva de Cd, Cr, Pb y Ni puede observarse también en la Tabla 9. En todas las muestras, el Cr extraído con DTPA se encuentra en concentraciones situadas por debajo del límite de determinación del ICP, por lo que no se incluye en la discusión.

La concentración media de CdDTPA ascendió a 0,07 mg.kg⁻¹, oscilando entre un mínimo de 0,01 y un máximo de 0,03 mg kg⁻¹. La concentración media de NiDTPA se cifra en 0,05 g.kg⁻¹, variando entre 0,02 y 0, 12 g.kg⁻¹. Para PbDTPA se obtuvo una concentración media de 0,96 mg/kg con valores mínimos y máximos de 0,71 y 1,68 mg.kg⁻¹, respectivamente. Las bajas concentraciones de estos tres metales pesados extraídas con DTPA son el reflejo de los bajos contenidos totales de dichos elementos del granito sobre el que se desarrolla el suelo estudiado, y de la ausencia en la zona de estudio de actividades que pudieran provocar una contaminación del suelo por estos metales.

Los CV para Cd, Ni y Pb determinados tras extracción con DTPA ascendieron a 7,0%, 35,7% y 20,8%, respectivamente. Por lo tanto, la variabilidad estadística puede ser catalogada como baja para Cd, alta para Ni y media para Pb.

En la Tabla 11 se puede observar la correlación entre los micronutrientes extraídos con DTPA y las propiedades generales del suelo.

En general, a pesar de que existen correlaciones significativas, los coeficientes de correlación son bajos, por lo que se puede afirmar que o bien no existe relación de dependencia entre propiedades generales y micronutrientes extraídos con DTPA, o bien dicha dependencia es débil y carece de relevancia, como ya se mencionó al hablar de los elementos totales. Así por ejemplo, se comprueba que FeDTPA, CuDTPA y ZnDTPA están correlacionados positivamente con el contenido en arena y negativamente con el

contenido en arcilla, pero estas dos fracciones texturales oscilan dentro de un rango muy limitado de valores.

Tabla 11: Coeficientes de correlación entre macronutrientes extraídos con resina de intercambio, así como de micronutrientes y metales pesados extraídos con DTPA y las propiedades generales.

	Arena	Arcilla	pH	MO	CIC
P	-	-	0,33**	-	0,97**
K	-	-	0,53**	0,32**	0,78**
Ca	0,35**	-	0,54**	0,44**	0,90**
Mg	0,33**	-	0,46**	0,45**	0,67**
Fe	0,29*	-0,45**	0,43**	-	-
Mn	-	-	-	-	-
Cu	0,52**	-0,38**	0,46**	0,32**	-
Zn	0,25*	-0,26*	-	0,41**	0,36**
Cd	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	0,37**	-
Pb	0,36**	-	-	-	-

*Significativo al 95%.**; significativo al 99%.

Este resultado sugiere que a mayor contenido en arcilla menor es la disponibilidad de Fe, Cu y Mn. Es posible que esta correlación negativa entre contenido en arcilla y disponibilidad de Fe, Cu y Mn esté relacionada con un aumento del número de zonas de adsorción en la superficie de las arcillas al aumentar el contenido en arcilla, lo que permitiría aumentar la cantidad de estos metales que se encuentra adsorbido sobre la superficie de la arcilla, con una mayor energía de adsorción, y por tanto menos disponibles para su extracción con DTPA.

Por otro lado, CuDTPA y ZnDTPA presentan una correlación positiva con la materia orgánica, lo que es un resultado esperado, dado que estos elementos tienen una gran tendencia a complejarse con la materia orgánica, de forma que cuanto mayor sea el contenido en materia orgánica del suelo, mayor será la retención de estos metales cuando se

incorporan al suelo tras la aplicación de fungicidas. El pH presenta una correlación positiva tanto con FeDTPA como con CuDTPA si bien el grado de dependencia es débil. Además, se observa una correlación positiva entre ZnDTPA y CIC, que no se pone de manifiesto para los tres micronutrientes restantes.

B) Macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con Mehlich-3.

La estadística descriptiva de los elementos extraídos con Mehlich-3 se presenta en la Tabla 12. Al igual que en el apartado dedicado a la extracción empleando DTPA, se han separado los 12 elementos analizados en macronutrientes (P, K, Ca y Mg), micronutrientes que pertenecen al grupo de los metales pesados (Fe, Mn, Cu y Zn), y metales pesados sin función conocida como elementos nutritivos (Cd, Cr, Ni y Pb).

Tabla 12: Estadística descriptiva de macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con Mehlich-3.

Elemento	Media	Mínimo	Máximo	σ	C.V.	Asimetría	Curtosis
mg.kg⁻¹					(%)		
P	246,93	182,62	357,27	41,99	17	0,57	-0,19
K	508,99	373,27	624,05	58,96	11	-0,21	-0,68
Ca	803,16	651,83	948,73	62,35	7	0,18	0,14
Mg	288,52	242,72	344,89	21,68	7	0,02	-0,45
Fe	386,28	330,22	442,16	27,11	7	0,08	-0,59
Mn	129,64	84,22	183,33	25,46	19	0,06	-1,13
Cu	51,63	44,96	61,79	3,59	6	0,35	-0,23
Zn	4,01	2,83	4,71	0,39	10	-0,48	-0,12
Cd	0,04	0,03	0,05	0,01	15	0,16	-0,91
Cr	0,12	0,08	0,27	0,04	32	2,13	-4,35
Ni	0,25	0,21	0,33	0,02	10	1,20	1,71
Pb	5,23	4,36	6,99	0,54	10	0,41	0,14

Todos los elementos estudiados presentan mayores concentraciones cuando la extracción se efectúa con Mehlich-3, en relación con la extracción mediante resina o DTPA. Las mayores concentraciones obtenidas con Mehlich-3 respecto al DTPA son esperables, dado que el reactivo Mehlich-3 es un extractante más agresivo que el DTPA, ya

que contiene ácido nítrico y EDTA como agente quelante. Este reactivo es capaz de extraer no solo las formas más fácilmente solubles y disponibles de macronutrientes y micronutrientes, como hace el DTPA, sino también formas que están retenidas con mayor energía en los coloides del suelo. En consecuencia, el reactivo Mehlich-3 extrae no solo elementos disponibles sino también otras fracciones asociadas a los componentes orgánicos y minerales del suelo mediante enlaces relativamente estables y que no están disponibles para la planta.

Para la mayor parte de los elementos estudiados, los CV tras la extracción con Mehlich-3 son inferiores a los obtenidos tras la extracción con DTPA; las excepciones son Mn y Cd. Los CV son bajos ($< 10\%$) para Ca, Mg, Fe, Cu y Zn, próximos a 10% para Ni y Cu y medios ($10\% < CV < 25\%$) para P, K, Mn, Cd y Cr.

La extracción con Mehlich-3 resultó en concentraciones medias de $246,93 \text{ mg kg}^{-1}$ de P, lo que supone un valor 3,5 veces superior al obtenido tras la extracción con resina de intercambio catiónico. Se considera que cantidades de fósforo superiores a 70 mg kg^{-1} extraídas con este reactivo son indicadoras de fertilización excesiva. Por lo tanto, los resultados obtenidos con este método de extracción confirman los obtenidos con los otros métodos, e indican que las prácticas de manejo del viñedo no son adecuadas ni desde el punto de vista económico, ya que se está añadiendo más fertilizante del que el cultivo necesita para su ciclo vital, ni desde el punto de vista productivo, ya que una sobrefertilización puede suponer un descenso del rendimiento del cultivo, ni desde el punto de vista ambiental por peligro de eutrofización.

Actualmente, se admite que mediante la extracción de P con el reactivo Mehlich-3 y su determinación por ICP-MS, se están extrayendo y midiendo, además de las formas fácilmente extraíbles con DTPA, formas de P asociadas a la MO, y que en algunos suelos pueden incluir también fosfatos ligados a determinados componentes minerales (polifosfatos), que en el caso de suelos fuertemente ácidos incluyen complejos P-óxidos de Fe y Mn. Por otro lado, el P extraído con resina y determinado por colorimetría, usando el molibdato amónico como reactivo, corresponde en esencia a ortofosfato (KH_2PO_4) directamente asimilable por la planta (Shwiekh et al., 2013). En consecuencia, la diferencia entre PMehlich-3 y Presina es considerada en algunos laboratorios como una medida del P no disponible inmediatamente (P orgánico y, en su caso, polifosfatos), pero que puede ser solubilizado. Dicho de otro modo, esta fracción de P puede ser considerada como una forma de reserva en el suelo. A medio plazo podría transformarse en P disponible, por lo

que puede contribuir potencialmente tanto a la nutrición del cultivo de vid como a la eutrofización si fuese transferida al sistema acuático.

Diversos autores han propuesto utilizar las concentraciones de K, Ca y Mg extraídas con Mehlich-3 como medida del K, Ca y Mg de cambio. Eckert y Watson (1996) pusieron de manifiesto que la solución Mehlich-3 extraía prácticamente las mismas cantidades de K, Ca y Mg que el $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ a pH 7 (el método más extendido de extracción de cationes de cambio) en un suelo franco-arcilloso, mientras que en un suelo arcillo-limoso los resultados eran variables. Tras el estudio de 162 muestras con un amplio rango de contenidos en K, Ca y Mg, Nathan y Sun (1997) encontraron que la solución Mehlich-3 y el $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ a pH = 7 extraían cantidades no muy diferentes de estos elementos, como pone de manifiesto el hecho que la pendiente de la recta de regresión obtenida al comparar estos dos métodos oscilaba entre 0,9 para K y 1,1 para Ca y Mg. Monterroso et al. (1999), estudiando suelos desarrollados sobre materiales derivados de actividades mineras, encontraron correlaciones significativas entre las concentraciones de K, Ca y Mg de cambio, extraídos con NH_4Cl y las extraídas con Mehlich-3; los valores de r ascendieron a 0,76; 0,84 y 0,87 para K, Ca y Mg, respectivamente.

Las concentraciones medias de K, Ca y Mg extraídas con Mehlich-3 son muy superiores a las extraídas con resina de intercambio catiónico. Por otro lado, las concentraciones de K, Ca y Mg extraídas con Mehlich-3 y resina presentaron correlacionadas significativas, siendo los valores de los coeficientes de determinación de 0,76, 0,38 y 0,30, respectivamente. En general, la resina de intercambio extrae menos K, Ca y Mg de cambio que el $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ a pH 7. Por ello, los resultados obtenidos sugieren que en el suelo estudiado las cantidades de K, Ca y Mg extraídas con Mehlich-3 pueden ser próximas a las que se extraerían con $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}$ a pH=7.

Al igual que en el caso del P, se puede considerar que las formas de K, Ca y Mg extraídas con resina están fácilmente disponibles para la vegetación, mientras que las cantidades adicionales extraídas con Mehlich-3 constituyen reservas que a medio plazo pueden también estar disponibles.

Las concentraciones medias de Fe, Mn, Cu y Zn ascendieron a 386,28 mg.kg^{-1} , 126,64 mg.kg^{-1} , 51,60 mg.kg^{-1} y 4,01 mg.kg^{-1} , respectivamente. La concentración media de Fe extraída con Mehlich-3 es más de 6 veces superior a la extraída con DTPA, mientras que el Mn extraído con Mehlich-3 es más de 12 veces superior al extraído con DTPA.

La concentración media de Cu ($51,63 \text{ mg kg}^{-1}$) es más de 5 veces superior al valor de referencia estimada para el Cu total ($9,8 \text{ mg kg}^{-1}$) y aproximadamente el doble que el extraído con DTPA.

Al igual que en el caso de los macronutrientes, se puede considerar que la diferencia entre la concentración de Fe, Mn, Cu y Zn corresponde a formas de reserva de estos micronutrientes, que a medio plazo, podrían transformarse en formas disponibles. De acuerdo con ello, hay que reseñar las elevadas cantidades de Mn potencialmente disponible, lo que es un resultado inesperado dado que el material de partida es una roca con pocos ferromagnesianos como el granito.

La ventaja de la extracción con Mehlich-3 frente a la extracción con DTPA consiste en la posibilidad de analizar 12 o más elementos en el mismo extracto. Por ello, diversos laboratorios han estudiado las correlaciones entre los micronutrientes extraídos por ambos métodos, con el objetivo de obtener niveles de interpretación para Mehlich-3.

Las concentraciones de Cr y Ni extraídos con Mehlich-3 presentan valores de asimetría y de curtosis que más se alejan de los que corresponden a una distribución normal, dentro del conjunto de elementos estudiados.

Mientras que las concentraciones de Cr extraídas con DTPA estaban por debajo del límite de detección, la solución Mehlich-3 extrae por término medio $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$. Por otro lado, las concentraciones de Cd, Ni y Pb extraídos con Mehlich 3 son más de dos, cuatro y cinco veces superiores a las extraídas con DTPA.

Los coeficientes de correlación para $\text{Cd}_{\text{Mehlich-3}}/\text{Cd}_{\text{DTPA}}$, $\text{Ni}_{\text{Mehlich-3}}/\text{Ni}_{\text{DTPA}}$ y $\text{Pb}_{\text{Mehlich-3}}/\text{Pb}_{\text{DTPA}}$ fueron de 0,25, 0,31 y 0,80, respectivamente. Los bajos coeficientes de correlación obtenidos para Cd y Ni pueden ser debidos a las bajas concentraciones de estos elementos, medidas tras la extracción con DTPA, que se encuentran relativamente próximas al límite de detección.

En la tabla 13 se presentan los coeficientes de correlación entre los elementos extraídos con Mehlich 3 y las propiedades generales del suelo. Los resultados obtenidos están en la línea de lo observado anteriormente para los elementos totales, de modo que no son consistentes, por las causas antes mencionadas, en particular por la débil correlación. Así, en el caso de la textura, mientras dos metales pesados, Fe y Mn presentan correlaciones positivas con la arena, otros dos, Cu y Pb se correlacionan positivamente con esta variable.

Tabla 13: Coeficientes de correlación entre macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con Mehlich 3 y propiedades generales.

	Arena	Arcilla	pH	MO	CIC
P	-	-0,48**	0,26**	-	0,55**
K	0,43**	-0,38**	0,47**	0,60**	0,43**
Ca	-	-	0,44**	0,25**	0,54**
Mg	0,60**	-0,54**	0,36**	0,30*	-
Fe	-0,58**	0,68**	-	-	-
Mn	-0,71**	0,67**	-	-	-
Cu	0,31*	-	0,40**	0,32**	-
Zn	-	-	-	0,63**	0,43**
Cd	-	-	0,27*	0,36**	0,42**
Cr	-	-	-	-	-
Ni	-	-	0,38**	0,37**	-
Pb	0,62**	-0,48**	-	-	-

*Significativo al 95%. **; significativo al 99%.

En este sentido, las débiles correlaciones de pH y los macroelementos, microelementos y metales pesados estudiados también se consideran anecdóticas y carentes de solidez. Al igual que en el caso de los elementos totales y de DTPA.

3.1.2 Análisis Multifractal

Muchos procesos complejos que tienen lugar en el suelo se caracterizan por su falta de homogeneidad (Western y Blöschl, 1999; Caniego et al., 2005; Zeleke y Si, 2006), un aspecto que se puede describir mediante propiedades de escala. Los modelos fractales se han empleado ampliamente en ciencias del suelo desde la década de 1990, ya que las propiedades edáficas se pueden interpretar a través de conceptos de escala variante, fractales y multifractales. Más recientemente, el interés se ha dirigido hacia modelos multifractales (Vidal Vázquez et al., 2008; Biswas et al., 2012).

Un proceso monofractal es homogéneo en el sentido de que sus propiedades de escala pueden describirse con un solo exponente de singularidad. Por el contrario, los multifractales requieren muchos índices para describir sus propiedades de escala, por lo que pueden descomponerse en muchos (posiblemente infinitos) subconjuntos de datos caracterizados por distintos exponentes de escala. De ahí que los multifractales sean intrínsecamente más complejos y heterogéneos que los monofractales. Diversos autores han llevado a cabo estudios multifractales de series temporales de datos heterogéneos. Por ejemplo, Jiménez-Hornero et al. (2010) describieron series temporales de datos de ozono empleando el formalismo multifractal.

Para tener una descripción más detallada tanto sobre multifractales como sobre la caracterización del comportamiento multifractal de series de datos, los lectores pueden remitirse a Chhabra et al. (1989) y Everstz y Mandelbrot (1992).

En el presente trabajo, se analizaron en primer lugar las funciones de partición (gráficos log-log de la función de partición y la escala), para continuar con los espectros de dimensión generalizada, y por último los espectros de singularidad. Las funciones de partición indican si el comportamiento de la variable estudiada es mono o multifractal. Los espectros de dimensión generalizada y de singularidad son dos formas diferentes de analizar la estructura interna de las series de datos estudiados.

3.1.2.1 Funciones de partición

Las funciones de partición obtenidas para las distribuciones espaciales de macronutrientes, micronutrientes y metales pesados medidas a lo largo del transecto, tanto totales como extraídos con DTPA y Mehlich-3, se presentan en las figuras 11, 12 y 13, respectivamente. No se han incluido el Cd total, dado que se obtuvo un valor constante para todos los puntos muestreados, igual a $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$.

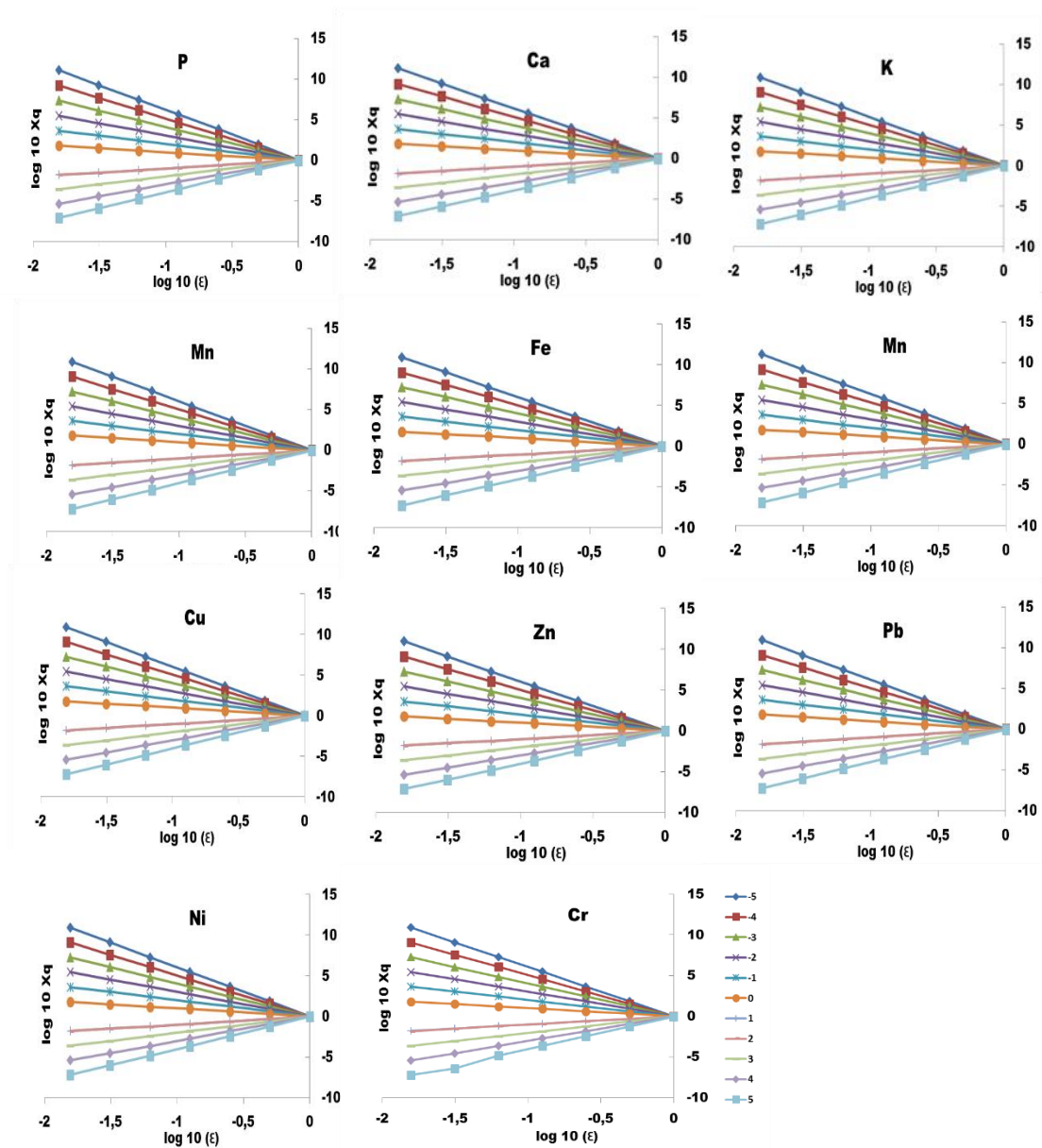


Figura 10: Funciones de partición de las concentraciones totales de macronutrientes, micronutrientes y metales pesados en el transecto.

Por otro lado, tampoco se pudo evaluar el escalamiento del Cr extraído con DTPA porque los valores medidos estuvieron en muchos casos por debajo del límite de detección, con lo que no fue posible obtener una serie completa de datos de esta variable.

Las funciones de partición se calcularon para momentos comprendidos en el rango de valores entre $-5 < q < 5$, en intervalos de 0,5, que son bastante comunes en los análisis multifractales de propiedades del suelo (Jiménez-Hornero, 2007; Vidal Vázquez, 2013). En las Figuras 10, 11 y 12, sin embargo, se presentan para intervalos de $q = 1$.

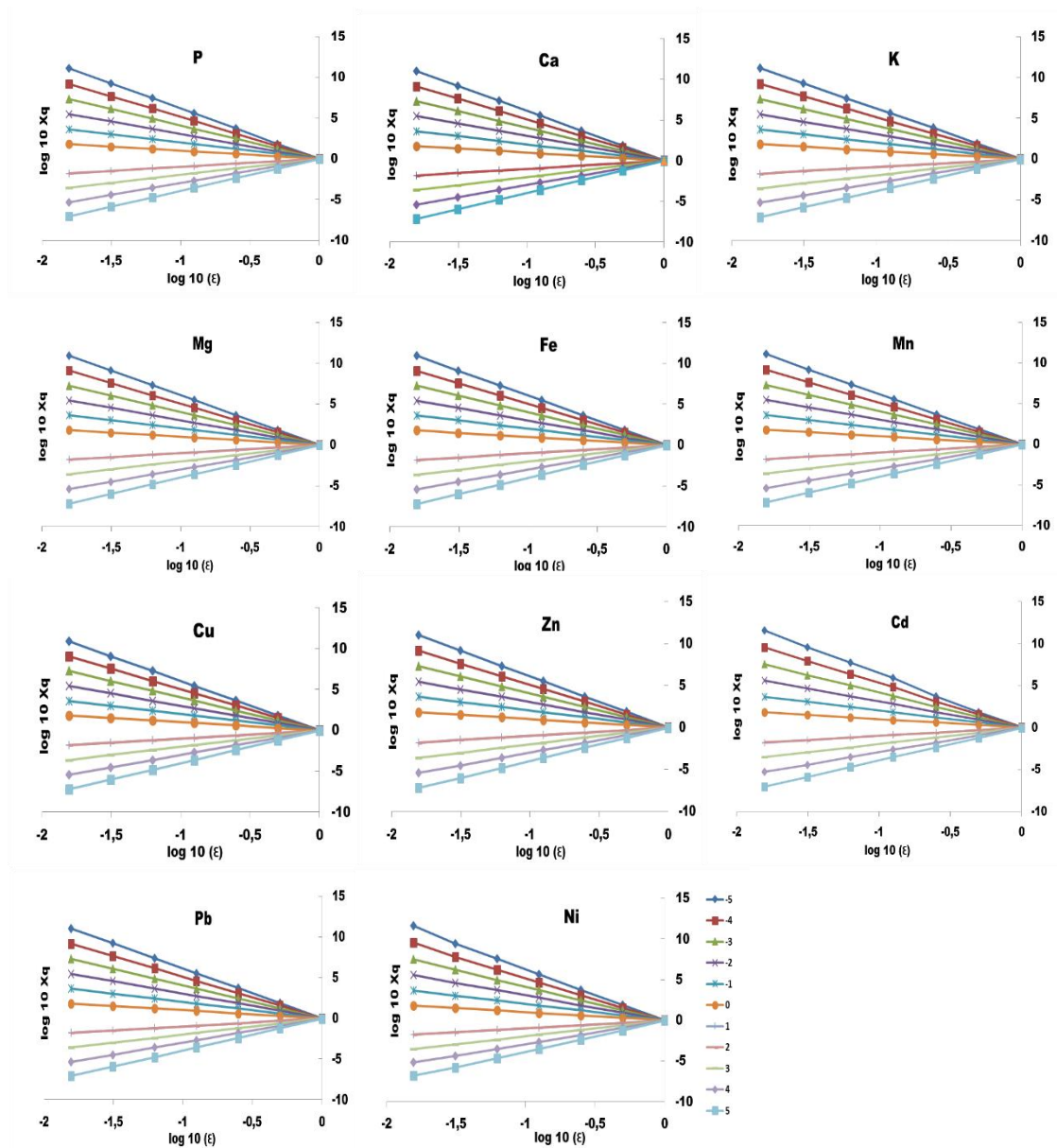


Figura 11: Funciones de partición de las concentraciones de los macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con la solución DTPA.

En todas las funciones de partición se aprecia que, para los momentos considerados, los valores de χ_q siguen una relación lineal con la escala a lo largo del transecto, cuando se representan en gráficos log-log.

Estas relaciones se alejan más de la linealidad a medida que aumenta el valor absoluto del momento para el que se calculan. Por otro lado, para un valor dado de q , en el intervalo $(-5, q, 5)$ la correlación del momento negativo siempre es inferior a la del positivo. Sin embargo, en todos los casos analizados, los coeficientes de determinación, R^2 , de los momentos más extremos ($q = -5$ y $q = 5$) fueron superiores a 0,99 (tabla 14).

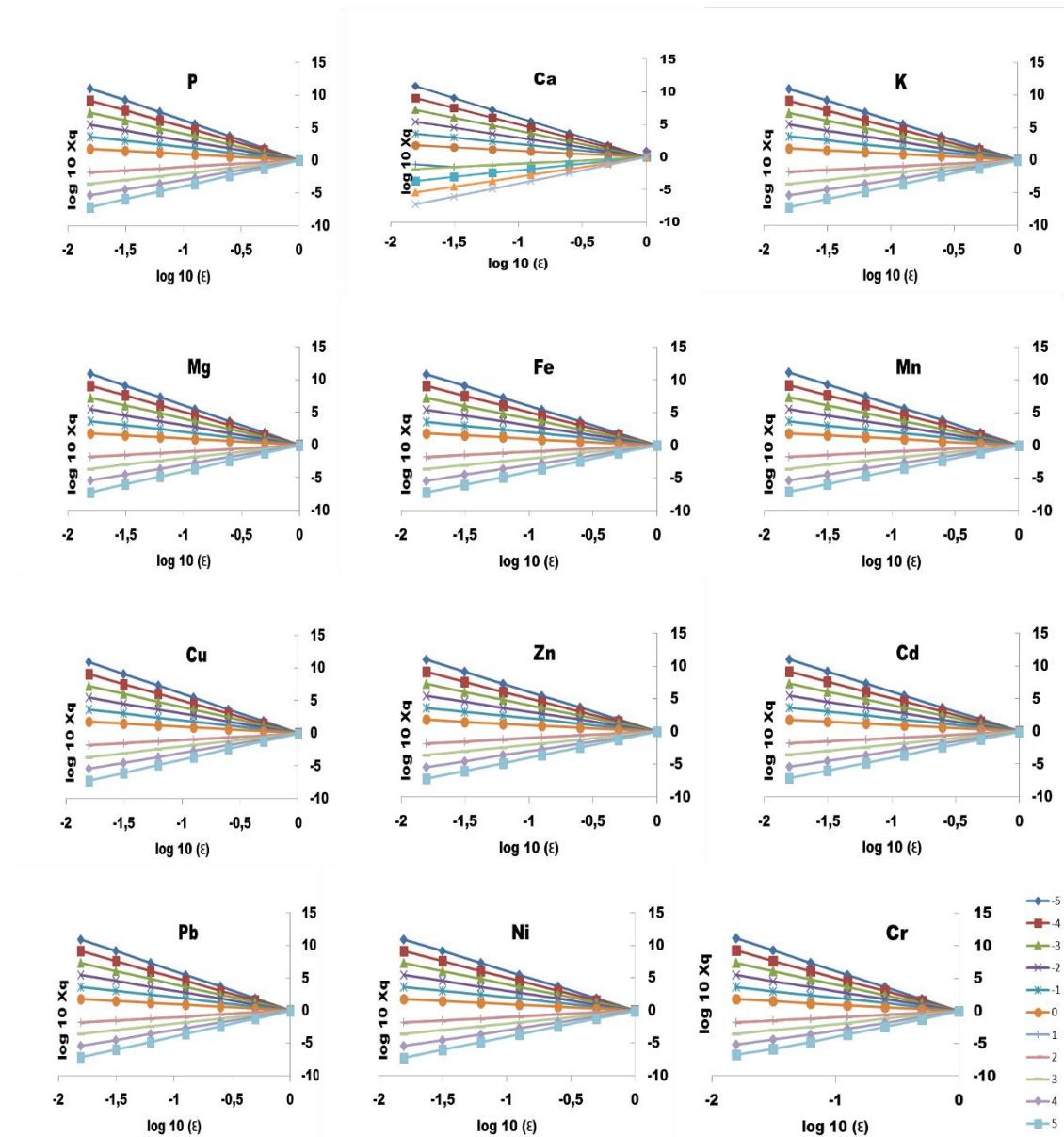


Figura 12: Funciones de partici3n de las concentraciones de macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extra3dos con la soluci3n Mehlich-3..

Se puede admitir por tanto que las concentraciones a lo largo del transecto de los macronutrientes, micronutrientes y metales pesados estudiados (con la excepci3n del Cd total y el Cr DTPA) presentan una relaci3n de potencia entre los momentos $q = -5$ y $q = 5$; de este modo dichas distribuciones espaciales pueden ser descritas mediante modelos fractales (Everstz y Mandelbrot, 1992; Caniego et al; 2005; Jim3nez-Hornero et al., 2007).

En otras palabras, el comportamiento de todas las funciones de partici3n estudiadas, indica que las series de datos presentan una estructura espacial que puede ser definida con un modelo fractal en el rango de espaciamiento muestreado.

Tabla 14: Coeficientes de determinación de las regresiones obtenidas en las funciones de partición calculadas para los momentos $-5 < q < 5$ a partir de las concentraciones totales, y extraídos con soluciones DTPA y Mehlich-3.

		DTPA		Mehlich-3		Totales	
		R^2_{-5}	R^2_5	R^2_{-5}	R^2_5	R^2_{-5}	R^2_5
Macronutrientes	P	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99
	Ca	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99
	K	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	Mg	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Micronutrientes	Fe	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	Mn	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00	1,00
	Cu	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	Zn	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00
Metales pesados	Cd	1,00	0,99	1,00	1,00	-	-
	Pb	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	Ni	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00
	Cr	-	-	0,99	1,00	1,00	1,00

Queda, por tanto, comprobado que la distribución a lo largo del transecto de todos estos elementos, extraídos con los tres métodos, tiene características fractales. A continuación, para determinar si se trata de un modelo monofractal o multifractal, es necesario analizar los espectros de dimensión generalizada y singularidad.

3.1.2.2 Espectros de dimensión generalizada

A) MACRONUTRIENTES

Los espectros de dimensión generalizada (D_q vs. q) de los contenidos en macronutrientes de las muestras del transecto, obtenidos con los tres métodos de extracción que se usaron en este trabajo, se presentan en la figura 14. En una distribución monofractal, los valores de D_q son constantes independientemente de la q utilizada para el cálculo. Sin embargo, en una distribución multifractal la relación entre D_q y q no es constante, y típicamente presenta un aspecto similar al de una doble sigmoidea con un punto de inflexión en $q=0$.

Los valores de D_q que se emplean más frecuentemente para caracterizar una distribución multifractal corresponden a la parte central del espectro y son D_0 , D_1 y D_2 , obtenidas para valores de q de 0, 1 y 2, respectivamente. Estos valores se denominan dimensión de capacidad, de información (o entropía de Shannon) y de correlación, respectivamente (Zelege and Si, 2006; Vidal et al.; 2008, 2013). Con frecuencia se emplean también aquellos valores de D_q que corresponden a los momentos extremos, en este caso $q = -5$ y $q = 5$.

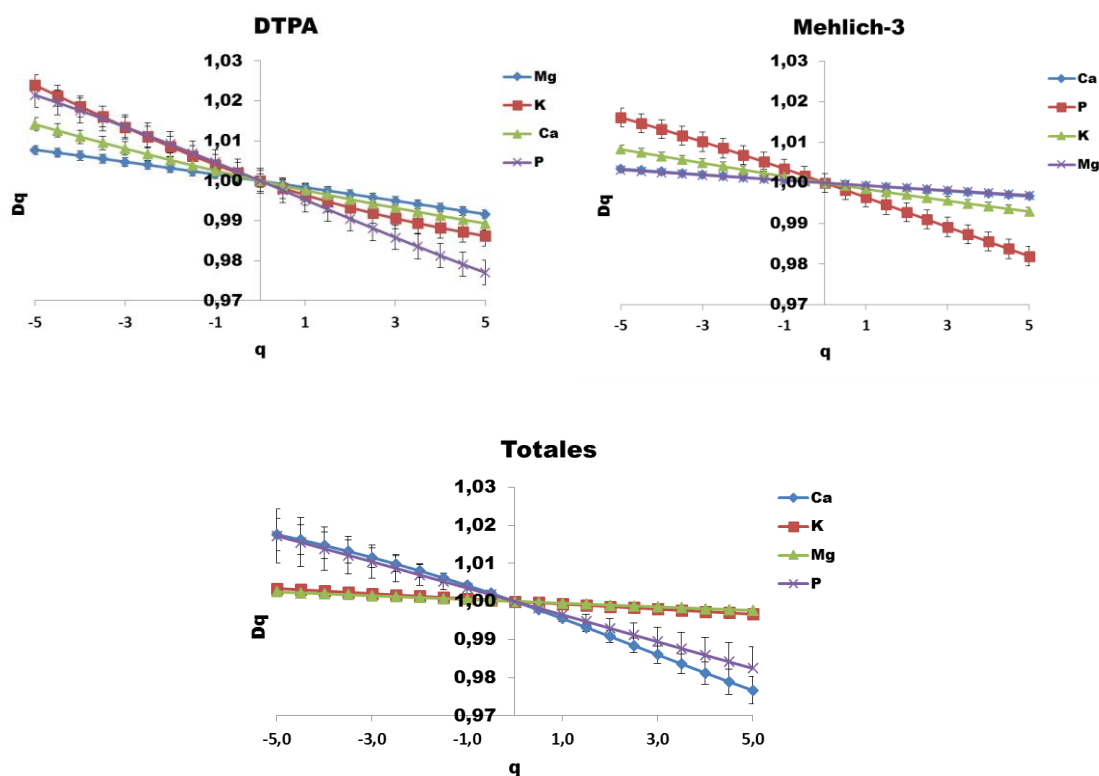


Figura 13: Espectros de dimensión generalizada para los macronutrientes totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 en las muestras del transecto

En la figura 13 podemos observar que los macronutrientes presentan, en general, distribuciones multifractales. Esto es así salvo para los contenidos totales de K y Mg, cuyas distribuciones se aproximan a las de los monofractales. Cuanto mayor sea la diferencia entre los valores de D , más heterogénea es la distribución, por lo que el P presenta las distribuciones más heterogéneas para los tres tipos de extracción. El resto de elementos presenta un comportamiento multifractal más o menos acusado dependiendo del método de extracción, y, por tanto, de la forma geoquímica que se esté extrayendo. Así, el Ca total tiene una distribución más heterogénea que el extraído con DTPA y a su vez esta es más heterogénea que la del extraído con Mehlich-3. Lo contrario sucede en el caso de Mg y K,

que como se ha mencionado, presentan una distribución de sus contenidos totales que semeja ser monofractal, mientras que los extraídos con DTPA son más heterogéneos.

Para apreciar mejor estos comportamientos, en la tabla 15 se presentan los principales parámetros extraídos de estos espectros de dimensión generalizada. Estos incluyen los valores extremos del espectro ($D_{.5}$ y D_5), así como su diferencia, que nos permite evaluar la heterogeneidad de la distribución de cada variable, y las dimensiones D_0 , D_1 y D_2 descritas anteriormente.

Tabla 15: Parámetros de la función de dimensión generalizada para los macronutrientes extraídos con diferentes métodos. (Los números entre paréntesis indican el error estándar).

Método	Elemento	$D_{.5}-D_5$	$D_{.5}$	D_5	D_0	D_1	D_2
DTPA	Ca	0,025	1,014 (0,001)	0,989 (0,000)	1,000 (0,000)	0,997 (0,000)	0,996 (0,000)
	K	0,037	1,023 (0,004)	0,986 (0,003)	1,000 (0,000)	0,996 (0,000)	0,993 (0,001)
	Mg	0,016	1,007 (0,001)	0,991 (0,001)	1,000 (0,000)	0,998 (0,000)	0,996 (0,000)
	P	0,045	1,021 (0,004)	0,976 (0,004)	1,000 (0,000)	0,995 (0,000)	0,990 (0,001)
Mehlich-3	Ca	0,007	1,003 (0,030)	0,996 (0,000)	1,000 (0,000)	0,999 (0,000)	0,998 (0,000)
	K	0,016	1,008 (0,000)	0,992 (0,000)	1,000 (0,000)	0,998 (0,000)	0,996 (0,000)
	Mg	0,007	1,003 (0,000)	0,996 (0,000)	1,000 (0,000)	0,999 (0,000)	0,998 (0,000)
	P	0,035	1,016 (0,005)	0,981 (0,005)	1,000 (0,000)	0,996 (0,001)	0,992 (0,002)
Totales	Ca	0,041	1,017 (0,004)	0,976 (0,003)	1,000 (0,000)	0,995 (0,000)	0,990 (0,001)
	K	0,007	1,003 (0,000)	0,996 (0,000)	1,000 (0,000)	0,999 (0,000)	0,998 (0,000)
	Mg	0,023	1,020 (0,000)	0,997 (0,000)	1,000 (0,000)	0,999 (0,000)	0,999 (0,000)
	P	0,035	1,017 (0,007)	0,982 (0,005)	1,000 (0,000)	0,996 (0,001)	0,992 (0,002)

En estos valores, destaca en primer lugar el valor de D_0 , o dimensión de capacidad, que en todos los casos es igual a 1. Esto es lo esperable, ya que este valor indica la dimensión euclidiana del soporte de la medida, que en este caso es 1 por ser un transecto longitudinal. Este valor indica que no faltan datos en la distribución, ya que si esto fuera así, D_0 tendría un valor menor al máximo posible (como hemos dicho, en este caso es 1,000).

Lo siguiente que se puede observar es que los valores de D_1 y D_2 son menores que los de D_0 , lo que indica que las distribuciones son multifractales (Vidal et al.; 2009). Sin embargo, observando las diferencias entre los valores máximo y mínimo de D , se ve que estas diferencias son pequeñas, por lo que podemos decir que aun teniendo distribuciones multifractales, su heterogeneidad no es muy alta y por tanto están próximas a ser variables monofractales. Nuevamente, en la tabla 15 podemos comprobar que las distribuciones más heterogéneas, y por tanto con mayor multifractalidad, son las del P, independientemente del método de extracción.

B) MICRONUTRIENTES

De forma similar a lo descrito para la figura 13, la figura 14 muestra los espectros de dimensión generalizada para los valores de micronutrientes (Cu, Fe, Mn y Zn) extraídos en las muestras del transecto utilizando los tres métodos de extracción. También en este caso se aprecia que los espectros no tienen valores constantes de D_q independientemente de q , sino que su valor desciende progresivamente al aumentar el valor de q . Por tanto, podemos concluir que todos ellos siguen distribuciones multifractales.

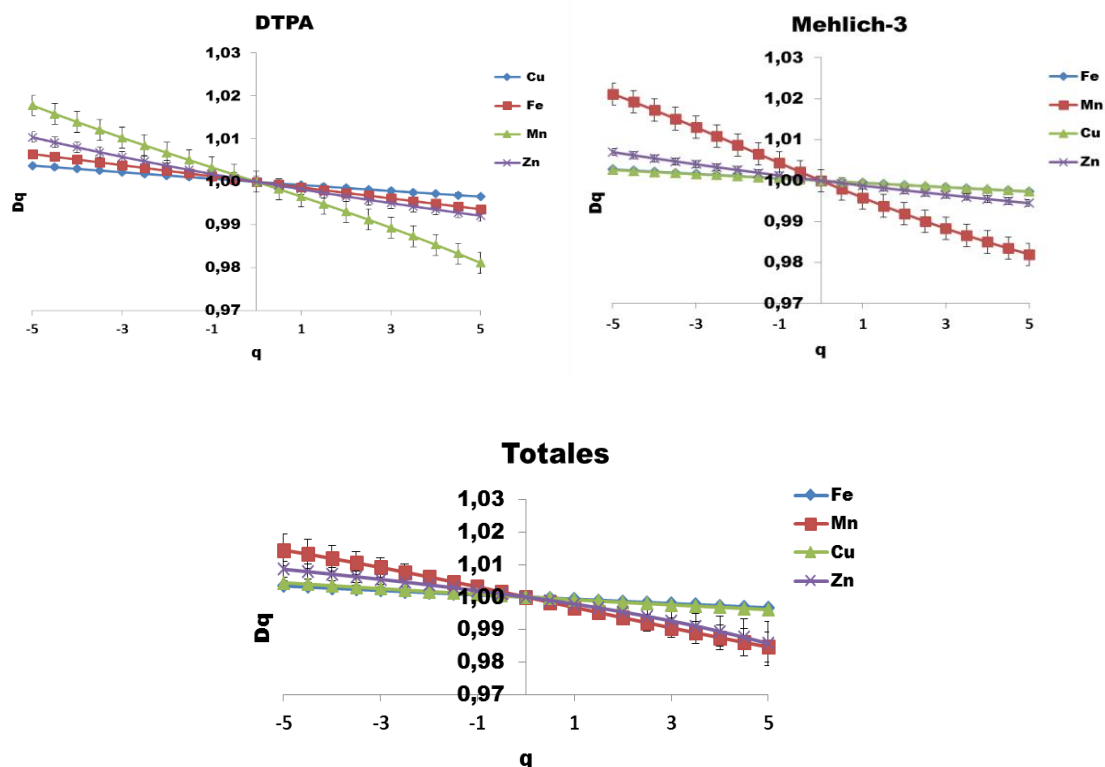


Figura 14: Espectros de dimensión generalizada para los micronutrientes totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 en las muestras del transecto.

Sin embargo, las distribuciones presentan, en general, poca heterogeneidad y se aproximan bastante a una distribución monofractal. Esto se aprecia en las pequeñas diferencias existentes del parámetro (D_5-D_5). La excepción es el contenido en Mn, obtenido para los tres métodos de extracción, que presenta una heterogeneidad de escala más acusada que el resto de elementos. El Cu tiene espectros de menor amplitud, que pueden describirse como más próximos a un modelo fractal o cuasi multifractal.

Tabla 16: Parámetros de la función de dimensión generalizada para los micronutrientes extraídos con diferentes métodos en el transecto. (Los números entre paréntesis indican el error estándar).

Método	Elemento	D_5-D_5	D_5	D_5	D_0	D_1	D_2
DTPA	Fe	0,013	1,006 (0,000)	0,993 (0,000)	1,000 (0,000)	0,998 (0,000)	0,997 (0,000)
	Mn	0,036	1,017 (0,004)	0,981 (0,001)	1,000 (0,000)	0,996 (0,000)	0,993 (0,000)
	Cu	0,007	1,003 (0,000)	0,996 (0,000)	1,000 (0,000)	0,999 (0,000)	0,998 (0,000)
	Zn	0,018	1,010 (0,001)	0,992 (0,001)	1,000 (0,000)	0,998 (0,000)	0,996 (0,000)
Mehlich-3	Fe	0,005	1,002 (0,000)	0,997 (0,000)	1,000 (0,000)	0,999 (0,000)	0,998 (0,000)
	Mn	0,039	1,021 (0,007)	0,982 (0,006)	1,000 (0,000)	0,995 (0,001)	0,991 (0,002)
	Cu	0,005	1,002 (0,000)	0,997 (0,000)	1,000 (0,000)	0,999 (0,000)	0,998 (0,000)
	Zn	0,012	1,006 (0,001)	0,994 (0,001)	1,000 (0,000)	0,998 (0,000)	0,997 (0,000)
Totales	Fe	0,007	1,003 (0,000)	0,996 (0,000)	1,000 (0,000)	0,999 (0,000)	0,998 (0,000)
	Mn	0,030	1,014 (0,004)	0,984 (0,004)	1,000 (0,000)	0,996 (0,001)	0,993 (0,001)
	Cu	0,008	1,004 (0,000)	0,996 (0,000)	1,000 (0,000)	0,999 (0,000)	0,998 (0,000)
	Zn	0,023	1,008 (0,002)	0,985 (0,006)	1,000 (0,000)	0,997 (0,000)	0,995 (0,001)

C) METALES PESADOS

En la figura 15 se muestran los espectros de dimensión generalizada de los metales pesados medidos el transecto y en la tabla 17 se consignan los respectivos parámetros. Hay que destacar que la mayor amplitud de los espectros de Cd, Pb, y Ni corresponde a la extracción de DTPA. El Ni Mehlich 3 sin embargo tiene mayor amplitud que el Ni DTPA,

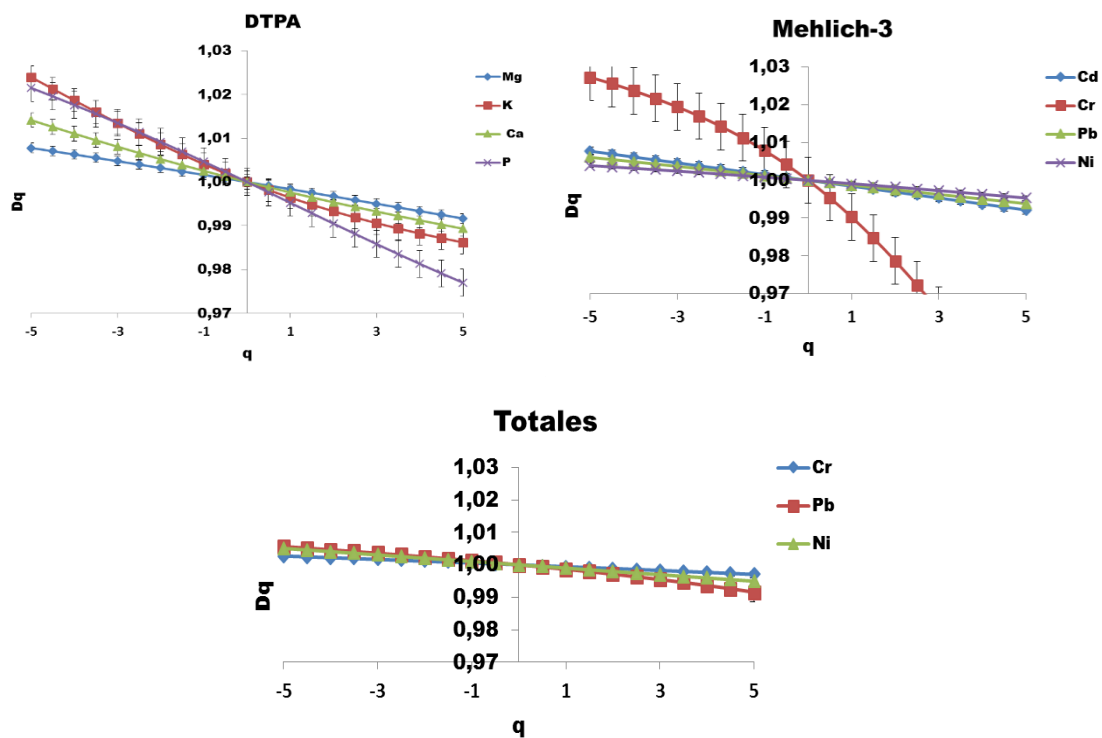


Figura 15: Espectros de dimensión generalizada para los metales pesados totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 en las muestras del transecto.

Tabla 17: Parámetros de la función de dimensión generalizada para los metales pesados extraídos con diferentes métodos en el transecto. (Los números entre paréntesis indican el error estándar).

Método	Elemento	$D_{-5}-D_5$	D_{-5}	D_5	D_0	D_1	D_2
DTPA	Cd	0,104	1,067 (0,015)	0,963 (0,005)	1,000 (0,000)	0,989 (0,002)	0,980 (0,005)
	Ni	0,119	1,062 (0,018)	0,943 (0,013)	1,000 (0,000)	0,988 (0,002)	0,976 (0,005)
	Pb	0,042	1,016 (0,001)	0,974 (0,004)	1,000 (0,000)	0,995 (0,000)	0,991 (0,000)
Mehlich-3	Cd	0,015	1,007 (0,002)	0,992 (0,002)	1,000 (0,000)	0,998 (0,000)	0,996 (0,000)
	Ni	0,088	1,027 (0,004)	0,939 (0,025)	1,000 (0,000)	0,990 (0,003)	0,978 (0,008)
	Pb	0,008	1,003 (0,001)	0,995 (0,001)	1,000 (0,000)	0,999 (0,000)	0,998 (0,000)
Totales	Ni	0,013	1,006 (0,000)	0,993 (0,000)	1,000 (0,000)	0,998 (0,000)	0,997 (0,000)
	Pb	0,005	1,002 (0,000)	0,997 (0,000)	1,000 (0,000)	0,999 (0,000)	0,998 (0,000)
	Cr	0,011	1,005 (0,001)	0,994 (0,001)	1,000 (0,000)	0,998 (0,000)	0,997 (0,000)

3.1.2.3 Espectros de singularidad.

Además de los espectros de dimensión generalizada, otra herramienta para analizar el carácter multifractal de una distribución es el espectro de singularidad $f(\alpha)$ vs. α . En caso de una distribución multifractal, este espectro tiene forma de parábola invertida (Kravchenko et al., 1999, Zeleke and Si, 2006), que será más ancha cuando la heterogeneidad de esta distribución es mayor, mientras que tendrá tendencia a reducirse a un punto cuando la medida tiene características de monofractal. En el caso de los espectros de singularidad, los valores altos y bajos de la variable analizada están relacionadas con la parte izquierda y derecha del espectro, respectivamente.

A) MACRONUTRIENTES

En la figura 16 se muestran los espectros de singularidad de los macronutrientes extraídos a lo largo del transecto con los tres métodos. Puede observarse que estos espectros tienen una forma de parábola invertida, de diferente anchura según el elemento analizado y el extractante utilizado. Hay que destacar que los ejes de las tres gráficas tienen la misma amplitud, lo que permite una comparación visual de las formas de los espectros.

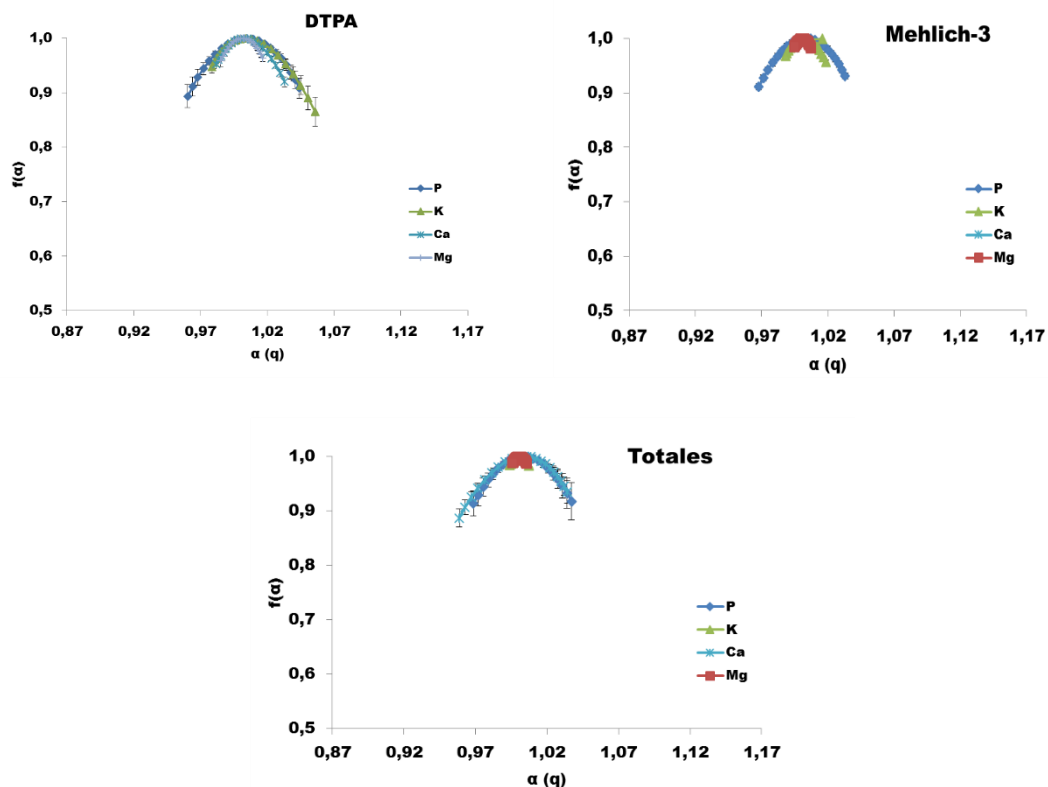


Figura 16: Espectros de singularidad para los macronutrientes totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 a lo largo del transecto

Así, puede observarse que las concentraciones de los elementos extraídos con Mehlich-3 tienen unos espectros de menor amplitud y con ramas de menor extensión que los elementos totales y los extraídos con DTPA, lo que indica una distribución de valores más homogénea de los primeros en comparación con los otros dos. Destaca también el comportamiento del Mg, que tanto en los contenidos totales como en las extracciones con Mehlich-3 tiene espectros más reducidos que los otros elementos, aproximándose mucho a un punto, lo que se correspondería con una distribución monofractal.

La tabla 18 presenta algunos parámetros extraídos de estos espectros de singularidad, relacionados con valores de α del espectro, que suelen emplearse para caracterizar los multifractales: El valor de α_0 , donde se alcanza el valor máximo de $f(\alpha)$, que al igual que D_0 en el espectro de dimensión generalizada se corresponde con el valor de la dimensión del soporte, y que en el transecto tiene un valor máximo de 1; los valores de α_5 y α_{-5} , que se corresponden con los extremos de la distribución, y que indican una mayor o menor heterogeneidad en la distribución de los valores menores y mayores de la variable a analizar, respectivamente (Vidal Vázquez et al., 2008); los valores de $\alpha_{-5}-\alpha_5$, que han sido empleados como una medida de heterogeneidad porque proporcionan información sobre la diversidad de los exponentes de escala de una medida. Cuanto más amplio es el espectro $f(\alpha)$ vs. α , mayor es la heterogeneidad en los índices de escala locales de la variable de estudio y viceversa. Finalmente, se incluye el tamaño de las ramas del espectro ($\alpha_{-5}-\alpha_0$ y $\alpha_0-\alpha_5$), y su ratio, que indica la asimetría del espectro, y permite evaluar las características de las distribuciones de valores pequeños y grandes de la variable.

Como en el caso de la dimensión generalizada, puede verse cómo el P presenta una amplitud del espectro que está consistentemente entre las más altas para todos los métodos de extracción. Sin embargo, para los otros elementos la forma del espectro cambia bastante en función del método de extracción empleado, lo cual nos está indicando que la distribución espacial de las distintas formas geoquímicas de estos elementos es diferente.

Por otro lado, puede verse que hay espectros que presentan simetría, como es el caso del P, en general, o el Mg total, mientras que otros tienen una acusada asimetría hacia una mayor heterogeneidad de los valores altos de la variable (con valores de asimetría menores que 1), como el K-DTPA, y en otros la mayor heterogeneidad se da en los valores bajos (K-Mehlich-3, o Ca-Total).

Tabla 18: Parámetros de la función espectro de singularidad de macronutrientes extraídos con diferentes metodos en el transecto. (Los números entre paréntesis indican el error estándar).

Método	Elemento	$\alpha_{-5-\alpha_5}$	α_0	α_{-5}	α_5	$\alpha_{-5-\alpha_0}$	$\alpha_0-\alpha_5$	$\alpha_{-5-\alpha_0}$ / $\alpha_0-\alpha_5$
DTPA	Ca	0,051	1,002 (0,000)	1,032 (0,003)	0,981 (0,001)	0,030	0,021	1,428
	K	0,077	1,003 (0,000)	1,055 (0,011)	0,978 (0,004)	0,052	0,025	2,080
	Mg	0,032	1,001 (0,000)	1,016 (0,003)	0,984 (0,003)	0,015	0,017	0,882
	P	0,084	1,004 (0,000)	1,044 (0,009)	0,960 (0,007)	0,040	0,044	0,909
Mehlich-3	Ca	0,013	1,000 (0,000)	1,007 (0,000)	0,994 (0,000)	0,007	0,006	1,166
	K	0,031	1,015 (0,000)	1,018 (0,001)	0,987 (0,001)	0,003	0,028	0,107
	Mg	0,013	1,000 (0,000)	1,007 (0,001)	0,994 (0,000)	0,007	0,006	1,166
	P	0,066	1,000 (0,000)	1,033 (0,012)	0,967 (0,008)	0,033	0,033	1,000
Totales	Ca	0,076	1,004 (0,000)	1,034 (0,009)	0,958 (0,006)	0,030	0,046	0,652
	K	0,013	1,000 (0,000)	1,007 (0,004)	0,994 (0,003)	0,007	0,006	1,166
	Mg	0,010	1,000 (0,000)	1,005 (0,003)	0,995 (0,002)	0,005	0,005	1,000
	P	0,069	1,003 (0,000)	1,037 (0,033)	0,968 (0,022)	0,034	0,035	0,971

B) MICRONUTRIENTES

Los espectros de singularidad de los micronutrientes se presentan en la figura 17, y los parámetros utilizados para su análisis aparecen en la tabla 19. La multifractalidad de estos elementos también se aprecia en estos espectros, con su forma acampanada. En este caso no hay una distinción tan evidente entre los métodos de extracción como en los macronutrientes, ya que la heterogeneidad de las distribuciones de estos elementos es similar con los tres métodos de extracción. El elemento que muestra una mayor multifractalidad es el Mn, de igual forma que se había observado al analizar los espectros de dimensión generalizada, seguido del Zn, y con Fe y Cu con comportamientos muy similares. En estos dos elementos, en las extracciones total y con Mehlich-3, la distribución

se acerca a un monofractal, ya que ambas ramas de los espectros tienen valores muy próximos a 0.

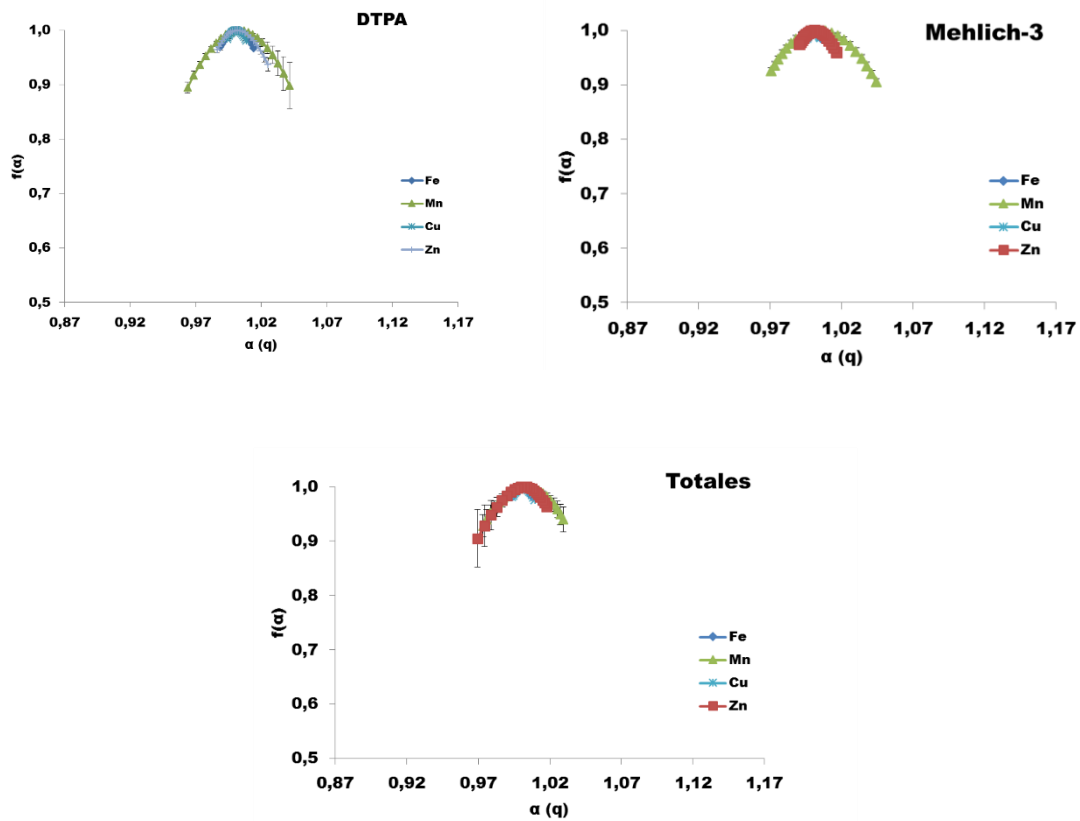


Figura 17: Espectros de singularidad para los micronutrientes totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 a lo largo del transecto.

En general, los espectros presentan simetría, con valores de ratio entre amplitud de rama derecha e izquierda próximos a 1 para Cu, Mn y Fe, aunque el Mn tiene cierta asimetría hacia la derecha y el Fe hacia la izquierda. Esto indica que los valores mayores de la variable tienen una distribución más heterogénea que los menores en el caso del Fe, mientras que en el Mn ocurre lo contrario. El elemento que presenta la mayor asimetría es el Zn, aunque mientras en el caso del contenido total tiene una mayor heterogeneidad en los valores bajos del índice (como muestra el valor de asimetría menor que 1), en el caso del Zn extraído con DTPA y Mehlich-3 la asimetría es hacia una mayor heterogeneidad en las concentraciones bajas, como demuestra la mayor amplitud de la rama izquierda en estos espectros.

Tabla 19: Parámetros de la función espectro de singularidad de los micronutrientes extraídos con diferentes métodos en el transecto. (Los números entre paréntesis indican el error estándar).

Método	Elemento	$\alpha_{-5}-\alpha_5$	α_0	α_{-5}	α_5	$\alpha_{-5}-\alpha_0$	$\alpha_0-\alpha_5$	$\alpha_{-5}-\alpha_0$ / $\alpha_0-\alpha_5$
DTPA	Fe	0,026	1,001 (0,000)	1,014 (0,003)	0,988 (0,004)	0,013	0,013	1,000
	Mn	0,078	1,003 (0,000)	1,041 (0,014)	0,963 (0,010)	0,038	0,040	0,950
	Cu	0,014	1,000 (0,000)	1,008 (0,003)	0,994 (0,002)	0,008	0,006	1,333
	Zn	0,039	1,001 (0,000)	1,025 (0,012)	0,986 (0,005)	0,024	0,015	1,600
Mehlich-3	Fe	0,010	1,000 (0,000)	1,005 (0,004)	0,995 (0,003)	0,005	0,005	1,000
	Mn	0,074	1,004 (0,000)	1,044 (0,035)	0,970 (0,010)	0,040	0,034	1,176
	Cu	0,010	1,000 (0,000)	1,005 (0,000)	0,995 (0,000)	0,005	0,005	1,000
	Zn	0,026	1,001 (0,000)	1,016 (0,009)	0,990 (0,004)	0,015	0,011	1,363
Totales	Fe	0,013	1,000 (0,000)	1,007 (0,003)	0,994 (0,003)	0,007	0,006	1,166
	Mn	0,056	1,003 (0,000)	1,029 (0,022)	0,973 (0,021)	0,026	0,030	0,866
	Cu	0,016	1,000 (0,000)	1,009 (0,003)	0,993 (0,003)	0,009	0,007	1,285
	Zn	0,048	1,002 (0,000)	1,017 (0,008)	0,969 (0,052)	0,015	0,033	0,454

C) METALES PESADOS

De todos los elementos analizados, son los metales pesados los que muestran unas mayores diferencias en sus distribuciones en función de la extracción realizada (figura 18 y tabla 20). En este caso, los metales totales muestran unos espectros muy estrechos, próximos a una distribución monofractal, que en el caso del Mehlich-3 (para el Cr) y especialmente para las concentraciones obtenidas con DTPA, se transforman en espectros de mayor amplitud, indicando un aumento de la heterogeneidad en las formas de estos metales extraídas con estas soluciones. Por tanto, las concentraciones totales de los elementos Pb Cr y Ni presentan un modelo que se asemeja a un cuasi monofractal, confirmando los resultados obtenidos para macroelementos y microelementos.

La menor heterogeneidad de escala de las concentraciones totales los elementos estudiados, tanto macronutrientes, como microntientes o metales pesados, puede ser consecuencia del hecho de que la principal fuentes de variabilidad de los mismos es el material de partida, también en el caso de los macroelementos (P, K, Mg y Ca) que además son aportados como nutrientes.

Hay que destacar el caso del Ni-DTPA, que presenta el espectro de mayor amplitud de todos los analizados en esta tesis. Esta mayor heterogeneidad o multifractalidad se acompaña a su vez con valores de asimetría muy pronunciados en ciertos elementos, como el Pb y Cr extraídos con-Mehlich3.

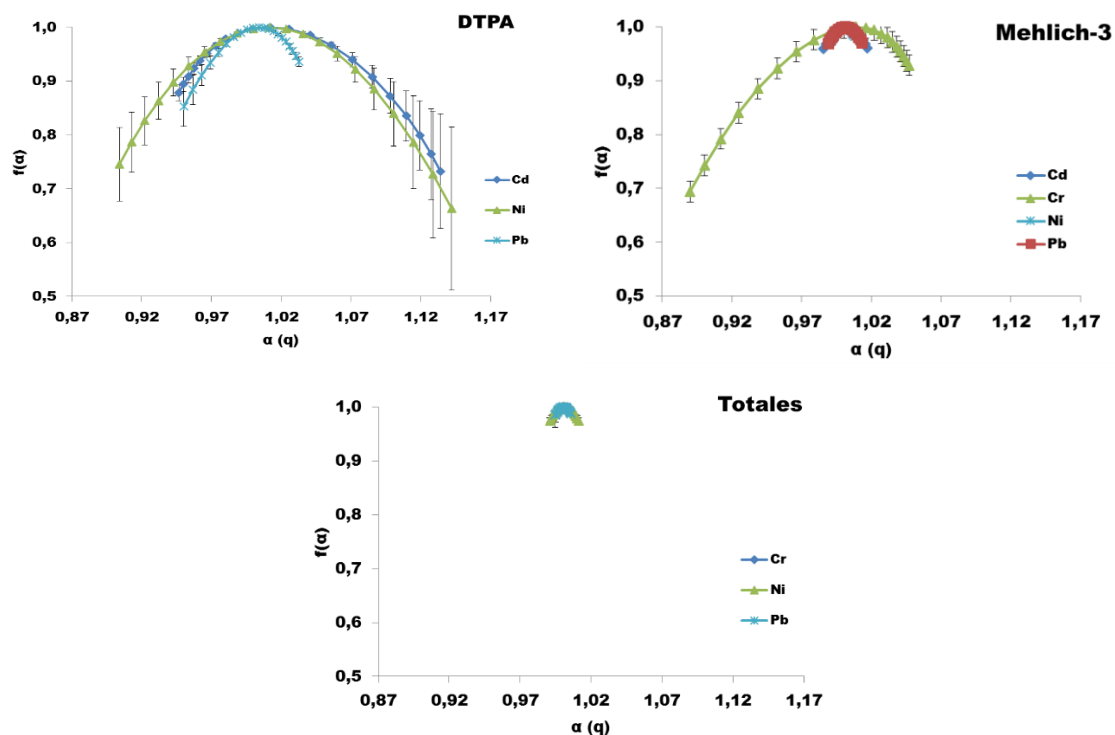


Figura 18: Espectros de singularidad para los metales pesados totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 a lo largo del transecto.

En la figura 19 también se puede apreciar la importante asimetría que presentan algunos de los espectros de singularidad obtenidos. Los casos más aparentes corresponden al Pb DTPA con fuerte asimetría hacia la derecha y al Ni Mehlich 3 con fuerte asimetría hacia la izquierda. Además, el Cd DTPA presenta también una notable asimetría hacia la izquierda. La asimetría a la derecha está relacionada con los mayores valores del exponente de singularidad, α , y por lo tanto con los menores valores de las concentraciones obtenidas

para los elementos estudiados. La asimetría a la derecha corresponde c los menores valores del exponente de singularidad, α , y por tanto a las mayores concentraciones.

De la figura 17 y la tabla 20 se puede deducir, por tanto, que las concentraciones bajas de Pb DTPA presentan una mayor heterogeneidad de escala que las concentraciones elevadas o que, a la inversa, las concentraciones elevadas de Ni Mehlich 3 presentan mayor heterogeneidad de escala que las concentraciones bajas. Se comprueba también que no solo la asimetría total, sino también la asimetría hacia la izquierda o hacia la derecha del espectro de singularidad depende del método de extracción.

Tabla 20: Parámetros de la función espectro de singularidad de los metales pesados extraídos por diferentes métodos en el transecto. (Los números entre paréntesis indican el error estándar).

Método	Elemento	$\alpha_{.5-\alpha_5}$	α_0	$\alpha_{.5}$	α_5	$\alpha_{.5-\alpha_0}$	$\alpha_0-\alpha_5$	$\alpha_{.5-\alpha_0}$ / $\alpha_0-\alpha_5$
DTPA	Cd	0,194	1,011 (0,000)	1,134 (0,106)	0,946 (0,014)	0,123	0,071	1,732
	Cr	-	-	-	-	-	-	-
	Ni	0,237	1,011 (0,000)	1,141 (0,052)	0,904 (0,024)	0,130	0,107	1,215
	Pb	0,082	1,004 (0,000)	1,032 (0,080)	0,950 (0,037)	0,028	0,054	0,519
Mehlich-3	Cd	0,032	1,000 (0,000)	1,017 (0,010)	0,985 (0,011)	0,017	0,015	1,133
	Cr	0,157	1,008 (0,000)	1,047 (0,013)	0,890 (0,046)	0,039	0,118	0,331
	Ni	0,017	1,000 (0,000)	1,008 (0,005)	0,991 (0,009)	0,008	0,009	0,889
	Pb	0,012	1,001 (0,000)	1,010 (0,000)	0,998 (0,000)	0,009	0,003	3,000
Totales	Cd	-	-	-	-	-	-	-
	Cr	0,011	1,000 (0,000)	1,005 (0,003)	0,994 (0,003)	0,005	0,006	0,833
	Ni	0,021	1,001 (0,000)	1,011 (0,005)	0,990 (0,005)	0,010	0,011	0,909
	Pb	0,029	1,001 (0,000)	1,011 (0,003)	0,982 (0,021)	0,010	0,019	0,526

En función de los resultados del análisis fractal del transecto, podemos concluir que la distribución de las concentraciones y el comportamiento multifractal varían no solo entre elementos, como cabría esperar, sino también dentro de un mismo elemento según el método de extracción empleado. Teniendo en cuenta que cada extracción permite

identificar una forma geoquímica diferente de cada elemento (fácilmente disponible, asociada a coloides, formando parte de sólidos inorgánicos, etc.), esto nos lleva a pensar que cada una de estas formas geoquímicas presenta una distribución particular, y que en cada punto muestreado la proporción de las distintas formas varía, lo que da una idea de la compleja distribución y la alta variabilidad de los fenómenos geoquímicos que ocurren a lo largo del transecto. Siendo así en una parte homogénea en cuanto al uso como es el transecto tomado en la calle entre dos hileras del cultivo, es de suponer que esta variabilidad será todavía mayor teniendo en cuenta que en el viñedo existen zonas que están sujetas a distintos manejos, como es la hilera del cultivo, la rodada, o la zona en la calle que queda entre las rodadas del tractor.

3.2 MICROPARCELA

3.2.1 Análisis Estadístico

3.2.1.1 Propiedades Generales

En la tabla 21 se presentan los resultados del análisis estadístico de las propiedades generales del suelo. Por lo respecta a las fracciones texturales, se obtuvo una media de 54,14 % de arena, 15,72 % de Arcilla y 30,13% de Limo. Del conjunto de las muestras estudiadas, 70 presentaron textura franca y 10 textura franco-limosa.

Tabla 21: Estadística descriptiva de las propiedades generales del suelo en la microparcela.

Elemento	Media	Mínimo	Máximo	σ	C.V (%)	Asimetría	Curtosis
Arena (%)	54,14	48,00	61,60	43,97	8	0,45	-1,36
Arcilla (%)	15,72	13,10	17,70	10,95	7	-0,28	-0,86
pH	4,95	4,20	5,60	0,40	8	-0,18	-1,09
MO	18,07	13,00	23,00	2,42	14	0,12	-0,56
Ca (mmolc.Kg ⁻¹)	18,63	6,00	36,00	8,40	45	0,43	-0,95
K (mmolc.Kg ⁻¹)	4,58	2,40	6,50	0,87	19	0,00	-0,59
Mg (mmolc.Kg ⁻¹)	8,53	3,00	15,00	3,17	37	0,21	-0,92
S.B (mmolc.Kg ⁻¹)	31,75	12,30	54,40	12,11	38	0,28	-1,06
H+Al (mmolc.Kg ⁻¹)	34,71	18,00	64,00	11,62	33	0,84	0,12
C.I.C (mmolc.Kg ⁻¹)	66,46	55,30	80,70	5,91	9	0,38	-0,15
V (%)	47,58	16,00	75,00	16,41	34	-0,14	-1,09

El contenido de arena oscila entre 48,00% y 61,60%, el limo entre 13,10% y 17,70% y la arcilla oscila entre 23,50% y 35,50%. Los coeficientes de variación ascendieron a 0,69% en limo, 0,81% en arena y 1,19% arcilla, por lo que la variabilidad estadística de las tres fracciones texturales es muy baja.

El pH tiene valores inferiores a la neutralidad, siendo el valor medio de 4,95 y oscilando entre 4,20 y 5,60. El CV del pH se cifra en 8,08%, siendo uno de los más bajos de las propiedades generales estudiadas, sin contar las fracciones texturales.

El valor medio de la MO 1,81%, mientras que los valores mínimos y máximos son, respectivamente de 1,3% y 2,3%. El coeficiente de variación de la MO fue 13,25% es superior al encontrado para el pH, arena y limo, todavía se considera como muy bajo.

Tabla 22: Coeficientes de correlación entre las propiedades generales del suelo.

	Arena	Arcilla	pH	MO	Ca	K	Mg	SB	H+Al	CIC	V
Arena	1										
Arcilla	-0,80**	1									
Ph	0,45**	-0,47**	1								
MO	-	-	0,53**	1							
Ca	0,53**	-0,57**	0,88**	0,50**	1						
K	0,41**	-0,35**	0,70**	0,47**	0,68**	1					
Mg	0,54**	-0,55**	0,87**	0,51**	0,98**	0,66**	1				
SB	0,54**	-0,56**	0,90**	0,52**	0,99**	0,72**	0,98**	1			
H+Al	-0,50**	0,46**	-0,90**	-0,42**	-0,86**	-0,73**	-0,87**	-0,87**	1		
CIC	-	-0,25*	-	0,23*	0,35**	-	0,31**	0,33**	-	1	
V	0,56**	-0,56**	0,92**	0,47**	0,96**	0,76**	0,96**	0,97**	-0,96**	-	1

*Significativo al 95% **; significativo al 99%.

La CIC presenta un valor medio de 66,46 mmolc Kg⁻¹, oscilando entre 55,30 y 80,70 mmolc Kg⁻¹. Estos niveles están de acuerdo con la importante cantidad de arena y los niveles relativamente bajos de MO de las muestras estudiadas. La suma de las tres bases de cambio analizadas (Ca+Mg+K) es igual que la H+Al en todas las muestras estudiadas; por ello el porcentaje de V es siempre cercano a 50%, con un valor medio de 47,58 % y un rango de oscilación entre valores mínimos y máximos de 16,00% y 75,00 %, respectivamente

Entre las bases de cambio estudiadas el Ca es el catión más abundante seguido de Mg y K. Los coeficientes de variación de CIC 8,89% y de V es 34,48%, Ca es igual a 45,08%, Mg 37,16% y K 18,99%. Para H+Al es 33,47%.

A continuación, se representa en la tabla 22 la matriz de correlaciones entre fracciones texturales, pH, MO y los atributos del complejo de cambio estudiados.

Se observaron correlaciones positivas del contenido de arena para pH, MO, Ca, K, Mg, SB, CIC y V. teniendo correlación negativa con arcilla y H+Al.

Para la arcilla tiene correlación negativa con pH, MO, Ca, K, Mg, SB y V, y correlación positiva con H+Al, al contrario que la arena.

En la tabla 22 también podemos observar las correlaciones de más elementos siendo todas positivas menos H+Al y la CIC con V.

3.2.1.2 Macronutrientes, micronutrientes y metales pesados.

A) Macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con ácido nítrico en horno de microondas (método US-EPA 3501)

En la tabla 23 se presentan los parámetros estadísticos de 12 elementos analizados, macronutrientes, micronutrientes y metales pesados.

Para macronutrientes obtenemos valores muy altos de extracción. El P tiene de media un valor de 634,40 mg/kg, con un máximo de 842,00 mg/kg y mínimo de 493,00 mg/kg y un CV de 10%.

El valor más alto lo alcanza el K con un valor medio de 3137,84 mg/kg, con un valor máximo de 4573,71 mg/kg y un mínimo de 2652,11mg/kg con un CV del 9%.

El Ca tiene un valor de 999,28 mg/kg con un máximo de 1510,54 mg/kg y un mínimo de 482,07 mg/kg con un CV de 16%, más altos que los anteriores.

Para el Mg el valor también es elevado siendo la media de 2245,52 mg/kg y un máximo de 2941,53 mg/kg y un mínimo de 1814,89 mg/kg con un CV de 7%.

Dentro de los micronutrientes y metales pesados los valores medios obtenidos son los siguientes: 20265,26 mg/kg¹ para Fe, 811,36 mg/kg¹ para Mn mg/kg¹, 93,47 mg/kg¹ para Cu, 59,75 mg/kg¹ para Zn, 0,05 mg/kg¹ para Cd, 6,17 mg/kg¹ para Cr, 4,26 mg/kg¹ para Ni y 13,78 mg/kg¹ para Pb. Los respectivos coeficientes de variación oscilaron entre 8% para el plomo y 23% para el Cu, lo que indica una variabilidad estadística baja.

Las concentraciones de elementos totales extraídos según el método US-EPA son del mismo orden de magnitud en el transecto y en la microparcela. Por ejemplo, el contenido en Cu del transecto es de 101,65 mg/kg¹, mientras que en la microparcela se cifra en 93,47 mg/kg¹.

Tabla 23: Estadística descriptiva de macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con ácido nítrico en horno de microondas (Método US-EPA 3501).

Elemento	Media	Mínimo	Máximo	σ	C.V.	Asimetría	Curtosis
mg.kg ⁻¹					(%)		
P	634,40	493,00	842,00	69,18	10	0,28	-0,29
K	3137,84	2652,11	4573,71	287,37	9	1,78	6,80
Ca	999,28	482,07	1510,54	161,30	16	0,21	1,43
Mg	2245,52	1814,89	2941,53	177,04	7	0,56	2,22
Fe	20265,26	15000,64	24000,78	1000,89	9	0,47	-0,07
Mn	811,36	549,52	1124,54	104,03	12	-0,12	0,60
Cu	93,47	55,91	141,73	22,24	23	0,21	-0,98
Zn	59,75	46,65	77,40	6,21	10	-0,92	-0,32
Cd	0,05	0,05	0,19	0,01	20	7,97	67,54
Cr	6,17	4,85	8,05	0,75	12	0,35	-0,44
Ni	4,26	3,35	7,61	0,57	13	2,37	13,08
Pb	12,78	10,31	15,88	1,07	8	0,12	-0,05

* σ : Desviación típica, C.V.: coeficiente de variación

En general, los coeficientes de variación son inferiores en el transecto que en la microparcela, ya que para el conjunto de los elementos estudiados en el primero oscilan entre 2 y 21% y en la segunda entre 7 y 23 %. Esto es un resultado esperado ya que la microparcela incluye cinco posiciones diferentes en las hileras y calles del viñedo, mientras que las muestras del transecto se tomaron en el centro de una calle.

Los coeficientes de correlación entre los elementos extraídos con ácido nítrico y algunas de las propiedades generales del suelo se presentan en la tabla 24. SE aprecian correlaciones débiles entre algunos elementos y algunas propiedades del suelo. Por ejemplo, el Cu total muestra una correlación negativa con la arena y positiva con la arcilla, pero al mismo tiempo se correlaciona negativamente con el pH. Algunos elementos como Ca, Cd, Ni y Pb no presentan correlación con ninguna de las propiedades estudiadas.

Tabla 24: Correlación entre macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con ácido nítrico en horno de microondas (Método US-EPA 3501) y propiedades generales del suelo.

	Arena	Arcilla	pH	MO	CIC
P	-0,28**	0,24**	-	0,40**	-
K	-	-	0,37**	-0,24**	-
Ca	-	-	-	-	-
Mg	-	-	-0,29**	-0,30**	-
Fe	-	-	-	0,24*	-0,27*
Mn	-0,38**	0,32**	-0,42**	-	-
Cu	-0,56**	0,47**	0,64**	-	-
Zn	0,23*	-	0,47**	-	-
Cd	-	-	-	-	-
Cr	-0,48**	0,41**	-0,66**	-0,39	-
Ni	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-

*Significativo al 95% **; significativo al 99%.

En secciones anteriores ya se ha discutido las limitaciones de estas correlaciones, por lo que no se abunda más en este aspecto.

B) Macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos DTPA.

En la tabla 25 se puede apreciar la estadística descriptiva de las concentraciones de P, K, Ca y Mg extraídos con resina de intercambio catiónico, micronutrientes y metales pesados extraídos con DTPA

El P extraído presenta un valor de 58,05 mg.kg⁻¹ oscilando entre un mínimo de 38,00 y 108,00 mg.kg⁻¹. El coeficiente de variación es de 32 %, siendo más elevado que el de K, pero no más que el Ca que es de 45% y el Mg que es 37%.

El valor medio del K es de 4,60 mg.kg⁻¹, como indicábamos anteriormente su CV es bajo de 19%, sus valores van de 2,40 y 6,50 mg.kg⁻¹.

El Ca y el Mg tiene valores superiores, siempre el Ca por encima, con una media de 18,64 mg.kg⁻¹ y el Mg con un valor de 8,53 mg.kg⁻¹.

Tabla 25: Estadística descriptiva de macronutrientes, extraídos con resina de intercambio catiónico, y micronutrientes y metales pesados extraídos con DTPA.

Elemento	Media	Mínimo	Máximo	σ^*	C.V.	Asimetría	Curtosis
mg.kg ⁻¹					(%)		
P	58,05	38,00	108,00	18,67	32	1,55	0,33
K	4,60	2,40	6,50	0,87	19	0,00	-0,59
Ca	18,64	6,00	36,00	8,40	45	0,43	-0,95
Mg	8,53	3,00	15,00	3,17	37	0,21	-0,92
Fe	47,57	30,00	67,00	9,34	19	0,23	-0,77
Mn	12,09	7,30	21,30	3,25	27	0,93	0,21
Cu	19,71	12,40	29,10	3,83	19	0,26	-0,42
Zn	1,20	0,40	3,20	0,66	24	0,98	0,21
Cd	0,01	0,00	0,02	0,01	49	-0,03	1,36
Cr	-	-	-	-	-	-	-
Ni	0,04	0,00	0,09	0,01	41	0,16	0,09
Pb	0,89	0,50	1,32	0,22	25	0,15	-0,90

* σ : Desviación típica, C.V.: coeficiente de variación

Para interpretar los contenidos de micronutrientes, Fe, Mn, Cu y Zn extraídos con DTPA observamos que el Fe tiene el valor superior con 47,57 mg.kg⁻¹ con un mínimo de 30,00 mg.kg⁻¹ y un máximo de 67,00 mg.kg⁻¹, el valor del CV es de 19%. Para el Mn el valor s de 12,09 mg.kg⁻¹ y oscila entre 7,30 y 21,30 mg.kg⁻¹. Con un CV de 27% mucho mayor que el Fe. El Cu tiene un valor medio de 19,71 mg.kg⁻¹ con un CV inferior de 19,00% su mínimo y máximo es de 12,40 y 29,20 mg.kg⁻¹. El Zn tiene valores bajos con un valor medio de 1,20 mg.kg⁻¹, con un mínimo y máximo de 0,40 y 3,20 mg.kg⁻¹ y un CV de 24%.

Observamos en la tabla los valores de los metales pesados, siendo valores la mayoría muy bajos. El Cd tiene un valor de 0,01 mg.kg⁻¹, con CV de 49%, su mínimo y máximo son 0,00 y 0,02 mg.kg⁻¹, para el Cr el valor es indetectable para el método de extracción empleado. El Ni tendría un valor medio de 0,04 mg.kg⁻¹, y un CV de 41%, con

un mínimo y máximo de 0,00 y 0,09 mg.kg⁻¹, Para el Pb el valor es un poco superior 0,89 mg.kg⁻¹ con un CV de 25%, oscilando su mínimo y máximo entre 0,50 y 1,32 mg.kg⁻¹.

De estos resultados se infiere que las concentraciones de todos los elementos extraídos con DPPA son muy inferiores a los extraídos con ácido nítrico, mientras que los coeficientes de variación, en general son más elevados;

E la tabla 26 se pueden observar los coeficientes de correlación entre los elementos extraídos con DTPA y algunas propiedades del suelo.

Tabla 26: Coeficientes de correlación entre macronutrientes, extraídos con resina de intercambio catiónico, así como micronutrientes y metales pesados extraídos con DTPA y las propiedades generales del suelo.

	Arena	Arcilla	pH	MO	CIC
P	0,30**	-0,36**	0,66**	0,57**	0,48**
K	0,41**	-0,36**	0,54**	0,47**	-
Ca	0,53**	-0,57**	0,78**	0,51**	0,35**
Mg	0,54**	-0,55**	0,74**	0,51**	0,31**
Fe	-0,37**	0,42**	-0,66**	-0,40**	-
Mn	-	-	-	-	-
Cu	-0,42**	0,54**	-0,56**	-	-
Zn	-0,29**	0,35**	-0,32**	-	-
Cd	-	-	-	0,36**	-
Cr	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	0,36*	-
Pb	-0,38**	0,39**	-0,68**	-0,52**	-

*Significativo al 95% **; significativo al 99%.

De los 11 elementos para los que se obtuvieron resultados, todos excepto el Mn presentan correlación con algunas de las propiedades del suelo. Las más elevadas son las que presentan Ca y Mg con el pH, que no se observaron en el caso de los elementos totales. También tienen sentido las correlaciones negativas entre Fe, Cu y Zn con el pH, si bien son débiles y por tanto sugieren dudas acerca de la importancia de las mismas. Las correlaciones débiles entre las concentraciones de algunos elementos extraídos con DTPA

y las fracciones texturales arena y arcilla no se tomaron en cuenta por las razones apuntadas en apartados anteriores.

C) Macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos Mehlich-3.

La estadística descriptiva de los elementos extraídos con Mehlich-3 se presenta en la Tabla 27. Al igual que en apartados anteriores se han separado los 12 elementos analizados en macronutrientes (P, K, Ca, Mg), micronutrientes (Fe, Mn, Cu, Zn) y metales pesados (Cd, Cr, Ni y Pb).

Tabla 27: Coeficientes de correlación entre macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con Mehlich-3 y propiedades generales.

Elemento	Media	Mínimo	Máximo	σ	C.V.	Asimetría	Curtosis
	mg.kg ⁻¹				(%)		
P	197,40	138,69	319,46	45,58	23	1,12	0,42
K	386,24	225,74	571,51	90,06	23	-0,10	-1,10
Ca	502,45	109,79	929,38	207,29	41	0,13	-0,68
Mg	220,92	85,22	340,94	63,77	29	-0,19	-0,42
Fe	371,23	319,39	413,30	22,88	6	-0,18	-0,54
Mn	158,37	100,83	211,34	23,38	14	0,20	-0,45
Cu	41,97	26,31	54,95	6,53	15	-0,14	-0,48
Zn	2,84	1,18	5,11	0,83	29	0,43	-0,19
Cd	0,02	0,00	0,03	0,01	50	-0,17	-0,59
Cr	0,12	0,06	0,44	0,06	50	2,74	8,90
Ni	0,20	0,12	0,36	0,07	35	0,95	-0,34
Pb	3,93	3,23	4,73	0,27	6	0,31	0,64

* σ : Desviación típica, C.V.: coeficiente de variación

El valor de P es de 197,40 mg.kg⁻¹, con un valor mínimo de 138,69 mg.kg⁻¹ y un valor máximo de 319,46 mg.kg⁻¹ el CV es de 23%. Para el valor de K es superior siendo el valor medio de 386,24 mg.kg⁻¹ con mínimo y máximo de 225,74 y 571,51 mg.kg⁻¹ teniendo el mismo CV que el P de 23%.

El Ca tiene un valor medio muy superior al P y K de 502,45 mg.kg⁻¹, que oscila entre 109,79 y 929,38 mg.kg⁻¹ con un CV superior de 41%. Para el Mg el valor es 220,92 mg.kg⁻¹ oscilando entre 85,22 y 340,92 mg.kg⁻¹ con un CV de 29%.

Para los micronutrientes, también se observan valores superiores que la extracción realizada con DTPA. Para el Fe el valor medio es de 371,23 mg.kg⁻¹ con un mínimo y un máximo de 319,39 y 413,30 mg.kg⁻¹ lo que indica un CV bajo de 6%. A diferencia del Mn que tiene valores más bajos, pero con un CV de 14%, su valor medio es de 158,37 mg.kg⁻¹ oscilando entre 100,83 y 211,34 mg.kg⁻¹.

El Cu tiene un CV de variación similar de 15% con un valor medio de 41,97 mg.kg⁻¹ y oscilando entre 26,31 y 54,95 mg.kg⁻¹. El Zn tiene un valor medio de 2,84 mg.kg⁻¹ con mínimo y un máximo de 1,18 y 5,11 mg.kg⁻¹ con un CV de 29% el más alto de los micronutrientes.

Por último, en la tabla observamos los metales pesados con valores muy bajos como el Cd y el Cr que tiene un valor de CV del 50% y sus valores medios son 0,02 y 0,12 mg.kg⁻¹ respectivamente. El Ni tiene un valor medio de 0,20 y un CV de 35 % y el valor del Pb es superior a la extracción realizada con DPA teniendo un valor medio de 3,93 mg.kg⁻¹ oscilando entre 3,23 y 4,73 mg.kg⁻¹ el CV es bajo del 6%.

Al igual que ocurría en el transecto, los valores medios de los elementos extraídos con Mehlich 3 son considerablemente más elevados que los extraídos con DTPA. Por ejemplo, para Cu se obtuvieron 41,97 mg.kg⁻¹ con el primero de estos dos métodos, y solamente 19,71 mg.kg⁻¹ con el segundo. Del mismo modo, los respectivos valores obtenidos para Zn fueron 2,84 mg.kg⁻¹, y 1,70 mg.kg⁻¹.

Por lo que respecta a los coeficientes de variación, se aprecia que son bajos para algunos elementos como Fe y Pb, para los que se obtuvieron valores de solamente el 6%, pero para la mayor parte de los elementos superan el 15%, e incluso pueden alcanzar valores del orden del 50% como ocurre con el Cd.

En la tabla 28 se presentan las correlaciones entre los elementos extraídos con Mehlich 3 y algunas propiedades generales del suelo. Todos los elementos estudiados presentan correlaciones en general débiles con alguna de las propiedades del suelo. Sin embargo, las correlaciones entre pH y K, Ca y Mg son positivas y muy elevadas y parecen consistentes; de todos modos, al analizar la validez de esa correlación hay que tener en

cuenta el hecho de que el rango de variación de pH en la microparcela es relativamente reducido.

Tabla 28: Correlaciones entre macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con Mehlich-3 y propiedades generales del suelo.

	Arena	Arcilla	pH	MO	CIC
P	-	-	0,64**	0,67**	-
K	0,43**	-0,47**	0,92**	0,59**	-
Ca	0,43**	-0,42**	0,85**	0,55**	-
Mg	0,47**	-0,45**	0,92**	0,56**	-
Fe	-0,24*	0,38**	-	0,55**	-
Mn	-	-	0,66**	0,69**	-
Cu	-0,48**	0,65**	-0,35**	0,28*	-
Zn	-	-	0,54**	0,75**	0,25*
Cd	-	-	0,29*	0,51**	-
Cr	-	-	0,31**	0,25**	-
Ni	-	-	0,64**	0,69**	0,25*
Pb	-	-	-	0,32**	-

*Significativo al 95% **; significativo al 99%.

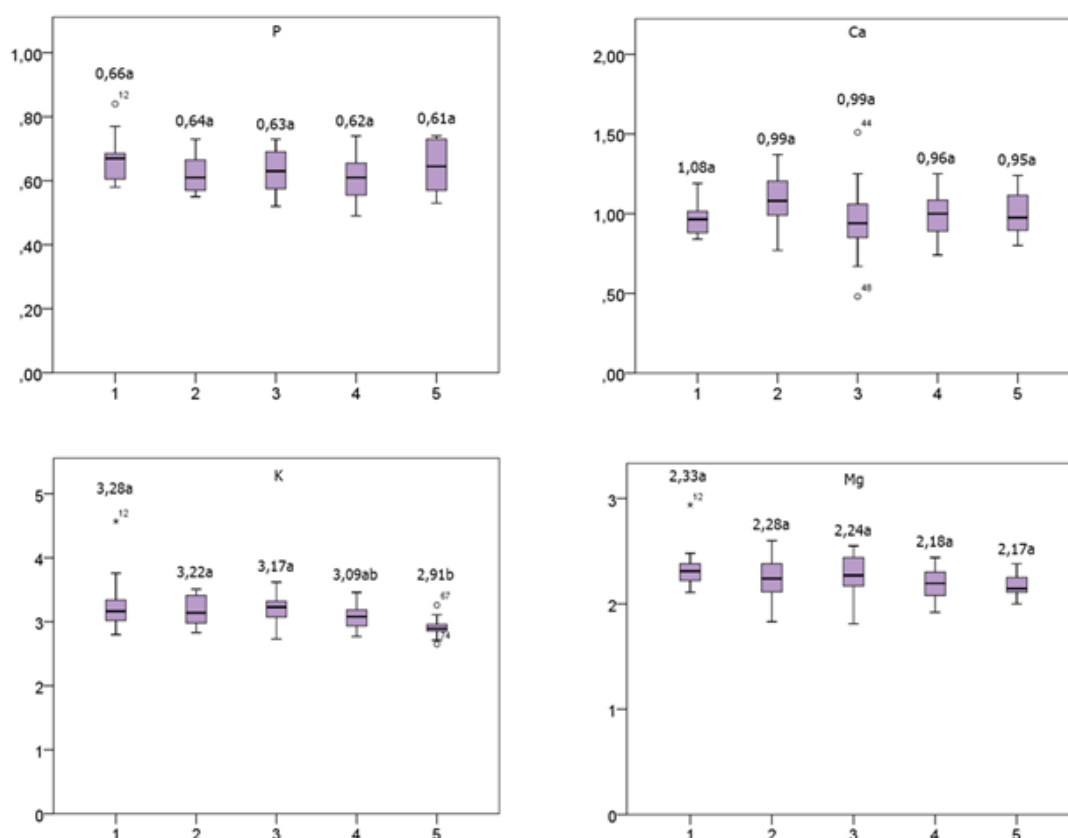
El Cu Mehlich 3 presenta una débil correlación negativa con el pH, lo que es consistente con lo encontrado para DTPA. Sin embargo, la correlación entre Zn DTPA y pH es positiva, lo que una vez más pone de manifiesto la utilidad de estas relaciones lineales en el caso estudiado.

3.2.1.3 Macronutrientes, micronutrientes y metales pesados en las zonas de hilera, rodadas y enterrerrodadas.

En esta sección se aplica la estadística clásica para analizar las similitudes y/o diferencias entre las zonas con distinto uso del suelo, en las que se llevó a cabo el muestreo del suelo dentro de la microparcela. De los 80 puntos que contenía la misma, 16 correspondían a una hilera, y además dentro de las dos calles vecinas, adyacentes a esta hilera, se muestrearon dos zonas de rodada con un total de 32 puntos y dos zonas de entre rodada también con 32 puntos. Los resultados se presentan en las figuras 20 21 y 22, para las concentraciones de elementos totales y para las extraídas con DTPA y Mehlich 3, respectivamente. En estas figuras la línea 3 corresponde a la hilera de vides, las líneas 2 y 4 son para las rodadas y la 1 y la 5 son para las zonas entre rodadas.

La idea es analizar estadísticamente si existen diferencias entre estos tres usos del suelo para macronutrientes, micronutrientes los metales pesados, extraídos con ácido nítrico, DTPA y Mehlich 3.

- A) Macronutrientes micronutrientes y metales pesados extraídos con ácido nítrico (método US-EPA). (1-Enterrerrodada, 2-Rodada, 3-Hilera de cepas, 4-Rodada, 5-Enterrerrodada)



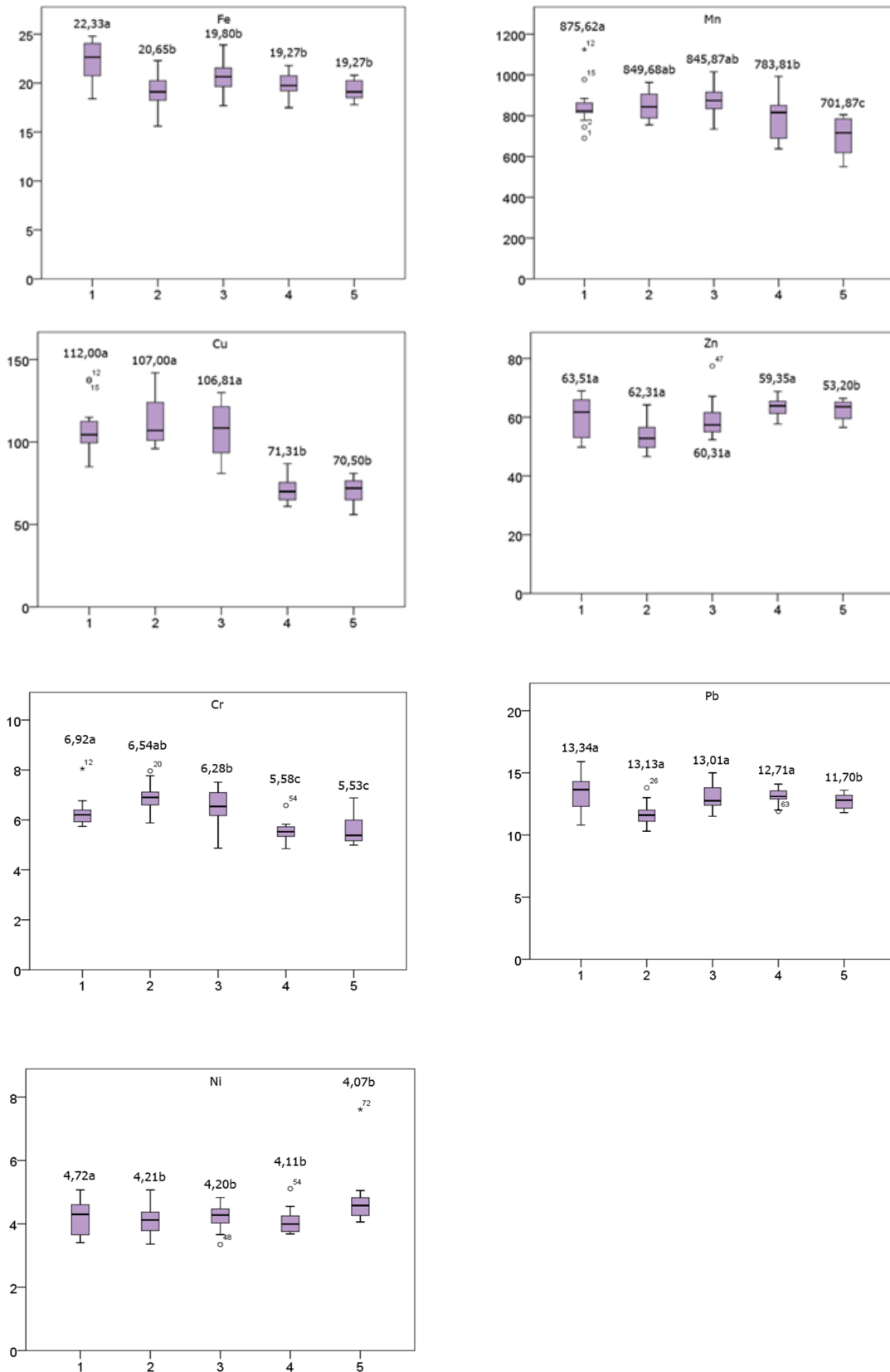
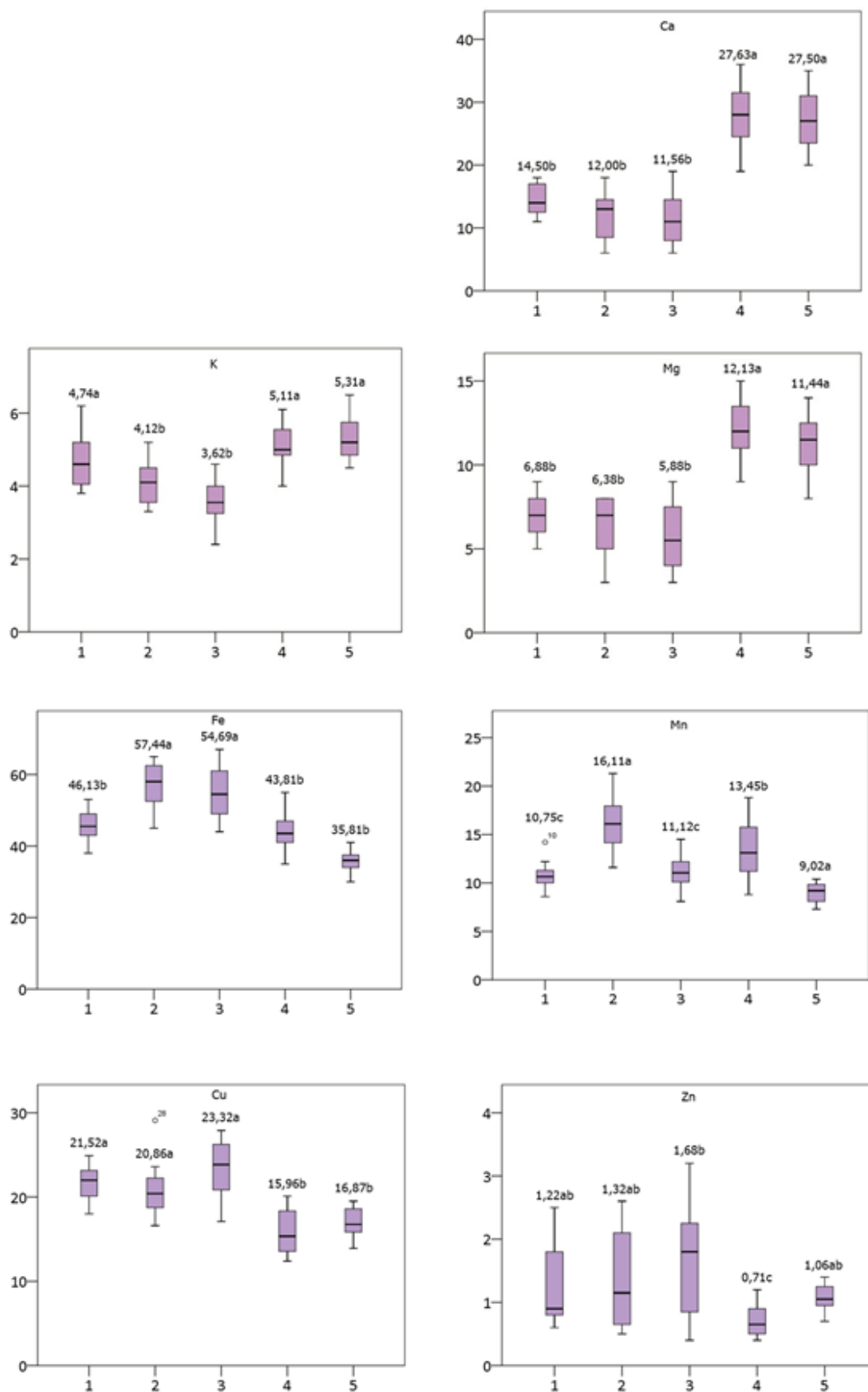


Figura 19: Diagrama de cajas (Box plot) de macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con el métodos US-EPA.

B) Macronutrientes micronutrientes y metales pesados extraídos con DTPA. (1- Entrerrodada, 2-Rodada, 3-Hilera de cepas ,4-Rodada, 5-Entrerrodada)



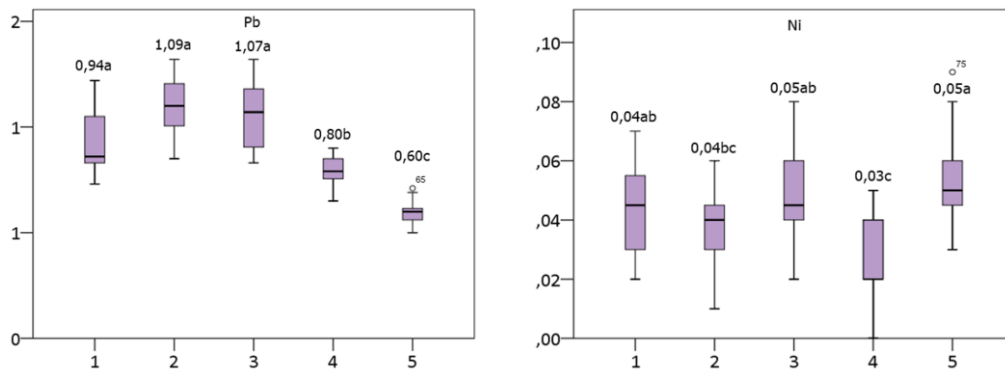


Figura 20: Diagrama de cajas (Box Plot) de macronutrientes y metales pesados extraídos con el método DTPA.

Con respecto a las concentraciones de elementos totales, en la figura 19 se comprueba que, para los micronutrientes, no hay diferencias significativas, como ocurre con P, Ca y Mg o bien que las diferencias ocurren entre las dos calles, pero no entre usos (hilera, rodada y entre rodada (Mg)). Esto también se puede establecer por lo que toca a los micronutrientes y a los metales pesados; por ejemplo el Cu presenta diferencias significativas entre ambas calles, pero no entre la hileras y la primera calle.

En la Figura 20 que corresponde a las concentraciones de elementos extraídas con DTPA, también se observa un patrón de distribución en el que las diferencias más importantes ocurren entre las dos calles. Esto se aprecia para Ca y Mg. El K, por el contrario, presenta la menor concentración en la hilera, pero esta no es significativamente diferente de una de las rodadas.

El Fe tiene una tendencia diferente a la que comentábamos con el Ca y Mg, ya que el valor más alto prácticamente está en la línea central donde se encuentran las plantas y les sigue la rodada izquierda, después muy ajustado la entre rodada también izquierda y después el lado derecho. Para el Mn es más bajo el valor en la línea central y las dos entre rodadas, solo tiene una mayor concentración las rodadas.

El Cu, podemos ver que los valores son bastante más altos en el centro donde se encuentra en la planta y después baja más la concentración en el lado derecho que el izquierdo. Por lo que respecta al Zn, tiene una buena concentración en el lado izquierdo y centro después disminuye hacia la derecha.

Por tanto, viendo las gráficas nos hacemos una idea de cómo se distribuyen los elementos dentro de la parcela y cómo van a ir variando sus concentraciones, bien por ser donde se encuentra la vid o por el tratamiento del suelo.

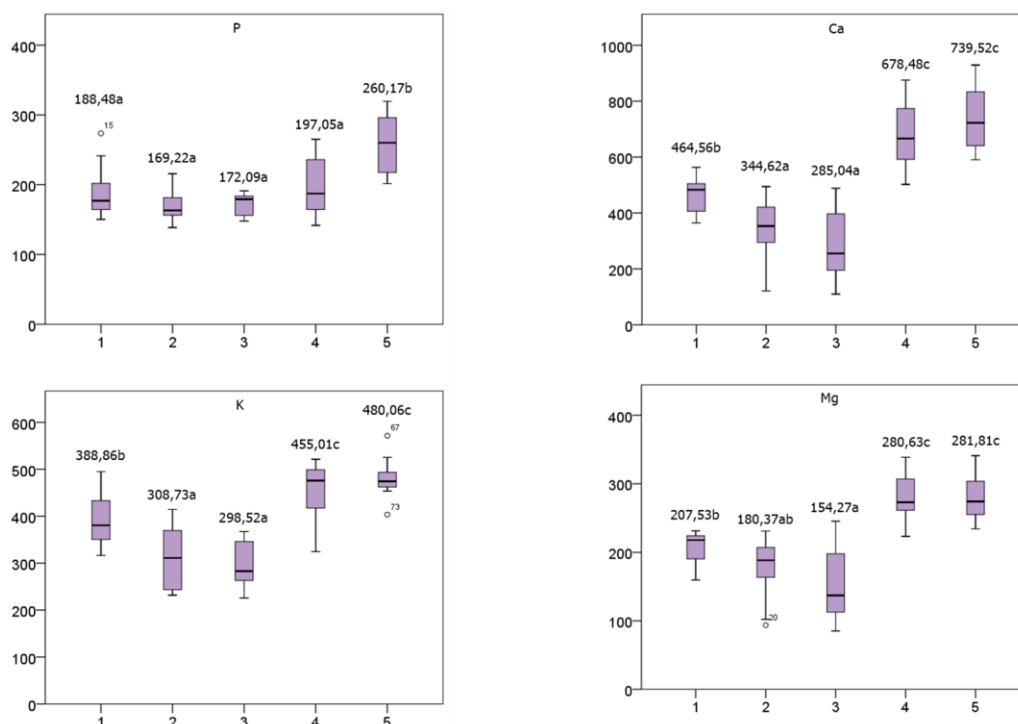
Por último, se muestran las gráficas para metales pesados, el Cd y el Cr, no están presentes porque sus valores son bajos y aun cambiando la escala como con el Ni, eran imperceptibles.

C) Macronutrientes micronutrientes y metales pesados extraídos con Mehlich-3.
(1-Entrerrodada, 2-Rodada, 3-Hilera de cepas, 4-Rodada, 5-Entrerrodada)

En la figura 21, se representan los datos obtenidos tras extracción con Mehlich 3. Se observa que las concentraciones son distintas ya que, si no es imposible poder mostrarlo de esta manera, para el Ca vemos como hacia la izquierda hay menos concentración del elemento que hacia la derecha de la línea central, esto puede ser debido a que nos comentaron que estas viñas se fertilizaban una línea sí y otra no, o por la pequeña inclinación del terreno, que puede provocar ese lavado de materia y su posterior acumulación en la línea inferior por erosión. El Mg presenta una distribución con bastante similitud a la del Ca.

Para P y K una vez más observamos que el nivel bajo de concentración está donde se encuentra la vid, si es un poco mayor el valor de la derecha, pero casi inapreciable, lo más significativo es que el valor más bajo se encuentra en la línea de la vid. Para el Mg sigue el patrón del Ca, hacia la izquierda tiene valores más bajos de hacia la derecha.

Fe y Mn presentan diferencias entre la hilera de cepas y las restantes posiciones, que son más importantes para el primero que para el segundo.



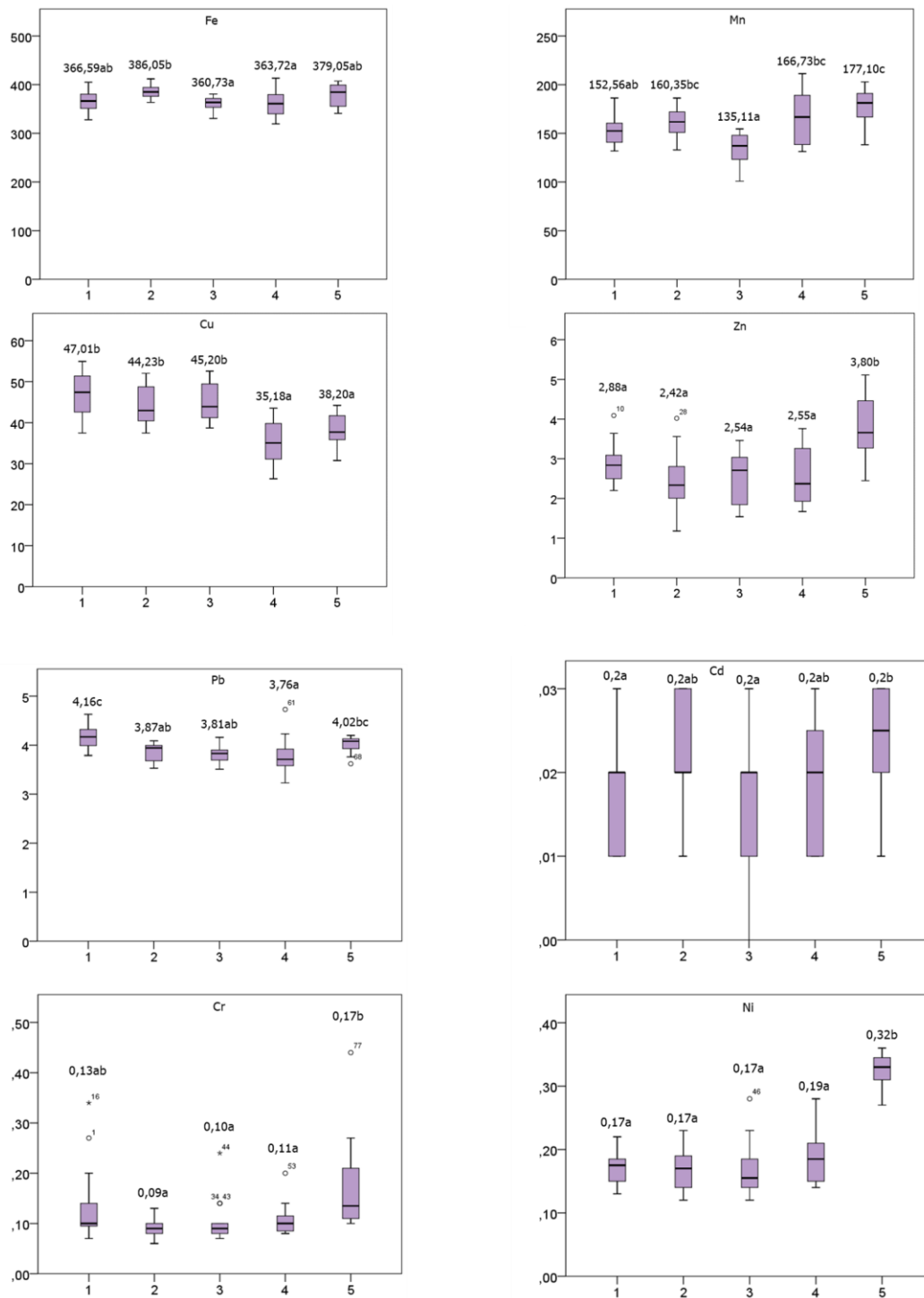


Figura 21: Diagrama de cajas (Box plot) de macronutrientes, micronutrientes y metales pesados extraídos con el método Mehlich 3.

Por lo que respecta al Cu, se aprecia una clara asimetría entre las dos calles, siendo la hilera de vides similar a la primera calle. El Zn, por el contrario, es más abundante en la segunda calle.

En el caso del Cr, Ni y Cd, tenemos que fijarnos que las concentraciones son muy bajas, las barras de error se solapan, con lo cual no existen grandes diferencias de distribución de este metal.

Para el Pb sí que tenemos una escala mayor y podemos decir que la parte de la izquierda, es decir, la segunda calle, tiene valores más altos incluyendo la línea central y hacia el lado derecho tenemos una menor concentración.

3.2.2. Análisis Multifractal

En el caso de la microparcela, para el análisis multifractal se ha utilizado la técnica del “gliding box”. Esta técnica permite realizar análisis multifractal con un número mucho menor de puntos muestrales que con el método de “box counting”, ya que este último requiere que el número de puntos en cada dimensión sea una potencia de 2. En todos los casos considerados, se calcularon las funciones de partición para momentos, q , comprendidos entre -5 y 5, espaciados por 0,5, de la misma forma que se hizo para el análisis de las muestras del transecto.

En todas las series de datos estudiadas, los coeficientes de determinación, R^2 , de los momentos y la escala, en un gráfico log-log, fue superior a 0,999, por lo que se decidió no presentarlas en este documento. El comportamiento multifractal de las variables estudiadas puede ser observado mediante el uso de los espectros de dimensión generalizada y los espectros de singularidad, que se presentan a continuación.

3.2.2.1 Espectros de dimensión generalizada

A) MACRONUTRIENTES

Los espectros de dimensión generalizada, obtenidos para las concentraciones de macronutrientes obtenidos con los tres métodos de extracción, se presentan en la figura 23. Los tres paneles presentan la misma escala en el eje Y para facilitar la comparación. Nuevamente, se han extraído los parámetros más característicos de estos espectros, los cuales se presentan en la tabla 29.

En primer lugar, cabe destacar que, para cada macronutriente, las distribuciones más homogéneas las presentan los contenidos totales, ya que sus espectros tienen una amplitud (diferencia $D_{-5}-D_5$) menor que los respectivos espectros de los contenidos extraídos con Mehlich-3 o DTPA (tabla 29). De hecho, los espectros de los contenidos totales son muy próximos a una distribución monofractal, ya que D_0 , D_1 , y D_2 muy próximos entre sí, de modo que la desigualdad $D > D_1 > D_2$ no se aprecia claramente, particularmente en el caso del Mg. Los valores extremos del espectro es decir la diferencia ($D_{-5}-D_5$) tiene una amplitud poco importante, que oscila entre 0,018 para Mg y 0,085 para Ca. Por tanto, las concentraciones totales presentan un comportamiento quasimultifractal.

En las distribuciones espaciales de los macroelementos extraídos con DTPA y Mehlich 3, se aprecia una mayor heterogeneidad en los espectros, que está asociada tanto a los valores altos de las concentraciones como a los bajos, como se puede ver en el aumento

tanto del valor de D_{-5} , relacionado con los valores más bajos de la variable, como en el descenso en D_5 , que caracteriza los valores altos de la misma. En las series de datos obtenidas tras la extracción con DTPA se comprueba que la diferencia ($D_{-5}-D_5$) oscila entre 0,118 en el caso del K y 0,521 para el Ca. En los datos obtenidos tras extracción con Mehlich 3, ($D_{-5}-D_5$) varía de 0,111 para el P a 0,612 para Ca.

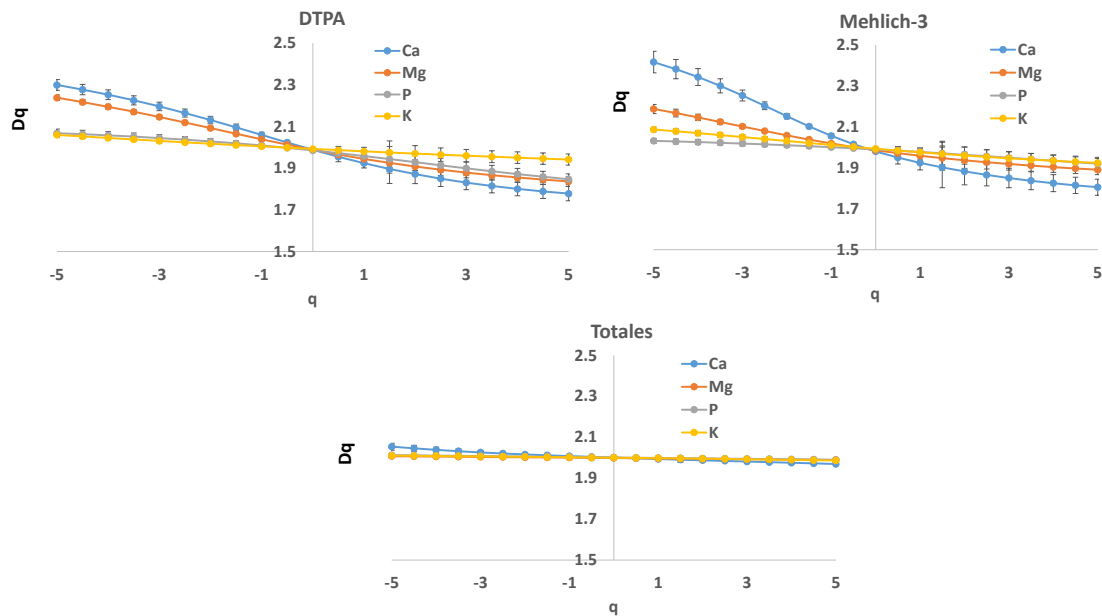


Figura 22: Espectros de dimensión generalizada para los macronutrientes totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 en las muestras de la microparcela.

En consecuencia, al comparar entre si los elementos, en las series de datos extraídas con DTPA y Mehlich 3, las distribuciones más heterogéneas, y por tanto la mayor multifractalidad, se encuentran en el Ca, seguido del Mg, y las menores las presentan P y K, que son muy similares entre sí, y que son más próximas a una distribución monofractal, es decir presentan un grado menor de multifractalidad.

Si bien el análisis multifractal del transecto y de la microparcela han sido realizados con distintos métodos, y por tanto las comparaciones deben ser realizadas con cuidado, puede apreciarse que los espectros de la microparcela tienen una amplitud mayor que los del transecto (Tabla 15). En el caso de los macronutrientes, esto no es tan evidente en los elementos totales, que reflejan la composición mineral del suelo (la cual no depende tanto del manejo del cultivo) como en aquellos que se encuentran en formas disponibles y que pueden ser producto tanto de la absorción por las plantas como por la fertilización (formas extraíbles con DTPA y Mehlich-3). Así, las diferencias entre estos espectros estarían

indicando la heterogeneidad producida por los manejos de las vides, fundamentalmente, como se ha dicho, como resultado de la actividad de las vides y la aplicación localizada de fertilizantes.

Tabla 29: Parámetros de la función espectro de dimensión generalizada de los macronutrientes extraídos por diferentes métodos en la microparcela. (Los números entre paréntesis indican error estándar).

Método	Elementos	D ₅ -D ₅	D ₅	D ₅	D ₀	D ₁	D ₂
DTPA	Ca	0,521	2,299 (0,026)	1,778 (0,034)	1,988 (0,000)	1,924 (0,023)	1,871 (0,034)
	K	0,118	2,059 (0,008)	1,941 (0,027)	1,992 (0,000)	1,980 (0,019)	1,970 (0,038)
	Mg	0,401	2,237 (0,013)	1,836 (0,024)	1,988 (0,000)	1,944 (0,016)	1,908 (0,033)
	P	0,221	2,068 (0,019)	1,847 (0,025)	1,985 (0,000)	1,958 (0,020)	1,928 (0,040)
Mehlich-3	Ca	0,612	2,417 (0,052)	1,805 (0,039)	1,980 (0,000)	1,925 (0,035)	1,883 (0,065)
	K	0,163	2,087 (0,012)	1,924 (0,027)	1,993 (0,000)	1,976 (0,021)	1,960 (0,042)
	Mg	0,297	2,188 (0,022)	1,891 (0,024)	1,986 (0,000)	1,959 (0,020)	1,937 (0,040)
	P	0,111	2,032 (0,013)	1,921 (0,026)	1,990 (0,000)	1,978 (0,018)	1,964 (0,037)
Totales	Ca	0,085	2,054 (0,017)	1,969 (0,003)	2,000 (0,000)	1,994 (0,004)	1,987 (0,008)
	K	0,024	2,010 (0,003)	1,986 (0,001)	2,000 (0,000)	1,998 (0,002)	1,995 (0,004)
	Mg	0,018	2,007 (0,002)	1,989 (0,002)	1,999 (0,000)	1,997 (0,001)	1,995 (0,002)
	P	0,023	2,013 (0,001)	1,990 (0,006)	2,001 (0,000)	1,999 (0,000)	1,997 (0,007)

B) MICRONUTRIENTES

En comparación con los macronutrientes, los micronutrientes presentan espectros de dimensión generalizada con muy poca amplitud, independientemente del método de extracción utilizado (figura 23 y tabla 30), que, en general, presentan escasa multifractalidad y son indicativas de un comportamiento quasimonofractal.

La excepción al comportamiento antes descrito es el del Zn, que tiene espectros sigmoideos bien definidos, con una amplitud similar o superior a la observada en los macronutrientes, ya que la diferencia (D₅-D₅) vale 0,559 para Zn DTPA y 0,200 para Zn

Mehlich 3. Para los restantes elementos, incluyendo Zn total, el parámetro $(D_{-5}-D_5)$ con frecuencia es inferior a 0,100, indicando un comportamiento cuasi monofractal.

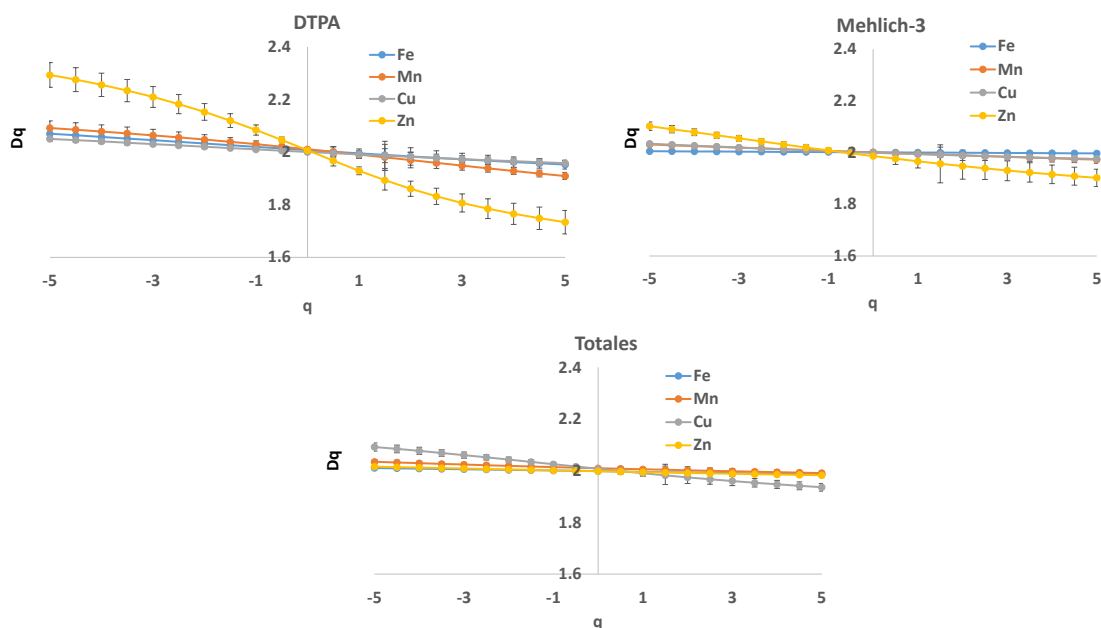


Figura 23: Espectros de dimensión generalizada para los micronutrientes totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 en las muestras de la microparcela.

Como en el caso de los macronutrientes, los espectros de la microparcela tienen una amplitud mayor que los del transecto (tabla 16), fundamentalmente las formas extraíbles con DTPA y Mehlich-3, que estarían indicando una mayor heterogeneidad en la medida resultado de diferencias en la distribución espacial de la variable en una y dos dimensiones como consecuencia de la extracción por el cultivo, y en el caso del Cu, muy probablemente por la aplicación localizada de fungicidas.

Si bien en el transecto todas las muestras se recogieron en una zona del cultivo con el mismo uso (entre dos hileras del cultivo y en la zona entrerodadas), el muestreo de la microparcela incluyó dos zonas entre rodadas de dos hileras, dos rodadas del tractor, y una hilera de vides. Todas estas microzonas están sujetas a diferente manejo y diferente actividad biológica relacionada con el cultivo o con la vegetación en las calles, lo que se puede traducir en diferencias en la distribución y las formas geoquímicas de los nutrientes.

Por ejemplo, es de esperar que el Cu, que es la base de los antifúngicos que se aplican a las vides, y que es lavado de las hojas por la lluvia y se acumula en el suelo, tenga unos valores más elevados en las muestras de la hilera de cultivo en comparación con las concentraciones de las calles. Estas diferencias entre microzonas con distinto uso deberían contribuir al incremento de la heterogeneidad espacial de este elemento.

Tabla 30: Parámetros de la función espectro de dimensión generalizada de los micronutrientes extraídos por diferentes métodos en la microparcela. (Los números entre paréntesis indican error estándar.)

Método	Elementos	D ₋₅ -D ₅	D ₋₅	D ₅	D ₀	D ₁	D ₂
DTPA	Fe	0,118	2,070 (0,018)	1,952 (0,017)	2,007 (0,000)	1,996 (0,017)	1,984 (0,033)
	Mn	0,182	2,091 (0,027)	1,909 (0,013)	2,011 (0,000)	1,991 (0,015)	1,970 (0,029)
	Cu	0,092	2,050 (0,008)	1,958 (0,010)	2,000 (0,000)	1,991 (0,009)	1,982 (0,017)
	Zn	0,559	2,293 (0,047)	1,734 (0,044)	2,007 (0,000)	1,929 (0,015)	1,861 (0,029)
Mehlich-3	Fe	0,008	2,005 (0,000)	1,997 (0,002)	2,001 (0,000)	2,000 (0,001)	1,999 (0,003)
	Mn	0,058	2,031 (0,005)	1,973 (0,014)	2,001 (0,000)	1,995 (0,010)	1,989 (0,019)
	Cu	0,059	2,034 (0,003)	1,975 (0,005)	1,999 (0,000)	1,994 (0,003)	1,989 (0,007)
	Zn	0,200	2,102 (0,016)	1,902 (0,033)	1,986 (0,000)	1,966 (0,025)	1,948 (0,050)
Totales	Fe	0,025	2,010 (0,002)	1,985 (0,006)	1,998 (0,000)	1,996 (0,006)	1,993 (0,006)
	Mn	0,045	2,035 (0,009)	1,990 (0,007)	2,001 (0,000)	2,005 (0,006)	2,001 (0,013)
	Cu	0,156	2,092 (0,016)	1,936 (0,015)	2,007 (0,000)	1,990 (0,011)	1,974 (0,023)
	Zn	0,034	2,016 (0,001)	1,982 (0,005)	1,999 (0,000)	1,994 (0,003)	1,991 (0,006)

Por esta razón, la heterogeneidad de la distribución espacial del Cu total es relativamente más importante que la de los otros tres micronutrientes, de modo que para este elemento la diferencia (D₋₅-D₅) vale 0,156, siendo muy superior a la de los restantes micronutrientes. Por tanto, fruto de la aplicación de fungicidas aumenta considerablemente la multifractalidad y la heterogeneidad espacial del contenido total en Cu, en relación con la de las formas extraíbles mediante DTPA y Mehlich 3.

C) METALES PESADOS

Los espectros de dimensión generalizada de los metales pesados extraídos en las muestras de la microparcela se presentan en la figura 24. Ninguna de las tres extracciones proporciono series completas de datos de Cd, y en el caso de las extracciones con DTPA, tan solo se obtuvieron datos para el Pb, por lo que en estas series con datos faltantes no se presentan los espectros de dimensión generalizada.

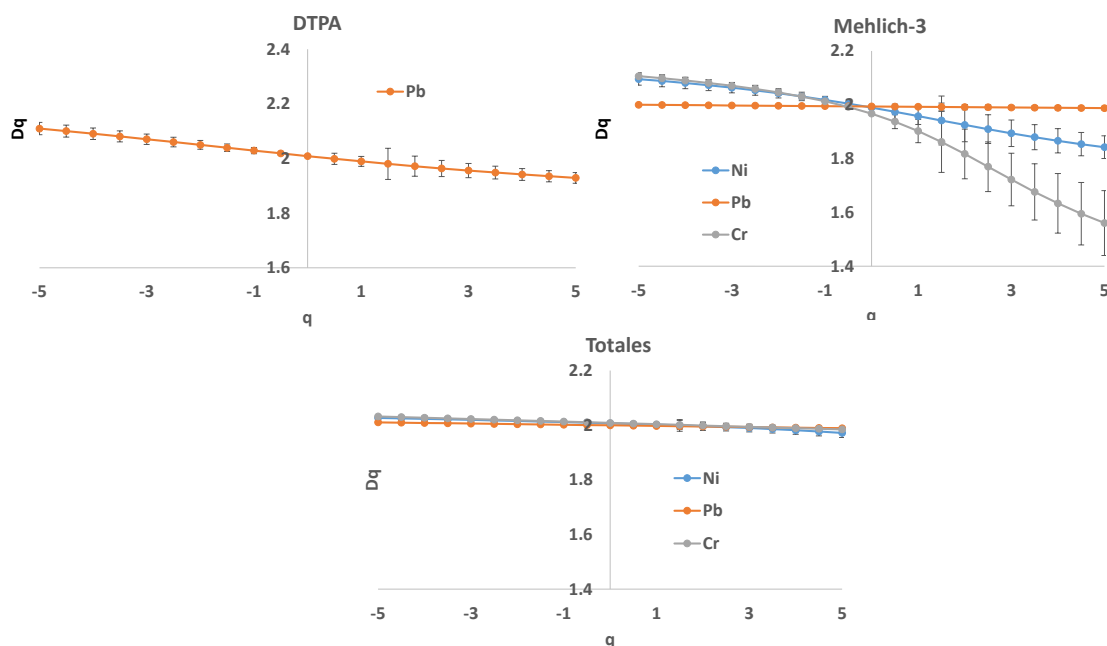


Figura 24: Espectros de dimensión generalizada para los metales pesados totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 en las muestras de la microparcela.

Tabla 31: Parámetros de la función espectro de dimensión generalizada de los metales pesados extraídos por diferentes métodos en la microparcela. (Los números entre paréntesis indican error estándar.)

Método	Elementos	$D_{-5}-D_5$	D_{-5}	D_5	D_0	D_1	D_2
DTPA	Pb	0,181	2,110 (0,023)	1,929 (0,019)	2,009 (0,000)	1,989 (0,018)	1,971 (0,037)
Mehlich-3	Ni	0,253	2,095 (0,022)	1,842 (0,042)	1,989 (0,000)	1,958 (0,031)	1,925 (0,062)
	Pb	0,012	1,999 (0,003)	1,987 (0,006)	1,993 (0,000)	1,993 (0,005)	1,991 (0,010)
	Cr	0,545	2,106 (0,012)	1,561 (0,12)	1,967 (0,000)	1,902 (0,043)	1,817 (0,092)
Totales	Ni	0,055	2,027 (0,002)	1,972 (0,017)	2,007 (0,000)	2,002 (0,008)	1,996 (0,015)
	Pb	0,021	2,010 (0,002)	1,989 (0,005)	1,999 (0,000)	1,997 (0,003)	1,995 (0,006)
	Cr	0,047	2,032 (0,006)	1,985 (0,005)	2,008 (0,000)	2,004 (0,005)	1,999 (0,010)

Nuevamente, aunque solamente fue posible observarlo para el Pb, la extracción con DTPA fue la que produjo un espectro con mayor amplitud de las tres contempladas. Como en el caso de los micronutrientes, los espectros de la microparcela indican una mayor heterogeneidad en la distribución comparados con aquellos del transecto (tabla 17).

Por otra parte el sigmoideo que representa la dimensión generalizada del Cr extraído con Mehlich 3 presenta una notable amplitud con un valor $(D_{-5}-D_5) = 0,545$. Además, la amplitud es mayor para la rama derecha (D_0-D_5) que para la rama izquierda, $(D_{-5}-D_0)$, lo que indica una mayor heterogeneidad de las concentraciones elevadas de este elemento, en relación a las concentraciones bajas del mismo.

3.2.2.2 Espectros de singularidad

Los espectros de singularidad, $f(\alpha)$ versus α , para los macronutrientes, micronutrientes y metales pesados obtenidos con los tres métodos de extracción usados en este trabajo se presentan en las figuras 25, 26 y 27, respectivamente; estas gráficas se han calculado para el intervalo de momentos $-5 < q < 5$. Todos los espectros de singularidad presentan forma de parábola invertida con mayor o menor asimetría y amplitud.

Algunos parámetros obtenidos de estos espectros de singularidad para macronutrientes micronutrientes y metales pesados se consignan en las tablas 32, 33 y 34, respectivamente; los parámetros seleccionados fueron el exponente de Hölder de orden 0, α_5 , el mínimo índice de escalamiento local, α_5 , el máximo índice de escalamiento local, α_{-5} , y la amplitud o anchura entre los índices de escalamiento de los momentos extremos, $(\alpha_{-5} - \alpha_5)$, así como de las ramas izquierda $(\alpha_5 - \alpha_0)$ y derecha $(\alpha_0 - \alpha_{-5})$, de la parábola.

Los espectros de singularidad $(f(\alpha) - \alpha)$ confirman los resultados ya obtenidos mediante los espectros de dimensión generalizada, D_q . Se observa un amplio rango de índices de multifractalidad, que corresponden a modelos próximos al monofractal (cuasi multifractales), y otros con un comportamiento claramente multifractal. En conjunto, la mayor heterogeneidad de las series de datos obtenidas en la microparcela, correspondió al Ca extraído con DTPA (figura 25) y al Zn extraído con Mehlich-3 (figura 26). Estos resultados contrastan con los obtenidos en el transecto, en donde la mayor heterogeneidad de escala se obtuvo para Ni y Cd extraídos con DTPA.

A) MACRONUTRIENTES

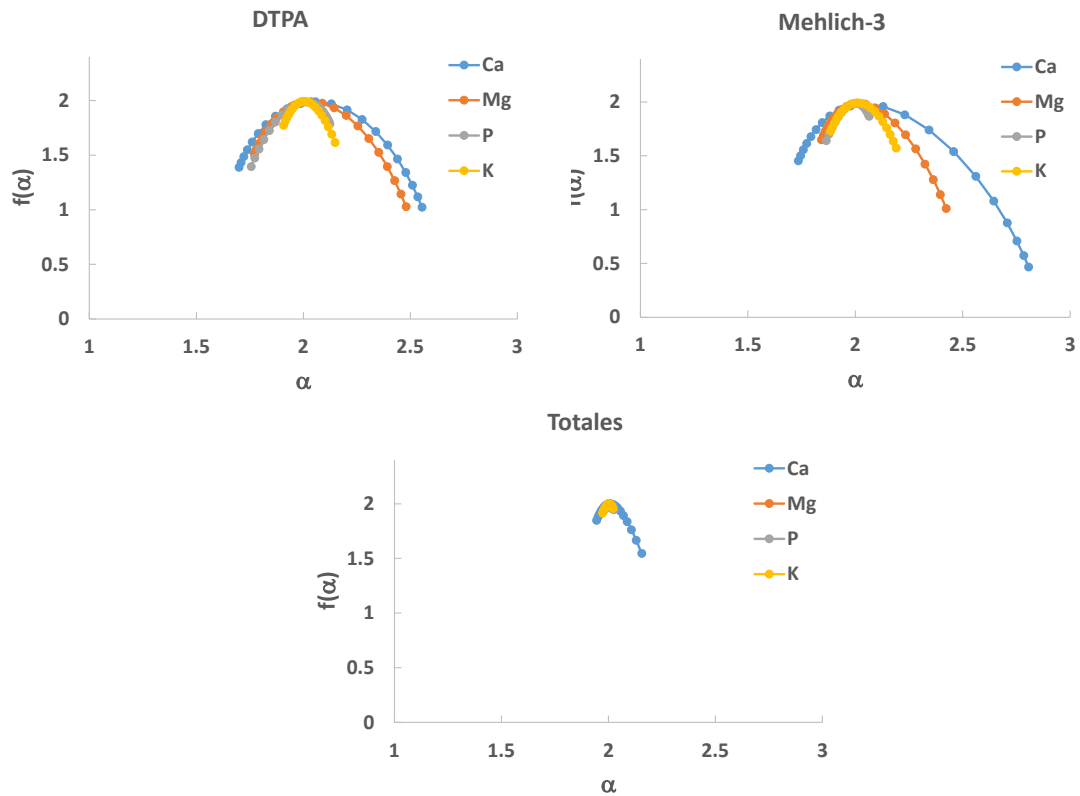


Figura 25: Espectros de singularidad para los macronutrientes totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 en la microparcela.

Los espectros de singularidad de los macronutrientes presentan una menor heterogeneidad de escala en las series de datos que contienen las concentraciones totales extraídos con ácido nítrico (método US-EPA) que en aquellas cuyos datos se obtienen por extracción con las soluciones DTPA o Mehlich 3. El Ca es el elemento que presenta una mayor heterogeneidad de escala, o multifractalidad independientemente del método de extracción. A su vez el Mg presenta mayor heterogeneidad de escala que el P o el K.

Los espectros de singularidad de K, Ca y Mg extraídos con DTPA y Mehlich 3 presentan asimetría hacia la derecha, con una mayor amplitud de la rama derecha en relación con la izquierda, contrariamente a lo que ocurre con el P.

Tabla 32: Parámetros de la función espectro de singularidad de los macronutrientes extraídos por diferentes métodos en la microparcela. (Los números entre paréntesis indican error estándar.)

Método	Elemento	$\alpha_{-5}-\alpha_5$	α_0	α_{-5}	α_5	$\alpha_{-5}-\alpha_0$	$\alpha_0-\alpha_5$	$\alpha_{-5}-\alpha_0$ / $\alpha_0-\alpha_5$
DTPA	P	0,368	2,011 (0,020)	2,124 (0,028)	1,756 (0,031)	0,114	0,254	0,447
	Ca	0,855	2,057 (0,025)	2,554 (0,044)	1,700 (0,051)	0,498	0,357	1,393
	K	0,241	2,004 (0,017)	2,148 (0,010)	1,908 (0,025)	0,144	0,096	1,496
	Mg	0,709	2,035 (0,016)	2,480 (0,026)	1,771 (0,035)	0,444	0,265	1,679
Mehlich-3	P	0,200	2,002 (0,017)	2,065 (0,015)	1,865 (0,023)	0,063	0,137	0,458
	Ca	1,071	2,045 (0,029)	2,806 (0,109)	1,735 (0,048)	0,761	0,310	2,453
	K	0,305	2,011 (0,019)	2,191 (0,011)	1,885 (0,023)	0,179	0,126	1,421
	Mg	0,580	2,016 (0,017)	2,423 (0,062)	1,843 (0,023)	0,407	0,173	2,453
Totales	P	0,045	2,004 (0,003)	2,026 (0,002)	1,981 (0,003)	0,022	0,023	0,971
	Ca	0,210	2,007 (0,006)	2,155 (0,048)	1,945 (0,006)	0,148	0,062	2,375
	K	0,048	2,003 (0,003)	2,021 (0,005)	1,972 (0,004)	0,018	0,030	0,589
	Mg	0,037	2,000 (0,001)	2,018 (0,003)	1,981 (0,003)	0,018	0,019	0,939

B) MICRONUTRIENTES

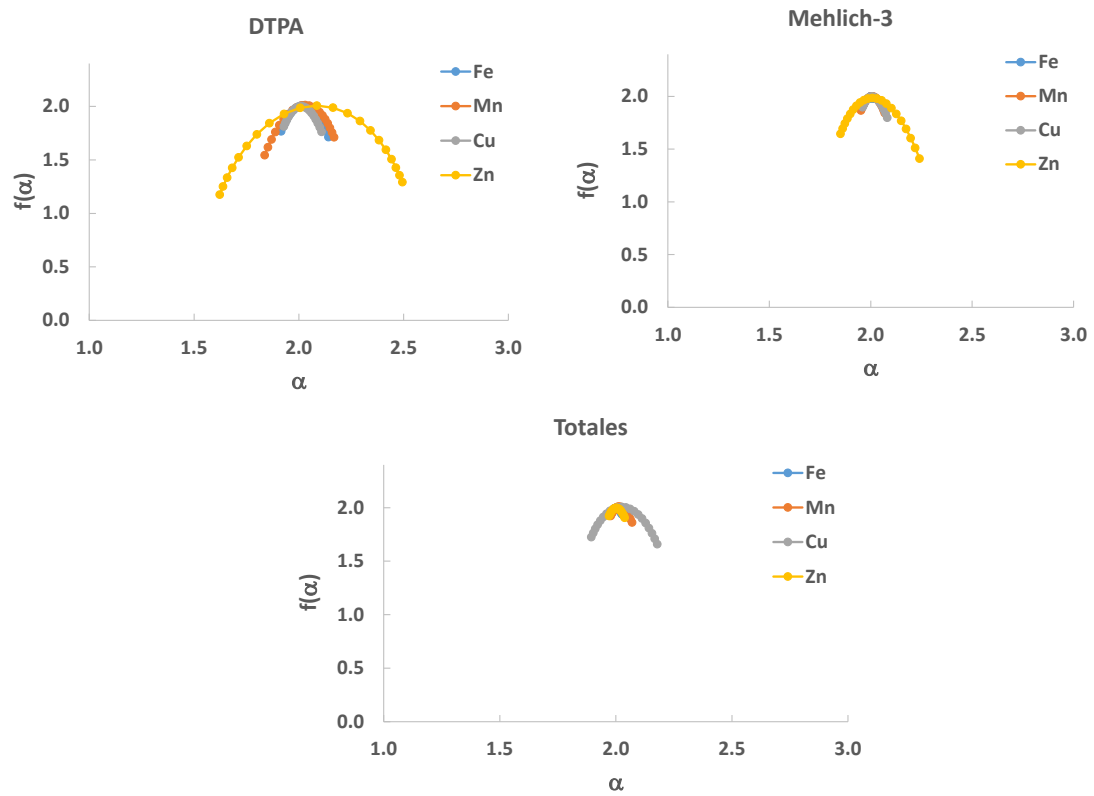


Figura 26: Espectros de singularidad para los micronutrientes totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 en la microparcela.

Tabla 33: Parámetros de la función espectro de singularidad de los micronutrientes extraídos por diferentes métodos en la microparcela. (Los números entre paréntesis indican error estándar.)

Método	Elemento	$\alpha_{-5}-\alpha_5$	α_0	α_{-5}	α_5	$\alpha_{-5}-\alpha_0$	$\alpha_0-\alpha_5$	$\alpha_{-5}-\alpha_0$ / $\alpha_0-\alpha_5$
DTPA	Fe	0,226	2,020 (0,019)	2,141 (0,025)	1,916 (0,009)	0,121	0,105	1,161
	Mn	0,332	2,031 (0,022)	2,168 (0,037)	1,836 (0,029)	0,137	0,195	0,706
	Cu	0,179	2,010 (0,009)	2,108 (0,012)	1,929 (0,007)	0,098	0,082	1,199
	Zn	0,872	2,086 (0,027)	2,494 (0,059)	1,622 (0,058)	0,408	0,464	1,878
Mehlich-3	Fe	0,017	2,002 (0,002)	2,011 (0,001)	1,994 (0,003)	0,009	0,008	1,108
	Mn	0,117	2,007 (0,009)	2,069 (0,006)	1,952 (0,013)	0,062	0,055	1,122
	Cu	0,121	2,006 (0,004)	2,081 (0,006)	1,960 (0,005)	0,076	0,046	1,662
	Zn	0,389	2,008 (0,021)	2,240 (0,046)	1,851 (0,025)	0,233	0,157	1,486
Totales	Fe	0,050	2,001 (0,003)	2,025 (0,004)	1,975 (0,007)	0,024	0,026	0,919
	Mn	0,092	2,014 (0,008)	2,069 (0,013)	1,977 (0,004)	0,055	0,036	1,516
	Cu	0,284	2,025 (0,013)	2,178 (0,029)	1,894 (0,013)	0,153	0,131	1,171
	Zn	0,067	2,001 (0,002)	2,038 (0,002)	1,971 (0,006)	0,036	0,031	1,181

C) METALES PESADOS

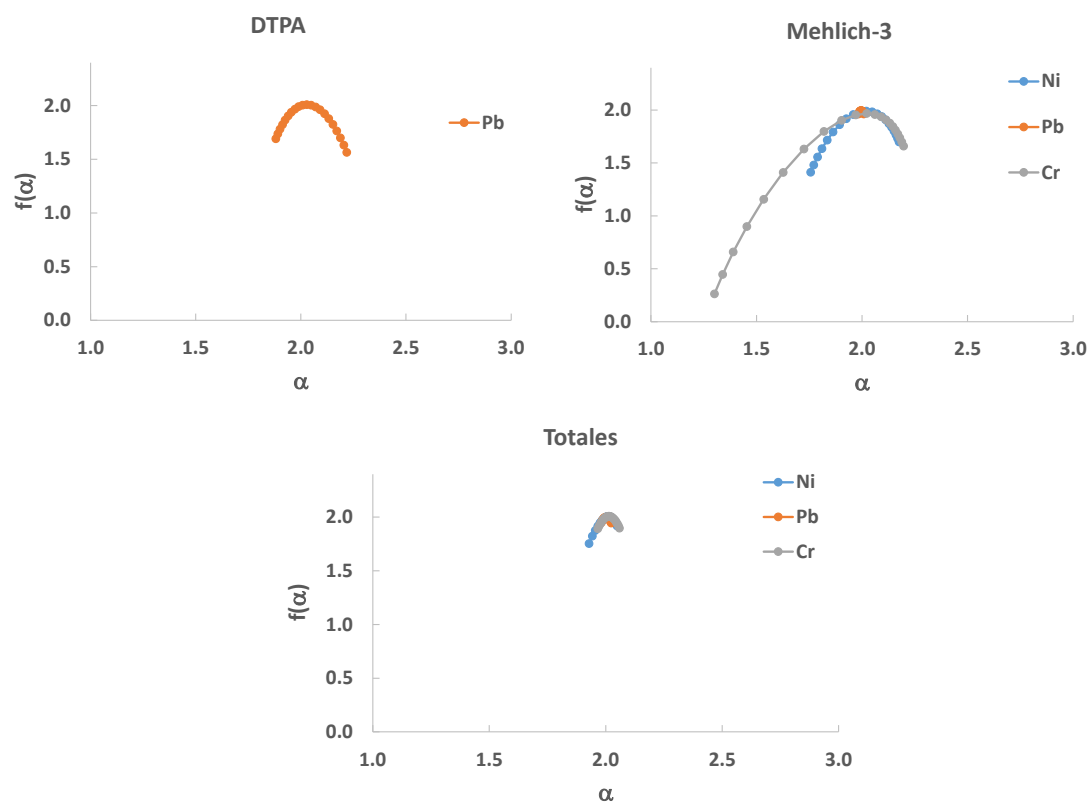


Figura 27: Espectros de singularidad para los metales pesados totales y extraídos con DTPA y Mehlich-3 en la microparcela.

Tabla 34: Parámetros de la función espectro de singularidad de los metales pesados extraídos por diferentes métodos en la microparcela. (Los números entre paréntesis indican error estándar.)

Método	Elemento	$\alpha_{.5-\alpha_5}$	α_0	$\alpha_{.5}$	α_5	$\alpha_{.5-\alpha_0}$	$\alpha_0-\alpha_5$	$\alpha_{.5-\alpha_0}$ / $\alpha_0-\alpha_5$
DTPA	Pb	0,337	2,029 (0,021)	2,219 (0,031)	1,882 (0,012)	0,190	0,147	1,294
Mehlich-3	Ni	0,419	2,020 (0,028)	2,175 (0,031)	1,756 (0,032)	0,155	0,264	0,588
	Pb	0,025	1,995 (0,005)	2,007 (0,003)	1,982 (0,006)	0,012	0,013	0,985
	Cr	0,895	2,021 (0,022)	2,196 (0,017)	1,301 (0,151)	0,175	0,721	0,242
Totales	Ni	0,120	2,011 (0,006)	2,049 (0,005)	1,928 (0,027)	0,037	0,083	0,445
	Pb	0,043	2,002 (0,002)	2,023 (0,004)	1,981 (0,007)	0,022	0,021	1,049
	Cr	0,092	2,013 (0,006)	2,059 (0,009)	1,966 (0,002)	0,045	0,047	0,967

3.3 Análisis Geoestadístico de los elementos extraídos con Mehlich-3 en la microparcela

El análisis geoestadístico de la microparcela se realizó solamente sobre los valores de los elementos obtenidos con la extracción de Mehlich-3. En general, todos los elementos mostraron una fuerte dependencia espacial, como puede verse por los valores de efecto pepita cercanos a 0 de los modelos teóricos ajustados a los semivariogramas experimentales (Tabla 35). De hecho, el valor del efecto pepita se estableció en 0 para P, Ca, K, Mg, Fe, Mn, Cu, Cd y Ni. Para Cr y Pb este parámetro también fue próximo a 0. Por tanto, la excepción a este comportamiento general fue el Zn, que presentó el mayor efecto pepita, indicando una variabilidad a distancias pequeñas que no fue posible caracterizar con el diseño de muestreo empleado.

Tabla 35: Parámetros de los modelos de semivariograma ajustados a los elementos extraídos con Mehlich-3 (C_0 = efecto pepita, C_1 = varianza estructural, a = alcance (cm)).

Variable	Modelo	C_0	C_1	a (cm)
P	Esférico	0,000	285,499	85,618
Ca	Esférico	0,000	24916,880	97,523
K	Esférico	0,000	5551,395	95,790
Mg	Esférico	0,000	2503,615	85,868
Fe	Esférico	0,000	238,649	79,709
Mn	Exponencial	0,000	505,658	156,633
Cu	Esférico	0,000	42,994	300,000
Zn	Esférico	0,258	0,461	300,000
Pb	Esférico	0,049	0,030	338,878
Cd	Esférico	0,000	0,000	77,588
Cr	Esférico	0,002	0,002	300,000
Ni	Esférico	0,000	0,003	109,020

Los modelos de semivariograma que representaron mejor el comportamiento de la semivarianza fueron principalmente esféricos, como suele suceder con muchas propiedades de los suelos. Tan solo el Mn se desvió de este patrón, ya que el modelo ajustado en este caso fue exponencial. Son numerosos los trabajos en los que el modelo esférico es el que se ha empleado con más frecuencia para describir la variabilidad espacial de las propiedades del suelo, siendo el modelo exponencial el segundo en orden de importancia (Trangmar et

al., 1985; Vieira et al., 1987; Vieira 2000; Paz González et al., 2000, 2001; Ulloa Guitián, 2002; Siqueira, 2009; Dafonte et al., 2010; García Tomillo, 2014).

Entre otros autores que estudiaron la dependencia espacial de propiedades del suelo a pequeña escala, se puede citar el estudio de Paz González et al. (2000) en dos microparcels de 100 m², dedicadas a monte y cultivo. En este estudio se comprobó que diversas propiedades generales del suelo, entre ellas materia orgánica, pH, fracciones texturales y cationes y variables del complejo de cambio, presentaban dependencia espacial. También se observó que la parcela cultivada presentaba menor grado de heterogeneidad espacial que la parcela de monte; sin embargo, el efecto pepita de los semivariogramas obtenidos para las parcelas de cultivo fue menor y, por tanto, la continuidad en el origen fue mayor, con respecto a los suelos de monte.

Los alcances de los semivariogramas ajustados oscilaron entre 77,6 cm para Cd y 338,9 cm para Pb. En todos los casos fueron menores que la mayor distancia entre puntos de muestreo, lo cual es indicativo de que con la red de muestreo empleada se consiguió caracterizar toda la dependencia espacial de la mayor parte de los elementos estudiados, lo que también es síntoma de que las variables analizadas se comportan como estacionarias.

Las figuras 28, 29, 30, 31, 32 y 33 muestran los correspondientes mapas de krigeado de las variables analizadas. Lo más destacable de la distribución espacial de los elementos estudiados es que pueden diferenciarse dos grupos: por un lado, aquellos elementos cuya distribución parece no estar relacionada con la posición que ocupan las distintas zonas del viñedo muestreadas (rodada, entre rodada, línea de cultivo) y aquellos que sí muestran cierta relación con las mismas. Destaca el hecho de que los principales nutrientes catiónicos, K (figura 28), Ca y Mg (figura 29) aparecen en concentraciones más bajas a lo largo de la hilera del cultivo (zona central de las gráficas, de izquierda a derecha) que en las zonas adyacentes. Esto podría estar causado por el efecto extractivo de las vides, que lleva a una disminución de estos nutrientes en la zona de influencia del mismo.

Por otro lado, la concentración de estos nutrientes no es igual a ambos lados de la hilera del cultivo, sino que es mayor en la parte superior de la gráfica que en la inferior. Este comportamiento es consistente para estos tres elementos: K, Ca y Mg.

En realidad, los mapas de krigeado abarcan la zona más baja de la calle superior y la zona más alta de la calle inferior., dentro de una parcela orientada perpendicularmente a la pendiente; por ello las diferencias entre las calles también podrían estar relacionadas con

otros factores, como, por ejemplo, la redistribución de fertilizantes durante las operaciones de laboreo, su movilización asociada a erosión laminar, o una combinación de ambas.

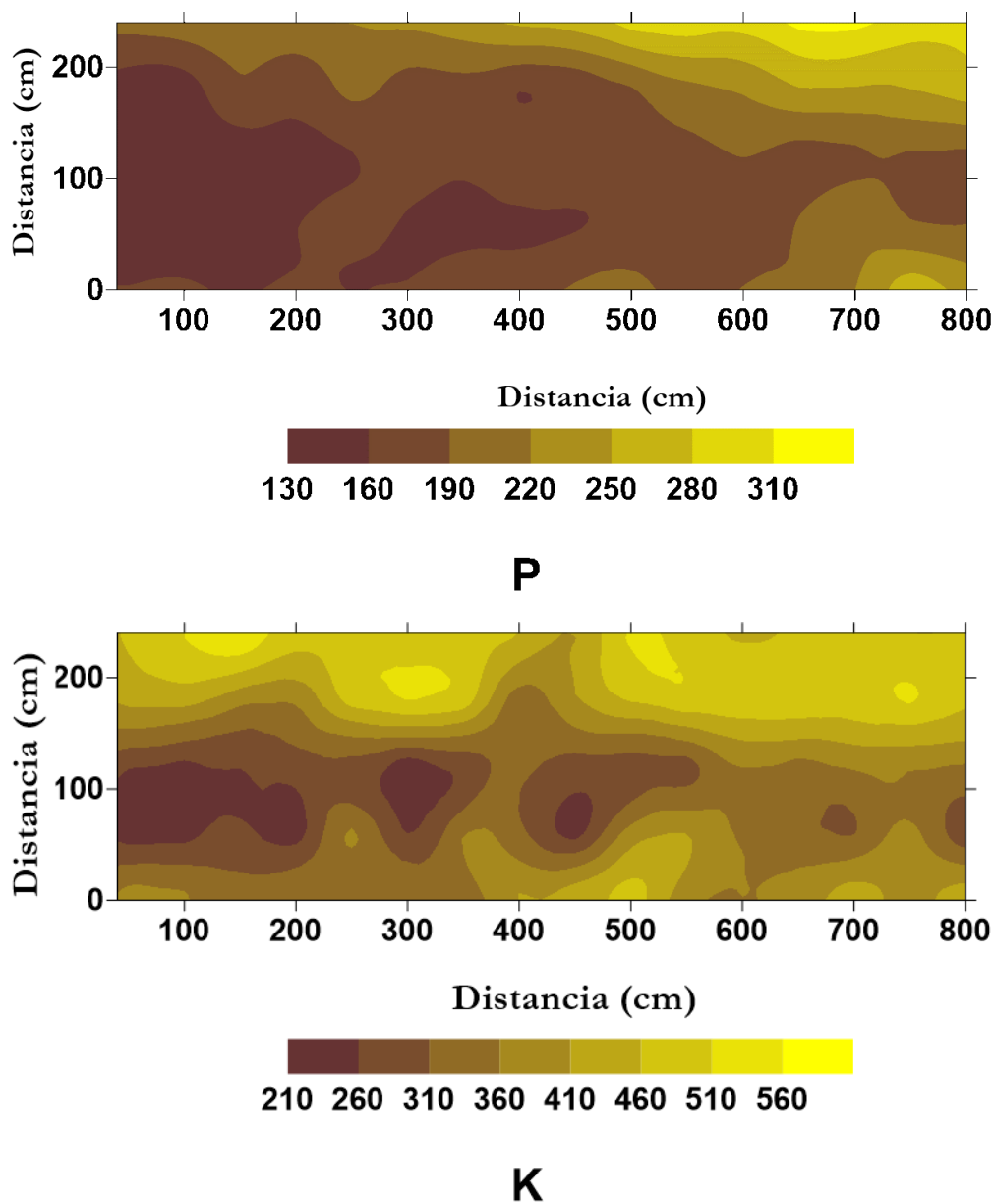


Figura 28: Mapas de krigeados para P y K en la microparcela (mg kg^{-1}).

El P, por su parte (Figura 28), pertenece al grupo de elementos cuya distribución espacial no está claramente relacionada con la hilera del cultivo, ya que aunque puede encontrarse una cierta disminución de la concentración en la parte central del mapa en comparación con las partes superior e inferior, el gradiente mayor se produce en la dirección de izquierda a derecha, encontrándose los valores menores en la primera de ellas.

Los mapas de krigado de P, K, Ca y Mg muestran que las microzonas que se han podido cartografiar presentan diferencias muy notables, de modo que el contenido de estos elementos se puede multiplicar por un factor del orden de 3 a 10 entre unas y otras.

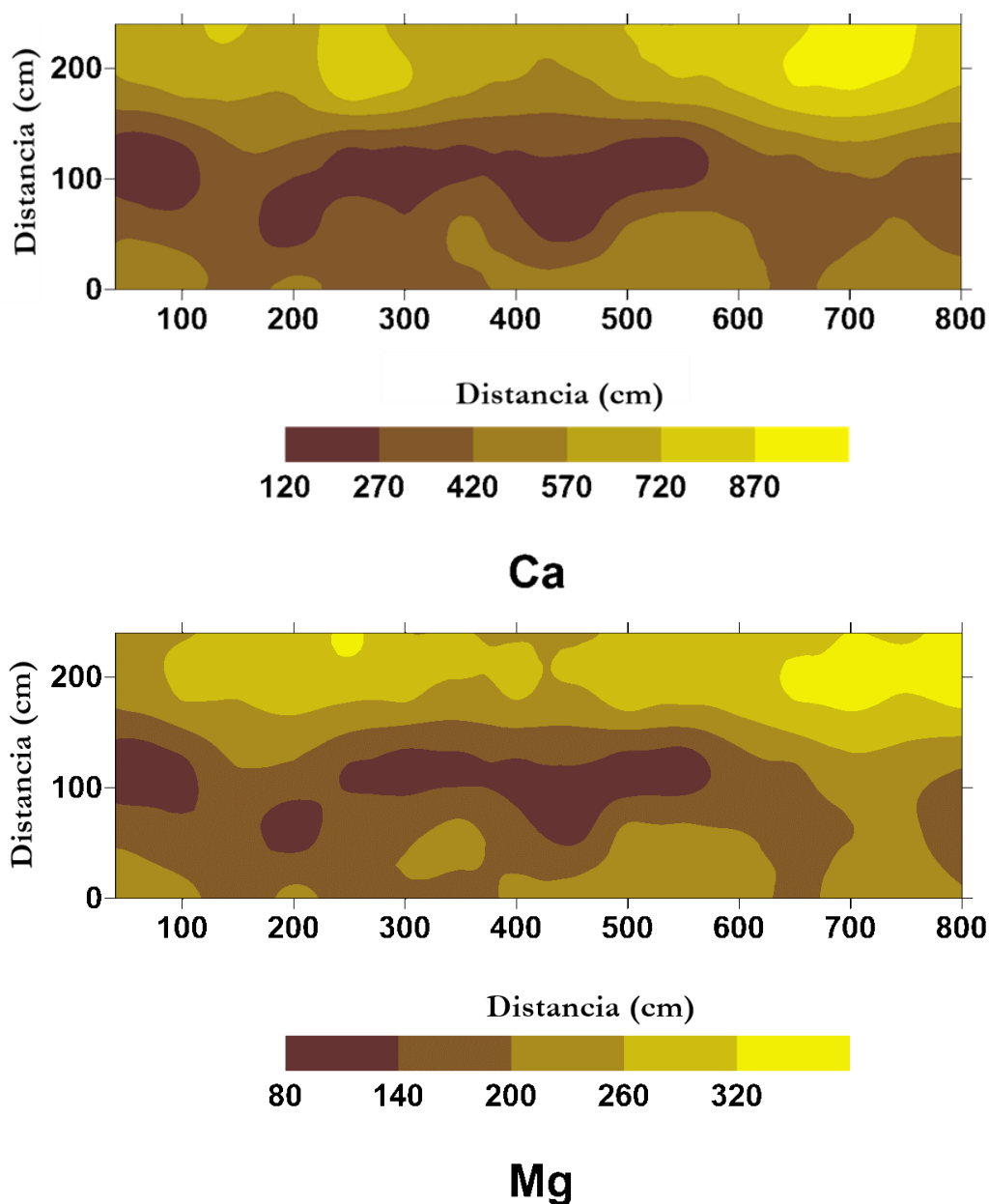


Figura 29: Mapas de krigado para Ca y Mg en la microparcela (mg kg^{-1}).

Las mayores diferencias de concentración dentro de la microparcela se obtuvieron para el Ca, de modo que se cartografiaron microzonas con concentraciones que oscilaron entre 120-270 y otras con 870 -1020 mg kg^{-1} ; en el caso del K, las concentraciones mínimas y máximas variaron entre 210-260 y 560-610 mg kg^{-1} ; para Mg, las oscilaciones fueron entre 80-140 y 320-380 mg kg^{-1} ; finalmente, la distribución espacial del P presentó, en términos

relativos, menores oscilaciones que los tres elementos anteriores pero que todavía pueden considerarse importantes, con cifras comprendidas entre 130-160 y 310-340 mg kg^{-1} .

El Fe y Mn (figura 30) siguen un comportamiento muy similar entre sí. Estos elementos no figuran entre aquellos incluidos en los fertilizantes, por lo que su distribución no estaría relacionada con esta aplicación sino que estaría relacionada con factores edáficos.

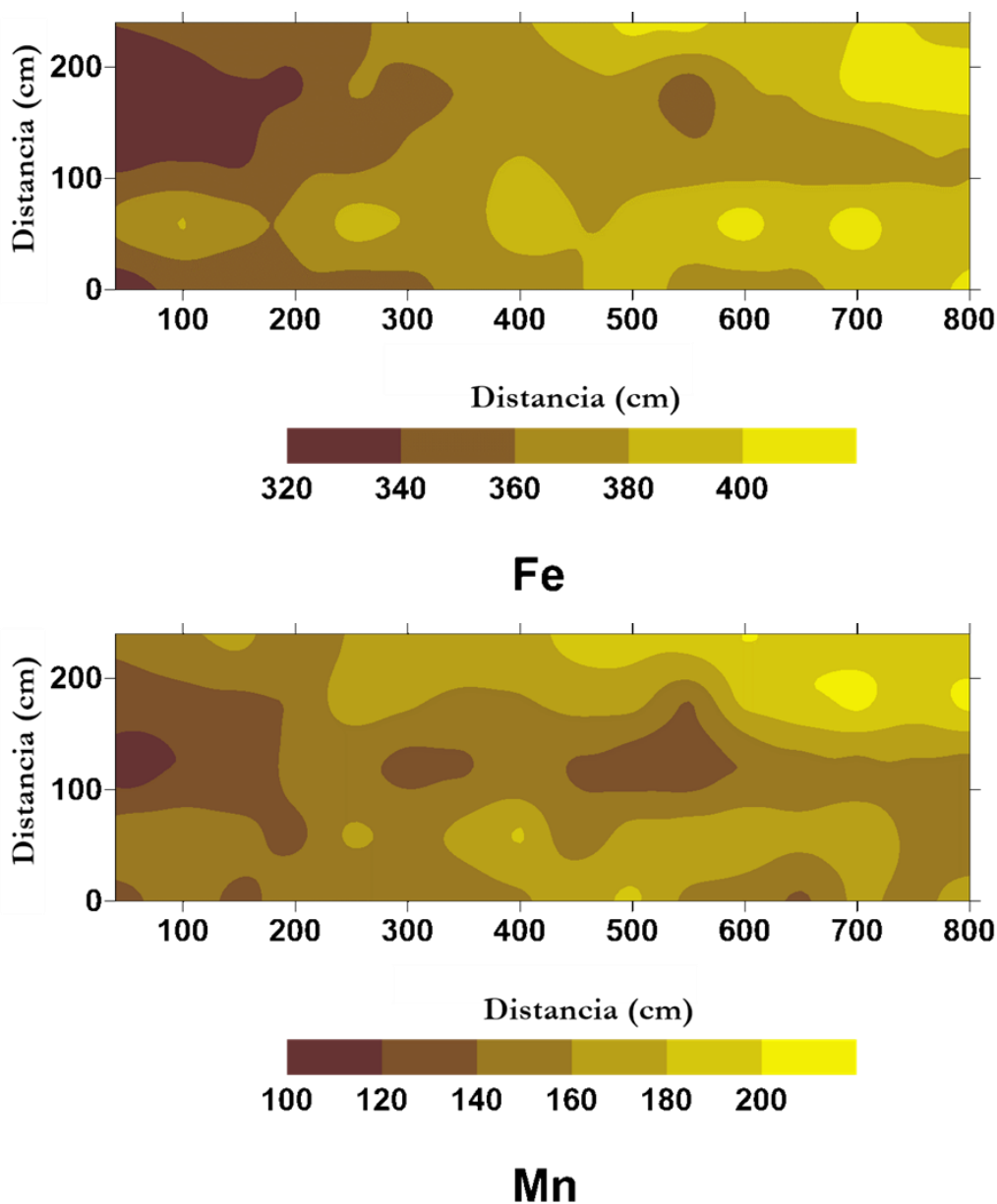


Figura 30: Mapas de krigado para Fe y Mn en la microparcela (mg kg^{-1}).

Las diferencias relativas entre microzonas de los mapas de krigado de los micronutrientes Fe y Mn son inferiores a las obtenidas para P, K, Ca y Mg. Así, el Fe osciló entre 310-340 y 400-420 mg kg^{-1} , mientras que en el caso del Mn, las concentraciones

variaron van de 100-120 a 200-220 mg kg⁻¹. Por tanto, en términos relativos, los contenidos de Fe y Mn extraídos con Mehlich 3 en las zonas con valores máximos no llegan a duplicar a los de aquellas con valores mínimos.

Esto pone de manifiesto que hay más fuentes de variabilidad espacial para los macronutrientes que para Fe y Mn. En efecto, la principal fuente de Fe y Mn en el suelo es el material de partida; por tanto, la distribución espacial de las concentraciones de Fe y Mn extraídas con Mehlich 3 dependerán en primer lugar del material subyacente, y de diversos procesos de formación del suelo, en particular de aquellos asociados a la meteorización del granito sobre el que se desarrolla el suelo. Por contra, los macronutrientes dependen no solo del material de partida, sino que son aportados como fertilizantes (P y K) o durante enmiendas llevadas a cabo para corregir la acidez (Ca y Mg).

Otras fuentes de variabilidad de elementos en el cultivo pueden ser la extracción por las raíces de la vid y la redistribución durante la erosión hídrica. Tanto los macro- como los micronutrientes son extraídos por la vid, pero el hecho de que los primeros sean necesarios en mayores cantidades, determina que el efecto de las hileras sea más perceptible para K, Ca y Mg y en menor medida para P, mientras que no se aprecia en Fe y Mn.

Al igual que el Fe y Mn, el resto de micronutrientes y metales pesados (figuras 31, 32 y 33) también presentan una distribución espacial que no parece estar relacionada con la organización espacial de las hileras y las calles del viñedo. Esto es llamativo en el caso del Cu, ya que su uso como principal fungicida en la vid, y su lavado de la parte aérea de la planta, hace que muchos viñedos presenten valores altos de este metal en los horizontes superiores de los suelos. En consecuencia, cabría esperar también una distribución espacial con mayores concentraciones a lo largo de la hilera del cultivo, para descender hacia los laterales en las calles entre hileras. Sin embargo, en este caso no se observa este fenómeno, sino que la distribución está muy suavizada a lo largo de toda la parcela, sin cambios bruscos de concentración, lo que parece descartar una acumulación en el suelo como consecuencia de los tratamientos de fungicida.

Para el Cu, las concentraciones extraídas con Mehlich 3 son notables, oscilando entre 26-32 y 56-62 mg kg⁻¹, es decir que se duplican entre las áreas con menor y mayor abundancia de este elemento. Por su parte, las concentraciones de Zn cartografiadas (Figura 31) oscilaron entre 1,8 - 2,2 y 4,6 - 5 mg kg⁻¹, pudiendo ser consideradas normales para suelos desarrollados sobre granito e indicando que este elemento no ha sido aportado

por fertilización. Por tanto, al igual que para otros micronutrientes (Fe, Mn y Cu), la concentración de este elemento es del orden de dos veces mayor las microzonas con mayores que en aquellas con menores contenidos.

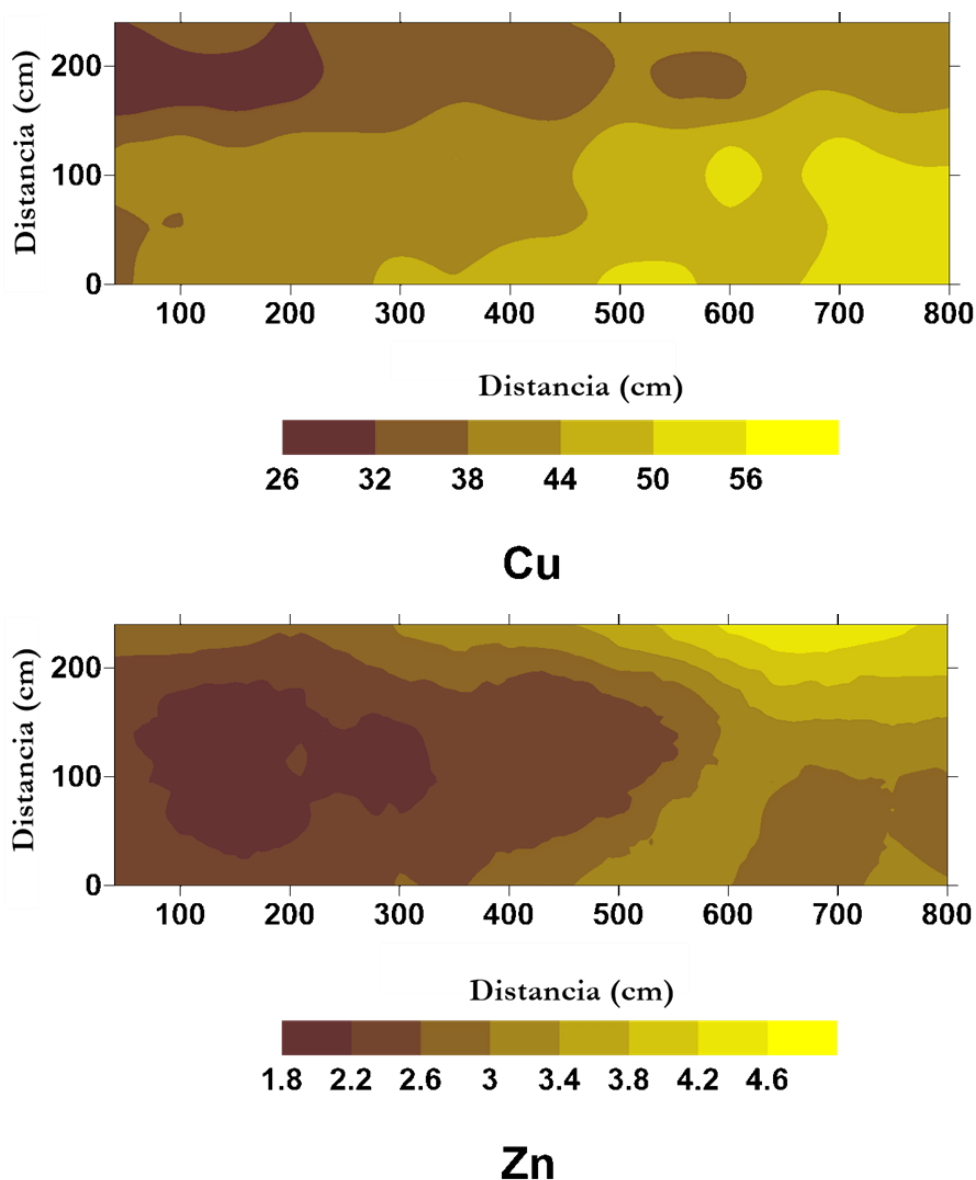


Figura 31: Mapas de krigeado para Cu y Zn en la microparcela (mg kg^{-1}).

El Cd extraído con Mehlich 3 osciló entre 0,011-0,014 y 0,026-0,029 mg kg^{-1} , mientras que el Pb lo hizo entre 3,65-3,75 y 4,15-4,25 mg kg^{-1} (Figura 32). Por último, para el Cr se cartografiaron microzonas con contenidos que oscilaron entre 0,07-0,10 y 0,19-0,22 mg kg^{-1} , mientras que para el Ni lo hicieron entre 0,10-0,14 y 0,34-0,38 mg kg^{-1} . Las concentraciones de Cd, Pb, Cr y Ni observadas en las Figuras 33 y 34 son del mismo

orden de magnitud que las obtenidas por García Tomillo (2014) en un suelo desarrollado sobre sedimentos terciarios en la comarca de Terra Chá.

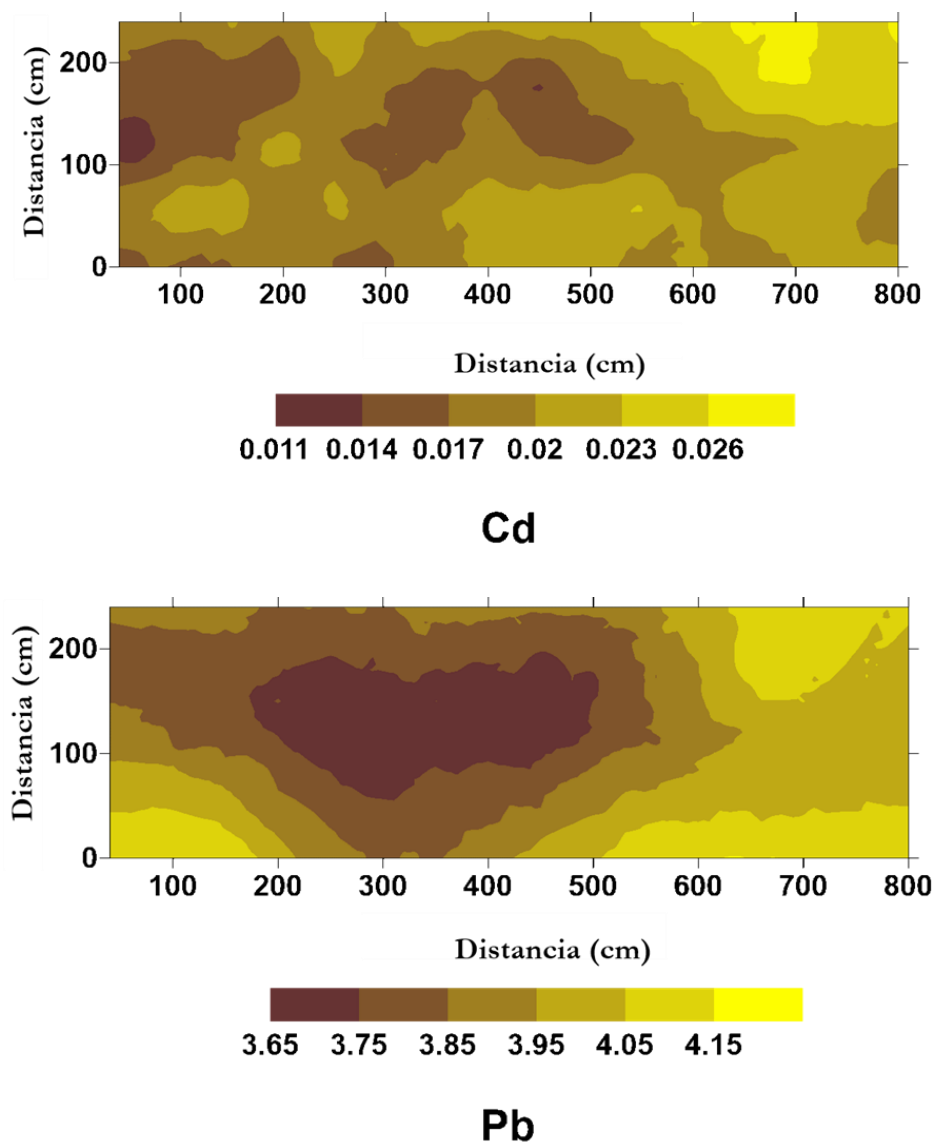


Figura 32: Mapas de krigeado para Cd y Pb en la microparcela (mg kg^{-1}).

Las Figuras 32 y 33 también muestran que las microzonas con valores máximos y mínimos de Cd, Pb, Cr y Ni no presentan paralelismo entre sí. Por ejemplo, las menores concentraciones de Pb claramente se observan en la zona centro a centro-izquierda y las mayores en el borde superior a la derecha y en los bordes inferior y superior a la izquierda de la Figura 33. Las microzonas descritas para el mapa de krigeado de Pb, no encuentran equivalencia en los mapas de Cd, Cr y Ni, cada uno e los cuales responde a un patrón de distribución espacial diferente.

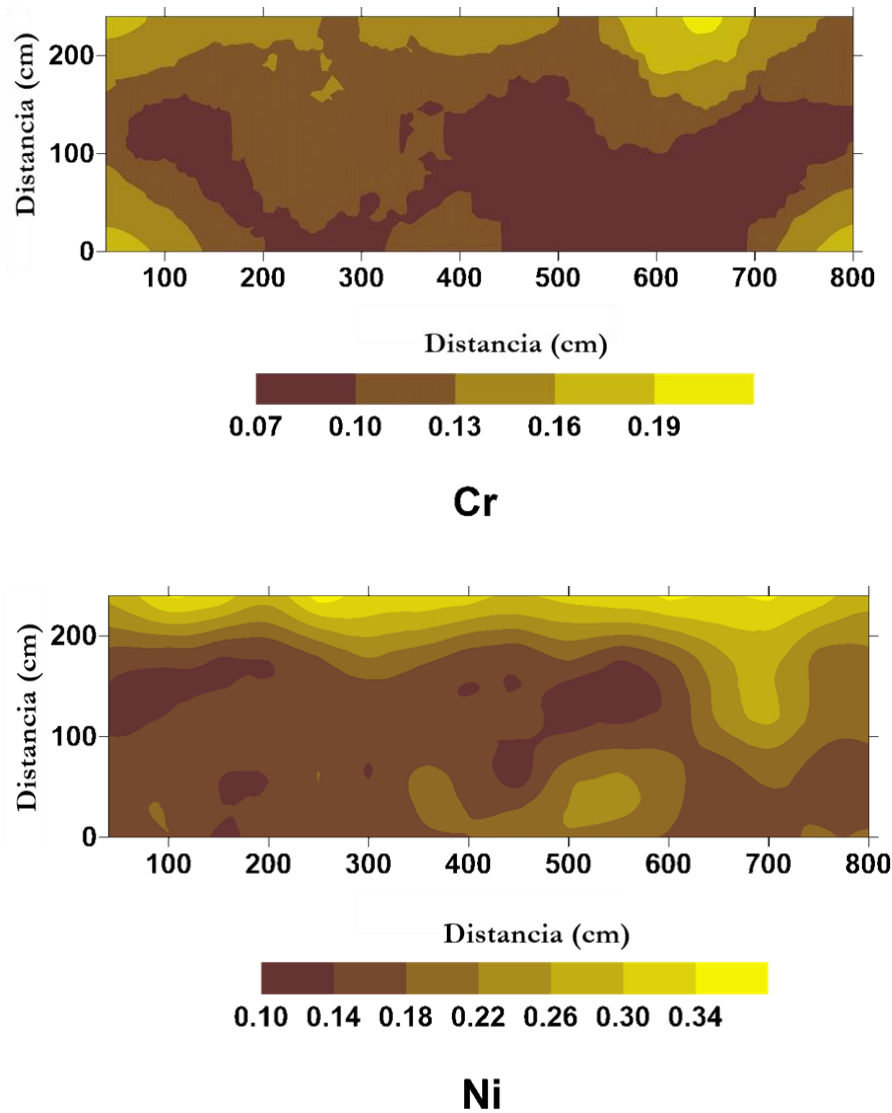


Figura 33: Mapas de krigeado para Cr y Ni en la microparcela (mg kg^{-1}).

En síntesis, en primer lugar, se comprueba que los elementos extraídos con Melich-3 tienen una fuerte dependencia espacial a excepción del Zn y el Pb. En efecto, la relación C_0/C_0+C está comprendida entre 0,25 y 0,75 para Zn y Pb, y es igual a 0 o muy próxima a 0 (véase Cr en la Tabla 35) para los restantes elementos; siguiendo los criterios de Cambardella et al. (1994), la dependencia espacial puede considerarse moderada para Zn y Pb y fuerte para los restantes elementos. En segundo lugar, se puso de manifiesto que las distribuciones espaciales de estos elementos solamente están relacionadas con la localización de las diferentes zonas existentes en el viñedo en el caso de los macronutrientes catiónicos, los cuales aparecen en menor concentración en la hilera del cultivo posiblemente por la extracción que ha hecho de ellos la planta para su consumo.

Por último, hay que señalar que el análisis geoestadístico de este trabajo no ha tenido en cuenta la anisotropía en la distribución de las zonas del viñedo, sino que se consideró una dependencia espacial isotrópica debido al limitado número de puntos de muestreo. El análisis de la posible anisotropía de la dependencia espacial debería ser la dirección de futuros trabajos que continúen el presentado en esta tesis.

4. CONCLUSIONES.

1. La textura del suelo de viñedo estudiado osciló entre franca y franco-arenosa. De las 65 muestras del transecto, 38 presentaron textura franca y 27 franco-arenosa, y de las 80 muestras de la microparcela, 70 resultaron ser de textura franca y 10 de textura franco-arenosa.

2. El pH medio en el transecto y la microparcela fue de 5,30 y 4,95, el contenido medio en materia orgánica de 2,31% y 1,81%, y la capacidad de intercambio catiónica media se cifró en 7,56 y 6,65 $\text{cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$ de suelo, respectivamente. Los coeficientes de variación de las fracciones arena, limo y arcilla, el pH, la materia orgánica y la capacidad de intercambio catiónico fueron inferiores al 9% en el transecto y al 15% en la microparcela. La mayor variabilidad de la parcela se debió a que esta incluía zonas del cultivo bajo distinto manejo (hilera de vides, rodadas del tractor, calle entre rodadas), mientras que todo el transecto se localizó en una zona de manejo homogéneo.

3. El contenido en Cu total extraído de acuerdo con el método US-EPA ascendió a 100, 65 y 93,57 mg Kg^{-1} en el transecto y la microparcela, respectivamente. Estos valores son superiores a los valores de fondo que cabe esperar en la zona estudiada, de litología granítica. Las concentraciones de elementos traza extraídos según el método US-EPA se ordenaron según la siguiente secuencia decreciente: $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Cd}$.

4. Tanto en el transecto como en la microparcela, las concentraciones de elementos extraídos mediante Mehlich-3 fueron mayores que los determinados con resina de intercambio iónico y DTPA. Las concentraciones de elementos traza extraídos con Mehlich-3 siguieron el orden decreciente: $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Cd}$; y para los elementos traza extraídos mediante DTPA se obtuvo la secuencia $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cd}$; las concentraciones de Cr DTPA estuvieron por debajo del límite de detección.

5. Los coeficientes de variación de los elementos extraídos mediante el extractante Mehlich-3 aumentaron siguiendo la secuencia $\text{K} < \text{P} < \text{Ca}$ para los macronutrientes, y $\text{Fe} < \text{Ni} < \text{Cr} < \text{Cu} < \text{Cd} < \text{Pb} < \text{Zn} < \text{Mn}$ para los elementos traza. La extracción de estos últimos con DTPA resultó en coeficientes de variación ordenados de la siguiente manera: $\text{Cd} < \text{Ni} < \text{Fe} < \text{Cu} < \text{Pb} < \text{Mn} < \text{Zn} < \text{Cr}$.

6. En la microparcela se observaron mayores diferencias globales entre un lado y otro de la hilera de vides que entre las zonas de hilera, entre rodada y rodada. Este patrón de distribución espacial probablemente interfirió en la evaluación de las diferencias estadísticas entre la hilera y las zonas dentro de la calle.
7. Tanto en el transecto como en la microparcela las concentraciones de elementos extraídos mediante Mehlich-3 fueron mayores que los determinados con resina de intercambio catiónico y DTPA y presentaron diferentes secuencias en orden decreciente.
8. En general, el doble logaritmo de las funciones de partición, $\chi(q, \delta)$, de todos los elementos extraídos con el método US-EPA, y mediante DTPA y Mehlich 3, tanto en el transecto como la microparcela presentaron una relación lineal en función de la escala, δ , lo que pone en evidencia que la variabilidad espacial en los dos soportes empleados presenta naturaleza fractal.
9. Los espectros de dimensión generalizada, D_q versus q , y los espectros de singularidad, $f(\alpha)$ versus α , pusieron de manifiesto que, en general, la variabilidad espacial de todas las series de datos estudiados se podía ajustar a modelos multifractales o cuasi multifractales.
10. La heterogeneidad de escala varió en función del método de cálculo empleado (“box counting” en el transecto y “gliding box” en la microparcela), del elemento estudiado y del método de extracción. En el transecto, la mayor heterogeneidad de escala se obtuvo para Ni y Cd extraídos con DTPA. En la microparcela, la mayor heterogeneidad correspondió al Ca extraído con DTPA y al Zn extraído con Mehlich-3.
11. Los doce elementos extraídos mediante Mehlich-3 que se analizaron mediante geoestadística presentaron una dependencia espacial que fue descrita mediante modelos esféricos en todos los casos excepto para el Mn, que presentó un modelo exponencial. Todos los semivariogramas ajustados presentaron una fuerte dependencia espacial, excepto Zn y Pb, caracterizados por dependencia espacial moderada. Se comprobó, por tanto, que los elementos extraídos con la solución Mehlich 3 pueden presentar una importante variabilidad espacial, incluso a pequeñas distancias.
12. Los mapas de krigado mostraron importantes diferencias en cuanto a la distribución espacial, entre las zonas de la microparcela que fueron muestreadas y entre los distintos elementos estudiados. En particular, se puso de manifiesto que la distribución espacial de los macronutrientes catiónicos (K, Ca y Mg) está relacionada con la localización de las diferentes zonas existentes en el viñedo de modo que estos tres elementos aparecen en

menor concentración en la hilera del cultivo posiblemente por el consumo de los mismos por la planta.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Alloway, B.J. (1995). Heavy metals in soils. London: "Blackie Academic & Professional", 368pp.
- Alloway, B.J. (2013). Heavy metals in soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability, 3rd Edition. Springer, Netherlands.
- Arias, M., López, E., Fernández, D., Soto, B. (2004). Copper distribution and dynamics in acid vineyard soils treated with copper-based fungicides. *Soil Sci.*, 169 (2004), pp. 796–805.
- Arnon, D. I., & Stout, P. R. (1939). The essentiality of certain elements in minute quantity for plants with special reference to copper. *Plant physiology*, 14(2), 371.
- Baize, D. (1997). Détection de contaminations modérées en éléments traces dans les sols agricoles: Dossier: Soil, a sponge for pollutants/Le sol, une éponge à polluants. *Analisis*, 25(9-10), M29-M35.
- Baker, A.V., Pilbeam, D.J., (2007). Handbook of Plant Nutrition. CRC Press, Boca Raton, USA.
- Baldock, J.A. & NELSON, P.N. (2000). Soil organic matter. En: SUMNER, M.E. (Ed). Handbook of soil science. Boca Raton: CRC Press. pp. B25-B84.
- Batey, T. (2009). Soil compaction and soil management—a review. *Soil Use and Management*, 25 (2009), pp. 335–345
- Bellvert, J., Marsal, J., Mata, M., Girona, J., (2012). Identifying irrigation zones across a 7.5-ha 'Pinot noir' vineyard based on the variability of vine water status and multispectral images. *Irrig. Sci.* 30 (6), 499–509.
- Baveye, P., Boast, C. W., Ogawa, S., Parlange, J. Y., & Steenhuis, T. (1998). Influence of image resolution and thresholding on the apparent mass fractal characteristics of preferential flow patterns in field soils. *Water resources research*, 34(11), 2783-2796.
- Biriş S.Şt., Prunău M., Vlăduţ V., Bungescu S.T., (2003). Study of agricultural soil artificial compaction using the finite element method, Scientific Bulletin of the „Politehnica” University of Timişoara, Transactions on Mechanics, Tomul 48(62), Fascicola 2, pp. 41-50.
- Biswas A., T.B. Zeleke y B.C. Si, (2012). Multifractal detrended fluctuation analysis in examining scaling properties of the spatial patterns of soil water storage. *Nonlin. Processes Geophys.* 19, 227-238.
- Bloom, P.R. (2000). Soil pH and pH buffering. En: SUMNER, M.E. (Ed). Handbook of soil science. Boca Raton: CRC Press.
- Borvka L, Kozák J. (2001). Geostatistical investigation of a reclaimed dumpsite soil with emphasis on aluminum. *Soil & Tillage Research* 59: 115–126.

- Brizuela, J., & Jiménez, Y. (2012). Metodologías aplicadas para el establecimiento de los niveles de referencia para metales pesados en la evaluación de la contaminación en suelos. *Avances en química*, 7(2), 101-109.
- Burgos P, Madejón E, Pérez-de-Mora A, Cabrera F. (2006). Spatial variability of the chemical characteristics of a trace-element-contaminated soil before and after remediation. *Geoderma* 130: 157–175.
- Burrough, P. A. (1981). Fractal dimensions of landscapes and other environmental data. *Nature*, 294(5838), 240-242.
- Burrough, P. A., & Webster, R. (1976). Improving a reconnaissance soil classification by multivariate methods. *Journal of Soil Science*, 27(4), 554-571.
- Burgess, T. M., & Webster, R. (1980). Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties: II block kriging. *Journal of Soil Science*, 31(2), 333-341.
- Caniego, F.J., R. Espejo, M.A. Martín y F. San José, (2005). Multifractal scaling of soil spatial variability. *Ecol. Model.* 182, 291-303.
- Cantero-Martínez, C., Angas, P., & Lampurlanés, J. (2003). Growth, yield and water productivity of barley (*Hordeum vulgare* L.) affected by tillage and N fertilization in Mediterranean semiarid, rainfed conditions of Spain. *Field crops research*, 84(3), 341-357.
- Cambardela, C. A., (1994). Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.58, n.5, p.1501-1511.
- Chhabra, A.B., C. Meneveau, R.V. Jensen y K.R. Sreenivassen, (1989). Direct determination of the $f(\alpha)$ singularity spectrum and its application to fully developed turbulence. *Phys. Rev. A.* 40, 5284-5294.
- Cheng C.F., (1990). *Pesticides in the soil environment: Processes, impacts and modeling*. SSSA Book Series, 2 (2), Soil Science Society of America.
- Cheng, Y., & Hu, Z., Islam, S., (1997). Statistical characterization of remotely sensed soil moisture images. *Remote Sensing of Environment*, 61(2), 310-318.
- Cobertera, E. (1993). *Edafología aplicada*: Ediciones Cátedra SA.
- Corino, L., & Calo, A. (2001). Sustainable viticulture: current practices and future developments. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 66(1), 3-11.
- Dafonte, J., Ulloa Guitián, M., Paz-Ferreiro, J., Siqueira, G.M. y Vidal Vázquez, E. (2010). Mapping of soil micronutrients in an European Atlantic agricultural landscape using ordinary kriging and indicator approach. *Bragantia*, Campinas, v. 69, Suplemento, p. 175-186.
- De Abreu, C. A., Van Raij, B., De Abreu, M. F., Dos Santos, W. R., & De Andrade, J. C. (1996). Efficiency of multinutrient extractants for the determination of available copper in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 27(3-4), 763-771.

- Eckert, D. J., & Watson, M. E. (1996). Integrating the mehlich-3 extractant into existing soil test interpretation schemes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 27(5-8), 1237-1249.
- El Sebai T, Lagacherie B, Soulas G, Martin-Laurent F. (2007). Spatial variability of isotopuron mineralizing activity within an agricultural field: Geostatistical analysis of simple physicochemical and microbiological soil parameters. *Environmental Pollution* 145: 680–690.
- Enamorado, S., Abril, J. M., Mas, J. L., Perriñez, R., Polvillo, O., Delgado, A., & Quintero, J. M. (2009). Transfer of Cd, Pb, Ra and U from phosphogypsum amended soils to tomato plants. *Water, air, and soil pollution*, 203(1), 65-77.
- Everstz, C.J.G. y B.B. Mandelbrot, (1992). Multifractal measures, en *Chaos and Fractals*. Springer, Berlín.
- Fernández-Calviño, D., Rodríguez-Suárez, J. A., López-Periago, E., Arias-Estévez, M., & Simal-Gándara, J. (2008). Copper content of soils and river sediments in a winegrowing area, and its distribution among soil or sediment components. *Geoderma*, 145(1-2), 91-97.
- Fernández-Calviño, Nóvoa-Muñoz, Díaz-Raviña y Arias-Estévez, (2009). Cooper accumulation and fractionation in vineyard soils from temperate humid zone (NW Iberian Peninsula). *Geoderma*, 153(1-2), 119-129. doi:10.1016/j.geoderma.2009.07.024.
- Fernández-Calviño, D., Garrido-Rodríguez, B., López-Periago, J. E., Paradelo, M., & Arias-Estévez, M. (2013). Spatial distribution of copper fractions in a vineyard soil. *Land Degradation & Development*, 24(6), 556-563.
- Frish, U., Parisi, G., & Parisi, G. (1985). *Turbulence and Predictability in Geophysical Fluid Dynamics and Climate Dynamics*.
- Fritsch C, Giraudoux P, Coeurdassier M, Douay F, Raoul F, Pruvot C, Waterlot C, de Vaufleury A, Scheifler R. (2010). Spatial distribution of metals in smelter-impacted soils of woody habitats: Influence of landscape and soil properties, and risk for wildlife. *Chemosphere* 81: 141–155.
- García Tomillo, A. 2014. Aplicación de métodos geofísicos al estudio del suelo. Tesis. Universidade da Coruña. 305 pp.
- Gill W.R., Vandenberg G.E., (1968). Soil dynamics in tillage and traction, U.S.A. Department of Agriculture, Handbook 316, USA, Washington D.C.
- Gómez-Armesto, A., Carballeira-Díaz, J., Pérez-Domínguez, P., Arias-Estévez, M., NóvoaMuñoz, J.C., Álvarez-Rodríguez, E., Fernández-Sanjurjo, M.J., Núñez-Delgado, A., (2015). Copper content and distribution in vineyards soils from Betanzos (A Coruña, Spain). *Span. J. Soil Sci.* <http://dx.doi.org/10.3232/SJSS.2015.V5.N1.06>.

- González-Fernández, A.B., Rodríguez-Pérez, J.R., Sanz Ablanedo, E., Álvarez Taboada, M.F. y Catanzarite Torres, T. (2010): Determinación de la variabilidad espacial de parámetros de calidad y rendimiento en viñedo a partir de índices de vegetación obtenidos con un espectroradiómetro de campo. En: Ojeda, J., Pita, M.F. y Vallejo, I. (Eds.), *Tecnologías de la Información Geográfica: La Información Geográfica al servicio de los ciudadanos*. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla. Sevilla. Pp. 148-161. ISBN: 978-84-472-1294-1
- González-García, R., Rico-Martínez, R., & Kevrekidis, I. G. (1998). Identification of distributed parameter systems: A neural net based approach. *Computers & chemical engineering*, 22, S965-S968.
- Grau, J., Méndez, V., Tarquis, A. M., Diaz, M. C., & Saa, A. (2006). Comparison of gliding box and box-counting methods in soil image analysis. *Geoderma*, 134(3-4), 349-359.
- Gutián, F., Carballas, T. (1982). *Suelos naturales de la provincia de Orense*. CSIC, Madrid.
- Gutián, F, Carballas, T. (1976). *Técnicas de análisis de suelos*. 2ª edición. Ed. Pico Sacro. Santiago de Compostela. 288pp.
- Helmke, P. A., & Sumner, M. E. (2000). The chemical composition of soils. *Handbook of soil science*, B3-B24.
- Hentschel, H. G. E., & Procaccia, I. (1983). The infinite number of generalized dimensions of fractals and strange attractors. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 8(3), 435-444.
- Herrick, J.E., Jones, T.L. (2002). A dynamic cone penetrometer for measuring soil penetration resistance. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 1320–1324.
- Huang, X., & Jin, Y. Q. (1995). A simple method to estimate the soil wetness and surface roughness by using active/passive microwave data. *Remote sensing of environment*, 53(3), 212-214.
- Hunter, J. J., Archer, E., Van Schalkwyk, D., Strever, A. E., & Volschenk, C. G. (2014, October). Grapevine roots: interaction with natural factors and agronomic practices. In *I International Symposium on Grapevine Roots* 1136 (pp. 63-80).
- Ihobe, (1994) *Guía metodológica de investigación de la contaminación del suelo. Análisis químico. Propuesta del plan director para la protección del suelo*. Gobierno Vasco. Departamento de Urbanismo, Vivienda y Medio Ambiente. Bilbao. 83 pp.
- Imperato M, Adamo P, Naimo D, Arienzo M, Stanzione D, Violante P. (2003). Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environmental Pollution* 124: 247–256.
- Jaramillo, D. F. ; Sadeghian, S. & Lince, L. A. (2012). *Agricultura de precisión en el manejo de la fertilización en el cultivo del café en Colombia*. Informe de año sabático. Universidad Nacional de Colombia-CENICAFÉ. Medellín. 71 pp.

- Jiménez-Hornero, F.J.; Giráldez, J.V. y Laguna A.M. (2007). Análisis multifractal de la velocidad de flujo simulada con un modelo de malla en medios porosos bidimensionales idealizados.
- Jiménez-Hornero, F.J., E. Gutiérrez de Ravé, A.B. Ariza-Villaverde y J.V. Giráldez, (2010). Description of the seasonal pattern in ozone concentration time series by using the strange attractors multifractal formalism. *Environ. Monitor. Assess.* 160, 229-236.
- Journel, A. G. (1986). Geostatistics: models and tools for the earth sciences. *Mathematical geology*, 18(1), 119-140.
- Journel, A. G., Huijbregts. Ch. J. (1978) *Mining geostatistics.*, 324-343.
- Kiersch K, Jandl G, Meissner R, Leinweber P. (2010). Small scale variability of chlorinated POPs in the river Elbe floodplain soils (Germany). *Chemosphere* 79: 745–733.
- Kravchenko, A.N, Boast, C.W y Bullock D.G. (1999). Multifractal analysis of soil spatial variability. *Agron. J.* 91, 1033–1041.
- Krige, D. G. (1951). A statistical approach to some basic mine valuation problems on the Witwatersrand. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 52(6), 119-139.
- Kobus, C. (2002). Soil type may influence wine style: Cabernet Sauvignon from Durbanville and Robertson. 7 p. Wineland.
- Ley 6/2021, de 17 de febrero, de residuos y suelos contaminados de Galicia. BOE núm. 78, de 1 de abril de 2021, páginas 37492 a 37543 (52 págs.). Sección: I. Disposiciones generales
Departamento: Comunidad Autónoma de Galicia. Referencia: BOE-A-2021-5137
Permalink ELI: <https://www.boe.es/eli/es-ga/l/2021/02/17/6>
- Li, Z., Liu, M., Wu, X., Han, F., & Zhang, T. (2010). Effects of long-term chemical fertilization and organic amendments on dynamics of soil organic C and total N in paddy soil derived from barren land in subtropical China. *Soil and Tillage Research*, 106(2), 268-274.
- Likar, M., Vogel-Mikus, K., Potisek, M., Hancevic, K., Radic, T., Necemer, M., Regvar, M., (2015). Importance of soil and vineyard management in the determination of grape-vine mineral composition. *Sci. Total Environ.* 505, 724–731.
- Lindsay, W. L., & Norvell, W. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil science society of America journal*, 42(3), 421-428.
- Lebourg, A., Sterckeman, T., Ciesilski, H. & Proix, N. (1996). Inétreèt de differents réactifs d'extraction chimique por l'évaluation de la disponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*, 16: 201-215.

- Macías-Vázquez y de Anta, (2009). Niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de Galicia. Consellería de Medieio Ambiente E Desnvolvemento Sostible, Xunta de Galicia. 232 pp..
- Macías Vázquez, F. Calvo de Anta, R. (2009). Niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de Galicia. Xunta de Galicia. 232.pp
- Mandelbrot, B. B., & Mandelbrot, B. B. (1982). The fractal geometry of nature (Vol. 1). New York: WH freeman.
- Mandelbrot, B. B. (1993). Los objetos fractales. 3a. edición. Tusquets Editores, S. A. Barcelona, España. 213 p.
- Marschner, P., & Rengel, Z. (2012). Nutrient availability in soils. In *Marschner's mineral nutrition of higher plants* (pp. 315-330). Academic Press.
- Martín, J. A. R., Gutiérrez, C., Escuer, M., García-González, M. T., Campos-Herrera, R., & Águila, N. (2014). Effect of mine tailing on the spatial variability of soil nematodes from lead pollution in La Union (Spain). *Science of the total environment*, 473, 518-529.
- Martínez-Casasnovas, J. A., & Ramos, M. C. (2006). The cost of soil erosion in vineyard fields in the Penedès–Anoia Region (NE Spain). *Catena*, 68(2), 194-199.
- Martinez-Casasnovas, J. A., Ramos, M. C., & Ribes-Dasi, M. (2002). Soil erosion caused by extreme rainfall events: mapping and quantification in agricultural plots from very detailed digital elevation models. *Geoderma*, 105(1), 125-140.
- Mateovic, I. and Durackova, A. (1994) Comparison of Mehlich 1-, 2-, 3-, calcium chloride-, Bray-Olsen-, Egner-, and Schachtschabel extractants for determinations of nutrient in two soil types. *Commun. Soil Sci.Plant Anal.*, 25(9-10): 1289-1302.
- Matheron, G. (1963). Principles of geostatistics. *Economic geology*, 58(8), 1246-1266.
- McBride, (1994). Enviroment chemistry of soils. Oxford University Press, inc., New York.
- Mirás-Avalos, J.M., Trigo-Córdoba, E., Orriols-Fernández, I.(2012). Climate characterization of an area within the Ribeiro. AOC (Galicia, NW Spain) from 2000 to 2011. IXe Congrès International des Terroirs vitivinicoles.
- Mirás-Avalos, J.M., Trigo-Córdoba, E., Gómez-Sanmartín, J.M., Bouzas-Cid, Y., Díaz-Losada, E., Orriols-Fernández, I. (2012). Effects of irrigation on the agronomic performance of Treixadura cultivar. Data from the first year of studies. IXe Congrès International des Terroirs vitivinicoles.
- Mugnai, S., Masi, E., Azzarello, E., Mancuso, S., (2012). Influence of long-term application of green waste compost on soil characteristics and growth, yield and quality of grape (*Vitis vinifera* L.). *Compost Sci. Util.* 20 (1), 29–33.

- Nathan, M. V., & Sun, Y. (1997, August). Comparison of Mehlich III Extractable Nutrients with Bray PI, Ammonium acetate Extractable Cations, and DTPA Extractable Nutrients in Missouri Soils. In *1997 International Soil and Plant Analysis Symposium in—The Promise of Precision & Past, Present and Future.* “Minneapolis, MN, USA.
- Navarro Baya, S. & Navarro García, G. (2000). *Química Agrícola: El suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal.* Ediciones Mundi-Prensa. 488pp.
- Navarro, G., (2003). *Química Agrícola: el Suelo y los Elementos Químicos Esenciales Para la Vida Vegetal.* Segunda ed. Mundi-Prensa, Madrid.
- O'Connor, G.A. (1988) Use and misuse of DTPA soil test. *Journal Environmental Quality*, 17:715-718.
- Pachepsky, Y. A., & Rawls, W. J. (1999). Accuracy and reliability of pedotransfer functions as affected by grouping soils. *Soil Science Society of America Journal*, 63(6), 1748-1757.
- Paz-González, A., Taboada-Castro, M. (1996). Medida del microrrelieve del suelo y estimación de la retención hídrica en depresiones de la superficie.
- Paz-González, A., Taboada-Castro, T., & Taboada-Castro, M. (2000). Levels of heavy metals (Co, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn) in agricultural soils of northwest Spain. *Communications in soil science and plant analysis*, 31(11-14), 1773-1783.
- Paz-González, A., Taboada Castro, M.T. y Vierira, S.R., (2001). Geostatistical analysis of heavy metals in a one-hectare plot under natural vegetation in a serpentine area. *Can.J.Soil.Sci.*,81: 469-479
- Paz-González, A., Vierira, S.R., Taboada Castroç, M.T. (2000). The effect of cultivation on the spatial variability of selected properties of an umbric horizon. *Geoderma*, 97: 273-292.
- Peck, T.R. (1990). Soil testing: past, present and future. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 21:1165-1186.
- Pérez Rodríguez, P. (2015). *Pluviolavado de cobre tras aplicaciones foliares de formulaciones de uso agrícola.* Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Universidad de Vigo. 243pp.
- Plaster, E.J. (2000). *La ciencia del suelo y su manejo.* Ed. Paraninfo. 419 pp.
- Porta, J.;López-Acevedo, M.&Roquero,C.(1994).*Edafología: para la agricultura y el medio ambiente.*Ed. Mundi-prensa.Madrid 807 pp.
- Posadas, A., Giménez, D., & Quiroz, R. (2002). Análisis Multifractal de la variabilidad espacial de la conductividad hidráulica en un suelo estratificado. *Revista de Investigación de física*, 5(01-02), 36-43.
- Queijeiro, J. M. G., Ward, D. B., & Álvarez, C. (2007). Influencia de la naturaleza del material original en las formas de cobre presentes en suelos de viñedo de Galicia. In *III Simposio sobre*

control de la degradación de suelos y la desertificación: libro de actas. Fuerteventura, 16-20 septiembre 2007 (pp. 55-56). Universidad de La Laguna.

Quezada, C., Soriano, M.A., Díaz, J., Merino, R., Chandía, A., Campos, J., Sandoval, M., (2014). Influence of soil physical properties on grapevine yield and maturity components in an ultic palexeralf soils, Central-Southern, Chile. *OJSS* 4 (4), 127.

Quiroga Martínez, M. J. (2014). Efecto de la aplicación de materiales encalantes en el cultivo de la vid cv. Mencía en la DO Bierzo, incidencia sobre la composición fenólica y evolución en la crianza del vino.

Raij, B. Van; de Andrade, J. C.; Cantarella, H. y Quaggio, J. A. (eds). (2001). Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Instituto Agronômico, Campinas. 284 pp.

Rascio, N., Navari-Izo, F., (2011). Heavy metal hyper accumulating plants: how and why do they do it? And what makes them so interesting? *Plant Sci.* 180, 169–181.

Rényi, A. (1955). On a new axiomatic theory of probability. *Acta Mathematica Hungarica*, 6(3-4), 285-335.

Reynolds, A.G., Senchuk, I.V., Van Der Reest, C., De Savigny, C., (2007). Use of GPS and IS for elucidation of the basis for terroir: spatial variation in an Ontario Riesling vineyard. *Am. J. Enol. Vitic.* 58 (2), 145–162.

Rocha, G.H.O., Lini, R.S., Barbosa, F. et al. *Int Arch Occup Environ Health* (2015) 88: 875. doi:10.1007/s00420-014-1010-1

Rodríguez, P., Lema, M. J., González, G., & González, S. (2005). Evaluación del reactivo Mehlich 3 como extractante multielemental. In V Congreso Ibérico de Ciencias Hortícolas (2005, Porto, PT). Libro de actas. Porto, PT. Associação Portuguesa de Horticultura (Vol. 3, pp. 499-455).

Rossi, R., Pollice, A., Diago, M.P., Oliveira, M., Millan, B., Bitella, G., Amato, M., Tardaguila, J., 2013. Using an automatic resistivity profiler soil sensor on The Go in precision viticulture. *Sensors* 13 (1), 1121–1136.

Rowell, D.L. (1994). *Soil Science: Methods y Applications*. Ed. Logman Scientific & Technical. England. 350 pp.

Samper, J., Carrera, J., Galarza, G., & Medina, A. (1990). Application of an automatic calibration technique to modelling an alluvial aquifer. IAHS AISH Publication, 195, 87-95.

Schoenau, J. J., & Huang, W. Z. (1991). Anion-exchange membrane, water, and sodium bicarbonate extractions as soil tests for phosphorus. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 22(5-6), 465-492.

Shwiekh, R., Kratz, S., Schick, J., Kammerer, H., Ahmed, S. S., & Schnug, E. (2013). Determination of inorganic and organic P dissolved in water and Olsen extracts by inductively

- coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) and colorimetry. *Landbauforschung Volkenrode*, 63, 303-306.
- Siqueira, G. (2009). Medida de la conductividad eléctrica aparente del suelo por inducción electromagnética y variabilidad espacial de propiedades físicas y químicas del suelo. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela (USC). 181 pp
- Sims, J.T. (1989). Comparison of Mehlich 1 and Mehlich 3 extractants for P, K, Ca, Mg, Mn, Cu and Zn in Atlantic coastal plain soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 20(17-18):1707-1726.
- Sparks, (1999). *Soil physical chemistry*. Second Ed., CRC Press. Taylor & Francis Group, New York.
- Strandberg, B., & Holmstrup, M. Maraldo, K., Christensen, B., (2006). Effects of copper on enchytraeids in the field under differing soil moisture regimes. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 25(2), 604-612.
- Soltanpour, P.N.; Khan, A. & Lindsay W.L. (1976). Factors affecting DTPA-extractable Zn, Fe, Mn and Cu from soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 7:797-821.
- Tardaguila, J., Baluja, J., Arpon, L., Balda, P., Oliveira, M., (2011). Variations of soil properties affect the vegetative growth and yield components of Tempranillo grapevines. *Precis. Agric.* 12 (5), 762–773.
- Teng, Y., Feng, D., Wu, Rui, Z., Song, L., Wang, J., (2015). Distribution, bioavailability, and potential ecological risk of Cu, Pb, and Zn in soil in a potential groundwater source area. *Environ. Monit. Assess.* 187, 293.
- Tiller, K. G. (1989). Heavy metals in soils and their environmental significance. In *Advances in soil science* (pp. 113-142). Springer, New York, NY.
- Trangmar, B.B., Yost, R. S. y Wehara, G. (1985), Application of geostatistics to spatial studies of soil properties. *Advances in agronomy*, 28: 45-94.
- Trought, M. C., Dixon, R., Mills, T., Greven, M., Agnew, R., Mauk, J. L., & Praat, J. P. (2008). The impact of differences in soil texture within a vineyard on vine vigour, vine earliness and juice composition. *OENO One*, 42(2), 67-72.
- Di, H. J., Kemp, R. A., & Trangmar, B. B. (1989). Use of geostatistics in designing sampling strategies for soil survey. *Soil Science Society of America Journal*, 53(4), 1163-1167.
- Ulloa Guitián, M., Abreu, C. A., & Paz González, A. (2001). Disponibilidad de macro y micronutrientes en un suelo de cultivo de Mabegondo (La Coruna). *Cadernos do Laboratorio Xeoloxico de Laxe*, 26, 243-254.
- Ulloa Guitián, M. (2002) Aplicación de la geoestadística al estudio de la fertilidad del suelo. Tesis Doctoral, Universidad De A Coruña (UDC). España. 440 pp.

- Usón, A. (1998): Medidas de control de la erosión en suelos de viña de las comarcas Anoia-Alt Penedès (Barcelona): Efectividad y viabilidad. Ph.D. Thesis, University of Lleida, Lleida.
- Van Deursen W.P.A. & Wesseling, C.G. (1992). The PCRaster package. Departament of Physical Geography. Faculty of Geographical, University of Utrecht (The Netherlands). 313 pp.
- Van Leeuwen, C., Friant, P., Choné, X., Tregoat, O., Koundouras, S., Dubourdiou, D., (2004). Influence of climate, soil, and cultivar on terroir. *Am. J. Enol. Vitic.* 55 (3), 207–217.
- Van Raij, B. (1998). Bioavailable tests: alternatives to standard soil extractions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29(11-14), 1553-1570.
- Vidal-Vázquez, E., J. Paz Ferreiro, J.G.V. Miranda y A. Paz González, (2008). Multifractal analysis of pore size distributions as affected by simulated rainfall. *Vadose Zone J.* 7, 500-511.
- Vidal-Vázquez, E., Camargo, O. A., Vieira, S. R., Miranda, J. G. V., Menk, J. R. F., Siqueira, G. M. y Paz González, A. (2013). Multifractal analysis of soil properties along two perpendicular transects. *Vadose Zone Journal*, 12(3).
- Vieira, S. (2000). Uso de geoestadística en estudios de variabilidad espacial de propiedades del suelo. *Tópicos em Ciência do Solo*. Viçosa. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Ed. Novais. 87p.
- Vieira, S. R. J. L., Hatfield, J., Nielsen, D., & Biggar, J. (1983). Geostatistical theory and application to variability of some agronomical properties. *Hilgardia*, 51(3), 1-75.
- Viets, F.G. & Lindsay, W.L. (1973). Testing soils for zinc, copper, manganese, and iron. En: Walsh, L.M. & Beaton, J.D. (Eds.) *Soil testing and plant analysis*. Soil Science. Society of America. Madison, WI. pp. 153-172.
- Villanneau E, Saby NPA, Arrouays D, Jolivet CC, Boulonne L, Caria G, Barriuso E, Bispo A, Briand O. (2009). Spatial distribution of lindane in topsoil of Northern France. *Chemosphere* 77: 1249–1255.
- Warrick, A. W., Myers, D. E. & Nielsen, D. R. (1986). Geostatistical methods applied to soil science. A. Klute (Ed.). 2nd ed. *Methods in soil analysis, Part 1. Physical and mineralogical methods*. Agronomy 9. American Society of Agronomy-Soil Science Society of America. Madison, WI, USA. p. 53-82.
- Western A.W. y G. Blöschl, (1999). On spatial scaling of soil moisture. *J. Hydrol.* 217, 203-224.
- Wicherek, S. (1991). New approach to the study of erosion in cultivated lands. *Soil technology*, 4(2), 99-110
- Wolt, (1994). *Soil solution chemistry. Applications to Environmental Science and Agriculture*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Wu C, Wu J, Luo Y, Zhang H, Teng Y.(2008). Statistical and geostatistical characterization of heavy metal concentrations in a contaminated area taking into account soil map units. *Geoderma* 144: 171–179.

Xie Y, Chen T, Lei M, Yang J, Guo Q, Song B, Zhou X. (2011). Spatial distribution of soil heavy metal pollution estimated by different interpolation methods: Accuracy and uncertainty analysis. *Chemosphere* 82: 468–476.

Yruela, (2005).Copper in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17(1), 145-156.

Zeileke T.B. y B.C. Si, (2006). Characterizing scale-dependent spatial relationships between soil properties using multifractal techniques. *Geoderma*. 134, 440-452.

6 ANEXOS

ANEXO I: Triángulo textural

Triángulo textural para las 65 muestras recogidas en el transecto.

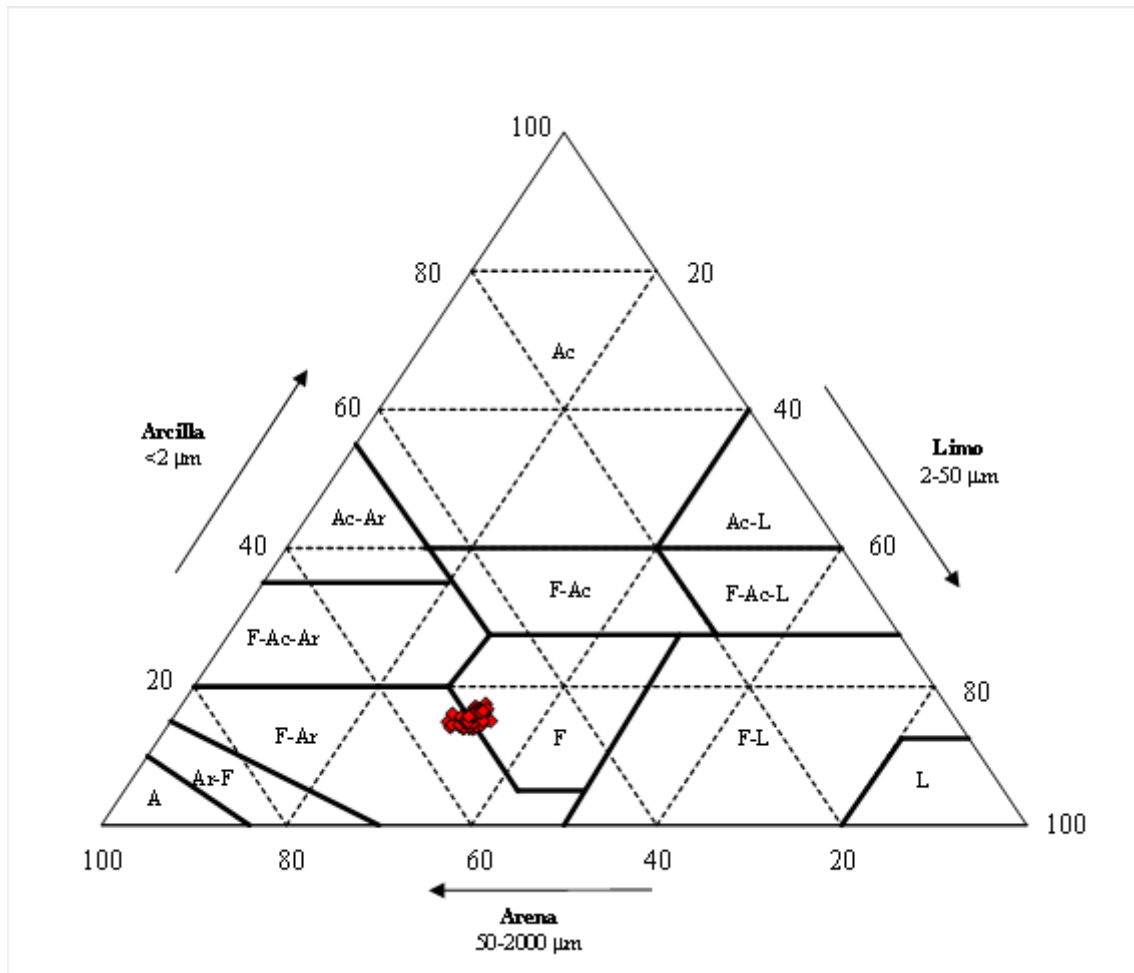


Figura 1: Triángulo textural para las 65 muestras del transecto.

Triángulo textural para las 80 muestras recogidas en la microparcela.

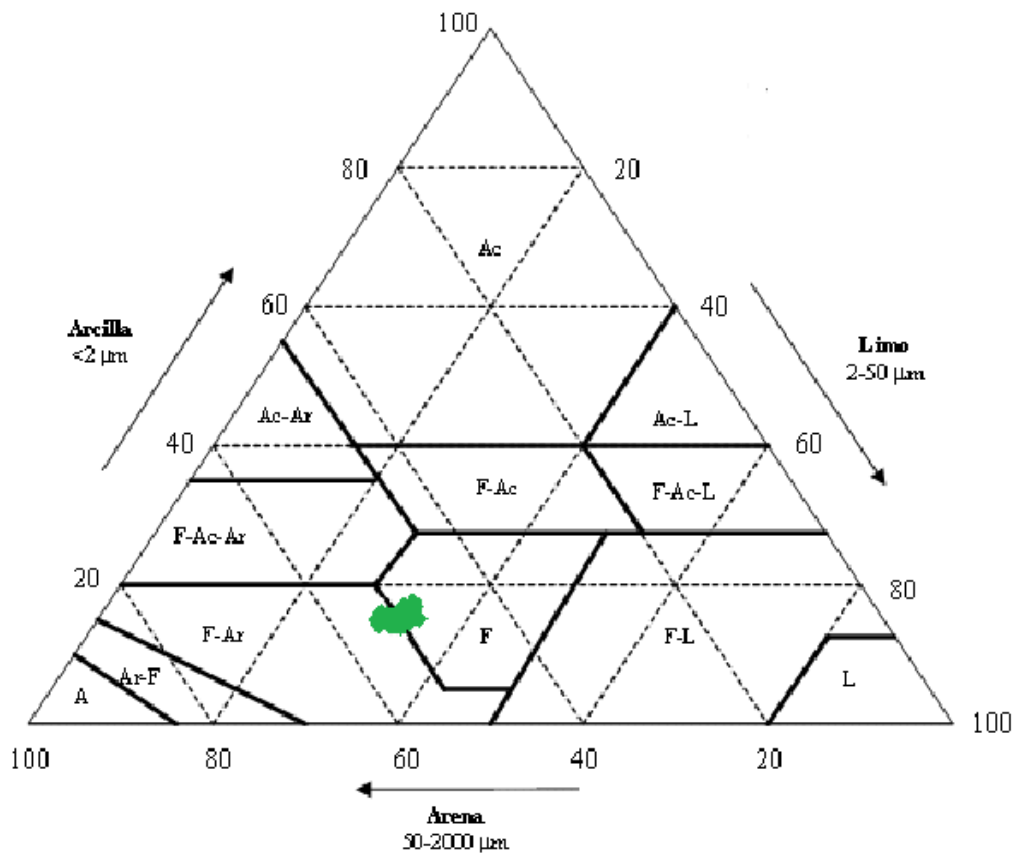
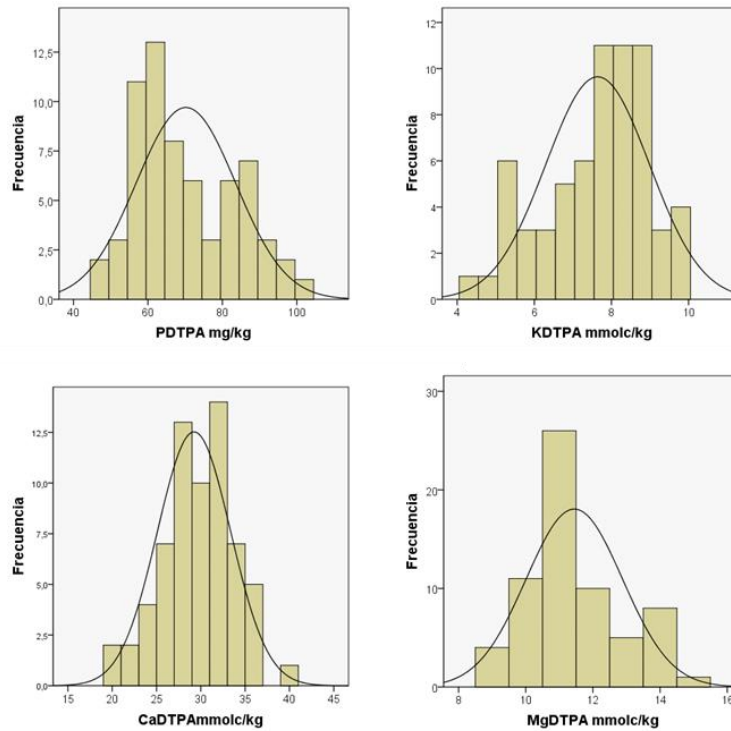


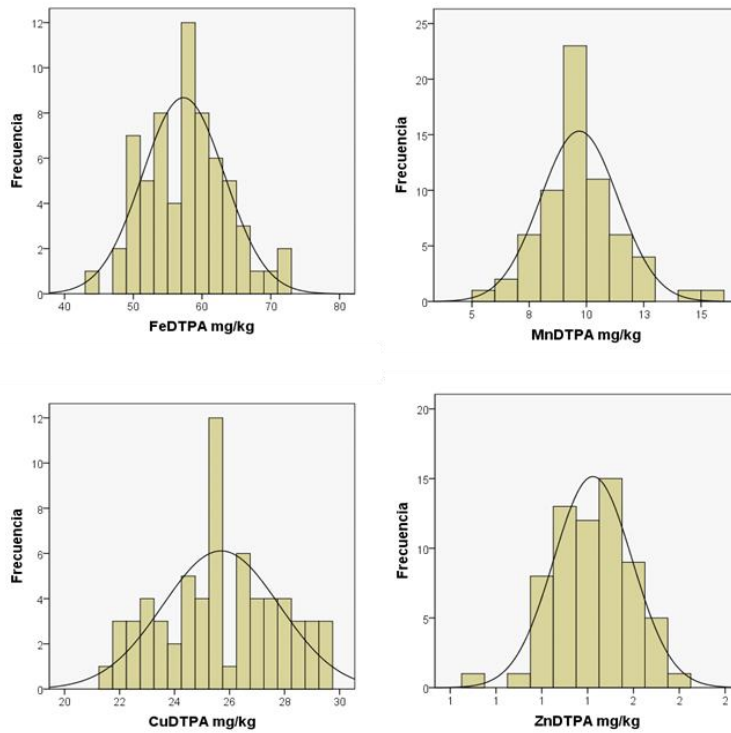
Figura 2: Triángulo textural para las 80 muestras de la microparcela.

ANEXO II: Distribuciones de frecuencias de las series de datos estudiados.

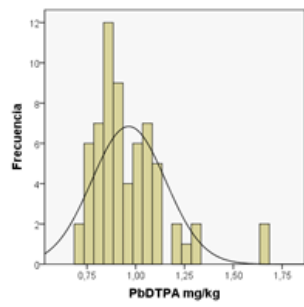
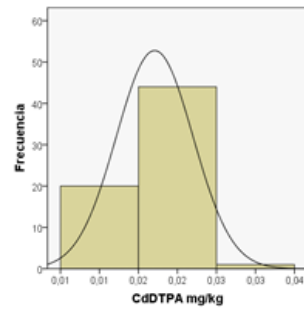
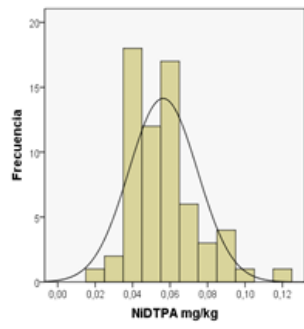
Distribución de frecuencias del transecto para P, K, Ca y Mg extraídos con Resina.



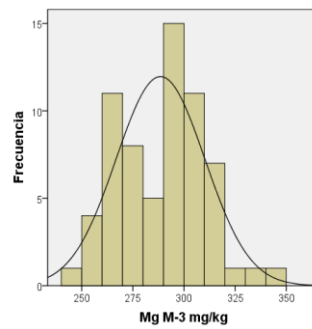
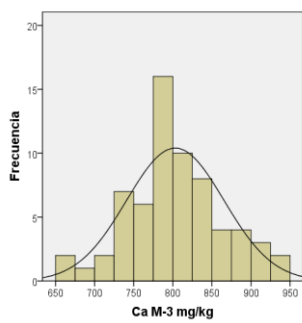
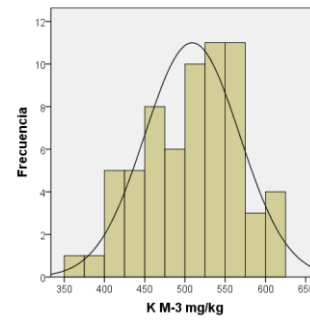
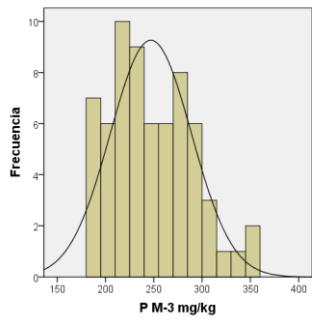
Distribuciones de frecuencias del transecto para Fe, Mn, Cu y Zn extraídos con DTPA.



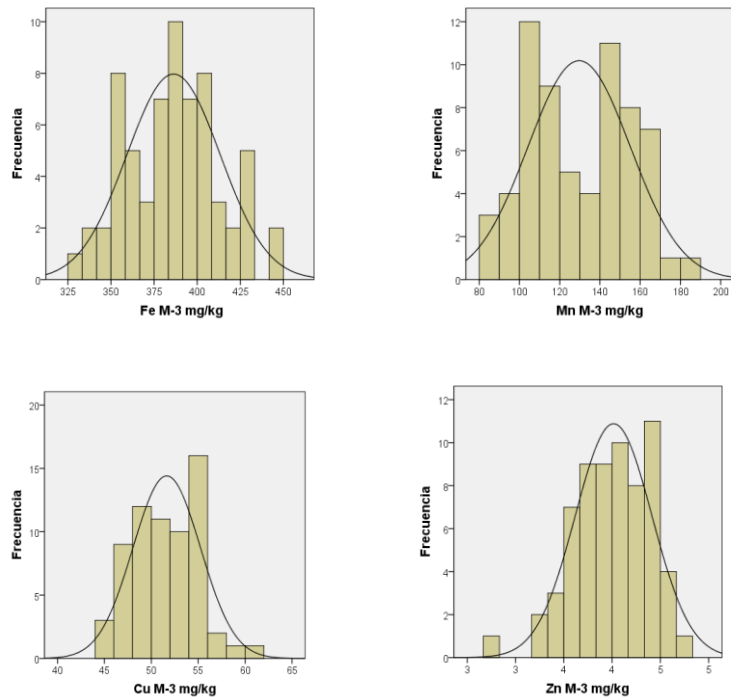
Distribuciones de frecuencias del transecto para Cd, Ni y Pb extraídos con DTPA.



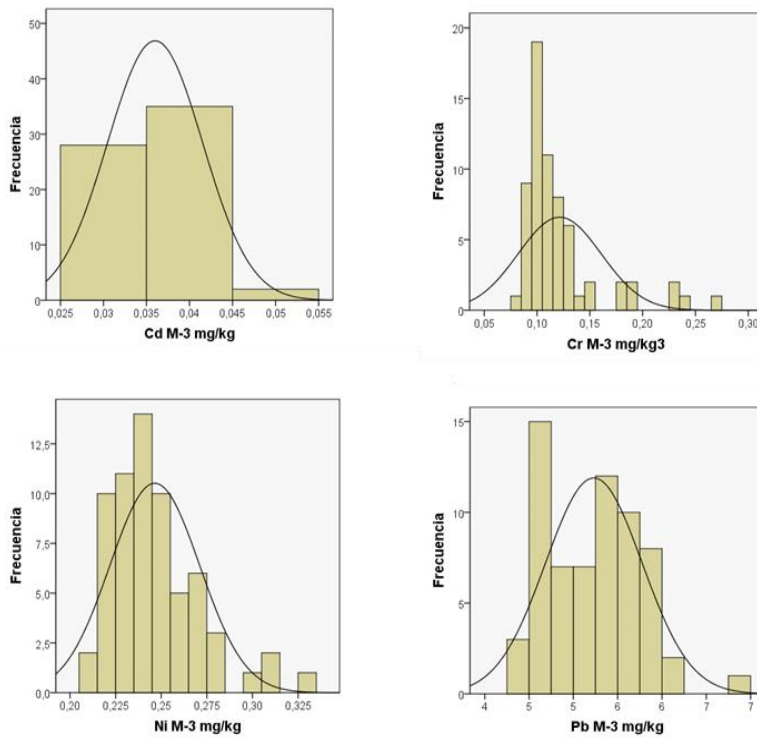
Distribuciones de frecuencias del transecto para P, K, Ca y Mg extraídos con Mehlich-3.



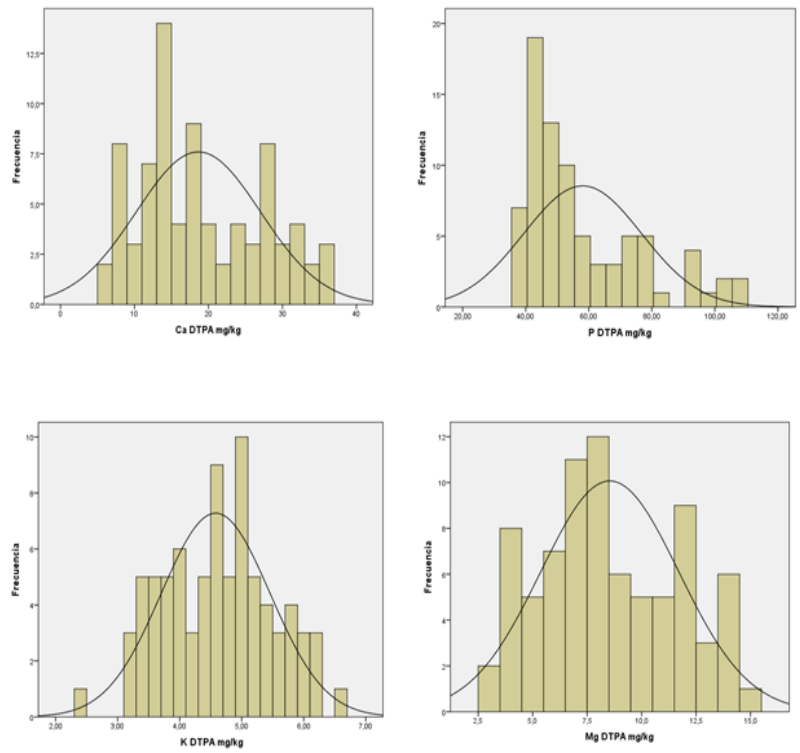
Distribuciones de frecuencias del transecto para Fe, Mn, Cu y Zn extraídos con Mehlich-3.



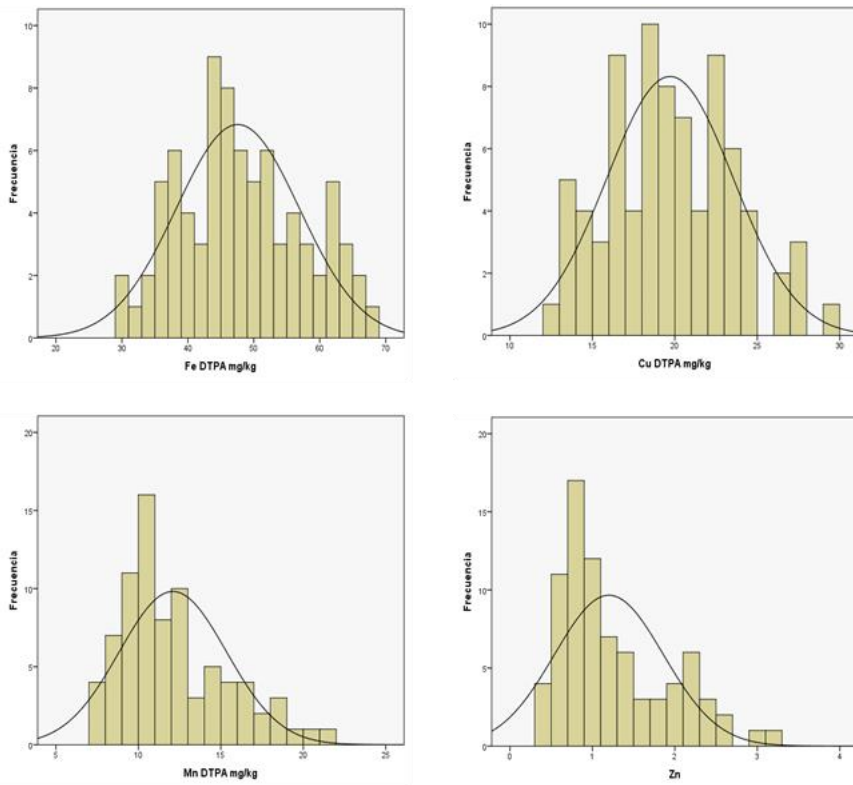
Distribuciones de frecuencias del transecto para Cd, Cr, Ni y Pb extraídos con Mehlich-3.



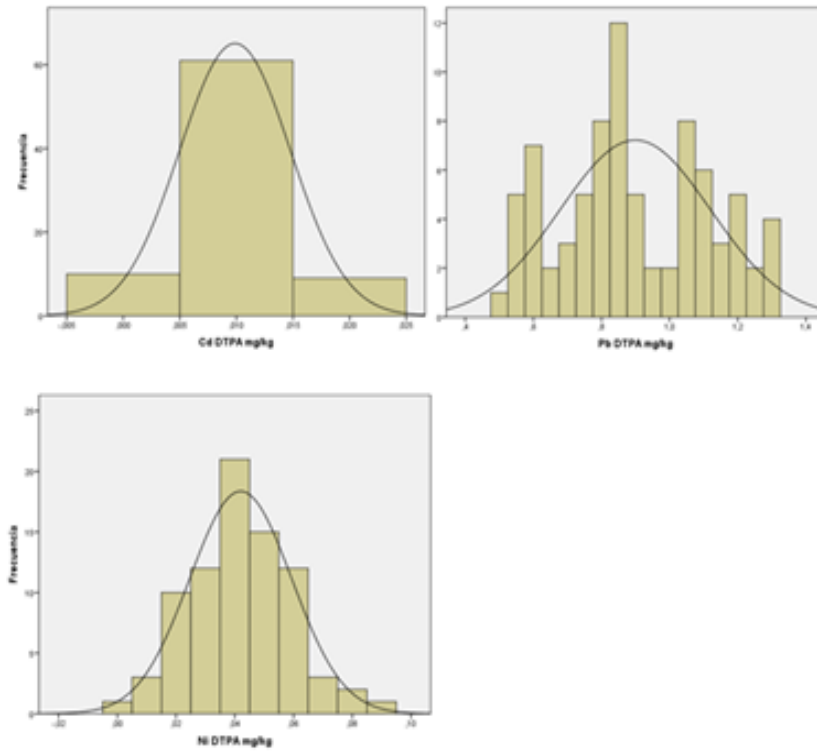
Distribución de frecuencias de la microparcela para Ca, P, K y Mg extraídos con Resina.



Distribución de frecuencias de la microparcela para Fe, Mn, Cu y Zn extraídos con DTPA.

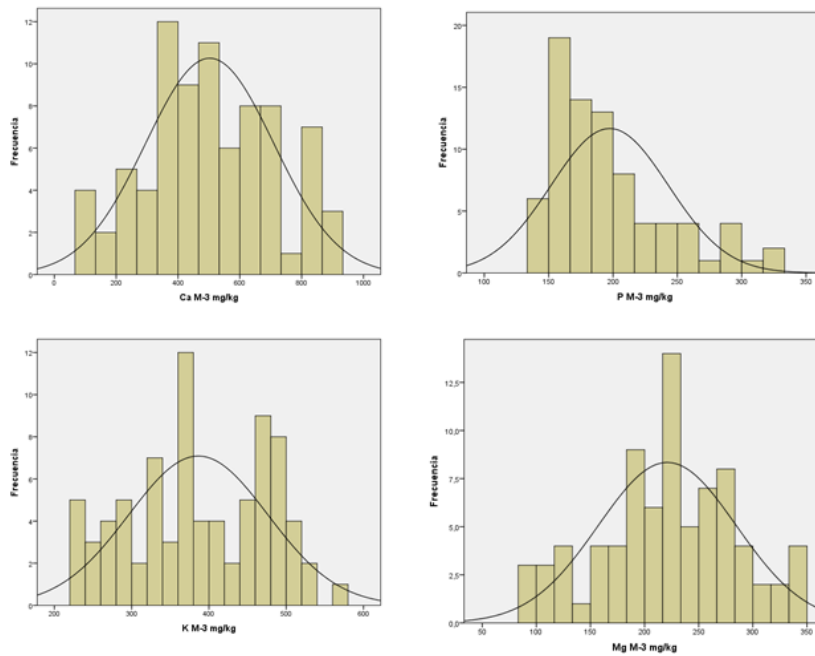


Distribución de frecuencias de la microparcela para Cd, Cr, Ni y Pb extraídos con DTPA.

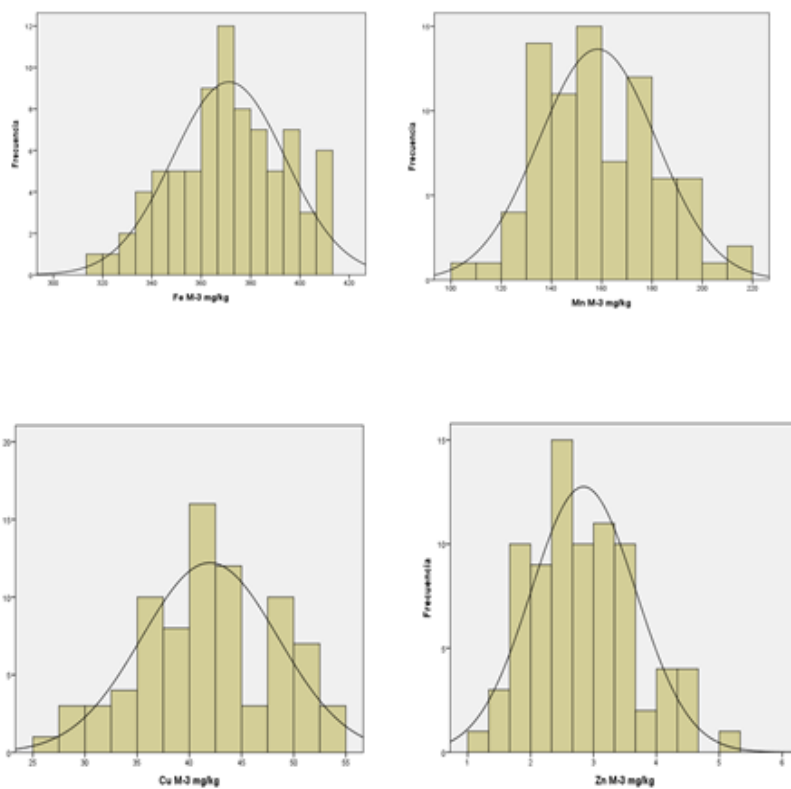


11

Distribución de frecuencias de la microparcela para Ca, P, K y Mg extraídos con Mehlich-3.



Distribución de frecuencias de la microparcela para Fe, Mn, Cu y Zn extraídos con Mehlich-3.



Distribución de frecuencias de la microparcela para Cd, Cr, Ni y Pb extraídos con Mehlich-3.

