

Evaluación de tomamuestras de agua de suelo en la parcela experimental de la Rábida, Palos de la Frontera, Huelva.

A. González, E. Romero, D. Orihuela y R. Garrido

Grupo de Hidrogeología y Medio Ambiente. Escuela Politécnica Superior. Campus de La Rábida. Universidad de Huelva.
21819-Palos de la Frontera. Huelva

RESUMEN. Se discuten los resultados del quimismo del agua intersticial de zona no saturada en muestras semanales obtenidas con cápsulas de cerámica porosa y teflón en el período febrero-mayo de 1997. Se han examinado las interacciones entre el agua y los materiales porosos en parámetros inestables (temperatura, conductividad y pH), iones mayoritarios (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-) y algunos minoritarios (NO_3^- y NH_4^+). Los resultados demuestran que las cápsulas de cerámica porosa no son inertes para Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y HCO_3^- , pero en cambio su utilización es válida para el Cl^- , NO_3^- y NH_4^+ . Se corrobora, así, a nivel de campo, parte de los resultados experimentales obtenidos al respecto por otros autores bajo condiciones de laboratorio (Morell y Sánchez-Pérez, 1998). Respecto a los parámetros inestables la cerámica se puede usar sin restricciones para medidas de pH hasta profundidades de 1 m, con pequeñas restricciones para medidas de temperatura, y no se aconseja su utilización para medidas de conductividad. Aunque el campo de validez engloba Cl^- y NO_3^- , que siguen siendo los iones comúnmente empleados en experiencias de campo, para el resto de iones se recomienda tomar precauciones a la hora de utilizar una u otra cápsula y la decisión debe basarse en los objetivos que se persigan y en experiencias previas de laboratorio antes de su instalación.

ABSTRACT. A discussion is presented on the soil solution solute content in the unsaturated zone based on data obtained from weekly samples using porous ceramic and PTFE suction in the period February-May 1997. We examine the interaction between the soil solution and the porous materials for several time dependent values (temperature, conductivity and pH), majority ions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-) and some minority ones (NO_3^- and NH_4^+). The results demonstrate that the porous ceramic cups are not inert for Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} and HCO_3^- , but on the other hand, their use is valid for the Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ . These results obtained at the field level agree with those obtained by other authors under laboratory conditions. With respect to the time dependent parameters the ceramic cups can be used without restrictions for pH measurements until depths of 1 m, with small restrictions for measures of temperature, and should not be used for electrical conductivity measurements. Although the cups can be used with no restrictions for Cl^- and NO_3^- , as is being done in most of the field experiments

described in the literature, for the rest of ions caution is recommended and their used should be based on the objectives that are pursued and in previous testing in laboratory conditions before installation.

1.- Introducción.

El empleo de cápsulas de succión para la obtención de agua intersticial del suelo es el método más adecuado desde el punto de vista hidroquímico (Morell y Sánchez-Pérez, 1998), pero presenta problemas que aún no son totalmente conocidos (Nagpal, 1982) relacionados con procesos de adsorción, precipitación y disolución, que actúan durante el tránsito del agua a través del material poroso que constituye la cápsula.

Dependiendo del tipo de material de que esté hecha la cápsula, la importancia de estos fenómenos es diferente. Básicamente, las de uso más común en los estudios de zona no saturada (ZNS) son las cápsulas de cerámica porosa y las de teflón o politetrafluoroeteno (PTFE).

El uso de las cápsulas de cerámica se conoce desde hace décadas (Briggs and McCall, 1904; Wagner, 1962), e incluso se han realizado numerosos estudios, tanto en condiciones de laboratorio (Morell y Sánchez-Pérez, op. cit.) como de campo (Silkworth and Grigal, 1981; Beier and Hansen, 1992), para tratar de poner de manifiesto su interacción con el agua.

Algunas de estas experiencias han sido revisadas por Cheverry (1983), Liator (1988) y Sánchez-Pérez (1995), comparando el comportamiento de cápsulas de cerámica y teflón, y parece que hay un acuerdo general en que las cápsulas de teflón son prácticamente inertes. El empleo de cápsulas de teflón presenta muchos menos inconvenientes que los sistemas equipados con cerámica (Sánchez-Pérez, op. cit.), en lo que respecta al amonio, potasio, fosfatos y metales (McGuire et al., 1992), aunque parece existir contaminación por sílice, calcio, magnesio, sodio y hierro, por disolución de la fase sólida silicatada del propio sistema de impermeabilización del teflón (Maitre et al., 1991).

Respecto al empleo de las cápsulas de cerámica hay, sin embargo, numerosas discrepancias. Morell y Sánchez-Pérez (op. cit.) hacen una breve recopilación y discusión de las principales: liberación de calcio, sodio, potasio, bicarbonato y fosfato, y adsorción de amonio, fosfato, metales pesados y

compuestos orgánicos. Las discrepancias principales se deben a procesos de adsorción, lavado, difusión, escurrimiento (*screening*) por las paredes de la cápsula, desgasificación por pérdida de anhídrido carbónico durante extracción de la muestra, mineralización del agua intersticial, tiempo de contacto y longitud de las cápsulas.

Sánchez-Pérez y Morell (1994) ponen de manifiesto el peligro de contaminación asociado al uso de cápsulas de cerámica porosa y alertan acerca de las precauciones a tomar en el uso de tales tomamuestras en los estudios de ZNS, e indican que las diferencias mayores se aprecian al comparar resultados en condiciones de laboratorio y campo.

En estudios de laboratorio y campo para el seguimiento de contaminantes de origen agrícola, las cápsulas de cerámica solo se aconsejan para nitrato y metribuzina (Muñoz *et al.*, 1995).

Dentro de esta variedad de opiniones, lo que sí parece claro es que las experiencias de campo que no tengan en cuenta las características de las cápsulas están condenadas al fracaso, por lo que se recomienda la previa realización de experiencias en condiciones de laboratorio.

Con el fin de contribuir al conocimiento de algunos de los aspectos descritos, se planteó la experiencia de campo que discutimos en este trabajo. Se han empleado cápsulas de cerámica porosa y de teflón, y, previamente, la composición global de las cápsulas se analizó mediante scanner de microscopía electrónica. La disposición de los experimentos, la incidencia de la composición de la cerámica y la información referente a la composición del agua intersticial en calcio y al magnesio, se discuten por Garrido *et al.* (1999).

En este trabajo comentaremos los principales resultados obtenidos en condiciones de campo en el estudio de las interacciones entre el agua y los materiales porosos en parámetros inestables (temperatura, conductividad y pH), iones mayoritarios (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-) y algunos minoritarios (NO_3^- y NH_4^+). Los controles se han realizado con secuencia semanal durante el período febrero-mayo de 1997.

2.- Resultados y discusión.

2.1.- Comportamiento de los parámetros inestables.

Se controló *in situ* la temperatura, conductividad y pH de las soluciones intersticiales. Los resultados gráficos se representan en las Fig. 1, 2 y 3.

En cuanto a la temperatura (Fig. 1) la cápsula de teflón amortigua algo los valores (en torno a 2-3°C) respecto a la cápsula de cerámica, lo que se explicaría por ser ésta mejor aislante térmico que el primero, por lo que el simple hecho del tiempo de tránsito del agua intersticial por el interior de la cápsula de teflón hace que el agua se enfríe por cesión de calor al teflón. Esto es general para cualquier profundidad de la cápsula y para cualquier fecha de muestreo, pero puntualmente se observan anomalías o picos de temperatura más elevados en la muestra de agua procedente del teflón (medidas de abril y mayo, para profundidades de la cápsula

de 0.60, 1.00 y 1.20 m). Este efecto podría ser debido al efecto pistón de las aguas más frías de recarga de lluvia, por las precipitaciones significativas que tuvieron lugar en el sector durante los meses de febrero y marzo de 1997, que impulsan al agua intersticial más caliente (almacenada en los poros del suelo) hacia la cápsula de teflón, por lo que se establece un flujo preferente en la interfase suelo-cápsula de teflón controlado por la permeabilidad de la cápsula (mayor en el teflón que en la cerámica) y por la temperatura del agua que la atraviesa.

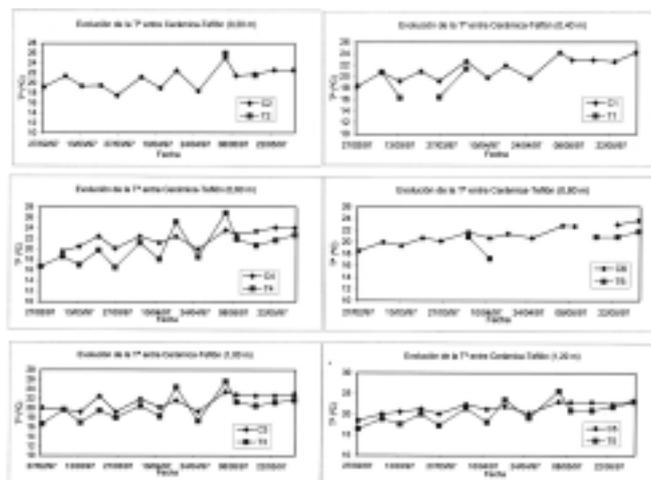


Fig. 1. Evolución de la temperatura en cerámica (C) y teflón (T) a diferentes profundidades de la cápsula.

En cuanto a la conductividad (Fig. 2), y aunque resulta complicado sacar conclusiones ya que hay tres gráficas (0.2, 0.4, 0.8 m) que no presentan datos de una cápsula, se puede indicar que la cápsula de cerámica porosa no es inerte y retiene sales en disolución en el agua intersticial, por lo que el agua que se extrae de esta cápsula es "más pura". Esto hace que los valores de conductividad medidos en muestras procedentes de cápsulas de cerámica sean menores (en torno a 200-300 $\mu\text{S}/\text{cm}$, como valor promedio, aunque con discrepancias puntuales grandes -de hasta 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ -). El efecto se amortigua con la profundidad de colocación de la cápsula, de tal manera que a 1.20 m las medidas en cerámica y teflón son más similares que a profundidades menores, lo que se interpreta como que normalmente a mayor profundidad menor cantidad de materia orgánica en los perfiles de suelo laborable (AMA, 1984), y, consecuentemente, menor cantidad de CO_2 en las aguas por lo que estas son menos agresivas, es decir diluyen menos elementos, y el diferencial de retención se va haciendo cada vez menor.

En lo que respecta al pH (Fig. 3) sólo se observa concordancia de medidas en la cerámica y en el teflón en las profundidades de colocación de cápsulas de 0.6 y 1.00 m, pero a la profundidad de 1.2 m se observa que la cerámica no es inerte respecto al pH pues torna el agua más alcalina (0.5-1 upH por encima del agua procedente del teflón), lo que concuerda con lo indicado anteriormente

para la conductividad, e indicaría retención de carbonatos por la cápsula, procedentes de los bicarbonatos del agua intersticial al disminuir el CO_2 en disolución.

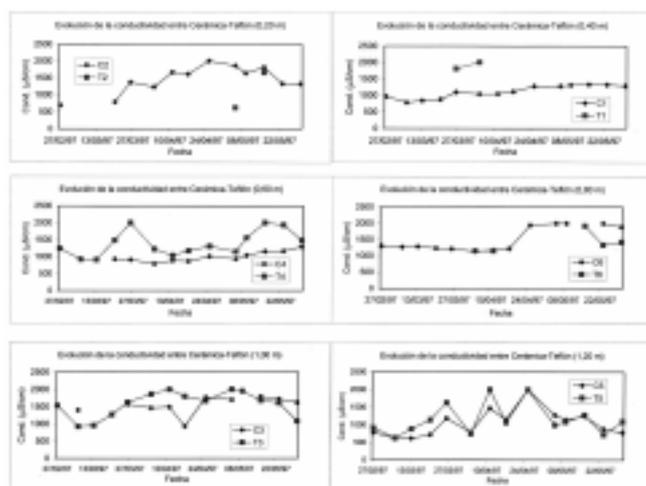


Fig. 2. Evolución de la conductividad en cerámica (C) y teflón (T) a diferentes profundidades de la cápsula.

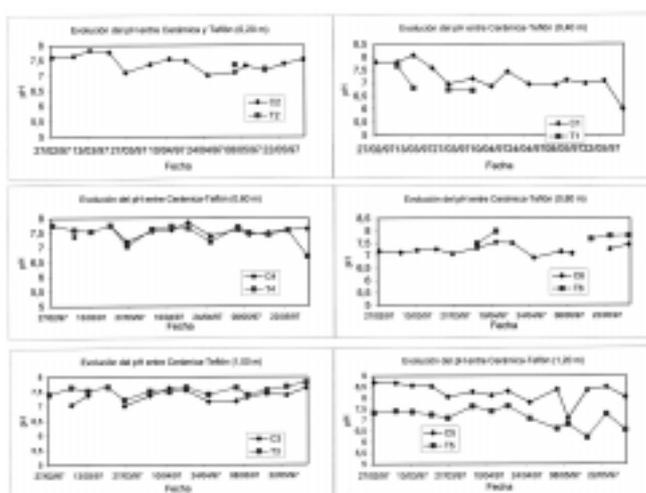


Fig. 3. Evolución del pH en cerámica (C) y teflón (T) a diferentes profundidades de la cápsula.

2.2.- Comportamiento de los iones mayoritarios.

Se han estudiado las variaciones temporales de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , en función de la profundidad de colocación de las cápsulas de cerámica porosa y de teflón (Fig. 4-11).

Respecto al Na^+ , aunque la serie es corta (Fig. 4), se observa que la cápsula de cerámica no es inerte y lo libera en proporción variable con la profundidad (el valor medio es de 12-15 ppm), excepto a la profundidad de 0.60 m en que hay bastante concordancia entre la concentración de Na^+ medida en agua procedente de la cápsula de cerámica y de la cápsula de teflón. Dado el escaso número de datos

creemos que es más prudente decir que no tenemos una interpretación clara del asunto salvo que el comportamiento de la propia matriz del suelo condicione estos niveles de sodio.

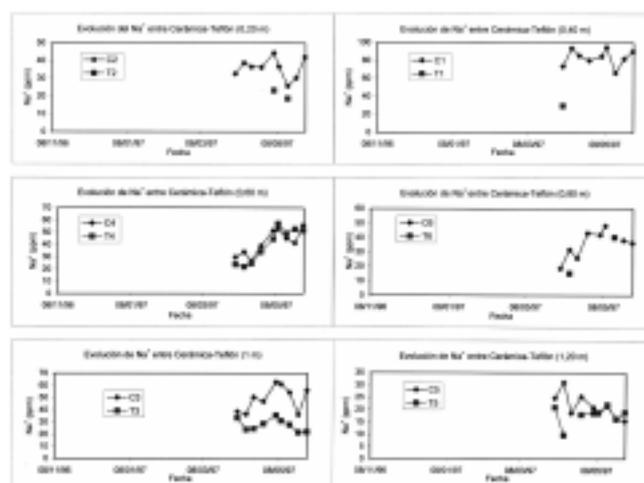


Fig. 4. Evolución del Na^+ en cerámica (C) y teflón (T) a diferentes profundidades de la cápsula.

El comportamiento de las cápsulas respecto al K^+ es más complejo (Fig. 5). La cerámica porosa libera K^+ a profundidades entre 0.60 y 1.00 m (en proporciones entre 10 y 20 ppm), retiene K^+ a la profundidad de 0.40 m, y se comporta como inerte frente a este elemento en las zonas superficiales (cápsula a 0.20 m) y profundas del perfil del suelo (cápsula a 1,20 m). Este comportamiento del K^+ es muy dependiente de la reserva del suelo en potasio-intercambiable (meq/100 gr), es decir la cantidad de potasio-solución depende casi exclusivamente de los meq/100gr de K^+ intercambiable y esto es una característica muy definida de cada perfil de suelo, por lo que para la correcta interpretación se debería disponer de las analíticas de suelo (que no poseemos). Lo que sí parece claro en las Figuras es que el teflón por lo "general", salvo a 40cm, da menos potasio que la cerámica.

En cuanto al Ca^{2+} la cápsula de cerámica no es inerte y lo retiene en proporciones medias de 100-150 ppm (Fig. 6), principalmente a profundidades intermedias (entre 0.40 y 1.00 m) en donde los fenómenos de intercambio iónico del sistema agua intersticial-cerámica son más activos que los que se dan en la interfase agua intersticial-teflón.

Respecto al Mg^{2+} la cerámica tampoco es inerte y lo cede al agua en cantidades entre 20-40 ppm (Fig. 7), durante los fenómenos de intercambio en el sistema agua-cápsula. Este enriquecimiento en Mg^{2+} del agua intersticial es perceptible en todo el perfil de suelo controlado, aunque a profundidades intermedias (0.80 m) tiende a desaparecer (mayor concordancia en los valores obtenidos en la cerámica y en el teflón). Este comportamiento del Mg^{2+} concuerda con lo indicado para el Ca^{2+} , y depende de la capacidad de intercambio catiónico de la cápsula de

cerámica, aunque Ca^{2+} y Mg^{2+} son antagonicos en la fase intercambio. El Ca^{2+} suele ser más saturante que el Mg^{2+} en el intercambio, no así en la fase solución donde el Mg^{2+} puede permanecer más tiempo disuelto que el Ca^{2+} y depositarse o precipitarse con más dificultad.

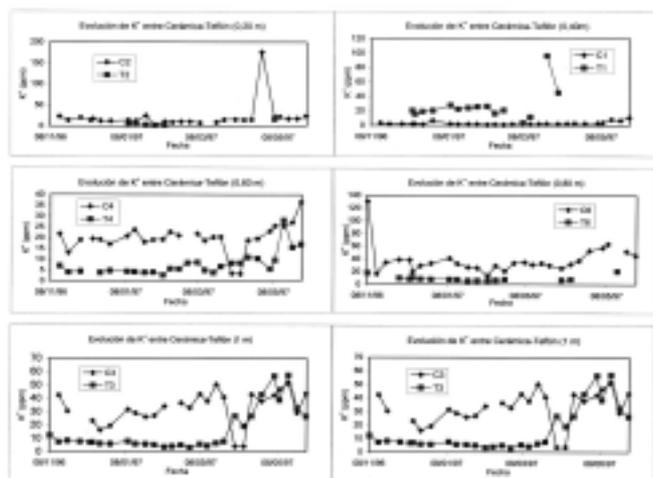


Fig. 5. Evolución del K^+ en cerámica (C) y teflón (T) a diferentes profundidades de la cápsula.

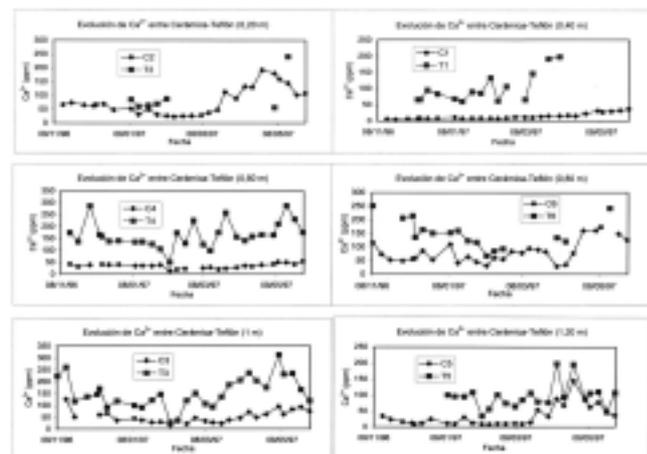


Fig. 6. Evolución del Ca^{2+} en cerámica (C) y teflón (T) a diferentes profundidades de la cápsula.

La cápsula de cerámica porosa se comporta como inerte frente al Cl^- (Fig. 8), aunque puntualmente se observa una liberación alta de Cl^- por la cápsula (70 ppm en enero-97 a la profundidad de 0.40 m).

Respecto al SO_4^{2-} el comportamiento de la cápsula de cerámica porosa es complejo, pues en zonas superficiales (0.20-0.40 m) y profundas del perfil del suelo (1.20 m) es prácticamente inerte, y, en cambio, a profundidades intermedias (0,60-1.00 m) cede o adsorbe SO_4^{2-} (Fig. 9), lo que podría estar relacionado con un proceso bacteriano de bacterias sulfuroductoras que se fijan en los poros de la cápsula y, a estas profundidades, aprovechan el oxígeno del

los sulfatos como soporte oxidativo y complican la interpretación, pero este aspecto no lo tenemos documentado por el momento.

El comportamiento de la cápsula de cerámica respecto al CO_3^{2-} es también complejo (Fig. 10), pues unas veces lo retiene (en proporciones hasta de 50 ppm a 0.80 m de profundidad) pero en la mayoría de las ocasiones lo libera. Incluso a una misma profundidad en el suelo el fenómeno es alternante en el tiempo (véanse las gráficas correspondientes a la profundidad de 0.60 y 1.00 m). Este fenómeno puede interpretarse por el fenómeno de tamponamiento de los bicarbonatos a pH en torno a la neutralidad, por lo que los CO_3^{2-} aparecerán, de forma cuantitativamente más importante, solo a pH mayores. Es decir, en el nivel de neutralidad del agua quien gobierna el sistema son los bicarbonatos, mientras que los carbonatos son erráticos y seguramente escasos, y como tal su comportamiento es bastante impredecible.

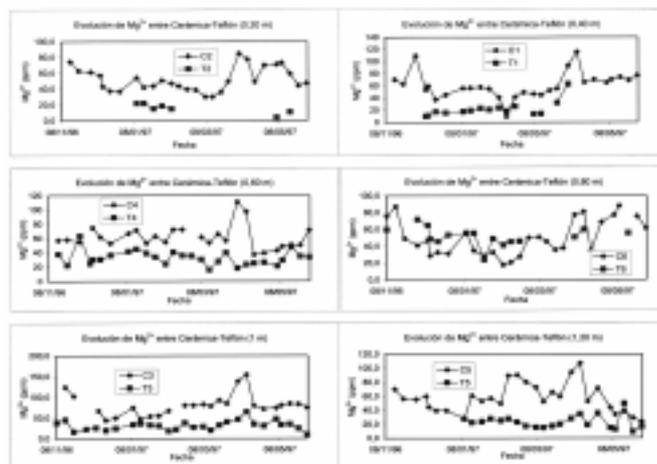


Fig. 7. Evolución del Mg^{2+} en cerámica (C) y teflón (T) a diferentes profundidades de la cápsula.

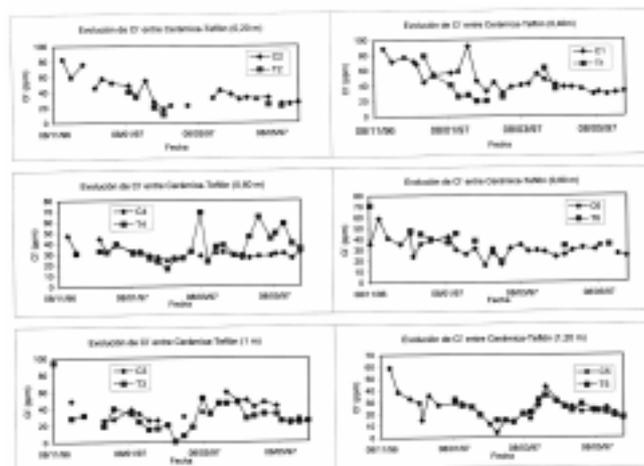


Fig. 8. Evolución del Cl^- en cerámica (C) y teflón (T) a diferentes profundidades de la cápsula.

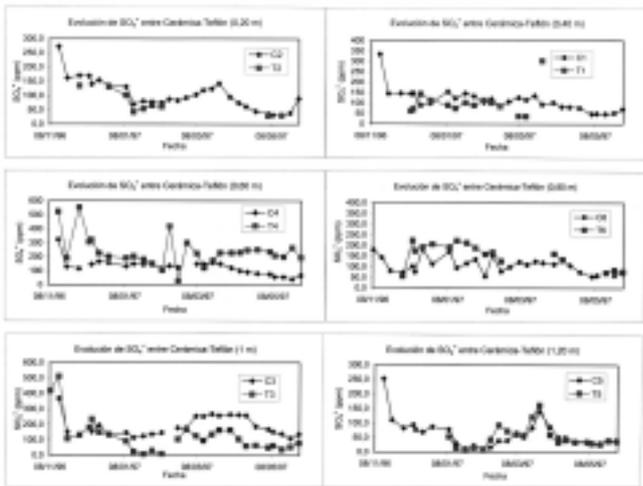


Fig. 9. Evolución del SO_4^{2-} en cerámica (C) y teflón (T) a diferentes profundidades de la cápsula.

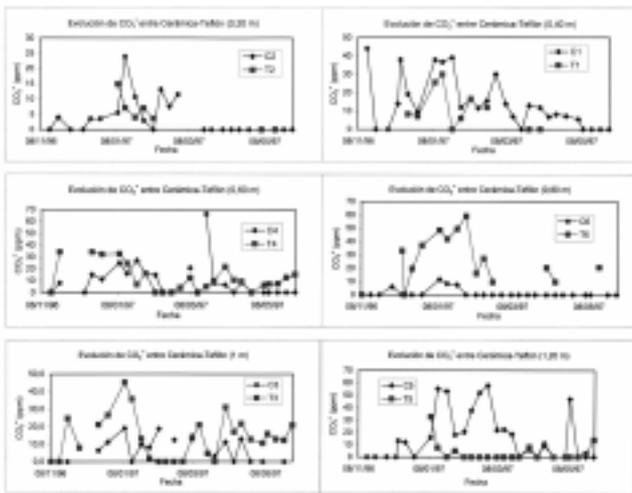


Fig. 10. Evolución del CO_3^{2-} en cerámica (C) y teflón (T) a diferentes profundidades de la cápsula.

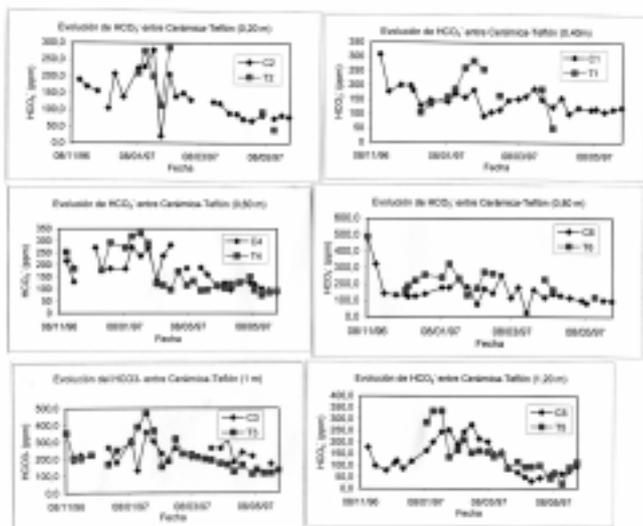


Fig. 11. Evolución del HCO_3^- en cerámica (C) y teflón (T) a diferentes profundidades de la cápsula.

En lo que respecta al HCO_3^- no se observa un comportamiento claro o definido a ninguna profundidad (Fig. 11), pero los datos disponibles indican que la cápsula de cerámica porosa no es inerte pues retiene HCO_3^- a todas las profundidades de control, en proporciones entre 50-100 ppm, y lo libera principalmente en las partes profundas del suelo (entre 1.00 y 1.20 m) en cuantías variables entre 20 y 100 ppm. La explicación de este comportamiento concuerda con lo ya expuesto respecto al pH al hablar de los parámetros inestables (Fig. 3).

2.3.- Comportamiento de algunos iones minoritarios.

Se han estudiado las variaciones correspondientes a los iones NO_3^- y NH_4^+ (Fig. 12 y 13).

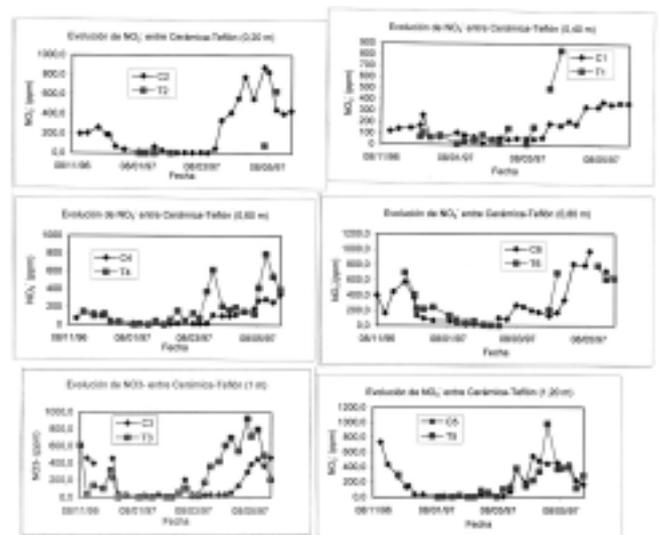


Fig. 12. Evolución del NO_3^- en cerámica (C) y teflón (T) a diferentes profundidades de la cápsula.

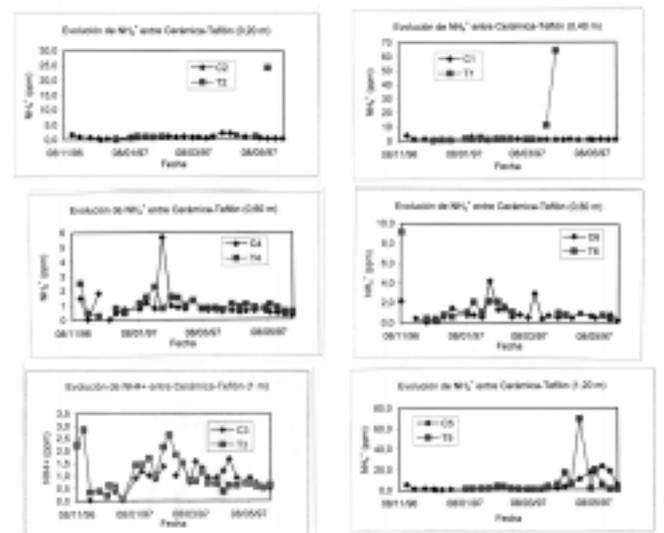


Fig. 13. Evolución del NH_4^+ en cerámica (C) y teflón (T) a diferentes profundidades de la cápsula.

La cápsula de cerámica porosa es inerte frente al NO_3^- (Fig. 12), aunque puntualmente lo retiene en proporciones de hasta 500 ppm (cápsula a 1.00 m de profundidad entre marzo y mayo-97). Ya que la Directiva europea es muy restrictiva, es importante resaltar este aspecto pues se aprecian periodos en que las diferencias son muy significativas y la explicación podría radicar en el uso de la cerámica.

Respecto al NH_4^+ se puede considerar que la cápsula de cerámica porosa es prácticamente inerte a cualquier profundidad y en cualquier época del periodo de control (Fig. 13).

3.- Conclusiones.

De los resultados de esta experiencia de campo, y que se han discutido en este trabajo, se concluye:

- En cuanto a las medidas de temperatura de la muestra de agua intersticial, la cápsula de teflón se puede utilizar con restricciones pues amortigua algo los valores (en torno a 2-3°C) respecto a la cápsula de cerámica.
- En cuanto a la conductividad, la cápsula de cerámica porosa no es utilizable pues retiene sales en disolución en el agua intersticial, lo que hace que los valores de conductividad medidos en muestras procedentes de cápsulas de cerámica sean menores que los que se obtienen en cápsulas de teflón poroso.
- En lo que respecta al pH se podría concluir que a profundidades de 0.6 y 1.00 m se pueden utilizar sin restricciones tanto la cerámica como el teflón, pero a mayores profundidades la cerámica no es inerte respecto al pH pues torna el agua más alcalina.
- Las cápsulas de cerámica porosa no deben emplearse para controlar la composición de aguas intersticiales en lo que respecta a iones mayoritarios tales como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y HCO_3^- .
- Las cápsulas de cerámica porosa se pueden emplear sin restricciones para el control de iones tales como Cl^- , NO_3^- y NH_4^+ , aunque en el caso de los NO_3^- se aconseja analizar rigurosamente los datos que se dispongan pues pueden presentarse problemas puntuales de elevadas retenciones por estas cápsulas a profundidades en torno a 1.00 m y para ciertas épocas

del año.

Agradecimientos. El presente trabajo ha sido financiado por el II Plan Andaluz de Investigación y por el II Plan Propio de Investigación de la Universidad de Huelva. Las analíticas han sido realizadas en los laboratorios del Servicio de I+D de la Universidad de Huelva.

Referencias.

- AMA. 1984. Catálogo de suelos de Andalucía. Ser. Mon. Med. Amb., 3, Serv. Publ. Junta Andalucía. 274 pp..
- Beier, C., K. Hansen. 1992. Review of soil solution samplers. *Water Resour. Res.*, 24(5): 727-733.
- Briggs, L.J., A.G. McCalls. 1904. An artificial root for inducing capillary movement of soil moisture. *Science*, 20: 566-569.
- Cheverry, C. 1983. L'éxtraction de la solution du sol par le biais de bougies poreuses. *Bulletin du CFHN*, 14: 47-71.
- Garrido, R., A. González, D. Orihuela, E. Romero. 1999. Metodología de las experiencias realizadas en la parcela experimental de La Rábida, Palos de la frontera, Huelva. *IV Jorn. Invest. Zona no Saturada del Suelo*. Inst. Canario Invest. Agrarias (ICIA). La Laguna, Tenerife (in litt.).
- Iggy Liator, M. 1988. Review of soil solution samplers. *Water Resour. Res.*, 24(5): 727-733.
- Maitre, V., G. Bourrie, P. Curmi. 1991. Contamination of collected soil water samples by the dissolution of the mineral constituents of porous PTFE cups. *Soil Sci.*, 152, 289-293.
- McGuire, P.E., B. Lowery, P.A. Helmke. 1992. Potential sampling error: trece metal adsorption on vacuum porous cup samples. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 74-82.
- Morell, I., J.M. Sánchez-Pérez. 1998. Evaluación de tomamuestras de cápsula porosa bajo condiciones de laboratorio: comparación entre cápsulas de cerámica y PTFE. *Progresos en la investigación en zona no saturada, Collectánea 11*, 89-108, Serv. Publ. Univ. Huelva.
- Muñoz, R., A.R. Socorro, J. Beltrán, G. González, N. Pérez. 1995. Evaluación de métodos de muestreo de la zona no saturada para algunos contaminantes agrícolas. *Avances en la investigación en zona no saturada*, 49-61. Serv. Centr. Publ. Gobierno Vasco, Vitoria-Gasteiz.
- Nagpal, N.K. 1982. Comparison among and evaluation of ceramic porous cup soil water samplers for nutrient transport studies. *Can. J. Soil Sci.*, 62: 685-694.
- Sánchez-Pérez, J.M. 1995. Nuevas tecnologías para el control y muestreo de la zona no saturada. *Avances en la investigación en zona no saturada*, 33-48. Serv. Centr. Publ. Gobierno Vasco, Vitoria-Gasteiz.
- Sánchez-Pérez, J.M., I. Morell. 1994. Precauciones de uso de los tomamuestras de succión equipados con porcelana porosa. *Investigación en zona no saturada*, 9-15. Publ. Univ. Jaume I, Castellón.
- Silkworth, D.R., D.F. Grigal. 1981. Field comparison of soil solution samplers. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45: 440-442.
- Wagner, G.H. 1962. Use of porous ceramic cups to sample soil water within the profile. *Soil Sci.*, 94: 379-386.