

## Variabilidad espacial de aniones y cationes en la solución de agua en el suelo en la ZNS

R.Román, A.Bustos y R.Caballero

Centro de Ciencias Medioambientales del CSIC. Serrano 113. 28006 Madrid; rroman@iai.csic.es

**RESUMEN.** En una parcela de 2520 m<sup>2</sup> se han instalado 50 extractores de agua del tipo bujía porosa de porcelana, a una profundidad de 0.4 m para analizar la variabilidad espacial de la concentraciones en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>. Se han encontrado coeficientes de variación que oscilan entre el 37% para el Na<sup>+</sup> y el 110% del Cl<sup>-</sup>. La variabilidad temporal puesta de manifiesto en dos muestreos separados 4 meses es muy baja comparada con la espacial. El análisis de los semivariogramas muestran una distribución espacial aleatoria de todos los iones. El número mínimo de repeticiones para obtener valores representativos de la variabilidad espacial es 40 para esta parcela. Se ha estudiado la incidencia del número de repeticiones en la precisión del valor medio obtenido. Entre las 50 muestras se seleccionan al azar grupos desde 3 hasta 45 y se calcula el valor medio en cada caso. El proceso se repite 2000 veces y se comprueba que la desviación típica de la funciones de distribución decrece logarítmicamente con el número de repeticiones utilizadas en el grupo de partida. Esto nos permite ajustar por mínimos cuadrados la ecuación  $[CV_N = A + b * \ln N]$  para cada ion. Los valores de A y b así obtenidos, se correlacionan a su vez linealmente ( $r=0.998$ ) con la variabilidad espacial obteniéndose la expresión final  $[CV_T = CV_e + CV_N = CV_e (1 + (0.75 - 0.916 \ln N))]$ . Esta ecuación permite obtener el coeficiente de variación total que ha de asociarse a un valor medio obtenido con N repeticiones y cuya variabilidad espacial es CV<sub>e</sub>.

**ABSTRACT.** We placed 50 porous ceramic water extractors in a 2520 m<sup>2</sup> field at a depth of 0.4 m, with the aim of analysing the spatial variation of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> concentration. We found coefficients of variation between 37% for Na<sup>+</sup> and 110% for Cl<sup>-</sup>. The temporal variation for two samples taken with a 4 month lapse is very low compared to the spatial variation. The semivariogramme analysis shows a random distribution of all the ions. We also established that a minimum of 40 samples is necessary to calculate representative values of the spatial variability for this field. We studied the incidence of the number of repetitions in the precision of the mean value calculated. We used 2000 combinations of the 50 samples taken in groups of 3 and even of 45. For each group the mean value was calculated in order to find the distribution function, which shows that the deviation has a logarithmic decrease with the number of repetitions. The

equation  $[CV_N = A + b * \ln N]$  may be adjusted in order to calculate coefficients A and b for each ion and sampling. The values obtained are linearly correlated ( $r=0.998$ ) with the spatial variability and we obtained the equation  $[CV_T = CV_e + CV_N = CV_e (1 + (0.75 - 0.916 \ln N))]$  which allowed us to calculate the total variation coefficient that has to be associated to a mean value calculated from N repetitions, when the spatial variability is CV<sub>e</sub>.

### 1.- Introducción.

En los trabajos de campo la variabilidad textural y la de todas las características relacionadas con la textura, es uno de los aspectos que hay que considerar en el planteamiento de cualquier trabajo.

El objetivo que persigue el presente estudio es calcular la variabilidad espacial de los principales iones en la solución del agua en el suelo en la zona no saturada; evaluar el número de repeticiones mínimas que han de utilizarse para obtener valores medios representativos y en el caso de no disponer de ese número de repeticiones, determinar el incremento en la dispersión con que ha de tomarse los valores medios de las concentraciones.

### 2.- Método experimental.

En la finca La Poveda del CSIC, en Arganda del Rey, Madrid, se ha dispuesto de un campo de 24x105 m que se ha dividido en 120 parcelas de 3x7 m. En 50 de ellas y seleccionadas al azar, se coloca una extractor de agua del tipo de bujía porosa, situada a 40 cm de profundidad.

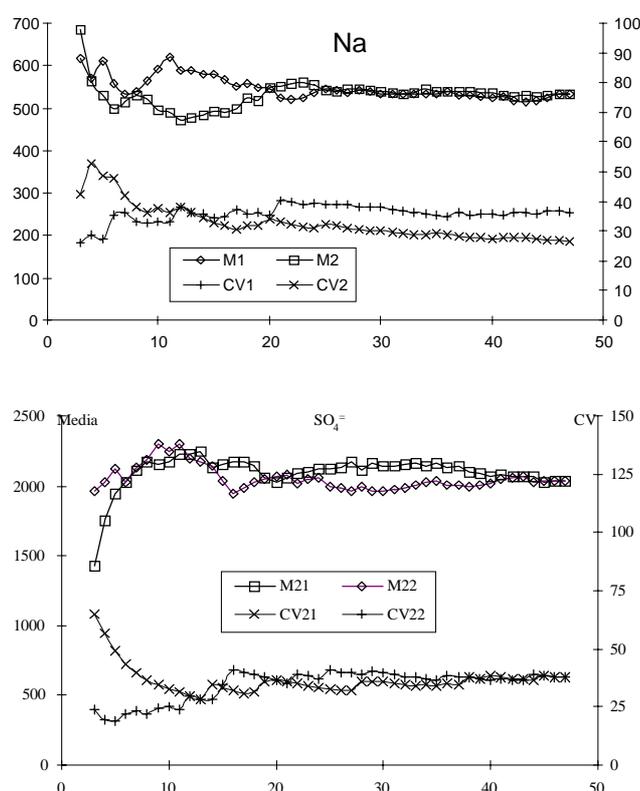
Se han realizado dos muestreos hechos en los meses de enero y mayo para incluir diferentes actividades microbiológicas en el suelo.

Se han analizado los siguientes aniones y cationes: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y Cl<sup>-</sup> por cromatografía iónica; Mg<sup>2+</sup> por espectrofotometría atómica; Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> por fotómetro de llama; el Si, por plasma, se expresa en forma de SiO<sub>2</sub> y los CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> por alcalimetría.

### 3.- Resultados y conclusiones.

3.1.- Coeficiente de variación y valores medios.

Para comprobar que el número (50) de repeticiones utilizadas permiten obtener los valores medios y los coeficientes de variación que representan la variabilidad espacial de la parcela, hemos analizado la relación entre estos dos estadísticos y el número de repeticiones utilizadas en su cálculo. Para ello se selecciona al azar un grupo de 3 muestras y se calcula la media y el coeficiente de variación. Se incrementa el número con otra muestra al azar y se recalcula la media y coeficiente de variación. El proceso se repite hasta alcanzar el total de las 50 muestras utilizadas en la experiencia.



**Fig. 1.** Variación de la media (M) y coeficiente de variación (CV) con el número de repeticiones utilizadas en su cálculo. La gráfica superior se corresponde con los datos de dos muestreos y la inferior con dos selecciones del mismo muestreo.

En la gráfica superior de la Fig. 1 se representa para el Na los coeficientes de variación y valores medios, obtenidos en los dos muestreos, en función del número de muestras utilizadas en el cálculo. Puede comprobarse que cuanto menor es el número de muestras mayores son cambios que se observan. A medida que crece el número, los valores son más estables y a partir de  $n=40$  tanto los valores medios como los coeficientes de variación permanecen prácticamente constantes e independientes del número de repeticiones. Resultados análogos se obtienen analizando las gráficas de los restantes aniones. Esto significa que con las 50 muestras con las que se ha planteado la experiencia hay suficiente

número de repeticiones para calcular la variabilidad espacial del terreno.

En la Tabla 1 se dan los valores medios y los coeficientes de variación obtenidos para cada uno de los iones y para los dos muestreos analizados. Puede comprobarse que los valores medios obtenidos en el muestreo de enero (1), difieren poco de los obtenidos en el de mayo (2), salvo para la concentración en nitratos que se reduce a la tercera parte. El Na y Mg son los cationes con menor variabilidad (37-38%), mientras el anión Cl es el de mayor (93-110%). Con un coeficiente de variación en torno al 40% tenemos a los sulfatos, bicarbonatos, calcio y la conductividad (que puede ser tomada como indicativa de las sales totales). Para los nitratos el coeficiente de variación del segundo muestreo crece hasta el 86% posiblemente como consecuencia de la reducción tan fuerte en el valor medio de la concentración. Para el resto de los iones las diferencias que se observan entre los coeficientes de variación obtenidos en uno u otro muestreo son muy pequeñas. Esto significa que la variabilidad temporal es muy inferior a la espacial.

**Tabla 1.** Valores medios (M) y coeficiente de variación (CVe) obtenidos en dos muestreos diferentes. Coeficientes A y b y cuadrado del coeficiente de correlación (R) obtenidos para la ecuación (1).

	M	CV	b	A	R <sup>2</sup>
Conductividad 1	5655,3	39	-7,5257	29,346	0,981
Conductividad 2	5042,4	40,2	-7,8569	30,403	0,982
CL <sup>-</sup> 1	546,9	92,9	-17,977	70,146	0,979
CL <sup>-</sup> 2	359,3	110,6	-21,359	83,421	0,978
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> 1	1814,4	40,4	-7,7039	30,265	0,984
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> 2	2041,9	37,6	-7,322	28,859	0,987
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 1	228,8	39,9	-7,5771	29,779	0,985
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 2	258,7	42,7	-9,0643	33,622	0,984
Ca <sup>2+</sup> 1	558,6	42,2	-8,0929	31,7	0,982
Ca <sup>2+</sup> 2	468	43,7	-8,4217	32,815	0,98
Mg <sup>2+</sup> 1	241,7	38,4	-7,3204	28,728	0,981
Mg <sup>2+</sup> 2	234,9	38,4	-7,421	28,889	0,98
Na <sup>+</sup> 1	534,1	36,4	-6,3993	27,242	0,983
Na <sup>+</sup> 2	533,4	37,1	-7,08	27,791	0,982
K <sup>+</sup> 1	9,6	65,5	-12,441	48,862	0,982
K <sup>+</sup> 2	7,06	71,9	-13,659	53,605	0,981
SiO <sub>2</sub> 2	45,6	55,5	-10,773	41,972	0,98
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 1	1068,3	51	-9,4518	37,289	0,978
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 2	375,5	86	-15,994	62,932	0,979

### 3.2.- Semivariograma.

Con los datos obtenidos en los análisis hemos calculado para cada ion y para cada muestreo, independientemente, el semivariograma experimental. En la Fig. 2 se han representado los correspondientes a los nitratos y calcio. En ambos casos se observa una independencia entre el semivariograma y la distancia, lo que es indicativo de que las concentraciones se distribuyen de forma aleatoria en la parcela. Resultados análogos se muestran con el resto de iones analizados.

### 3.3.- Análisis de la fiabilidad de los valores medios en función del número de repeticiones.

Hemos comprobado que deberíamos tomar 40 o más muestras en nuestro campo experimental para que los valores medios representen la heterogeneidad del terreno; sin embargo este número de repeticiones es prohibitivo en la mayoría de los casos. En la gráfica inferior de la Fig. 1 se ha representado, para los sulfatos, el resultado de dos procesos de selección independientes. Se comprueba que la sucesión de valores medios que se obtiene solo coincide en la parte final de la gráfica. Si repitiéramos el proceso más veces tendríamos otras gráficas tanto más diferentes cuanto menos el número de repeticiones y coincidentes en la parte final. Esto nos indica que es necesario evaluar cuál es el grado de error que se introduce en el cálculo del valor medio cuando el número de muestras utilizadas es inferior a las 40.

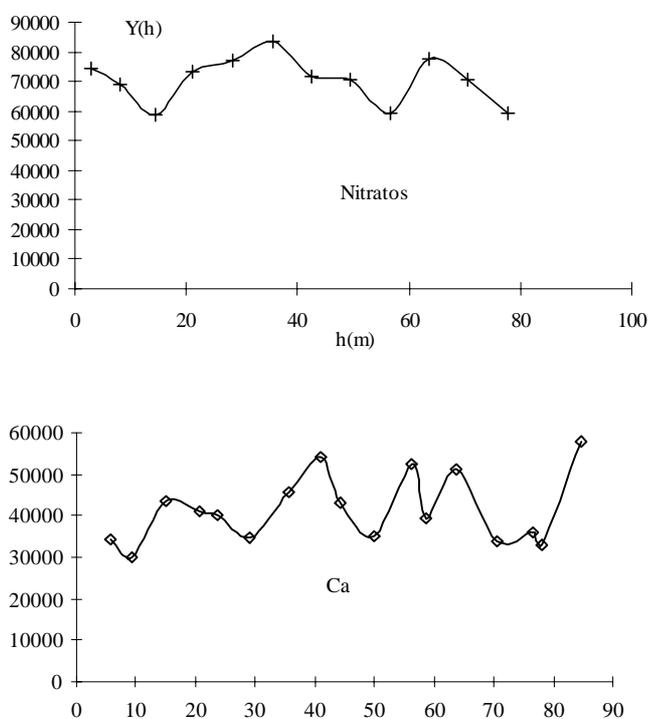


Fig. 2. Semivariogramas experimentales obtenidos con pares de puntos separados 7 m ( $\pm 3$ ) y en dos direcciones perpendiculares.

Esto implica conocer las funciones de distribución de los valores medios según el número de repeticiones que se tomen para su cálculo. Para obtener estas distribuciones utilizamos las combinaciones de las 50 muestras tomadas en grupos desde 3 (más  $10^4$  posibilidades distintas) hasta 45 (más de  $10^6$  opciones). En los resultados que se dan a continuación se han utilizado solamente 2.000 de estas opciones, ya que hemos comprobado que a partir de este número las funciones de distribución que se obtienen son independientes del número con las que se generan.

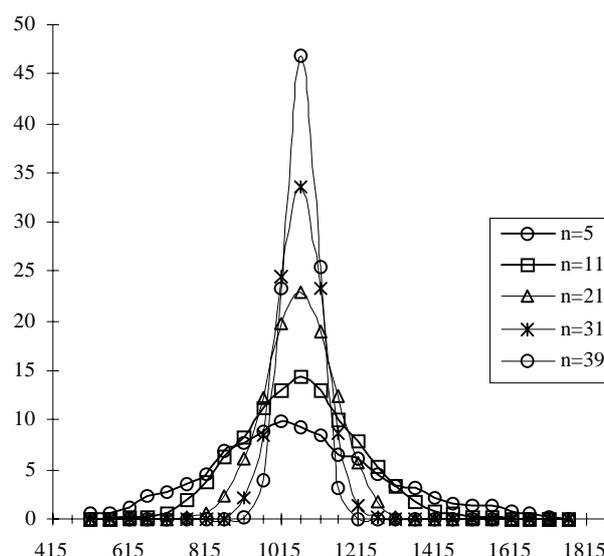


Fig. 3. Función de distribución del contenido en nitratos obtenidas con 2000 elementos. Cada elemento es el valor medio que se obtiene utilizando grupos de 5, 11, 21, 31 y 39 muestras.

Para recopilar estas opciones hemos utilizado un programa que permite seleccionar al azar  $N$  muestras diferentes entre las 50 iniciales. Para cada grupo seleccionado se calcula el valor medio y el proceso se repite para los 2.000 grupos utilizados.

En la Fig.3 se representa un ejemplo de las distribuciones obtenidas para el ion nitrato, utilizando grupos de 5,11,21,31 y 39 repeticiones. Puede observarse que las distribuciones se ajustan perfectamente a una función normal; la media es la misma para todos los casos, pero la desviación típica crece a medida que el número de repeticiones del grupo inicial de cálculo es menor.

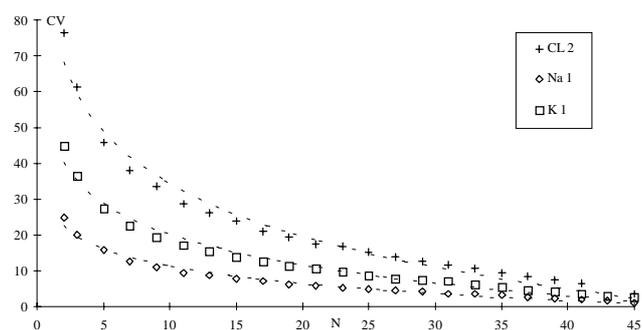


Fig. 4. Coeficiente de variación en función del número de repeticiones utilizadas para el cálculo del valor medio.

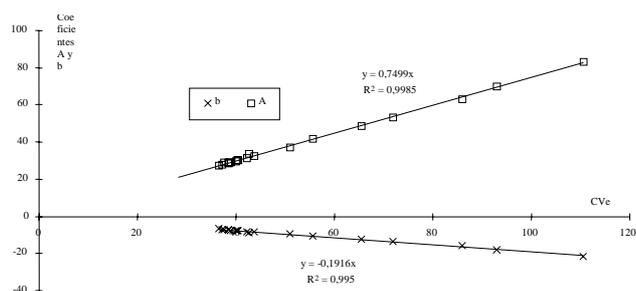
Para cada sal y cada uno de los muestreos hemos generado estas distribuciones para grupos desde 3 a 45 repeticiones. Para cada caso se calcula el coeficiente de variación de la distribución.

En la Fig.4 se ha representado este coeficiente de variación respecto al número de repeticiones del grupo de su

distribución. Puede observarse que los puntos se ajustan a una función de tipo logarítmico:

$$CV_N = A + b \cdot \ln N \quad (1)$$

Ajustando por mínimos cuadrados se obtienen los valores de A y b que se muestran en la Tabla 1 para cada sal y muestreo, así como el coeficiente de correlación que es siempre superior a 0.98.



**Fig. 5.** Ecuaciones de ajuste entre el coeficiente de variación espacial y los coeficientes A y b.

Se puede observar que los parámetros A y b están ligados a  $CV_e$ . En la Fig 5 se ha representado los datos de A y b con los coeficientes de variación espacial. Se puede observar que ambos parámetros se ajustan perfectamente a líneas rectas que pasan por el origen. En la propia gráfica se dan las ecuaciones obtenidas y los cuadrados de los coeficientes de correlación.

En consecuencia la expresión que nos liga el coeficiente de variación debido a utilizar un número de repeticiones N toma la expresión:

$$CV_N = CV_e * (0.75 - 0.1916 \ln N) \quad (2)$$

Que muestra claramente que la precisión en el cálculo de la media no crece linealmente con el número de repeticiones sino con su logaritmo y la magnitud de su valor final depende de la variabilidad espacial.

Como resultado final se puede concluir que en nuestro campo experimental y conocida la variabilidad espacial del mismo ( $CV_e$ ) el coeficiente de variación que debemos asignar a un valor medio obtenido a partir de N repeticiones vendrá dado por su suma:

$$CV_e + CV_N = CV_e * (1 + (0.75 - 0.1916 \ln N)) \quad (3)$$

## Referencias.

- Bruckler L., A.M. de Cockborne, P. Renault, B.Claudot, L.Sablier.1996. Sampling strategies for estimating budget at a field scale. *ESRA '96. Poitiers* 9-12 septiembre. S4.13-16
- Campbell D.J., D.G.Kinniburgh and P.H.T.Beckett. 1989. The soil solution chemistry of some Oxfordshire soils: temporal and spatial variability. *J. of Soil Sc.* 40,321-339
- Manderscheid B. and E. Matzner 1995. Spatial and temporal variation of soil solution chemistry and ion fluxes through the soil in a mature Norway Spruce (*Picea abies* (L.) Karst) stand. *Biogeochemistry* 30:99-114
- Samper Calvete F.J.- J. Carrera Ramirez 1996. Estimación del semivariograma. *En Geoestadística. Aplicaciones a la hidrología subterráneas* 117-150. Ed. Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería, Barcelona, 2ª Ed.