CARACTERIZACIÓN DEL TRANSPORTE DE SOLUTOS EN SUELOS VOLCÁNICOS AGRÍCOLAS MEDIANTE TDR Y SIMULACIÓN INVERSA

A. Ritter¹, R. Muñoz-Carpena², C.M. Regalado¹ y A.R. Socorro¹

¹Instituto Canario Investigaciones Agrarias (ICIA), Dep. Suelos y Riegos, Apdo. 60 La Laguna, 38200 La Laguna, aritter@icia.es; cregalad@icia.es; asocorro@icia.es

²TREC-IFAS, Agricultural and Biological Engineering Dept. University of Florida, 18905 SW 280 St., Homestead, FL 33031 (USA), carpena@mail.ifas.ufl.edu

RESUMEN. Los suelos volcánicos presentan propiedades particulares que pueden afectar a la distribución de agua y solutos en el suelo. Aplicando una técnica avanzada de análisis de la señal de TDR (Time Domain Reflectometry) es posible estimar la concentración de un soluto salino y por tanto obtener las curvas de ruptura automáticamente. Esta técnica se utiliza en un experimento de desplazamiento miscible de bromuro (Br-) en una columna de suelo inalterado de grandes dimensiones (Ø45 cm x 85 cm), instrumentada con sondas TDR a distintas profundidades. A partir de la concentración residente de Br y empleando técnicas de optimización inversa se estiman los parámetros de transporte más relevantes en este suelo volcánico con varios horizontes. Bajo el régimen de humedad contemplado, el desplazamiento del soluto resulta principalmente por convección y el frente abruto que presentan las curvas de ruptura sugiere un desplazamiento rápido de los solutos a través del perfil. En consecuencia, el potencial contaminante de productos agroquímicos aplicados a estos suelos volcánicos se espera que sea mayor. Se observa también cierta retención de Br en el horizonte inferior del perfil que puede explicarse por fenómenos de eluviación y acumulación de arcillas en la parte baja del perfil. En suelos volcánicos, estos minerales tienen carga variable, y bajo determinadas condiciones de pH, su superficie puede presentar capacidad de intercambio aniónico.

ABSTRACT. Volcanic soils have particular properties that may influence solute transport. The use of TDR (Time Domain Reflectometry) to monitor bromide breakthrough curves during a miscible displacement experiment in a large, undisturbed, layered volcanic soil column, is presented. The soil solute transport parameters were estimated from bromide resident concentrations obtained with TDR by using inverse modeling. Under the high soil moisture regime considered, bromide was found to move in the undisturbed soil column mainly by convection. In addition, the early solute breakthrough observed at different depths in the soil column suggests rapid solute movement that may increase the risk of groundwater contamination by agrochemicals applied to this soil. Although bromide is assumed to behave as a tracer,

adsorption of this anion was observed at the bottom of the soil profile. This is explained by means of the variablecharge nature of the minerals present in this volcanic soil (Fe and Al oxihydroxides) that exhibit anion-exchange capacity when the pH of the soil solution is below the zero point of charge.

1. Introducción

Los suelos volcánicos ocupan aproximadamente un 1% de la superficie terrestre, sin embargo son importantes debido a su alta fertilidad. En Canarias, el 90% de los cultivos de exportación (plátanos y tomates) se producen en suelos volcánicos. El alto contenido en oxihidróxidos de hierro (Fe) y aluminio (Al), así como de arcillas alofanas (con gran superficie específica y afinidad al agua) que presentan estos suelos, junto con la agregación natural y estable de sus partículas, les confiere un comportamiento físico-químico particular. Así por ejemplo, la gran cantidad de microporos se traduce en una alta capacidad de retención de agua. Por otro lado, la presencia de agregados estables conduce a permeabilidades mayores que las correspondientes a suelos de textura similar. En suelos con estas características físicas, la fase líquida se concibe dividida en dos regiones, una móvil y otra inmóvil (esta última asociada a la parte menos permeable de la matriz del suelo) (Mallants et al., 1994).

En Canarias la actividad agrícola intensiva sobre estos suelos ha conducido a la contaminación de las aguas subterráneas (Muñoz-Carpena et al. 2001a). Como en muchas otras partes del planeta, este problema continua y sugiere por tanto, la adopción de medidas encaminadas a la reducción de las pérdidas de agroquímicos por lixiviación (lo que al mismo tiempo mejoraría la eficiencia de aplicación de éstos). En este sentido, y según se recoge en la Directiva 91/414/CEE sobre evaluación del riesgo de lixiviados, se recomienda el uso de modelos de simulación suficientemente contrastados. La contrastación de este tipo de modelos pasa por realizar estudios a escala de campo o de grandes columnas de suelo inalterado.

Los modelos de simulación pueden describir el transporte

de solutos a través de la zona no saturada según diferentes hipótesis (Biggar y Nielsen, 1967; Jury, 1982; van Genuchten y Wierenga, 1976), siendo éstas más o menos adecuadas en función del tipo de suelo, así como del flujo y la escala considerados. En cualquiera de los casos, la contrastación de estos modelos supone la estimación de las propiedades que controlan el movimiento de solutos en el suelo y que en muchos casos son difíciles de medir. Estas propiedades o parámetros pueden obtenerse de forma indirecta a través de técnicas de optimización inversa. Con este procedimiento, los parámetros se estiman al minimizar una función objetivo basada en las diferencias entre valores medidos y sus correspondientes predicciones (obtenidas con el modelo de simulación) de una o más variables de estado de la zona no saturada. Este método requiere por un lado el acoplamiento de un modelo de simulación con un algoritmo de optimización global y por otro lado, un conjunto de datos sobre alguna variable de estado. Con respecto al transporte de solutos en la zona no saturada del suelo, estos datos se pueden obtener a partir de "experimentos de desplazamiento miscible" en los que se aplica a la superficie del suelo un pulso de un soluto y se mide la concentración del mismo a lo largo del perfil o en el flujo recogido en la base del suelo. Las técnicas tradicionales para determinar la concentración de un soluto en el suelo no son apropiadas para el registro continuo y la generación de un volumen suficiente de datos que contengan la información necesaria para la estimación de los parámetros de transporte por simulación inversa. En este contexto, el uso de la técnica TDR (Time Domain Reflectometry) se presenta como un método prometedor, ya que permite medir simultáneamente y de forma continua, humedad de suelo y concentración residente de un soluto salino.

En este trabajo estudiamos las características del transporte de solutos no reactivos en un suelo volcánico agrícola. Para ello, llevamos a cabo un experimento de desplazamiento miscible mediante un pulso de bromuro (KBr) sobre una columna de suelo inalterado de grandes dimensiones y con varios horizontes. Aplicamos la técnica TDR para medir la concentración residente de Br⁻ a varias profundidades. Mediante simulación inversa, estimamos los parámetros más importantes que determinan el movimiento de Br⁻ a través de este suelo. Los objetivos de este estudio son por tanto: i) evaluar la eficacia del uso del TDR para el seguimiento de la concentración de un soluto salino en suelos volcánicos; ii) aplicar y evaluar dos aproximaciones diferentes para la descripción del movimiento de solutos en este suelo con diferentes horizontes; iii) obtener información preliminar sobre el comportamiento que los productos agroquímicos aplicados a este suelo puedan tener con respecto a su potencial contaminante.

2. Materiales y métodos

2.1. Diseño experimental

El experimento de desplazamiento miscible se llevó a

cabo en una columna de grandes dimensiones (Ø45 cm x 85 cm) con un suelo volcánico inalterado que presentaba cuatro horizontes con distinto comportamiento hidrológico (Ritter et al., 2003c). Esta columna se extrajo de una finca de plátanos (Musa accuminata cv. 'Gran Enana') en la isla de Tenerife. El suelo presenta características ándicas (ISSS, ISRIC, FAO, 1994) que se traducen en una alta capacidad de retención de agua, así como en alta porosidad y permeabilidad. Como se observa en la Fig. 1, la columna de suelo inalterado o monolito se instrumentó de forma intensiva para el seguimiento de distintas variables durante el experimento. Se utilizaron 21 sondas de TDR y 14 extractores de solución de suelo Rhizon (Eijkelkamp), distribuidos en siete profundidades (que denominamos A, B, C, D, E, F y G) a lo largo del perfil. Los detalles sobre la extracción e instrumentación del monolito están descritos en Ritter et al. (2003c).



Fig. 1. Dispositivo experimental para experimentos de transporte en la columna de suelo volcánico inalterado.

2.2. Experimento de desplazamiento miscible

El experimento se realizó en tres etapas. En la primera, la columna fue lavada con una solución de fondo a base de 0,005M CaSO₄ (para evitar la dispersión del suelo) (sección 3.3.2.1.d en Dane y Topp, 2002). Luego se aplicó durante 250 horas una solución de 0,025M KBr a un caudal promedio de 1,7 mm/h (1,3-2,0 mm/h), hasta saturar todo el perfil con KBr. Finalmente se aplicó de nuevo la solución de fondo para desplazar el bromuro. Durante el experimento se registró periódicamente la evolución de la concentración de Br en las siete profundidades. Esto se hizo de forma indirecta a través de la técnica TDR, así como a partir de las muestras obtenidas con los extractores de solución del suelo. El procedimiento seguido está basado en que bajo determinadas condiciones de temperatura, cambios en la concentración de un soluto salino en la solución del suelo pueden relacionarse linealmente con cambios en la conductividad eléctrica de la misma (Mallants et al., 1994). Así, la concentración relativa de un soluto, según la profundidad y para un instante t, puede describirse como:

$$c(z,t) = \frac{C(z,t) - C_i}{C_o - C_i} = \frac{CE(z,t) - CE_i}{CE_o - CE_i}$$
(1)

donde c(z,t) y C(z,t) son las concentraciones relativas [-] y absolutas [ML⁻³] a la profundidad z y en el instante t, respectivamente; *CE* es la conductividad eléctrica de la solución de suelo (dS/m); el subíndice *i* indica la concentración o *CE* inicial en la solución del suelo, mientras que el subíndice *o* se refiere a la de la solución aplicada. Por lo tanto, medimos la *CE* en las soluciones obtenidas con los extractores mediante un conductivímetro de laboratorio.

Por otro lado, para un contenido de humedad de suelo (θ) constante, existe una relación lineal entre *CE* y la conductividad eléctrica aparente del suelo (*CE_a*) (Rhoades et al., 1976; Ward et al., 1994). Tomando la ecuación propuesta por Rhoades et al. (1976), Muñoz-Carpena et al. (2001b) encontraron que la relación entre *CE* y *CE_a* puede expresarse en este suelo (r²=0,986) como:

$$CE = \frac{CE_a - 0.112}{1.876\theta^2 - 0.512\theta}$$
(2)

Con respecto de las Eq. 1 y 2, la aplicación de la técnica TDR resulta adecuada, ya que permite medir tanto θ como CE_a . Concretamente, Nadler et al. (1991) propone un modelo que relaciona CE_a con la impedancia de una onda electromagnética moviéndose a través del suelo:

$$CE_a = \frac{K}{Z - Z_{linea}} f_t \tag{3}$$

donde *K* es la constante de celda de la sonda TDR (m⁻¹); *Z* es la impedancia aparente del suelo (Ω); *Z*_{linea} es la resistencia (Ω) de la línea de transmisión (cables, conectores, multiplexor y dispositivo TDR); y *f*_t es un factor de corrección por temperatura (*f*_t =1 a 25°C). Para cada una de las 21 sondas de TDR utilizadas, se determinaron las constantes *K* y *Z*_{linea} según la metodología seguida por Muñoz-Carpena et al. (2001b).

2.3. Simulación inversa

Para la optimización inversa de los parámetros de transporte se utilizó el modelo numérico WAVE (Vanclooster, 1996). Éste permite simular el transporte unidimensional de agua y solutos en la zona no saturada. La descripción del flujo está basada en la formulación capacitiva de la ecuación de Richards propuesta por Celia et al. (1990); la ecuación de retención de humedad de suelo según van Genuchten (1980) y el modelo Mualem-van Genuchten (Mualem, 1976; van Genuchten, 1980) para la conductividad hidráulica insaturada. En lo referente al

transporte de solutos en la zona no saturada, WAVE admite dos aproximaciones: a) modelo clásico de convección-dispersión, *CDE* (Biggar y Nielsen, 1967) y b) modelo de fase móvil-inmóvil, *MIM* (van Genuchten y Wierenga, 1976). El primero asume condición de equilibrio local (concentración de soluto homogénea a una determinada profundidad) y está basado en un término de dispersión aparente (D_{ap}) que engloba la dispersión mecánica y la difusión molecular. El modelo WAVE calcula D_{ap} según la siguiente ecuación:

$$D_{ap} = \lambda v + \frac{aD_o \exp(b\theta)}{\theta}$$
(4)

donde λ es la dispersividad hidrodinámica [L]; v es el promedio de la velocidad intersticial de la solución en el suelo [L²T⁻¹]; D_o es el coeficiente de difusión química en líquido puro [L²T⁻¹] para el soluto considerado; $a \ y \ b$ son coeficientes empíricos que caracterizan el proceso de difusión en el suelo.

Por el contrario, el modelo MIM puede ser más apropiado en suelos estructurados, con alta microporosidad, donde la presencia de una región más dinámica (móvil) con respecto de otra menos permeable (inmóvil) da lugar a gradientes de concentración entre ambas regiones que influven en el desplazamiento del soluto a través del suelo. Así, mientras que en condiciones de equilibrio local, las curvas de ruptura son simétricas, cuando no hay equilibrio, éstas resultan asimétricas; con un frente de avance temprano (debido al transporte rápido a través de la zona móvil) y con una zona de lavado retardada (debido a procesos de difusión desde la zona inmóvil hacia la móvil). El modelo MIM asume transporte convectivo-dispersivo en la región móvil y un intercambio difusivo de primer orden entre ambas fases, móvil e inmóvil. Para ello considera 2 parámetros adicionales, el coeficiente de transferencia de masa por difusión ω , [T⁻¹] y β , la fracción [-] de agua móvil con respecto del contenido total de humedad en el suelo (θ).

Para el proceso de simulación inversa, el modelo numérico WAVE se acopla a un algoritmo de optimización global. El éxito de la estimación de parámetros por este método depende de la robustez del algoritmo empleado. Nosotros hemos elegido el GMCS-NMS. Éste combina secuencialmente el GMCS (Global Multilevel Coordinate Search) desarrollado por Huyer y Neumaier (1999) y un algoritmo de búsqueda local, Nelder Mead Simplex (Nelder y Mead, 1965). En estudios previos se ha aplicado con éxito el GMCS-NMS para la estimación de las propiedades hidráulicas de suelos (Lambot et al. 2002; Ritter et al. 2003a,b).

La función objetivo a minimizar se calcula de la siguiente forma:

$$OF(\boldsymbol{b}) = \sum_{z=1}^{n_z} \sum_{i=1}^{n} w_i [c^*(z, t_i) - c(z, t_i, \boldsymbol{b})]^2$$
(5)

donde el término de la derecha en la ecuación representa la

suma ponderada del cuadrado de los residuos para cada profundidad (z) e instante (t) entre la concentración medida (c^*) y su correspondiente predicción (c) utilizando el modelo WAVE y el conjunto de parámetros **b**; *n* es el número de medidas durante el experimento para cada profundidad $z = 1...n_z$; w_i es el coeficiente de ponderación asociado al error en la medida de $c(z,t_i)$.

La efectividad de los parámetros estimados por simulación inversa la evaluamos, por un lado, mediante la inspección visual de las curvas de ruptura obtenidas mediante la técnica TDR y la correspondiente simulación usando los parámetros obtenidos. Por otro lado, cuantificamos el ajuste de los valores medidos y simulados mediante el error cuadrático medio normalizado por unidad de varianza de los valores observados, *nMSE*. La adecuación de este índice a regresiones no-lineales y su formulación se puede consultar en Wilson (2001).

2.4. Parametrización

Al presentar la columna de suelo cuatro horizontes diferentes, el número de parámetros a determinar se multiplica. En estos casos, es recomendable optimizar sólo aquellos para los cuales el modelo numérico es más sensible y adoptar para el resto, valores medidos u obtenidos para condiciones similares a partir de la experiencia (intuición) o de la literatura. En consecuencia, se realizó un análisis de sensibilidad considerando los cuatro horizontes. Según este análisis, los parámetros seleccionados para optimización inversa fueron: a) usando el modelo CDE, el coeficiente empírico b para todo el perfil; b) considerando el MIM, β para cada uno de los horizontes. Además, en el primer caso, se estimó también la coeficiente de distribución k_d [L³M⁻¹], para las dos últimas profundidades debido a que las curvas de ruptura correspondientes presentaban retraso. El resto de los parámetros requeridos por el modelo se fijaron a los valores indicados en las Tablas 1 y 2. Los detalles sobre este análisis de sensibilidad se pueden consultar en Ritter et al. (2003c).

Tabla 1. Parámetros hidráulicos y densidad aparente (ρ_b) en los cuatro horizontes.

Horiz.	Prof.	Espesor	θ_s	θ_r	α	n	K_s	$ ho_b$
		(cm)	$(cm^3 cm^{-3})$	$(cm^3 cm^{-3})$	(cm^{-1})		(cm/h)	(g/cm ³)
H1	A,B	0-25,5	0,4764	0,268	0,0172	1,473	2,5	0,95 ±0,03
H2	C,D	25,5-45,0	0,4995	0,268	0,0223	1,385	15,0	$0,88 \pm 0,05$
H3	Е	45,0-54,0	0,5405	0,268	0,0489	1,228	20,0	0,94 ±0,03
H4	F,G	54,0-72,0	0,5900	0,268	0,0454	1,244	30,0	0,96 ±0,10

 θ_i : humedad a saturación; θ_i : humedad residual, α y *n*: parámetros de forma en la curva de retención de humedad; *K*_s: conductividad hidráulica saturada.

Tabla 2. Parámetros de transporte de solutos considerados.

Descripción	CDE	MIM
Dispersividad hidrodinámica, λ (cm)	1,0	1,0
Coeficiente de difusión química en líquido puro, D_o (cm ² /day)	1,797	1,797
Coeficiente empírico, a (-)	0,01	0,01
Coeficiente empírico, b (-)	*CDE	*CDE
Coeficiente de distribución, k_d (cm ³ /g)	*CDE	*CDE
Fracción de agua móvil, $\beta(-)$	-	*MIM
Coeficiente de transferencia de masa por difusión. $\omega(h^{-1})$	-	$6.5 \cdot 10^{-3}$

* Parámetro optimizado mediante simulación inversa.

3. Resultados y discusión

Los valores de *CE* estimados mediante la técnica TDR se corresponden satisfactoriamente con los valores medidos en las muestras obtenidas mediante los extractores de solución. Esto se puede comprobar en la Fig. 2. Ésta compara valores observados y su correspondiente predicción de un término deducido a partir de la Eq. 2, de manera que:

$$\frac{CE_a - 0.112}{CE} = 1.876\theta^2 - 0.512\theta \tag{6}$$

Por lo tanto, según la Eq. 6, un ajuste perfecto (nMSE=0) implica que los valores del término de la derecha vs. los del término de la izquierda deben quedar sobre la recta 1:1. Así, la concordancia resulta satisfactoria (nMSE=0,0689) cuando tomamos los valores de θ y CE_a estimados con la técnica TDR y de *CE* obtenidos con los extractores de solución (Fig. 2).



Fig. 2. Concordancia indirecta entre los valores de conductividad eléctrica de la solución de suelo (extractores de solución) y los estimados con TDR.

La Fig. 3 muestra las curvas de ruptura medidas con TDR para las siete profundidades durante el experimento. En A, B, D y E, éstas son simétricas, lo que sugiere condiciones de equilibrio local. Por otro lado, salvo en F y G, el frente de avance es abrupto lo que sugiere que el transporte convectivo sea el proceso dominante. En el último horizonte (G y F) parece haber condiciones de noequilibrio, además de un retraso en el frente de avance. La simulación obtenida con el modelo CDE, usando los parámetros de las Tablas 1 y 2, así como los optimizados por simulación inversa ($b=9,46\pm0,24$; $k_d^F=0,141\pm0,055$ y $k_d^G = 1,465\pm0,119$) se muestra también en la Fig. 3. En general, el modelo predice mejor la zona de carga (frente de avance) de las curvas de ruptura que la zona de descarga. Por otro lado, los parámetros optimizados confirman la existencia de retraso en el último horizonte, siendo éste pequeño en F (coeficiente de retardo, R=

 $1,256\pm0,003$) y considerable en G ($R=3,658\pm0,033$).

Igualmente, en la Fig. 3 se pueden comparar las curvas obtenidas con el modelo MIM, usando las propiedades de las Tablas 1 y 2, los parámetros obtenidos anteriormente (b, $k_d^F y k_d^G$) y los optimizados ahora ($\beta^{HI} = 0.9900 \pm 0.064$; $\beta^{H3} =$ $\beta^{H2} =$ $\beta^{H4} =$ 0,7994±0,057; 0,6384±0,059; 0,5220±0,045). Estos parámetros sugieren que la importancia del efecto de las dos fases (móvil-inmóvil) aumenta con la profundidad. Sin embargo, en la Fig. 3 no se observan diferencias importantes entre las curvas de ruptura correspondientes al CDE (líneas sólidas) y al MIM (líneas discontinuas). Comparando éstas a través del *nMSE* (Tabla 3), se observa que, en general, el modelo MIM es mejor, aunque las diferencias son pequeñas.



Fig. 3. Curvas de ruptura promedio en las siete profundidades de medida y obtenidas con: TDR (símbolos); modelo *CDE* (líneas continuas) y modelo *MIM* (líneas discontinuas).

Estos resultados indican que en este caso el CDE es suficiente para describir el transporte de solutos no

reactivos. Aunque según las propiedades de este suelo volcánico (comentadas anteriormente), era de esperar un mayor efecto de las fases móvil e inmóvil, este resultado se podría explicar debido a la tasa de flujo (prácticamente constante) en la que se llevó a cabo el experimento. Así, con un flujo bajo y un alto grado de humedad de suelo, el equilibrio entre ambas fases se alcanza en un corto periodo de tiempo. En este sentido, Vanderborght et al. (1997) comentan que las condiciones de fase móvil-inmóvil se hacen más evidentes si se aplica el soluto de forma instantánea y no de manera continua.

 Tabla 3. pH así como el nMSE calculado para cada profundidad, usando

 CDE y MIM

Horiz.	Prof.	CDE	MIM	Diferencia	pН
H1	Α	0,0077	0,0079	-2%	7,38±0,23
H1	В	0,0278	0,0270	3%	7,63±0,14
H2	С	0,0276	0,0234	15%	7,39±0,29
H2	D	0,0078	0,0068	13%	7,17±0,14
H3	E	0,0134	0,0127	6%	7,05±0,13
H4	F	0,0140	0,0089	37%	6,95±0,21
H4	G	0,0260	0,0140	46%	6,88±0,13
Perfil		0,0167	0,0138	17%	

Por otro lado, un fenómeno inesperado es el retraso que presentan las curvas de ruptura en el último horizonte. Esto podría explicarse por fenómenos de adsorción aniónica como consecuencia la mineralogía de este suelo. Los oxihidróxidos de Fe y Al pueden presentar capacidad de intercambio aniónico si el pH de la solución de suelo se encuentra por debajo del punto de carga cero (pH_{zpc}) (Seaman et al., 1995). Dependiendo de su composición y del grado de cristalización, el pH_{zpc} de estos minerales puede oscilar dentro del rango 7-9 (van Olphen, 1977). Precisamente, en el último horizonte el pH de las muestras obtenidas con los extractores de solución (Tabla 3) se encuentra por debajo de 7 (aunque levemente). Además, es de esperar una mayor proporción de oxihidróxidos de Fe y Al en el horizonte inferior, como consecuencia de las prácticas agrícolas intensivas que provocan el arrastre de partículas finas con el agua de riego a través del perfil y su acumulación en la parte baja del suelo (Mori et al., 1999).

Finalmente, considerando que el régimen hídrico en el que se ha desarrollado el experimento es típico de escenarios agrícolas con riegos frecuentes, es de esperar que gran parte de los agroquímicos aplicados a la superfície de este suelo, y basados principalmente en materias solubles y no reactivas, bajo condiciones de flujo similares, se desplacen principalmente por convección a través del perfil del suelo. Aunque, en parte puedan ser retenidos en los horizontes inferiores, a esta profundidad ya no estarían disponibles para las plantas con lo que tarde o temprano percolarán a través del basalto fracturado (sobre el que se disponen los suelos agrícolas), aumentando así el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas.

4. Conclusiones

La aplicación de la técnica TDR para determinar de una forma rápida y no destructiva la concentración de un soluto salino en este suelo volcánico resulta satisfactoria. Además, el uso del modelo de Nadler et al. (1991) en combinación con el modelo de Rhoades et al. (1976) calibrado para este suelo es un método apropiado que permite el seguimiento del movimiento del bromuro a través del suelo.

La comparación entre los modelos *CDE* y *MIM* para el transporte de solutos en la zona no saturada, no indica diferencias importantes entre ambos. Si además, tenemos en cuenta los valores bajos de dispersividad hidrodinámica considerados, suponemos que bajo el régimen hídrico contemplado, los solutos no reactivos se mueven a través de este suelo volcánico principalmente por convección.

El uso de bromuro como trazador en este tipo de suelos debe hacerse con precaución, debido a que bajo determinadas condiciones de pH, estos suelos pueden presentar cierta capacidad de intercambio aniónico en la base del perfil del suelo, donde las partículas minerales finas tienden a acumularse debido a las prácticas agrícolas intensivas.

Este estudio sugiere que los solutos solubles, no reactivos aplicados a la superficie de este suelo volcánico, se mueven rápidamente a través de él, quedando fuera del alcance de las plantas y percolando en el subsuelo, con lo que aumenta su potencial contaminante de los recursos hídricos subterráneos.

Agradecimientos. El trabajo ha sido en parte financiado con fondos del INIA-Plan Nacional de I+D Agrario (Proyecto SC99-024-C2) y la Dirección Gral. de Universidades e Investigación de la Consejería de Educación Cultura y Deportes del Gobierno de Canarias.

Referencias

- Biggar, J.W. y D.R. Nielsen, 1967. Miscible displacement and leaching phenomenon. Agronomy 12: 254-274.
- Celia, M.A., E.T. Bouloutas y R.L. Zarba, 1990. A general massconservative numerical solution for the unsaturated flow equation. *Water Resour. Res.* 26: 1483-1496.
- Dane, J.H y G.C. Topp, 2002. Methods of Soils Analysis, Part 4. SSSA Book Series: 5: 1692 pp.
- Huyer, W. y A. Neumaier, 1999. Global optimization by multilevel coordinate search. J. Global Optimization 14: 331-355.
- ISSS, ISRIC, FAO, 1994. World Reference Base for Soil Resources: Wageningen-Rome.
- Jury, W.A., 1982. Simulation of solute transport using a transfer function model. *Water Resour. Res.* 18: 363-368.
- Lambot, S., M. Javaux, F. Hupet y M. Vanclooster, 2002. A Global Multilevel Coordinate Search procedure for estimating the unsaturated soil hydraulic properties. *Water Resour. Res.* 38 (11):

6/1-6/15.

- Mallants, D., M. Vanclooster, M. Meddahi y J. Feyen, 1994. Estimating solute transport in undisturbed soil columns using time domain reflectometry. J. Contam. Hydrol. 17: 91-109.
- Mori, Y., T. Maruyama y T. Mitsuno 1999. Soft X-ray Radiography of Drainage Patterns of Structured Soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 63: 733-740.
- Mualem, Y., 1976. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resour. Res.* 12: 513-522.
- Muñoz-Carpena, R., A. Ritter, A.R. Socorro y N. Pérez, 2001a. Nitrogen evolution and fate in a Canary Islands (Spain) sprinkler fertigated banana plot. Agric. *Water Manage*. 52: 93-117.
- Muñoz-Carpena, R., C.M. Regalado, A. Ritter, J. Alvarez-Benedí y A.R. Socorro, 2001b. Determinación simultánea mediante TDR del transporte de agua y un soluto salino en el suelo. Investigación en la Zona No Saturada. Universidad de Navarra. Pamplona. ISBN: 84-95075-65-2.
- Nadler, A., S. Dasberg y I., Lapid, 1991. Time domain reflectometry measurements of water content and electrical conductivity of layered soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55: 938-943.
- Nelder, J.A. y R. Mead, 1965. A Simplex Method for Function Minimization. *Computer Journal* 7: 308-313.
- Rhoades, J.D., P.A.C. Raats y R.J. Prather, 1976. Effects of liquid-phase electrical conductivity, water content y surface conductivity on bulk soil electrical conductivity. *Soil Science Society of America Journal* 40: 651-655.
- Ritter, A., F. Hupet, R. Muñoz-Carpena, S. Lambot y M. Vanclooster, 2003a. Using inverse methods for estimating soil hydraulic properties from field data as an alternative to direct methods. *Agric. Water Manage* 59(2): 77-96.
- Ritter, A., R. Muñoz-Carpena, C.M. Regalado, M. Vanclooster y S. Lambot, 2003b. Analysis of alternative measurement strategies for the inverse optimization of the hydraulic properties of a volcanic soil. *J. Hydrol.* (aceptado).
- Ritter, A., R. Muñoz-Carpena, C.M. Regalado, M. Javaux y M. Vanclooster, 2003c. TDR and inverse modeling characterization of solute transport in a layered agricultural volcanic soil. *Vadose Zone Journal*. (en revisión).
- Seaman, J.C., P.M. Bertsch y W.P. Miller, 1995. Ionic tracer movement through highly weathered sediments. J. Contam. Hydrol. 20: 127-143.
- van Genuchten, M.Th., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 44: 892-898.
- van Genuchten, M.Th. y P.J. Wierenga, 1976. Mass transfer studies in sorbing porous media. I Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40: 473-480.
- van Olphen, H., 1977. An introduction to clay colloid chemistry. Wiley-Interscience. New York.
- Vanclooster, M., P. Viaene, K. Christiaens y S., Ducheyne, 1996. WAVE: a mathematical model for simulating water and agrochemicals in the soil and vadose environment, Reference and user's manual (release 2.1), Institute for Land and Water Management, Katholieke Universiteit Leuven, Lovaina, Bélgica.
- Vanderborght, J., D. Mallants, M. Vanclooster y J. Feyen, 1997. Parameter uncertainty in the mobile-immobile solute transport model. *J. Hydrol.* 190: 75-101.
- Ward, A.L., R.G. Kachanoski y D.E. Elrick, 1994. Laboratory measurements of solute transport using time domain reflectometry. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58: 1031-1039.
- Wilson, B.N., 2001. Evaluation of hydrologic models using statistical methods. ASAE Paper 01-012207, Presentado en 2001 ASAE Annual International Meeting, St. Joseph, MI.