

BALANCE DE MASAS DE AGUAS DE RIEGO EN COLUMNAS DE SUELOS CALIZOS DE ANDALUCÍA (ESPAÑA)

D.L. Orihuela¹, J.C. Hernández-Domínguez¹, S. Pérez-Mohedano², L. Marijuan de Santiago², A. González-Martínez¹

¹ Escuela Politécnica Superior de La Rábida. Campus Universitario de La Rábida, 21819 Palos de La Frontera, Huelva, España; orihuela@uhu.es

² Empresa HUNTSMAN-Tioxide. Madrid. España.

RESUMEN. Se estudian las posibilidades agrícolas del SFM (Sulfato de Hierro Monohidratado) en la corrección de la clorosis férrica. En un suelo calizo, la aplicación de SFM origina una serie de reacciones químicas (disolución de caliza, reducción de sulfatos, generación de carbónico, etc.). Estas reacciones pueden ser estudiadas mediante un “balance de masas” cuyo desarrollo se ejemplifica con la aplicación del programa informático MODELAGUA. Las dos reacciones cuantitativamente más importantes son la disolución de calcita y la reducción de los sulfatos. Otras reacciones complementarias serían la formación de CO₂ biogénico, las reacciones calcita-dolomita, intercambios catiónicos Na-Ca y K-Ca y reacciones generadoras de HCO₃⁻. El SFM, en estos suelos, durante el tiempo que dura su efectividad, evita el tamponamiento de los carbonatos, permitiendo que la planta tenga la posibilidad de absorber elementos nutritivos de un medio más propicio para la corrección de la clorosis.

ABSTRACT. The agricultural options of the FSM (Ferrous Sulphate Monohydrated) and its role for the correction of the iron chlorosis are studied. In calcareous soils, the application of FSM produces a series of chemical reactions (limestone dissolution, sulphates reduction, generation of carbonic, etc.). These reactions can be studied via a “mass balance” whose application can be modelled using the software MODELAGUA. Quantitatively, the two main reactions are limestone dissolution and sulphate reduction. Other complementary reactions are the formation of biogenic CO₂, calcite-dolomite reactions, interchanges Na-Ca and K-Ca and reactions producing HCO₃⁻. As long as FSM is effective, the carbonate buffering is avoided. This allows the plant to absorb more Fe from an environment more propitious for the correction of the chlorosis.

agrícolas del Sulfato de Hierro Monohidratado (SFM) en la corrección de la “clorosis férrica” cuya sintomatología es bien conocida por los agricultores (disminución de la clorofila en hoja, reducción del crecimiento, desfoliaciones, bajada de la producción, etc.) producida en cultivos plantados en suelos calizos (Orihuela et al. 2003).

Las interacciones de un producto ácido como SFM sobre el perfil inalterado de un suelo calizo contenido en una columna y sometido a un proceso de riego, en cantidad y secuencia temporal igual que en la agricultura real da lugar a unas reacciones (disolución de la caliza, reducción de sulfatos, generación de carbónico, etc.) que pueden ser estudiadas mediante un proceso de “balance de masas” cuyo desarrollo se ejemplifica con un caso, citado en la Metodología.

El estudio de las interacciones químicas que tienen lugar en las aguas que atraviesan el perfil de suelo no saturado ha sido objeto de numerosos estudios en los últimos años. Estos estudios han conducido al establecimiento de normas de calidad de agua (Ayers y Westcot, 1987) y de modelos que se han traducido en programas informáticos que presentan diferente dificultad en su tratamiento y uso.

Así, por ejemplo existen programas de tipo hidrogeoquímicos como NETPATH, PHREEQE y BALANCE. NETPATH y PHREEQE realizan cálculos químico-físicos como la distribución de las distintas especies en solución, las concentraciones molares y actividades de los iones y los estados de equilibrios respecto a las fases sólidas. Además permiten calcular diferentes tipos de reacciones químicas en diferentes condiciones como son mezcla de dos disoluciones y evolución de las reacciones al añadir un número determinado de elementos químicos. La principal limitación de estos sistemas es que al estar implementados en FORTRAN, exigen una entrada en formato muy estricto y no permiten la utilización de bases de datos estándar (Fagundo-Sierra, 2000).

El programa BALANCE en entorno Windows, por su parte, se basa solamente en el modelo de balance de masas y calcula la cantidad de cada fase sólida que entra o sale de la disolución a lo largo de una línea de flujo, necesaria para justificar los cambios químicos observados entre los dos

1. Introducción

Se ha realizado un Proyecto de Investigación en la Universidad de Huelva, financiado por la empresa HUNTSMAN-Tioxide para el estudio de las posibilidades

puntos. Permite además abordar problemas de mezcla y de reacciones redox (Scientific Software Group, 1998).

En nuestro caso se ha trabajado con el programa MODELAGUA, (desarrollado en Borland Delphi 4 sobre Windows, y registrado por CENDA. Cuba) que al igual que BALANCE se basa en el modelo de balance de masas y mezcla de aguas, pero presenta la ventaja de proporcionar mayor flexibilidad de entrada de datos y mayor facilidad de operación.

Su fundamento teórico se resume brevemente:

Si dos aguas de igual composición (por ejemplo agua destilada) atraviesan el mismo medio, (columnas inalteradas de perfiles de un mismo suelo) en las mismas condiciones (T^a , pH, etc.) y en el mismo tiempo, razonablemente, cabe esperar que la cantidad de iones disueltos por ellas, en su tránsito por ese medio, de lugar a valores analíticos parecidos. Así mismo cabe esperar que haya una similitud entre las distintas especies en solución, en sus concentraciones, en sus actividades iónicas o en sus estados de equilibrio respecto a la fase sólida, etc.

De esas dos aguas, pues, cabe esperar que posean la misma o muy parecida composición química. De no ser así el proceso experimental se ha alterado, introduciendo variables en el mismo, intencionada (prueba de otras hipótesis) o involuntariamente (errores experimentales), resultando ahora que durante el tránsito por el medio considerado han ocurrido procesos químicos que modificaron su composición. Esta diferencia de composición o delta iónico puede entonces ser utilizada para la determinación de los procesos químicos que tuviesen lugar.

El modelo de balance de masas permitiría una comparación entre una muestra "testigo" o muestra de referencia o muestra de entrada inicial y una muestra en estudio o muestra de salida final, y así establecer los procesos geoquímicos más probablemente producidos.

Todo lo anterior suele ser el fundamento teórico en la que se basa la modelización que utilizan los distintos softwares. Por ejemplo para el cálculo de los procesos que ocurren en una línea de flujo (Pascual, 1990) o en un acuífero con diferentes concentraciones de entrada y de salida (Fagundo y Álvarez, 1997).

Conceptualmente se pueden realizar los siguientes cálculos:

$$\Delta C_i = C_i (\text{final}) - F \cdot C_i (\text{inicial}) \quad (1)$$

Siendo:

C_i (final): Concentración del compuesto i en la solución final.

C_i (inicial): Concentración del compuesto i en la solución inicial.

F: Factor de concentración por evapotranspiración.

ΔC_i : Delta iónico.

El primer paso en el cálculo sería la determinación del factor de concentración o el factor de mezcla según el caso. Para esto es necesario la selección de un ion conservativo, es decir, un ion que no participe en ningún proceso, por lo que para ese ion debe cumplirse $\Delta C_q=0$, y por tanto:

$$F = C_q(\text{final}) / C_q(\text{inicial}) \quad (2)$$

Se calcula F según el ion conservativo que se seleccione y sustituyendo en la primera ecuación se calcula el delta iónico para el resto de los iones. Para el caso de mezclas el procedimiento es el mismo, calculándose el factor de mezcla (x) al sustituir y despejar $\Delta C_q=0$ en la ecuación correspondiente

Una vez conocido el valor del delta iónico se puede calcular el balance de masas para la determinación de los procesos químicos presentes. El cálculo del balance de masas se realiza mediante la solución de un sistema de ecuaciones lineales de la forma (Appelo y Postma, 1993):

$$\Delta C_i = \sum_k a_k \cdot b_{ik} \quad (3)$$

Siendo:

a_k : Masa transferida en cada proceso k (valor a calcular).

b_{ik} : Coeficiente estequiométrico de cada componente i en cada reacción k.

Se puede calcular también el error de cada compuesto y el error máximo del modelo mediante las expresiones que se dan a continuación (Fagundo et al. 1993). Estos valores expresan en qué medida se ajustan los datos al modelo y tienen significado solamente matemático, es decir, un pequeño valor de error no garantiza que el modelo sea real, sin embargo un valor alto, significa que es matemáticamente incorrecto y por tanto no es real. El rango de valores aceptable para el error dependerá de los errores analíticos de las determinaciones.

$$E_i = \Delta C_i - \sum_k (a_k \cdot b_{ik}) \quad (4)$$

$$E_t = \sum_i (E_i)^2 \quad (5)$$

Siendo:

E_i : Error para cada componente i.

E_t : Error total del modelo.

La parte comparativa final es el establecimiento de patrones hidrogeoquímicos para agrupar muestras con similares composición química y analizar posibles relaciones entre ellas, además proporciona una información cualitativa de los procesos que pueden estar influyendo sobre la composición de las mismas.

En este caso, los patrones hidrogeoquímicos se confeccionan a partir de combinaciones de números enteros entre 1 y 8 (Fagundo y Álvarez, 1997). Se calcula el patrón más cercano a los valores de concentración de los compuestos mayoritarios (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , $Na^+ + K^+$, Ca^{2+} y Mg^{2+}) expresados en tantos por diez de miliequivalentes por litro, tomando como criterio de distancia la sumatoria de la diferencia cuadrática entre el valor de concentración de cada ion (C_i) y el valor de concentración correspondiente a dicho ion en el patrón que se esté analizando (C_{pi}), según la expresión:

$$D_p = \sum_i ((C_i - C_{pi})^2) \quad (6)$$

Donde *i* toma valores desde 1 hasta el número de iones mayoritarios y *p* toma valores desde 1 hasta el número de patrones existentes.

El cálculo se realiza para cada patrón *p* y se selecciona aquel cuya distancia a los valores reales (*Dp*) sea la menor. Finalmente se pueden mostrar los valores numéricos resultantes, un gráfico de Stiff correspondiente a los mismos, o cualquier otra representación que se desee.

2. Metodología

Para el tratamiento de los datos se ha elegido el programa MODELAGUA.

Las características fundamentales del suelo que se toma como ejemplo, muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1. Suelo clave para las tomas de muestras (Fuente: Mapas y Suelos de Andalucía)

Taxonomía	Lugar	Horizonte	z (cm)	pH	CO ₃ (%)	C.I.C. (meq/100g)
Entic Pelloxererts H-03-(1-4)	Bujeo	AP1	0-20	7.7	12.80	40.00
	Condado	AP2	20-60	7.8	14.80	35.00
	Campiña	AC	60-140	8.5	22.40	45.00
	Bollullos	C	140-	8.4	22.40	42.00

z: profundidad

Este trabajo, se ha limitado, por razones de extensión, a la discusión puntual de un suelo (Entic Pelloxererts, tierras de bujeo en la campiña de Huelva) y del proceso de evolución que sufre en una temporada de riego (se dan siete riegos). Aunque el estudio abarcó cinco suelos calizos diferentes de Andalucía, dado la amplitud del estudio realizado, se ejemplifica el proceso de balance de masas en las aguas drenadas en columnas, solo con el ejemplo citado.

Las tomas de las muestras en campo se realizan con tubos de PVC de 10 cm de diámetro interno y 60 cm de largo que se introducen en el terreno. Se toma cinco columnas en el lugar escogido. En laboratorio se disponen las columnas colgadas y correctamente etiquetadas.

Una vez que se tiene el montaje terminado se procede a la aplicación de los distintos riegos. La cantidad de agua a aplicar se corresponde con la pluviometría media anual de la zona geográfica estudiada, que en este caso es de 509 mm.

Se aplican riegos cada 15 días hasta un total de 7 riegos. En el primer riego se aplica 1 l de agua por columna y los 6 restantes se aplican 0.5 l de agua por columna.

Una vez que se realiza un riego se deja que el agua recorra toda la columna durante 3 días, transcurridos los cuales se recogen los drenes de agua.

La columna primera se riega solo con agua destilada, la segunda con el agua que se usa en el campo para regar. A las tres restantes se le incorporan diferentes dosis de SFM previo al riego (cantidades equivalentes a 1.000, 2.000 y 3.000 kilos de SFM/Ha)

Después de cada riego se procede al análisis de las aguas drenadas y se determinan los siguientes parámetros:

Volumen de agua drenada

pH

C.E. (mS/cm)

Aniones (HCO₃⁻, SO₄⁻², NO₂⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻)

Cationes (Ca⁺, Fe⁺, K⁺, Mg⁺, Mn⁺, Na⁺, P⁺, S⁺)

El volumen drenado se determina mediante el uso de pipetas de 1000 mm. El pH a través de un pH-metro y la conductividad eléctrica (CE), mediante un conductivímetro.

Los aniones se determinan mediante cromatografía iónica y los cationes mediante ICP-masas.

Se hace constar que al presentarse, en este caso, un balance de masas no es necesario la discusión del volumen drenado sino solo las concentraciones.

3. Resultados y Discusión

El cálculo del balance de masas es de gran utilidad para la identificación de reacciones que pueden explicar diferencias en la química de las aguas a lo largo de su trayectoria, tanto para reacciones de intemperismo de los silicatos, como para carbonatos, reacciones de oxidación reducción, etc. No obstante, en este caso, se debe tener en cuenta las siguientes consideraciones y/o limitaciones:

a) Las soluciones de las ecuaciones de balance de masas no son necesariamente únicas. Diferentes selecciones de conjuntos de reacciones pueden corresponder de forma satisfactoria a un mismo juego de datos.

b) No existen restricciones químico-físicas ni cinéticas en las ecuaciones de balance de masas. Los cálculos de estas ecuaciones pueden predecir reacciones imposibles, como precipitación de plagioclasa a baja temperatura o precipitación de gibbsita cuando la caolinita es la fase estable (Fagundo y Álvarez, 1997).

c) El estudio y discusión que sigue a continuación se limita a la reacciones de mayor interés que en nuestra opinión pueden tener un interés agrícola, y se evitan aquellas que teniendo un posible interés geológico o medioambiental no actúan directamente en el proceso de "corrección de clorosis" que es el fin del proyecto de investigación.

A pesar de las limitaciones especificadas, pensamos que los métodos de balance de masas son de gran utilidad para establecer los cambios producidos en las aguas o en la identificación de procesos que tienen una notable trascendencia favorable en la alimentación de las plantas (alteración de la fase de cambio) o nociva (aparición de clorosis, amarillamiento foliar, disminución del crecimiento, etc) (Orihuela et al. 2003).

Tabla 2. Valores del balance de masas por riego del Suelo-Testigo con agua destilada. Ejemplo de “informe” generado por el Programa Informático MODELAGUA

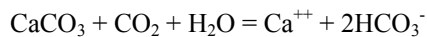
Nombre	H ₄ SiO ₄	H ₂ S	CO ₂	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	K ⁺
Patrón-BO1	0,000	0,000	0,000	1,380	10,320	2,770	0,600	7,420	0,610	0,370
Agua Destilada	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FC = 1										
Delta Iónico	0,000	0,000	0,000	1,380	10,320	2,770	0,600	7,420	0,610	0,370
Procesos:										
Calcita (Disolución)	0,000	0,000	-8,515	0,000	17,030	0,000	0,000	8,515	0,000	0,000
Sulfato (Reducción)	0,000	-1,385	0,000	0,000	-2,770	1,385	0,000	0,000	0,000	0,000
CO ₂ (biogénico)	0,000	0,000	4,575	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Calcita - Dolomita	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,610	0,610	0,000
Na-Ca Intercambio	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,600	-0,300	0,000	0,000
K-Ca Intercambio	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,185	0,000	0,370
CO ₂ - HCO ₃	0,000	3,940	0,000	-3,940	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	0,000	-1,385	0,000	0,000	10,320	1,385	0,600	7,420	0,610	0,370
Error	0,000	1,385	0,000	1,380	0,000	1,385	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabla 3. Valores del balance de masas por mejora del suelo con 3.000kg/Ha de SFM. Nota: Sólo se dan las cifras del TOTAL en cada riego.

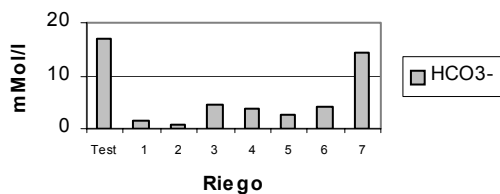
Nombre	H ₄ SiO ₄	H ₂ S	CO ₂	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	K ⁺	pH
Total (1 ^{er} Riego)	0,000	-2,230	0,000	0,000	-1,870	2,230	-0,050	0,700	0,170	-0,050	7,43
Total (2 ^o Riego)	0,000	-2,330	0,000	0,000	-2,510	2,330	-0,110	0,400	0,070	-0,030	7,58
Total (3 ^{er} Riego)	0,000	-2,665	0,000	0,000	-0,160	2,665	0,060	2,080	0,240	0,000	7,67
Total (4 ^o Riego)	0,000	-2,480	0,000	0,000	-0,260	2,480	0,000	1,650	0,200	-0,010	7,58
Total (5 ^o Riego)	0,000	-2,235	0,000	0,000	0,125	2,235	-0,050	1,200	0,210	0,000	7,25
Total (6 ^o Riego)	0,000	-1,680	0,000	0,000	0,620	1,680	-0,010	1,860	0,160	0,020	7,40
Total (7 ^o Riego)	0,000	-0,995	0,000	0,000	1,759	0,995	0,290	5,500	1,340	0,210	7,33

3.2. Reacciones básicas consideradas

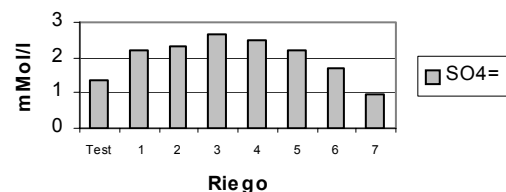
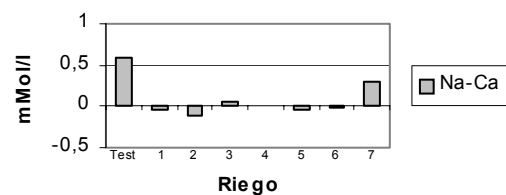
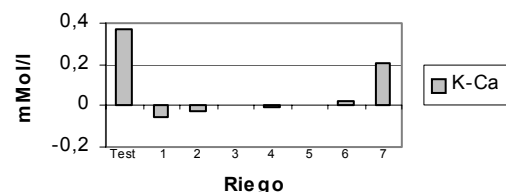
3.2.1. Disolución de la calcita. Modelo de Reacción:



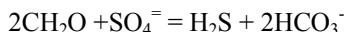
Esta es la reacción cuantitativamente más importante en el balance de masas considerado. El proceso general cursa de tal manera que el agua destilada (Testigo) procede al ataque de la calcita disolviendo notable cantidad de bicarbonatos.

**Fig. 1.** Evolución del nivel de Bicarbonatos en el agua drenada a lo largo de los riegos.

En el suelo mejorado con SFM, al haberse producido una mejora del pH (Hernández et al. 2003), el ataque es menor, lo que demuestra la efectividad del producto en el control del binomio Calcio-Carbonatos que son los responsables finales de los procesos de clorosis (Fig. 1).

**Fig. 2.** Evolución del nivel de Sulfatos en el agua drenada a lo largo de los riegos**Fig. 3.** Evolución del nivel de Sodio en el agua drenada a lo largo de los riegos**Fig. 4.** Evolución del nivel de Potasio en el agua drenada a lo largo de los riegos

3.2.2. Reducción del sulfato. Modelo de reacción:

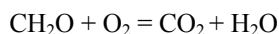


Los procesos en los que entran los sulfatos son de notable consideración cuantitativa en las columnas que llevan este tratamiento. La presencia (moles) del sulfato se hace más notoria desde el primer al tercer riego (mes y medio después de realizada la mejora en el suelo) y va disminuyendo hasta el 7º Riego (Fig. 2). Los abonados con SFM, para corrección de clorosis (Hernández et al. 2004), a estas dosis y para estos suelos puede durar, pues, 4-5 meses. Recomendamos como técnicos que antes de proceder a realizar una mejora en campo con este producto para los fines que aquí se especifican, se realicen las correspondientes experiencias de laboratorio para ajuste de la dosis de acuerdo al volumen de riego y el pH inicial a corregir.

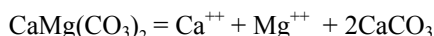
3.2.3. Otras reacciones

Las restantes reacciones que probablemente han ocurrido son las siguientes:

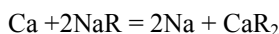
Formación de CO₂ biogénico:



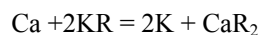
Reacciones en Calcita-Dolomita:



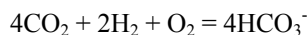
Intercambio Na-Ca:



Intercambio K-Ca:



Reacciones CO₂-HCO₃⁻:



Aunque en los balances finales de masas no cuenta el CO₂, este es un elemento fundamental en la dinámica de los bicarbonatos y en los procesos que da lugar la descomposición de la materia orgánica. Por ello es necesario que se considere en los balances intermedios.

En nuestro caso puede darse la presencia de pequeñas cantidades de Mg (materiales dolomíticos), que podría ser atacados en el proceso de disolución.

Las alteraciones en la fase de cambio del suelo (intercambio Na-Ca y K-Ca) que desde el punto de vista agrícola son de gran interés, dan valores casi inapreciables, (Fig(s). 3 y 4), demostrándose que ya, a la altura del 7º riego el efecto “tampón” del suelo recupera las características que tenía inicialmente.

La generación de bicarbonatos en medio ácido, podría ser una reacción más, aunque cuantitativamente sin interés en esta experiencia.

Agradecimientos. Al proyecto de investigación 11/45 “Suelos y materia orgánica mejorados con Sulfato Ferroso Monohidratado” entre la Universidad de Huelva y la empresa Hunstman-Tioxide, por su financiación.

Referencias

- Appelo, C.A.J. y Postma, D. 1993. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Ed. Balkema, Rotterdam, Netherlands. 536 pp.
- Ayers, R.S. y Westcot, D. W. 1987. *Manual de la Calidad del Agua en la agricultura*. Ed. F.A.O.
- Fagundo, J.R. y Álvarez, E. 1997. *Modelos geoestadísticos y geoquímicos para el tratamiento de datos hidroquímicos*. En: Curso Avanzado sobre Contaminación de Aguas Subterráneas. Muestreo, evolución, recuperación. M. Arellano, J.R. Fagundo (directores). Ed. Universidad Jaume I, Castellón (España), Volumen I. 167-178 pp.
- Fagundo, J.R., Rodríguez, J., Pajón, J.M., Franco, E., Benítez, G., Guerón, A.C.J. y Abelló, I. 1993. *Caracterización hidroquímica de las aguas del Pan de Guajaibón y otras áreas cársticas cercanas en la Sierra del Rosario*. Taller Internacional sobre Cuenas Experimentales en el Karst. Libro de Comunicaciones. Ed. Universidad Jaume I, Castellón (España). 43-53 pp.
- Fagundo-Sierra, J. 2000. Modelo para la determinación del origen de la composición química de las aguas naturales. Tesis de Diploma Universitario, Facultad de Química, Universidad de la Habana.
- Hernández, J.C., Orihuela, D.L., Pérez-Mohedano, S., Marijuan, L. y Furet, N.R. 2003. *Efecto de la Modificación del pH sobre la Lixiviación de Cationes en Columnas de Suelos Calizos*. Estudios de la Zona no Saturada del Suelo. Vol. VI. Ed. Javier Álvarez-Benedí y Pilar Marinero. Jornadas de Investigación en la Zona no Saturada del Suelo (ZNS). Valladolid. España. 99-104 pp.
- Hernández, J.C., Orihuela, D.L., Pérez-Mohedano, S., Marijuan, L. y Furet, N.R. 2004. *Lixiviación del Fe-total en Aguas Drenadas de Columnas de Suelos Calizos Mejorados con Sulfato Ferroso Monohidratado (SFM)*. XIV Congreso Científico del Instituto Nacional de Ciencias Agrícolas (INCA). La Habana. Cuba.
- Orihuela, D.L., Marijuan, L., Pérez, S. y Hernández, J.C. 2003. *Sulfatos de Hierro. Su uso Agrícola*. Ed. Universidad de Huelva & Huntsman Tioxide. Huelva. 188 pp.
- Pascual, J.M. 1990. *Procesos hidrogeoquímicos en aguas subterráneas. Bases teóricas (Cap. III). Hidroquímica del macizo de Garraf: análisis de los procesos relacionados con la mezcla de aguas subterráneas, dulces y saladas en el litoral Coufofell-Bellouse (Tarragona)*. Tesis Doctoral. 241 pp.
- Scientific Software Group 1998. *Ground Water, Geology, and other Enviromental Models and Modeling Software*. <http://www.scisoftware.com>.