



Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
de Caminos, Canales y Puertos  
y de Ingeniería de Minas

Universidad Politécnica de Cartagena



**MÁSTER UNIVERSITARIO OFICIAL**

**INGENIERÍA DEL AGUA Y DEL TERRENO**

**TRABAJO FIN DE MASTER**

**ESTUDIO DE LOS PROCESOS FÍSICO-QUÍMICOS DE  
LA RIZOSFERA DE GREENS CONSTRUIDOS SEGÚN  
ESPECIFICACIONES USGA EN CAMPOS DE GOLF  
MEDIANTE MODELACIÓN HIDROGEOQUÍMICA  
CON PRHEEQC**

**Memoria presentada por:** Raúl Bragado Alcaraz

**Dirigida por:** Dra. Marisol Manzano Arellano

Departamento de Ingeniería Minera, Geológica  
y Cartográfica

**Cartagena, octubre de 2016**

## **Agradecimientos**

Este trabajo de investigación no habría podido llevarse a cabo sin la ayuda de mi directora de proyecto la Dra María del Sol Manzano Arellano, a quien agradezco su inestimable ayuda. Igualmente agradezco al grupo de investigación: Gestión, Aprovechamiento y Recuperación de Suelos y Aguas (GARSA) del departamento de Ciencia y Tecnología Agraria de la UPCT, y en especial al profesor don José A. Acosta Avilés, por su ayuda en la determinación de los ensayos de respiración edáfica basal. También me gustaría agradecer la ayuda y colaboración prestada por la empresa La Manga Club Resort S.L., para la toma y análisis de muestras.

## **ÍNDICE**

1. INTRODUCCIÓN.....	pag 1
2. MARCO CONCEPTUAL. PROCESOS FÍSICO-QUÍMICOS QUE TIENEN LUGAR EN LA ZONA DE LA RIZONSFERA DEL SUELO.....	pag 2
2.1 EVAPOTRANSPIRACIÓN.....	pag 3
2.2 ACIDIFICACIÓN DEL AGUA INTERSTICIAL.....	pag 4
2.3 PROCESOS DE INTERCAMBIO CATIONICO.....	pag 6
2.4 PROCESOS DE DISOLUCIÓN Y Ó PRECIPITACIÓN DE MINERALES.....	pag 7
3. ANTECEDENTES.....	pag 10
4. OBJETIVOS.....	pag 13
5. HIPÓTESIS DE PARTIDA: PROCESOS FÍSICO-QUÍMICOS QUE TIENEN LUGAR EN LA RIZOSFERA DE GREENS USGA.....	pag 14
6. METODOLOGÍA Y DATOS USADOS.....	pag 15
6.1 ESTUDIO DE LA EVAPOTRANSPIRACIÓN.....	pag 17
6.2 ESTUDIO DEL EQUILIBRIO CON GASES DE LA ATMÓSFERA EDÁFICA...pag 19	
6.3 ESTUDIO DEL INTERCAMBIO CATIONICO.....	pag 19
7. RESULTADOS.....	pag 20
7.1 ESTUDIO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE CO <sub>2</sub> EN EL AGUA DE PORO DE LA ZONA EDÁFICA.....	pag 20
7.2 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA EVAPOTRANSPIRACIÓN EN LAS AGUAS DE PORO.....	pag 20
7.2.1. CONCENTRACIÓN DEL AGUA DEL HORIZONTE A POR	

EVAPOTRANSPIRACIÓN.....	pag 25
7.2.2. CONCENTRACIÓN DEL AGUA DEL HORIZONTE B POR	
EVAPOTRANSPIRACIÓN.....	pag 25
7.3 ESTUDIO DE LA POSIBLE OCURRENCIA DE DISOLUCIÓN Y	
PRECIPITACIÓN MINERAL.....	pag 26
7.4 ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO DEL	
SUELO DEL GREEN.....	pag 30
7.5 SIMULACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DEL AGUA DE LA	
ZONA EDÁFICA.....	pag 31
7.5.1 MODELACIÓN DEL AGUA DEL HORIZONTE A.....	pag 32
7.5.2 MODELACIÓN DEL AGUA DE PORO DEL HORIZONTE B.....	pag 37
8. CONCLUSIONES.....	pag 41
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	pag 43

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Perfil de un Green USGA.....	pag 1
Figura 2. Distribución del carbono inorgánico disuelto total.....	pag 5
Figura 3. Evolución de la concentración de CO <sub>2</sub> en el perfil de suelo.....	pag 10
Figura 4. Contenido de Carbono inorgánico en distintos suelos de greens frente a valores de pH.....	pag 11
Figura 5. Aspecto del suelo estudiado. Horizontes A y B.....	pag 16
Figura 6. Gráfica del Log Presión parcial de CO <sub>2</sub> en aguas de poro y riego.....	pag 22
Figura 7. Gráfica de las concentraciones de aguas de riego ARM y en las de poro en los horizontes A y B.....	pag 23
Figura 8. Gráfica de aumento de Ph con la profundidad del perfil.....	pag 26

Figura 9. Índices de saturación de las muestras de agua de riego y de extracto para la temperatura de laboratorio, 20°C.....	pag 29
Figura 10. Índices de saturación de aguas de poro de extracto y de riego modeladas a 8°C.....	pag 30
Figura 11. Relación de pH y contenido de materia orgánica en las muestras de agua de poro y la capacidad de intercambio catiónico de la matriz sólida.....	pag 31
Figura 12 Composición del agua de extracto de poro del horizonte A y del agua modelada a 8°C y a 20°C con presión parcial de CO <sub>2</sub> de 10 <sup>-1.55</sup> atm. ..	pag 34
Figura 13. Índices de saturación del agua modelada para el Horizonte A a 8°C y 20°C con presión parcial de CO <sub>2</sub> de 10 <sup>-1.55</sup> .....	pag34
Figura 14. Composición del agua de poro del horizonte A medido (ESXHA) y modelado a 8°C y con 2 presiones parciales de CO <sub>2</sub> .....	pag 36
Figura 15. Composición del agua de poro del horizonte B medido (ESXHA) y modelado a 8°C y con 2 presiones parciales de CO <sub>2</sub> .....	pag 40.
Figura 16. Valores de índices de saturación de las aguas modeladas de horizontes A y B a diferentes presiones parciales de CO <sub>2</sub> en los horizontes A y B de la Fig.15.....	pag 40

## **ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla 1. Resultados analíticos de aguas de riego y aguas de poro .....	pag 24
Tabla 2. Resultados analíticos de cationes de cambio extraídos mediante Acetato Amónico y Cloruro Bórico en los horizontes A y B del suelo modelado en el capítulo 7.....	pag 24
Tabla 3. Granulometría y contenido de materia orgánica de muestras de distintos suelos de greens USGA.....	pag 24
Tabla 4. Logaritmo de la presión parcial de CO <sub>2</sub> en las aguas de riego y de extracto de poro calculado mediante especiación iónica con el programa PHREEQC.....	pag 28
Tabla 5. Balance de masas entre el agua de poro real del horizonte A en Febrero 2016 (APR) y el agua de poro teórica de ese mismo horizonte (APT), calculada concentrando el agua de riego ARM 1.245 veces por evapotranspiración.....	pag 31

Tabla 6. Balance de masas entre el agua de poro real del horizonte B en Febrero 2016 (HBR) y el agua de poro teórica de ese mismo horizonte (HBT), calculada concentrando el agua de poro del horizonte A 1.412 veces por evapotranspiración.....	pag 32
Tabla 7. Índices de saturación mineral de calcita, dolomita y yeso en las aguas de poro y de riego de la Tabla 1 a la temperatura de laboratorio (20°C).....	pag 33
Tabla 8. Índices de saturación mineral de calcita, dolomita y yeso en las aguas de poro y de riego del perfil de green que se modela en este trabajo a 8°C, temperatura media del aire en el mes de muestreo (febrero) en la zona donde se ubica el green.....	pag.33
Tabla 9. Valores de pH, materia orgánica y CIC medida extrayendo con CL <sub>2</sub> Ba en las muestras analizadas.....	pag 38
Tabla 10. Modificación de la composición del complejo de cationes de cambio del horizonte A con la temperatura (modelación a 8°C Y 20°C).....	pag 40
Tabla 11 Resultados de datos analíticos de pasta saturada y de modelación del agua de poro en el horizonte A con dos presiones parciales de CO <sub>2</sub> , 10 <sub>-1</sub> Y 10 <sub>2.0</sub> .....	pag 42
Tabla 12. Modificación de la composición del complejo de cationes de cambio de I horizonte A modelando a 8°C y con PCO <sub>2</sub> = 10 <sup>-1.0</sup> atm.....	pag 43
Tabla 13. Modificación de la composición del complejo de cationes de cambio del horizonte A modelando a 8°C y con PCO <sub>2</sub> = 10 <sub>-2.0</sub> atm.....	pag 44
Tabla 14. Modificación de la composición de los cationes de cambio del horizonte B, debido al paso del agua de riego por el perfil de suelo con PCO <sub>2</sub> =10 <sup>-2.0</sup> .....	pag 46
Tabla 15. Modificación de la composición de los cationes de cambio del horizonte B, debido al paso del agua de riego por el perfil de suelo con PCO <sub>2</sub> =10 <sup>-2.0</sup> atm.....	pag 46
Tabla 16. Composición de las composiciones químicas y de algunos índices de saturación mineral en el agua de extracto de poro del horizonte B y en las aguas modeladas.....	pag 47

## **RESUMEN**

Este trabajo de investigación tiene como objetivo principal identificar y explicar los procesos físico-químicos más relevantes que tienen lugar en un tipo de superficies tan particulares, los greens construidos según las especificaciones USGA para campos de golf. Estudiando datos de diferentes analíticas de agua de riego y agua de poro de este tipo de greens y de análisis de capacidad de intercambio catiónico de los primeros 20 cm de un green concreto, se ha construido un modelo conceptual en el que la evapotranspiración, el intercambio catiónico y el equilibrio con el CO<sub>2</sub> de la atmósfera edáfica son los procesos más relevantes que explican la composición de las aguas de poro encontradas en los 20 primeros cm del suelo con respecto a la composición del agua de riego de la cual proceden. La disolución y la precipitación de minerales carbonatados y yesos no es un proceso probable en el suelo, aunque sí puede ocurrir precipitación de calcita en los conductos de la red de riego. El modelo conceptual se ha validado mediante la modelación de procesos físicos (evapoconcentración) y químicos (disolución de gases e intercambio catiónico) utilizando el software PHREEQC. Se ha obtenido un modelo conceptual, validado termodinámicamente, que permitirá dar apoyo a la gestión agronómica de estos greens con el fin de optimizar los recursos, mejorar los rendimientos y realizar una gestión más sostenible. Este modelo conceptual es extrapolable a otros tipos de greens con diferentes sustratos, aguas de riego y condiciones ambientales.

## **ABSTRACT**

This research study has as the main target to identify and explain the leading physical and chemical processes taking place in a particular sport surfaces, the greens built following USGA specifications. Studying data from different USGA irrigation waters and soil pore waters, and also of soil exchange capacity, a conceptual model has been built where evapotranspiration, dissolution of soil CO<sub>2</sub> and cationic exchange are the main processes explaining the differences between the irrigation water and pore water found in the uppermost 20 cm of soil. Dissolution and precipitation of carbonate and sulfate minerals do not seem to be common processes in the soil, but calcite can precipitate in the water irrigation network pipelines. This conceptual model has been validated by thermodynamic modelling with the PHREEQC code. The conceptual model obtained will support the agronomic management of these greens to improve the yields, optimize resources and perform a more sustainable management of them. This model can be extrapolated to other types of greens with different mineral substrates, irrigation waters and weather situations.

## **1. INTRODUCCION**

En la zona edáfica tienen lugar procesos físicos y químicos que transfieren solutos entre las fases gaseosa (aire), líquida (agua intersticial) y sólida (minerales). Estos procesos pueden originar cambios en la mineralización total del agua intersticial y en su composición química que pueden inducir problemas para la vegetación del lugar. También pueden producir cambios en la porosidad total del suelo y en la permeabilidad del mismo que supongan problemas para el manejo de la vegetación y del agua.

En la zona edáfica de los greens de campos de golf pueden ocurrir los mismos procesos que en cualquier otro tipo de suelo, si bien al ser suelos con características texturales e hídricas muy controladas es de esperar que los procesos relevantes sean unos pocos.

Los greens de tipo USGA se caracterizan por presentar un lecho drenante a base de grava, con colectores de drenaje en toda la superficie base del green de unos 20 cm de profundidad, y una capa de arena con granulometría inferior a 2 mm que se extiende otros 30 cm por encima de la base de grava (Fig. 1).



Fig. 1. Perfil de un green USGA. Tomado de USGA Green Section Staff (2004).

El interés de este estudio sobre los procesos físico-químicos que ocurren en la rizosfera de greens construidos según especificaciones USGA es dar una solución más eficaz y sostenible al mantenimiento de los mismos, a través de una agricultura de precisión basada en la aplicación de los recursos tanto de agua de riego, fertilizantes, así como enmiendas de suelo de forma inteligente y sostenible.

## **2. MARCO CONCEPTUAL. PROCESOS FÍSICOS Y QUÍMICOS MÁS COMUNES EN LA ZONA EDÁFICA DEL SUELO**

Una fracción del agua de lluvia y de riego (en suelos regados) percola en el perfil del suelo, donde una parte es interceptada por las raíces de las plantas, mientras otras partes son evaporadas directamente desde los poros del suelo, desplazadas hacia abajo por fuerzas gravíticas y/o adheridas a las partículas del suelo por fuerzas moleculares.

La vegetación transpira parte del agua que toma del suelo. La transferencia de agua del suelo a la atmósfera mediante transpiración vegetal y evaporación directa desde el suelo se denomina evapotranspiración. Un resultado del proceso de evapotranspiración es la concentración de solutos en el agua de los poros y grietas del suelo y la acumulación de sales en el perfil del suelo. De forma paralela a los procesos físicos mencionados se producen un conjunto de procesos químicos tales como equilibrio con los gases del ambiente edáfico, donde tiene una importancia notable la presión parcial de CO<sub>2</sub>, intercambio catiónico, disolución y precipitación de minerales y procesos redox. A continuación se describen brevemente los aspectos fundamentales de estos procesos.

### **2.1 Evapotranspiración**

El proceso físico más relevante que ocurre en la zona edáfica es la evapotranspiración. La cantidad de agua que se evapotranspira desde un suelo depende de distintos factores climáticos tales como temperatura, viento y humedad relativa; de factores biológicos tales como variedad de especies vegetales y de factores físicos como la tasa de infiltración, la densidad aparente, etc.

Un resultado de este proceso es la acumulación de sales en el perfil del suelo, tanto en fase sólida como en fase líquida. Las altas tasas de evapotranspiración resultan en altas concentraciones de sales en la parte más somera del suelo (caliches, costras, suelos endurecidos) y del agua intersticial.

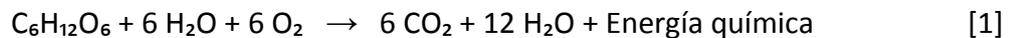
En áreas de clima semiárido, como la mayor parte del S de la Península Ibérica, una buena parte de los solutos del agua del suelo los aporta el agua de riego. Por eso en zonas regables la mineralización y composición del agua de riego es determinante para evitar la formación de costras y suelos duros.

## 2.2 Acidificación del agua intersticial del suelo

El agua del suelo tiende a tener condiciones ligeramente ácidas debido a que disuelve CO<sub>2</sub> edáfico.

El CO<sub>2</sub> de la zona edáfica proviene de dos orígenes, es resultado de la respiración de las raíces y de la descomposición de la materia orgánica vegetal. La respiración es el proceso reverso a la fotosíntesis (Wieko et al., 2006).

Respiración



La descomposición de la materia vegetal muerta es un proceso mediado por microorganismos. La reacción sintética es la siguiente:



Conforme las raíces respiran y se descompone la materia orgánica a través de la actividad de la comunidad microbiana, se va produciendo CO<sub>2</sub> y va aumentando la presión parcial de este gas en los poros del suelo, originando un ambiente edáfico con alta presión parcial de CO<sub>2</sub>. De hecho, la presión parcial de CO<sub>2</sub> en la zona edáfica de un suelo es varias veces mayor a la presión de este gas en la atmósfera. En el aire de zonas no contaminadas la presión parcial de CO<sub>2</sub> está alrededor de 10<sup>-3.5</sup> atm, mientras que en los poros y grietas de un suelo edáfico suele estar entre 10<sup>-3.0</sup> y 10<sup>-0.03</sup> atm (Appelo y Postma, 2005).

El agua de poro disuelve parte de este CO<sub>2</sub> hasta que la cantidad de gas disuelto (en fase líquida) se equilibra con la presión parcial del mismo en fase gas. El CO<sub>2</sub> disuelto se combina con agua y forma ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (reacción [3]), lo que hace que el agua de poro se vaya acidificando. Una parte de este ácido se disocia en bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e hidrógeno (H<sup>+</sup>) (reacción [4]). A 25° C la especie química CO<sub>2</sub> (acuoso) es 600 veces más abundante que el ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), pero para facilitar cálculos se toma por convención que H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\* es la suma de ambas especies (Appelo y Postma, 2005). Parte del bicarbonato generado se disocia en carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) e hidrógeno (reacción [5]). Entre todas las especies del carbono inorgánico disuelto en el agua se establece un equilibrio. La suma del C presente en todas esas especies químicas es el carbono inorgánico disuelto total (CIDT).



La distribución del CIDT en las tres especies principales del C disuelto depende principalmente del pH del agua. Para valores de pH > 12 todo el CIDT está en forma de carbonato (Fig. 2); a pH entre 8.3 y 12 coexisten  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$  en proporciones variables, siendo iguales a pH = 10.3. A pH entre 4.5 y 8.3 las especies más abundantes son  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ , pudiendo existir algo de  $\text{CO}_3^{2-}$ . A pH = 6.3 las actividades de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  son iguales, dominando el  $\text{HCO}_3^-$  a pH > 6.3 y el  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  a pH < 6.3. A pH < 4.5 todo el CIDT está en forma de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ .

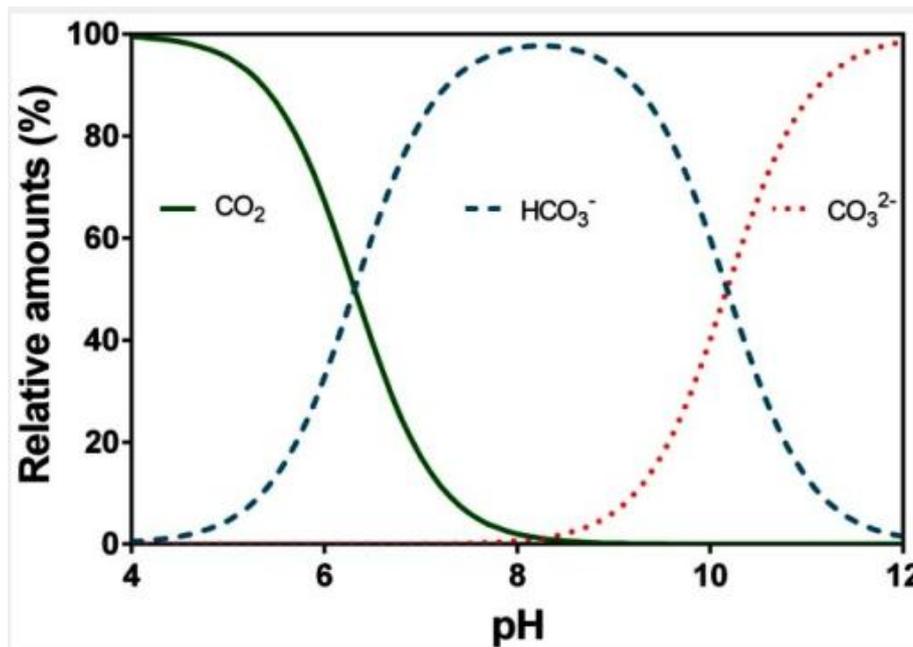


Fig. 2. Distribución del carbono inorgánico disuelto total en un agua entre sus distintas especies químicas en función del valor del pH del agua. Tomado de Schwarzenbarch and Meier (1958).

De las reacciones [3] y [4] y de la Fig. 2 se deduce la siguiente relación entre el pH y las concentraciones de las especies bicarbonato y ácido carbónico en un agua:

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = 10^{-6.3} / 10^{-\text{pH}} \quad [6]$$

La acidificación del agua en la zona no saturada del terreno produce la disolución de los carbonatos que puedan existir en el perfil del suelo. Esto disminuiría la presión parcial de  $\text{CO}_2$ , pero como el suelo sigue respirando y produciendo ese gas, la concentración de  $\text{CO}_2$  en el perfil de un suelo permanece más o menos constante. Se dice que es un sistema abierto al  $\text{CO}_2$  debido al rápido intercambio gaseoso que se produce entre la atmósfera edáfica y el agua de poro (Lursen, 1991), alcanzando éstos valores mayores o menores según la actividad biológica principalmente.

El  $\text{CO}_2$  que alcanza la zona saturada del terreno se difunde mucho más lentamente en esa zona. Si existen minerales carbonatados en el terreno y el agua está subsaturada en ellos, el  $\text{CO}_2$  disuelto se gasta en disolver carbonatos y va disminuyendo si no hay nuevo aporte de  $\text{CO}_2$  que sustituya al gastado. Por eso el agua de la zona saturada tenderá a presentar menos  $\text{CO}_2$  que el agua de poro de la zona no saturada del perfil superior del suelo. A pesar de este consumo, la presión de  $\text{CO}_2$  en el agua subterránea suele ser de 1 a 3 o 4 órdenes de magnitud superior a la atmosférica, y salvo en áreas donde hay actividad magmática, el origen de este  $\text{CO}_2$  es la disolución del  $\text{CO}_2$  edáfico durante la infiltración del agua de lluvia y de riego.

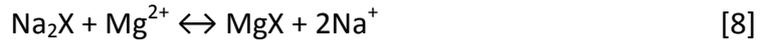
### **2.3 Intercambio catiónico**

El intercambio iónico es un proceso químico reversible que tiene lugar en las interfaces entre la solución intersticial de un terreno y las superficies de las partículas de ciertos sólidos (arcillas, óxidos e hidróxidos metálicos) y de materia orgánica con los que está en contacto. Este proceso intercambia iones entre la solución y las superficies de los sólidos, donde los cationes están adsorbidos. Afecta a cationes y aniones, pero los primeros intervienen mucho más en este tipo de procesos y por esa razón se suele hablar de intercambio catiónico (Appelo y Postma, 2005).

Algunos cationes en solución del agua que está en contacto con los sólidos son atraídos más fuertemente por la matriz del suelo, reemplazando a otros menos fuertemente atraídos. Usualmente, un catión con carga alta (2 o 3, por ejemplo el  $\text{Ca}^{+2}$ ) es atraído preferiblemente antes que cationes con menor carga (como el  $\text{K}^+$ ). Así, el ión calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) puede intercambiarse por potasio ( $\text{K}^+$ ), hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) y sodio ( $\text{Na}^+$ ), entre otros. De igual forma, los iones pequeños tienen mayor afinidad con las superficies de los sólidos que aquellos de mayor tamaño.

El intercambio suele tener lugar cuando la composición química de la solución intersticial de un terreno es alterada y se rompe el equilibrio previo existente entre dicha solución y las concentraciones de cationes adsorbidos en las posiciones de

cambio. Los cationes se intercambian según sus cargas equivalentes. Así, un mol (un equivalente) de  $K^+$  se intercambia por un mol (un equivalente) de  $Na^+$ , pero se requieren dos moles (dos equivalentes) de  $K^+$  para intercambiarse con un mol (dos equivalentes) de  $Ca^{+2}$ . Las reacciones son de este tipo:



Donde X representa la superficie de las partículas intercambiadoras.

En suelos que se riegan, el intercambio catiónico puede producir efectos no deseados como la salinización (sodificación), debido al intercambio de  $Ca^{+2}$  y  $Mg^{+2}$  del agua de riego por  $Na^+$  y  $K^+$  adsorbidos en las partículas de suelo, o el endurecimiento, debido al intercambio de  $Na^+$  y  $K^+$  del agua de riego por  $Ca^{+2}$  y  $Mg^{+2}$  adsorbidos.

La fuerza de atracción y presencia de cationes intercambiables en la mayoría de suelos fértiles es la siguiente:



## 2.4 Disolución y precipitación de minerales

El agua tiene un gran poder disolvente. Tanto las aguas superficiales como las subterráneas están en contacto con minerales, y pueden disolver o precipitar algunos de ellos bajo ciertas condiciones.

La disolución y precipitación de minerales es un proceso químico reversible. La posibilidad de que el agua de poro (tanto de la zona no saturada como de la zona saturada del terreno) disuelva minerales de la fase sólida con la que está en contacto, o bien de que a partir de esa agua de poro precipiten ciertos minerales, depende del estado de saturación de los minerales en cuestión minerales en el agua.

Si un agua es puesta en contacto con el mineral calcita ( $CaCO_3$ ) lo disolverá hasta alcanzar el equilibrio químico entre el agua y el mineral de la siguiente forma:



Cuando la reacción [10] está en equilibrio el agua no puede disolver ni precipitar calcita. El equilibrio se produce a unas determinadas condiciones de temperatura. Durante el equilibrio, el cociente entre el producto de las concentraciones (actividades termodinámicas) de los productos de la reacción y las concentraciones (actividades) de los reactantes tiene un valor constante llamado constante de equilibrio:

$$K = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{CaCO}_3] \quad [11]$$

Donde K es la constante de equilibrio de la reacción de disolución de calcita a la temperatura del agua problema (en mol/L);  $\text{Ca}^{2+}$  es la actividad del ión calcio en solución (en mol/L);  $\text{CO}_3^{2-}$  es la actividad del ión carbonato en solución y  $\text{CaCO}_3$  es la actividad de la calcita sólida. Por convención, a las actividades de los sólidos minerales que están en medios naturales se les asigna un valor de uno (1).

Para saber si un agua problema está en equilibrio o no con calcita basta comparar el producto de las concentraciones (actividades) de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  en esa agua con el valor que tendría ese producto en condiciones de equilibrio a la temperatura del agua problema. Esa comparación proporciona el llamado "índice de saturación" del agua problema respecto a la calcita. El índice de saturación del agua problema respecto a calcita sería:

$$I_{\text{Calcita}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{agua}} / [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{equilibrio}} \quad [12]$$

Donde  $I_{\text{Calcita}}$  es el índice de saturación de la calcita en un agua problema; " $[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{agua}}$ " es el producto de las actividades de calcio y carbonato en el agua problema y " $[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{equilibrio}}$ " es el producto de las actividades de esas especies en el equilibrio a la temperatura del agua problema.

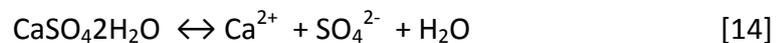
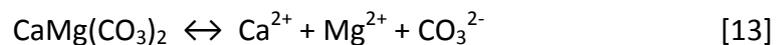
Es común manejar los índices de saturación mineral en forma logarítmica. Si el IS de un determinado mineral en un agua tiene un valor negativo, significa que en la ecuación (similar a la [12]) de ese mineral el numerador es menor que el denominador, lo que significa que el agua está subsaturada en ese mineral y, en caso de entrar en contacto con el mismo, lo podría disolver. Si el IS tuviera un valor positivo, significaría que el agua estaría sobresaturada en ese mineral y, en teoría, este podría precipitar. Si el IS fuese igual a cero significaría que el agua estaría en equilibrio con ese mineral y entonces no habría condiciones favorables ni para la disolución ni para la precipitación.

No obstante, en general se considera que valores de IS (logarítmico) entre -0.5 y +0.5 corresponden a aguas en equilibrio con el mineral en cuestión. Solo por debajo y por

encima de esos valores el agua estaría claramente subsaturada o sobresaturada en ese mineral.

Entre los minerales más solubles que hay en el terreno están los carbonatos (principalmente calcita,  $\text{CaCO}_3$ , y dolomita,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Estos minerales son frecuentes, ya sea como minerales primarios o secundarios, en una gran mayoría de terrenos naturales, incluso en suelos desarrollados sobre terrenos silíceos bajo clima semiárido (donde suelen ser de origen secundario). Sin embargo no son minerales primarios de suelos silíceos antrópicos como es el caso de los greens de golf de tipo USGA, aunque podrían ser resultado de precipitación a partir de la solución de poro concentrada.

Otros minerales no tan ubicuos como los carbonatos, pero frecuentes en suelos de ambiente árido y semiárido, son algunas sales de sulfato. Las más abundantes son el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), la sal de Epsom ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) y la sal de Glauber ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Las sales sulfatadas se forman bajo condiciones de intensa evaporación y concentración salina de soluciones, como es el caso de los salares. No obstante, estas sales sulfatadas pueden llegar a precipitar en algunos suelos de zonas de clima árido.



El sustrato mineral de un green de tipo USGA es arena silícea, y está compuesta por cuarzo y feldespatos. Los silicatos están entre los minerales menos solubles del planeta. Se disuelven lentamente y en medios naturales difícilmente llegan a alcanzar el equilibrio con las soluciones con las que están en contacto (appelo y Postma, 2005).

La disolución de silicatos incorpora al agua que los disuelve principalmente sílice ( $\text{SiO}_2$ ), aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) y  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{K}^+$ . En las aguas de este trabajo no se ha analizado sílice ni aluminio, por lo que en esta investigación no se han realizado cálculos ni modelaciones relativos al papel de la disolución.

### 3. ANTECEDENTES

Los fenómenos de la concentración de sales y su remediación a través del lavado de las mismas mediante el riego en superficies drenantes como los greens USGA han sido estudiados por diferentes autores, destacando el trabajo de Carrow y Duncan (1998).

La respiración heterotrófica en céspedes deportivos está gobernada por las prácticas de mantenimiento y han sido estimadas en un rango que oscila entre  $31 \text{ g C m}^{-2}\text{año}^{-1}$  en superficies de céspedes sin mantenimiento, hasta  $922 \text{ g C m}^{-2} \text{año}^{-1}$  para zonas con fertilización y aportes de restos de siega (Milesi et al., 2005). Estas superficies deportivas producen más  $\text{CO}_2$  que suelos agrícolas y ecosistemas naturales debido a que contienen mayor cantidad de materia orgánica en el suelo (Kaye et al., 2005).

Existen registros de valores de  $\text{CO}_2$  muy altos en los perfiles de suelos en campos de golf. Estos valores, que llegan hasta el 3 y 4 %, son mucho mayores que el 0.03 % atmosférico, y son consecuencia de los mantenimientos intensos y las altas tasas de crecimiento que se dan en estas superficies deportivas (Lee et al., 1997) (Fig. 3).

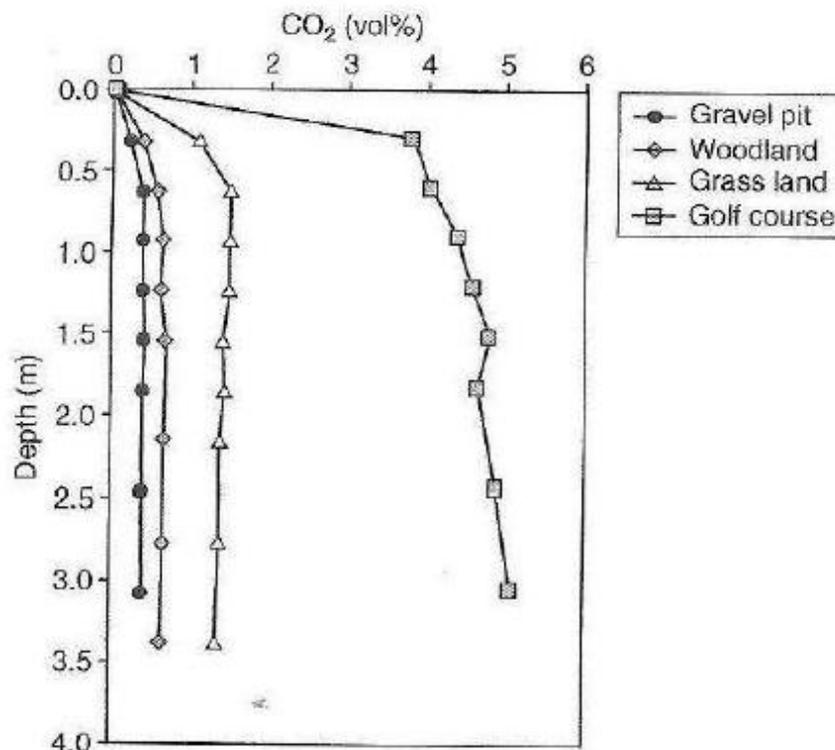


Fig. 3. Evolución de la concentración de  $\text{CO}_2$  (en volumen) en el perfil del suelo de distintos tipos de ambientes. Tomado de Lee et al. (1997).

Obear y Soldat (2015) estudiaron la distribución vertical del CIDT en 28 greens USGA para comprobar si se producían acumulaciones de carbonato cálcico, tal como suele ocurrir en suelos agrícolas, como consecuencia del riego con aguas más o menos duras y de los altos contenidos en bicarbonato y carbonato resultantes de la disolución del CO<sub>2</sub> edáfico. El estudio presentó valores diferentes a aquellos que se producen en la agricultura. Resultó que cuando el pH del suelo estaba por debajo de 7.8 el suelo presentaba muy poca cantidad de carbono inorgánico, mientras que con valores de pH por encima de 7.8 las cantidades de carbono inorgánico eran variables (Fig. 3). Además, en la mayoría de las muestras el pH aumentaba con la profundidad, siendo los valores más altos en el perfil inferior. Aquellos suelos con pH ácido no presentaban trazas de carbono inorgánico, aunque a partir de valores alcalinos, en concreto a partir de pH por encima de 7.8 (determinado por análisis estadístico sobre las muestras estudiadas) la probabilidad aumentaba, si bien aún también existían casos sin presencia de carbonato.

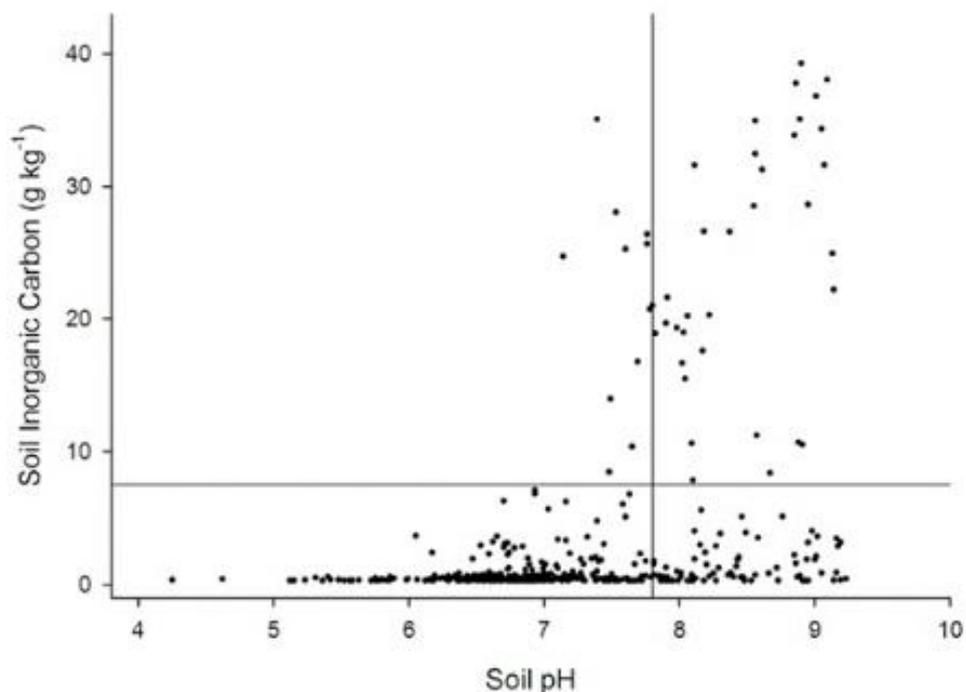


Fig. 4. Contenidos de carbono inorgánico en distintos suelos de greens frente al valor del pH de los mismos en el estudio de Obear y Soldat (2015).

Asunciones corrientes como la acumulación de costras de carbonatos cálcicos y magnésicos en perfiles de greens USGA y los problemas físicos de infiltración asociados debido al riego con aguas muy alcalinas no han sido probadas como ciertas en greens USGA, y están siendo puestas en duda, por ser estos perfiles de suelo muy diferentes a los agrícolas (Carrow et al., 1999; Ellis, 2009; Fidanza, 2006; Harivandi, 1999; Simmons,

2010). La alta densidad de follaje y otras características inherentes a estas construcciones deportivas hacen que estos efectos comunes en la agricultura no lo sean en greens USGA (Obear et al., 2015). Los efectos de los diferentes fertilizantes usados en greens USGA sobre las características químicas del agua de poro son muy intensos, aumentando o disminuyendo el valor del pH del suelo en función de la naturaleza ácida o básica de cada fertilizante. Esto es consecuencia de la poca capacidad tampón de estos perfiles de suelo (Obear et al., 2015).

Debido las características particulares de los suelos de greens de tipo USGA, para una gestión del césped adecuada y sostenible, incluyendo el riego y de la fertilización, es conveniente estudiar cuáles son los procesos más relevantes en cada lugar y construir un modelo numérico hidrogeoquímico que permita asesorar dicha gestión.

## **4. OBJETIVOS**

Los objetivos de este trabajo son:

- Identificar los procesos físicos y químicos principales que ocurren en la zona edáfica de greens de tipo USGA y el efecto relativo de esos procesos sobre la composición química del agua de poro.
- Construir un modelo conceptual y numérico que permita predecir de forma cuantitativa y prevenir los procesos principales que ocurren en estos suelos: intercambio catiónico, que se produce como consecuencia de las prácticas de fertilización y enmendado de suelos; capacidad de incrustación de las aguas de riego en las líneas de distribución, y capacidad de formación de costras calcáreas en los perfiles de suelo en greens USGA.

## **5. HIPÓTESIS DE PARTIDA: PROCESOS FÍSICO-QUÍMICOS QUE TIENEN LUGAR EN LA RIZOSFERA DE GREENS USGA**

Se propone el siguiente modelo conceptual de los procesos que tienen lugar en los greens USGA: una vez en el suelo el agua de riego pasa por los siguientes procesos que modifican su composición:

1. Evapotranspiración, con la consiguiente concentración de solutos.
2. Equilibrio con la atmósfera edáfica y disolución de CO<sub>2</sub>.
3. Reacción del agua con la matriz de suelo, dándose procesos de intercambio catiónico que resultarán en un cambio en las concentraciones de solutos y del estado de saturación mineral del agua de poro.
4. Como consecuencia de los cambios de estado de saturación mineral, es posible que se produzca disolución y/o precipitación de minerales. Como ya se dicho, puesto que la arena de estos greens es silíceo no cabe esperar que haya minerales carbonatados primarios que se pueden disolver, pero eventualmente sí podría existir precipitación de carbonatos.

La posible ocurrencia de estos procesos se ha estudiado con aguas de riego y aguas de poro de varios greens de tipo USGA y se han modelado con las aguas de un green concreto.

## **6. METODOLOGIA Y DATOS USADOS**

Se han estudiado 3 análisis de agua de riego y 8 de aguas de poro procedentes de greens USGA de diferentes localizaciones de España. Todas proceden de un mismo tipo de perfil de suelo donde crecen las mismas especies gramíneas. La composición de esas aguas se muestra en la Tabla 1. La nomenclatura de los análisis es la siguiente: ES significa extracto saturado; AR significa agua de riego; las letras O, M, J y F se refieren al mes del año en que fueron muestreadas (octubre, marzo, junio y febrero). El agua de poro ESFHA procede del agua de riego ARF; las aguas de poro ESWHA-O, ESWHA-M, ESWHA-J y ESSHA-O proceden del agua de riego AEG; las aguas de poro ESXHA-O, ESXHA-F y ESXHB-F proceden del agua de riego ARM.

Las aguas de poro se han obtenido mediante la técnica del extracto saturado. Esta técnica supone una manipulación importante de la muestra de suelo, por lo que los contenidos de algunos solutos suelen estar modificados respecto a los que el agua de poro tiene in situ en el terreno. Esto es particularmente importante para los gases, y especialmente para el CO<sub>2</sub>, buena parte de los cual se suele perder por degasificación durante el ensayo. Además, si en la fase sólida hay carbonatos, la técnica del extracto saturado suele disolver algo de estos, aumentando las concentraciones de Ca<sup>2+</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en el extracto respecto al agua de poro original.

Todos los análisis de aguas se realizaron en el laboratorio Fitosoil (Alcantarilla, Murcia).

La mayoría de las muestras de agua se han usado para describir las características químicas (presión parcial de CO<sub>2</sub>, índice de saturación mineral, etc.) de las aguas de riego y de poro y deducir los posibles procesos que modifican las primeras hasta convertirse en las segundas. Una vez identificados esos procesos, se ha procedido a modelarlos usando únicamente un agua de riego concreta, el agua llamada AR, y las aguas de poro resultantes de ese riego llamadas ESXHA-F y ESXHAB-F. Estas dos aguas de poro provienen de una misma muestra de suelo dividida en dos horizontes, el A (primeros 10 cm del suelo) y el B (siguientes 10 cm) (Fig. 5). La división no es arbitraria, ya que en el tipo de suelo estudiado la mayor parte del sistema radicular (y de actividad biológica) está en los primeros 10 cm, mientras que en el horizonte B apenas hay raíces.

El software PHREEQC versión 3.1 (Parkhurst y Appelo, 2013) ha sido utilizado para modelar los principales procesos que pueden explicar los cambios de composición observados entre las aguas ARM y ESXHA-F y entre esta última y el agua ESXHB-F. Este

mismo programa se ha usado para calcular la especiación iónica, el contenido de CO<sub>2</sub> (como logaritmo de la presión parcial en atm) y el estado de saturación mineral de la calcita, la dolomita y el yeso (además de otros minerales que no se usan en este trabajo) en todas las aguas de riego y de poro de la Tabla 1.

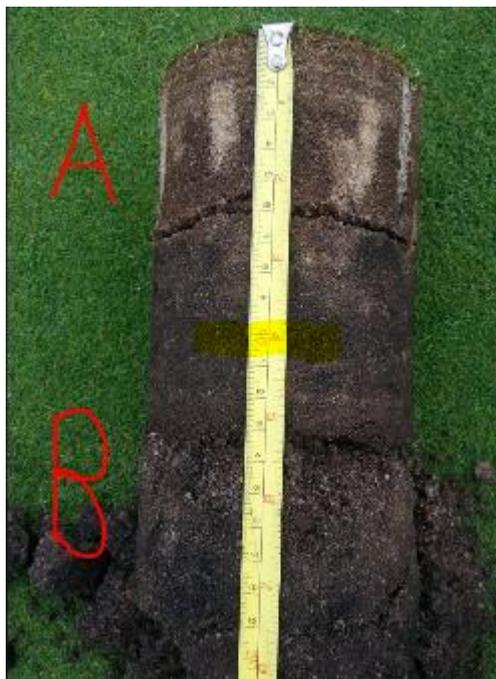


Fig. 5. Aspecto del suelo estudiado. Se indica la ubicación de los horizontes A y B, de 10 cm de longitud cada uno. A ellos corresponden las muestras de extracto de poro ESXHA-F (horizonte A) y ESXHB-F (horizonte B) de la Tabla 1 y los valores de capacidad de intercambio catiónico de la Tabla 2.

También se han usado datos de concentración de los cationes de cambio mayoritarios (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>) en muestras de suelo del mismo green al que corresponden las aguas ARM y ESXHA (Tabla 2). Los análisis han sido realizados en el laboratorio Fitosoil. Se tomaron dos alicuotas de una misma muestra y se extrajeron los cationes de cambio Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> de esos horizontes con dos extractantes distintos, Acetato Amónico y Cloruro Bárico (ver Tabla 2). Aunque las concentraciones de los cationes son muy parecidas en ambos ensayos, para la modelación hidrogeoquímica se han usado los valores obtenidos con Cloruro Bárico ya que el acetato disuelve minerales de la matriz del suelo y puede falsear los valores de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>.

Para tener una idea de si la capacidad de intercambio procede de partículas inorgánicas (arcillas) u orgánicas, se analizó la textura del suelo (Tabla 3).

Todos estos datos se describen y discuten en el capítulo 7 (resultados).

Tabla 1. Resultados analíticos de aguas de riego y aguas de poro.

Nombre	Fecha de muestreo	T (°C)	CE (µS/cm)	pH	AT (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	
<b>Riego</b>														
ARF	18/07/2015	25.0	3830	8.3	194.7	199.0	156.0	456.0	13.0	857.0	5.0	816.0	194.8	
ARG	24/06/2015	25.0	430	8.6	29.5	7.9	3.2	62.0	2.8	102.0	3.9	11.6	25.1	
ARM	26/02/2016	25.0	440	7.3	181.2	37.4	7.6	30.4	3.9	26.9	5.3	16.1	181.0	
<b>Extracto poro</b>														
<b>Horizonte</b>														
ESFHA	A	7/17/2012	25.0	11450	7.2	ND	849.0	437.1	1364.0	241.1	2276.6	703.2	2712.7	532.9
ESWHA-O	A	29/10/2015	25.0	1620	7.1	ND	76.0	37.7	153.0	69.0	174.0	<5	205.0	376.0
ESWHA-M	A	05/03/2015	25.0	1260	7.5	ND	68.0	16.5	154.0	25.6	134.0	<5	114.0	406.0
ESWHA-J	A	24/06/2015	25.0	2760	7.5	ND	141.0	41.6	331.0	66.0	453.0	<5	279.0	368.0
ESSHA-O	A	27/10/2015	25.0	1229	6.8	ND	64.0	31.3	99.0	69.0	63.0	<5	73.0	529
ESXHA-F	A	26/02/2016	25.0	574	7.9	ND	31.2	7.4	55.9	18.6	33.5	<5	80.0	142.0
ESXHB-F	B	26/02/2016	25.0	731	8.3	ND	43.0	8.3	105.0	15.2	47.3	<5	74.0	271.0
ESXHA-O	A	25/10/2015	25.0	925	7.8	264.0	23.7	7.4	73.3	19.7	135.0	<10	54.8	ND

CE= Conductividad eléctrica; AT=Alcalinidad Total; ND= No Determinado

Tabla 2. Resultados analíticos de cationes de cambio extraídos mediante Acetato Amónico y Cloruro Bórico en los horizontes A y B del suelo modelado en el capítulo 7.

Nombre	Fecha de muestreo	Ca <sup>2+</sup> (meq/100g)	Mg <sup>2+</sup> (meq/100g)	Na <sup>+</sup> (meq/100g)	K <sup>+</sup> (meq/100g)	CIC (meq/100g)
ESXHA-F Acetato Amónico	26/02/2016	2.90	0.47	0.19	0.07	3.63
ESXHA-F Cloruro Bórico	26/02/2016	3.70	0.53	0.39	0.11	4.73
ESXHB-F Acetato Amónico	26/02/2016	11.20	1.02	0.44	0.23	12.89
ESXHB-F Cloruro Bórico	26/02/2016	8.00	0.98	0.48	0.39	9.80

Tabla 3. Granulometría y contenido de materia orgánica (MO, en %) de muestras de distintos suelos de greens USGA.

<b>Granulometría</b>	Arena	limo	Arcilla	M.O
ESFHA	97	0	3	2.55
ESWHA-O	92.00	4.00	4.00	2.54
ESWHA-M	94.00	4.00	2.00	3.35
ESWHA-J	94.00	2.00	4.00	1.84
ESSHA-O	98.00	1.00	2.00	3.44
ESXHA-F	96.00	4.00	1.00	ND
ESXHB-F	90.00	10.00	0.00	2.28
ESXHA-O	96.00	4.00	1.00	3.00

## 6.1. Estudio de la evapotranspiración

El primer proceso estudiado es la evapotranspiración y concentración de sales en el agua de poro. Este proceso se cuantifica realizando un balance de masas entre el Cloruro (Cl<sup>-</sup>) presente en el agua de poro y en el agua de riego. Esto se fundamenta en el hecho de que el Cl<sup>-</sup> es un soluto prácticamente conservativo (no precipita, no se oxida, no se reduce, no se intercambia): si la única fuente de Cl para el agua de poro es el agua de riego, el aumento de Cl<sup>-</sup> en el agua de poro respecto al agua de riego de la

cual procede se debe únicamente al efecto de la evapotranspiración (Appelo y Postma, 2005; Hornero et al., 2016).

Para poder aplicar el método del balance de  $\text{Cl}^-$  se deben cumplir ciertas condiciones razonablemente:

- En la fase sólida del suelo no debe haber minerales que tengan Cl. Esto se cumple en los suelos de los greens USGA, que consisten en arenas silíceas.
- El aporte de  $\text{Cl}^-$  por la lluvia debe ser despreciable frente al aporte del riego. Esta hipótesis es aceptable en greens de zonas de clima árido.
- El balance de  $\text{Cl}^-$  entre el suelo y la vegetación debe estar en equilibrio (la cantidad de  $\text{Cl}^-$  que desaparece del agua de poro al incorporarse al tejido vegetal debe ser la misma que se incorpora de nuevo al suelo al morir la vegetación y descomponerse).

Esta hipótesis es probable que no se cumpla en el suelo de un green, ya que la vegetación se corta cada día y la mayor parte se retira. No obstante, para una primera aproximación en este trabajo se ha considerado que el error es pequeño, pues muchos residuos que sí quedan en el suelo. Pero un trabajo más detallado debería contemplar realizar un balance de  $\text{Cl}^-$  entre el agua de la zona edáfica y la materia vegetal viva y muerta.

El balance de masas realizado es el siguiente:

$$\text{Cl}^- \text{ Extracto poro} = \text{Cl}^- \text{ Agua riego} * fc \quad [15]$$

Donde  $fc$  es un factor de concentración del Cl debido a la evapotranspiración. Entonces:

$$fc = \text{Cl}^- \text{ Extracto poro} / \text{Cl}^- \text{ Agua Riego} \quad [16]$$

El valor de  $fc$  permite prever cuál debería ser la composición química del agua de poro resultante de la evapotranspiración, es decir no modificada por procesos hidrogeoquímicos. Los valores de  $fc$  calculados y su utilización para modelar con PHREEQC se exponen en el capítulo 7.

## **6.2. Estudio del equilibrio con gases de la atmósfera edáfica**

La presión parcial de CO<sub>2</sub> en las aguas de riego y de poro y el efecto de la disolución de CO<sub>2</sub> edáfico sobre dicha presión se ha calculado con el código PHREEQC.

Dado que la presión parcial de CO<sub>2</sub> se puede calcular a partir del conjunto de ecuaciones [3], [4] y [5] y que los análisis químicos de agua de poro (extracto saturado) y de agua de riego incluyen los datos analíticos necesarios (pH, temperatura, alcalinidad total), usando dichos datos analíticos el programa calcula la concentración de CO<sub>2</sub> que está en equilibrio con el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, el CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y el pH de esa agua. La salida del programa proporciona el valor del logaritmo de la presión parcial del CO<sub>2</sub> en atmósferas: si  $\log P_{\text{CO}_2} = -2.4$  atm entonces  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2.4}$  atm.

Como se discute en el capítulo de resultados, para las muestras de extracto saturado es muy probable que la presión parcial de CO<sub>2</sub> que se ha calculado sea inferior a la presión real de esas aguas en el suelo (in situ), ya que el método de extracto saturado conlleva manipular bastante la muestra y favorecer cierta pérdida de CO<sub>2</sub>. En la modelación realizada se ha tenido en cuenta este aspecto: se ha modelado la composición química que tendría el agua de poro de los horizontes A y B para tres valores de  $\log P_{\text{CO}_2}$  cuyo significado se explica en el capítulo 7.

## **6.3. Estudio del intercambio catiónico**

Como se ha dicho antes, el suelo de un green de tipo USGA consiste básicamente en arenas silíceas sin o con muy poca arcilla (hasta un 4 %, ver Tabla 3) y con algo de materia orgánica (hasta casi un 4 %, ver Tabla 3 también). Esta procede de los restos de vegetación que se generan cada día. La materia orgánica tiene cierta capacidad de intercambio, aunque reducida en comparación con las arcillas.

El paso del agua de riego por el perfil del suelo da lugar a un intercambio catiónico entre los cationes disueltos en el agua de riego y los adsorbidos en las superficies de las arcillas y de la materia orgánica de la matriz del suelo. La matriz sólida de los horizontes A y B del suelo modelado tiene capacidades de intercambio catiónico total (CIC) reducidas, entre unos 4 y unos 10 meq de cationes por cada 100 g de matriz sólida (ver Tabla 2).

Los valores de CIC representan la cantidad de cargas de cationes que hay en 100 g de suelo y están disponibles para intercambiarse por otras tantas cargas de cationes en solución en el agua con la que está en contacto el suelo.

## **7. RESULTADOS**

En este capítulo se presenta el estudio de los procesos que pueden ocurrir en la zona edáfica usando para los cálculos el agua de riego (ARM) y de poro a dos profundidades (ESHA-F, primeros 10 cm de suelo; ESHB-F, segundos 10 cm) en un mismo green y en la misma fecha, febrero de 2016. Para ilustrar algunos procesos y condiciones, en algunas gráficas se muestran también las características de otras aguas de riego y de poro de la Tabla 1.

### **7.1 Estudio de la presión parcial de CO<sub>2</sub> en el agua de poro de la zona edáfica**

Para conocer el contenido de CO<sub>2</sub> en las diferentes aguas de riego y de poro utilizadas, se calculó la especiación química y las presiones parciales de CO<sub>2</sub> en las aguas de la Tabla 1 con el programa PHREEQC.

Un aspecto importante a comentar es la temperatura a la cual se ha calculado la especiación. En este trabajo, y en general, lo que se desea conocer es qué características tienen las aguas en el lugar en que están o se utilizan, es decir en campo o en el terreno. Sin embargo los análisis se realizan en laboratorios donde la temperatura no es la del campo, pues está controlada por el uso de aire acondicionado y en general ronda los 20 °C. Dado que la especiación iónica de los solutos disueltos en un agua depende de la temperatura, se ha estudiado si la diferencia de temperatura entre el campo y el laboratorio modifica mucho la concentración de CO<sub>2</sub> en las aguas usadas para modelar los procesos físico-químicos (ARM, ESXHA-F y ESXHB-F). Para ello, en estas tres aguas se calculó la especiación iónica a dos temperaturas, los 20 °C del laboratorio y 8 °C, que es la temperatura media del mes de febrero en la zona donde se tomaron las aguas. Los resultados se muestran en la Tabla 4 y en la Fig. 6.

En primer lugar se observa que el efecto de la temperatura sobre los contenidos de CO<sub>2</sub> en las aguas de riego y de extracto saturado es muy pequeño. Por tanto los errores que se puedan generar al trabajar con datos representativos de las aguas a 20 °C no cabe esperar que sean relevantes.

En segundo lugar se observa que, a excepción de las dos últimas muestras, todas las demás aguas de poro de los ensayos de extracto saturado presentan presiones parciales de CO<sub>2</sub> mayores a las de sus respectivas aguas de riego. Como se ha explicado en el apartado 6, en la realidad las aguas de poro deben tener más CO<sub>2</sub> que las aguas de riego, ya que las primeras están en la zona edáfica, donde se genera más CO<sub>2</sub> del

que hay en la atmósfera. No obstante, en este caso no se esperaba que las aguas de poro tuvieran elevados contenidos de CO<sub>2</sub>, ya que el método de obtención (extracto saturado) facilita la desgasificación. La única hipótesis plausible para explicar las elevadas presiones de CO<sub>2</sub> de la mayoría de las muestras de extracto de poro es que, durante el ensayo de pasta saturada, posiblemente se ha continuado descomponiendo la abundante materia orgánica que contenían las muestras de suelo.

Tabla 4. Logaritmo de la presión parcial de CO<sub>2</sub> en las aguas de riego y de extracto de poro calculado mediante especiación iónica con el programa PHREEQC. Para el agua de riego y las aguas de extracto modeladas en este trabajo se muestran los valores calculados a la temperatura de laboratorio (20 °C) y a la temperatura de campo representativa de la media del mes de febrero en la zona donde se tomaron las muestras (8 °C).

<b>Tipo de agua</b>	<b>log PCO<sub>2</sub> (atm)</b>
<b>Aguas de riego</b>	
ARF	-3.16
ARG	-4.32
ARM 8 °C	-2.14
ARM 20 °C	-2.08
<b>Extracto de poro</b>	
ESFHA	-1.65
ESWHA-O	-1.44
ESWHA-M	-1.96
ESWHA-J	-2.02
ESSHA-O	-1.14
ESXHA-F 8 °C	-2.72
ESXHA-F 20 °C	-2.66
ESXHA-O	-1.68
ESXHB-F 8 °C	-2.85
ESXHB-F 20 °C	-2.80

En las aguas de poro ESXHA-F y ESXHB-F se observa que los contenidos de CO<sub>2</sub> son menores que el del agua que las riega (ARM). Las tres muestras son del mes de febrero, época en la que la actividad biológica de la vegetación es menor. Esto justificaría una menor proporción de materia orgánica y menos generación de CO<sub>2</sub> en las muestras de suelo que en las muestras de las cuales se extrajeron las otras aguas de poro. Por otro lado, la muestra de riego ARM tiene un contenido de CO<sub>2</sub> muy elevado en relación al valor atmosférico. Esto indica que esta agua de riego es o tiene contribución de agua subterránea (agua de pozo), pues de otro modo el agua debería

tener, como mucho, el contenido de CO<sub>2</sub> atmosférico o algo menos, como ocurre con las otras aguas de riego.

Todo esto sugiere que, a partir de un contenido de CO<sub>2</sub> inferior a las otras muestras, la pérdida de este gas durante el ensayo de extracto saturado en las muestras ESXHA-F y ESXHB-F ha hecho que el contenido final sea menor al del agua de riego de la cual proceden. Por otro lado, se sabe que en la zona edáfica el agua de riego infiltrada se debe haber enriquecido en CO<sub>2</sub>, por tanto los análisis de extracto saturado solo dan una idea aproximada de la tasa de respiración de los suelos.

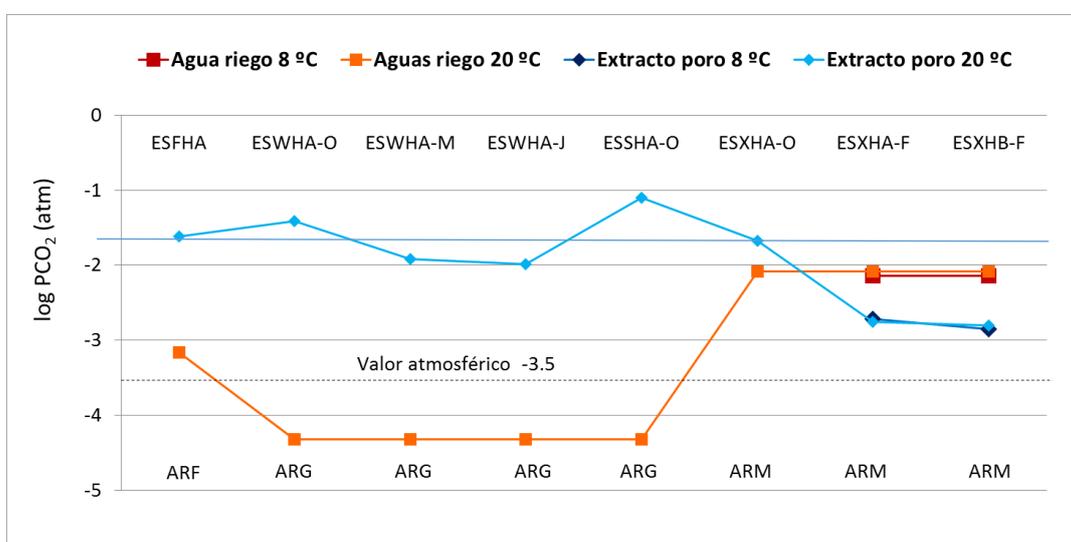


Fig. 6. Logaritmo de la presión parcial de CO<sub>2</sub> en aguas de riego y de extracto de poro. La muestra ESXHB-F corresponde al horizonte B, las demás son del horizonte A.

## 7.2 Estudio del efecto de la evapotranspiración en las aguas de poro

En la Fig. 7 se observa que las aguas de poro que proceden del riego con el agua ARM aumentan de concentración con la profundidad. Esto se atribuye al efecto conjunto de la evapotranspiración y de las posibles reacciones de disolución de gases y minerales más las de intercambio catiónico que puedan tener lugar en el medio. Para estimar el efecto relativo de cada uno de estos factores, en primer lugar se ha cuantificado el efecto de la evapotranspiración como si este fuese el único proceso.

El factor de concentración de los solutos del agua de poro por efecto de la evapotranspiración se ha estimado mediante un balance de Cl como explica en el apartado 3.1.

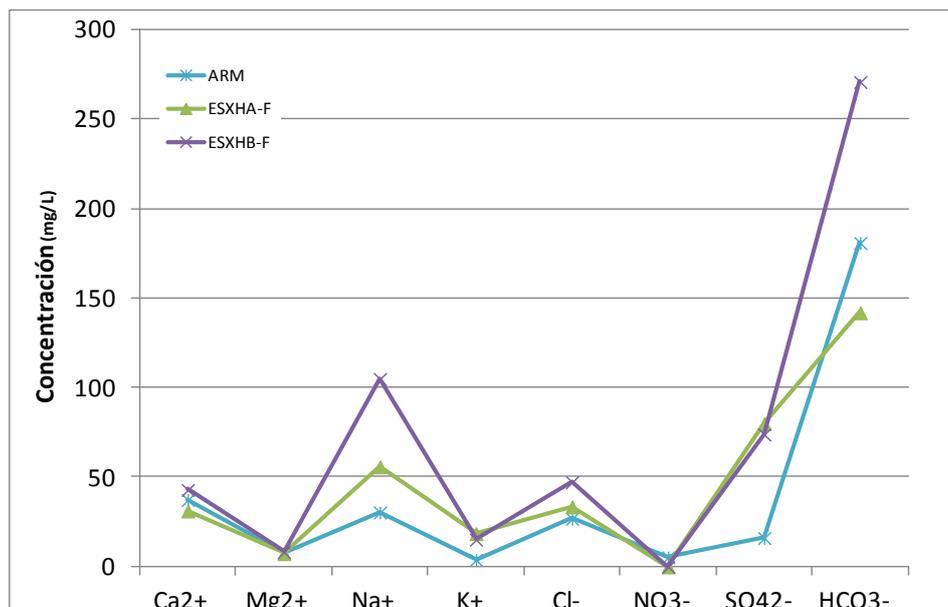


Fig. 7. Concentraciones de los solutos mayoritarios en el agua de riego ARM y en las aguas de extracto de poro de los horizontes A (ESXHA-F) y B (ESXHB-F) en el mes de febrero de 2016.

### 7.2.1 Concentración del agua del horizonte A por evapotranspiración

El factor de concentración por evapotranspiración del cloruro del agua de poro ESXHA-F con respecto al agua de riego ARM es:

$$f_c = \frac{Cl_{ESXHA-F}}{Cl_{ARM}} = \frac{33.5 \text{ mg/L}}{26.9 \text{ mg/L}} = 1.245$$

Por tanto, en esa misma proporción han de concentrarse los demás solutos, a no ser que además de este proceso ocurran otros: intercambio de cationes disueltos por otros adsorbidos en la matriz sólida, que se disuelvan gases y/o minerales, que precipiten algunos minerales, que se disuelvan fertilizantes y que ocurran procesos de reducción. Todos estos procesos modificarán las concentraciones de los solutos (excepto las del cloruro) en el agua de poro respecto al agua de riego de la cual procede.

En la Tabla 5 se muestra la composición química teórica que debería tener la muestra ESXHA-F si su composición fuese la del agua de riego ARM modificada únicamente por evapotranspiración, es decir concentrada en un factor de 1.245 (un 24.5 %). También se muestra la composición medida en laboratorio en el extracto saturado, la cual se ha llamado “real” a efectos de este trabajo (aunque es un agua modificada por el método de obtención), y la diferencia de concentración entre las aguas de poro “real” y “teórica” del horizonte A. Este balance de masas informa de qué otros procesos

pueden haber dado lugar a la composición del agua del horizonte A adicionalmente a la evapotranspiración: los valores positivos (con fondo amarillo) indican los solutos que en el agua de poro real tienen contenidos mayores a los esperados por evapoconcentración; los valores negativos (con fondo azul) indican los solutos cuyos contenidos reales son menores a los esperados por evapoconcentración. Para los primeros hay que identificar procesos que sean factibles en el suelo que se está estudiando y actúen como fuentes; para los segundos hay que identificar procesos que sean factibles y actúen como sumideros.

Tabla 5. Balance de masas entre el agua poro real del horizonte A en febrero 2016 (APR) y el agua de poro teórica de ese mismo horizonte (APT), calculada concentrando el agua de riego ARM 1.245 veces por evapotranspiración.

	CE μS/cm	pH	mg/L							
			Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	Na	K	Ca	Mg
Agua de riego febrero 2016 (ARM)	440	7.34	26.9	16.1	181.0	5.3	30.4	3.92	37.4	7.6
Agua de poro horizonte A real febrero 2016 (ESXHA-F)	574	7.77	33.5	80.0	142.0	< 5	55.9	18.6	31.2	7.4
Agua de poro horizonte A teórica (HAT)			33.5	20.0	225.3	6.6	37.8	48.8	46.5	9.5
Balance masas (ESXHA-F - HAT)			0.00	59.96	-83.35	≈ 0	18.05	13.72	-15.36	-2.1
			mmol/L							
Balance masas			0.00	0.62	-1.36	≈ 0	0.78	0.35	-0.38	-0.08

HAT = ARM \* 1.245

Se puede observar que en el agua de poro real hay un aumento de sulfato, sodio y potasio, mientras calcio, magnesio y bicarbonato disminuyen.

La única fuente posible para el sulfato es la fertilización. Para el sodio y el potasio la fuente principal es el intercambio catiónico con calcio y magnesio, los cuales disminuyen de forma consistente. En las reacciones de intercambio iónico se intercambia una carga (eq o meq) de un ión por otra carga de otro ión. El número de cargas de Na + K que aparecen en el agua es 1.13 meq/L, y el número de cargas de Ca+Mg que desaparecen es 0.92 meq/L (ver reacciones [7], [8] y [9]). Ambas cifras son prácticamente iguales, lo que apoya que el intercambio sea el principal proceso que las explica. No obstante es posible que algo potasio también provenga de la fertilización.

La disminución del bicarbonato se podría explicar por dos procesos: pérdida de CO<sub>2</sub> durante el ensayo de extracción de la pasta saturada y/o precipitación de minerales carbonatados (calcita), en caso de que el agua de poro estuviese sobresaturada en este mineral. La posibilidad de que este segundo proceso ocurra se estudia en el apartado 7.3.

## 7.2.2 Concentración del agua del horizonte B por evapotranspiración

La hipótesis de partida es que el agua de poro el horizonte B procede únicamente del horizonte A. En la Fig. 8 se ve que el contenido de cloruro en el agua del horizonte B es mayor que en el agua del horizonte A. Puesto que no hay ninguna fuente natural ni artificial de cloruro, este aumento solo se puede explicar por efecto de la evapotranspiración, que sigue afectando al agua de poro entre los 10 y los 20 cm de profundidad. El factor de concentración por evapotranspiración del cloruro del agua de poro ESXHB-F con respecto al agua ESXHA-F es:

$$f_c = Cl_{ESXHB-F} / Cl_{ESXHA-F} = 47.3 \text{ mg/L} / 33.5 \text{ mg/L} = 1.412$$

Se han realizado los mismos cálculos que en el horizonte A. En la Tabla 6 se muestra la composición del agua de poro teórica del horizonte B calculada concentrando el agua de horizonte A por evapotranspiración 1.41 veces (HBT), la composición del agua de poro real del horizonte B (HBR) y el resultado del balance de masas entre ambas, considerando siempre el agua real como agua final (es decir HBR – HBT).

Tabla 6. Balance de masas entre el agua de poro real del horizonte B en febrero 2016 (HBR) y el agua de poro teórica de ese mismo horizonte (HBT), calculada concentrando el agua de poro del horizonte A 1.412 veces por evapotranspiración.

	CE μS/cm	pH	mg/L							
			Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	Na	K	Ca	Mg
Agua de poro horizonte A febrero 2016 (ESXHA-F)	574	7.77	33.5	80	142	<5	55.9	18.6	31.2	7.4
Agua de poro real horizonte B febrero 2016 (ESXHB-F)	731	8.33	47.3	74	271	<5	105.0	15.2	43.0	8.3
Agua de poro teórica horizonte B febrero 2016 (HBT)			47.30	112.96	200.50	<6	78.93	26.26	44.05	10.45
Balance masas (HBR - HBT)			0.00	-38.96	70.50	≈ 0	26.07	-11.06	-1.05	-2.15
Balance masas							mmol/L			
			0.00	-0.40	1.15	≈ 0	1.13	-0.28	-0.03	-0.09

HBT = ESXHA-F \* 1.412

En el agua de poro real del horizonte B aumentan los contenidos de sodio y de bicarbonato respecto al agua teórica, mientras hay una disminución de los contenidos de sulfato, potasio, calcio y magnesio. Aunque las diferencias de contenidos de K, Ca y Mg entre ambas aguas son prácticamente despreciables, la causa principal para explicarlas sería el intercambio catiónico. El número de cargas de Na que aparecen en el agua es 1.13 meq/L, y el número de cargas de Ca+Mg+K que desaparecen es 0.52 meq/L. Aunque en un principio la diferencia parece algo mayor que en el horizonte A, en realidad la pequeña magnitud de las cifras y el hecho de haber redondeado supone que ambas cifras sean también prácticamente iguales.

Respecto al aumento del bicarbonato, dado que el sustrato está formado por arenas silíceas no hay carbonatos sólidos que se puedan disolver. Por tanto el aumento de bicarbonato se atribuye a la descomposición de la abundante materia orgánica y a la disolución del CO<sub>2</sub> resultante (ver reacción [2]), una parte del cual se convierte en bicarbonato (reacción [4]). El conjunto de estas reacciones consume hidrogeniones y hace subir el pH. En la Fig. 8 se observa un aumento del pH del agua de poro conforme aumenta la profundidad en el perfil de suelo; esta observación es consistente con los procesos descritos.

Respecto a la disminución del sulfato, la única posible causa es la reducción, proceso que suele tener lugar de forma simultánea a la descomposición de la materia orgánica. El azufre reducido puede precipitar formando sulfuros metálicos o escapar a la atmósfera en forma de gas sulfhídrico.

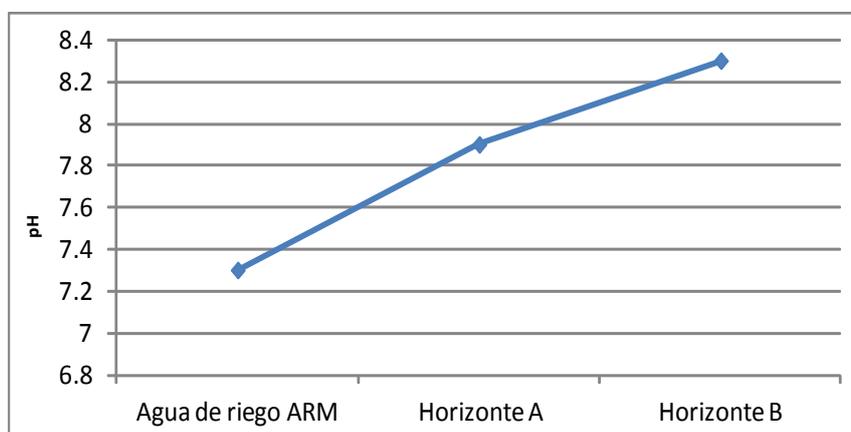


Fig. 8. Variación del pH en el agua de extracto de poro con la profundidad en el perfil de suelo.

### 7.3 Estudio de la posible ocurrencia de disolución y precipitación mineral

Para conocer si en las aguas de riego y de poro existen condiciones para la precipitación de calcita, dolomita y yeso, que son los minerales más solubles que suelen precipitar en la superficie y las capas más someras de suelos de zonas áridas y semiáridas, se han calculado los índices de saturación de estos tres minerales para las aguas de riego y de extracto de poro de la Tabla 1 a la temperatura del laboratorio (20 °C). Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Además, para las aguas del green que se modela en este trabajo se han calculado los índices de saturación también a 8 °C, que es la temperatura media del mes de febrero

(época en que se muestreó) en la zona de donde proceden las aguas. Los cálculos se han realizado con el código PHREEQC; los resultados se muestran en en la Tabla 8.

Tabla 7. Índices de saturación mineral de calcita, dolomita y yeso en las aguas de poro y de riego de la Tabla 1 a la temperatura de laboratorio (20 °C).

20 ° C	IS calcita	IS dolomita	IS yeso
<b>Aguas de riego</b>			
ARF	1.00	2.18	-0.71
ARG	-0.60	-1.31	-3.31
ARM	-0.37	-1.15	-2.56
<b>Extracto de poro</b>			
ESFHA	0.77	1.53	0.03
ESWHA-O	0.03	0.04	-1.43
ESWHA-M	0.31	0.29	-1.65
ESWHA-J	0.49	0.72	-1.13
ESSHA-O	-0.29	-0.60	-1.87
ESXHA-F	-0.12	-0.59	-1.98
ESXHB-F	0.81	1.18	-1.95
ESXHA-O	-1.41	-3.16	-1.29

Tabla 8. Índices de saturación mineral de calcita, dolomita y yeso en las aguas de poro y de riego del perfil de green que se modela en este trabajo a 8 °C, temperatura media del aire en el mes de muestreo (febrero) en la zona donde se ubica el green.

8 ° C	IS calcita	IS dolomita	IS yeso
ARM	-0.55	-1.71	-2.53
ESXHA	-0.3	-1.14	-1.95
ESXHB	0.64	0.64	-1.91

Los índices de saturación mineral a la temperatura de laboratorio se muestran en la Fig. 9 agrupados por familias pertenecientes a un mismo green.

El origen del agua de poro ESFHA (Fig. 9 Superior) es el agua de riego ARF. Se observa que ambas aguas están sobresaturadas en calcita y dolomita y subsaturadas en yeso. De hecho de forma empírica se ha podido verificar el agua ARF precipita carbonatos,

pues son importantes las deposiciones calcáreas encontradas en la red de riego que conduce esta agua.

Las aguas de poro de la Fig. 9 Centro proceden del agua de riego ARG. Se observa que las aguas de extracto de poro están aproximadamente en equilibrio con calcita y dolomita y claramente subsaturadas en yeso.

Las aguas de poro de la Fig. 9 Inferior bajo proceden del agua de riego ARM. El agua de riego está subsaturada en calcita, dolomita y yeso. Las aguas de poro del horizonte A están cerca del equilibrio con calcita y dolomita y subsaturadas en yeso. El agua de poro del horizonte B está en equilibrio con calcita y dolomita, aunque tiende a la sobresaturación en dolomita. Sin embargo los conocimientos científicos existentes sobre la formación de dolomita indican que no se conoce ningún medio sedimentario actual en el cual esté precipitando dolomita a partir de una solución sobresaturada en este mineral, aunque en condiciones de fuerte sobresaturación el Mg reemplaza parcialmente al Ca en la red cristalina de la calcita, generando calcita magnesiana (Nordstrom y Munoz, 1996). En los suelos que se estudian aquí no hay calcita sólida y la sobresaturación de dolomita tampoco es muy relevante. Además, la técnica de extracción el agua de poro podría haber desadsorbido algo del Mg del complejo de cambio. En resumen, no parece haber condiciones claras para la precipitación de minerales carbonatados ni de yeso en las aguas del green que se va a modelar.

En la Fig. 10 se muestran los índices de saturación mineral de las aguas de la Fig. 9 Inferior a 8 °C. Comparándola con dicha figura se ve que la temperatura influye de forma notable en el estado de saturación mineral, pues todas las aguas (de riego y de extracto de poro) tienen índices de saturación algo menores a 8 °C que a 20 °C. Esto significa que los cálculos de modelación hidrogeoquímica se deben realizar a una temperatura consistente con la que las aguas debían tener en campo en el momento del muestreo.

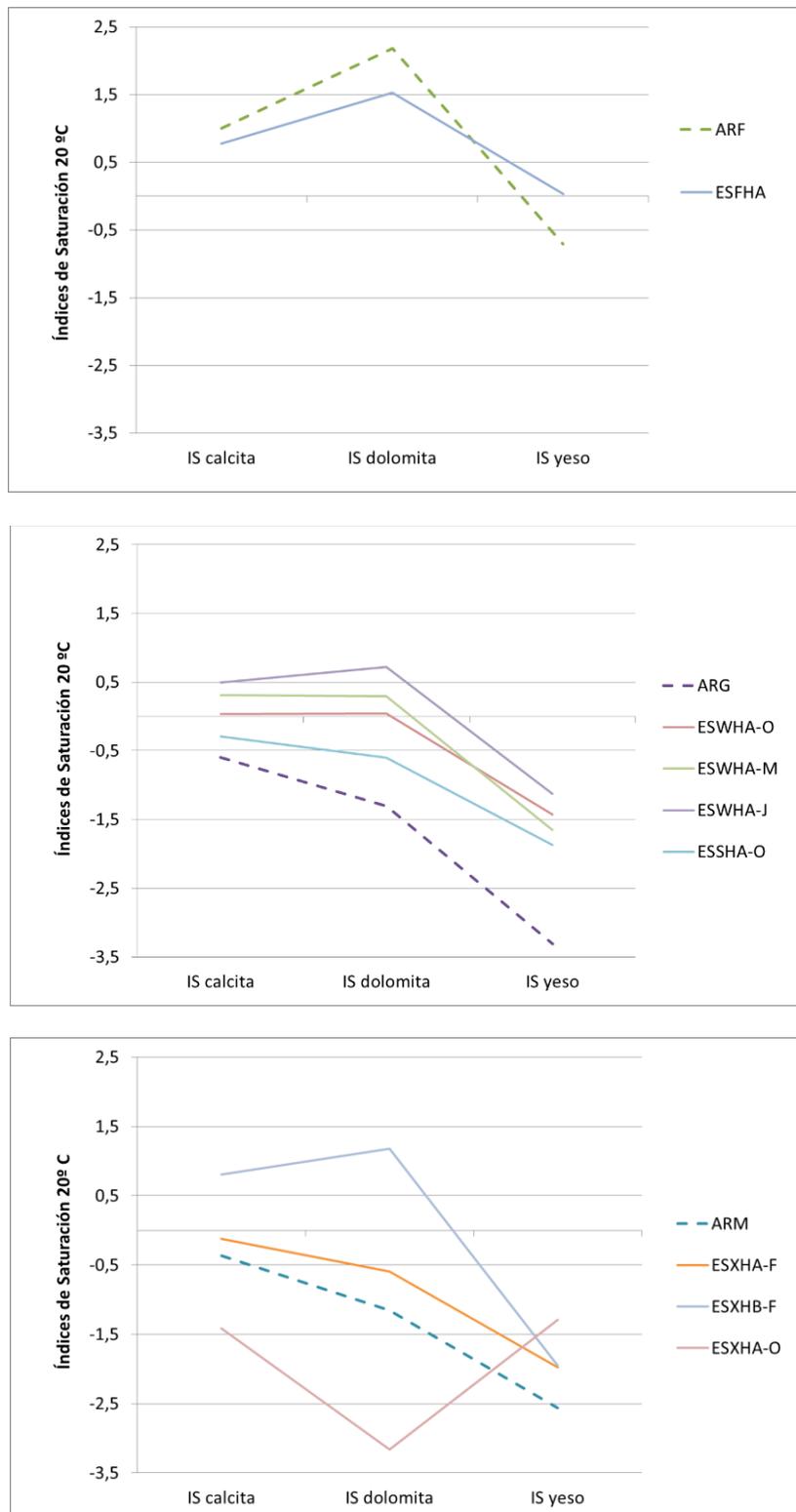


Fig. 9. Índices de saturación de todas las muestras de agua de riego y de extracto de poro a la temperatura de laboratorio (20 °C).

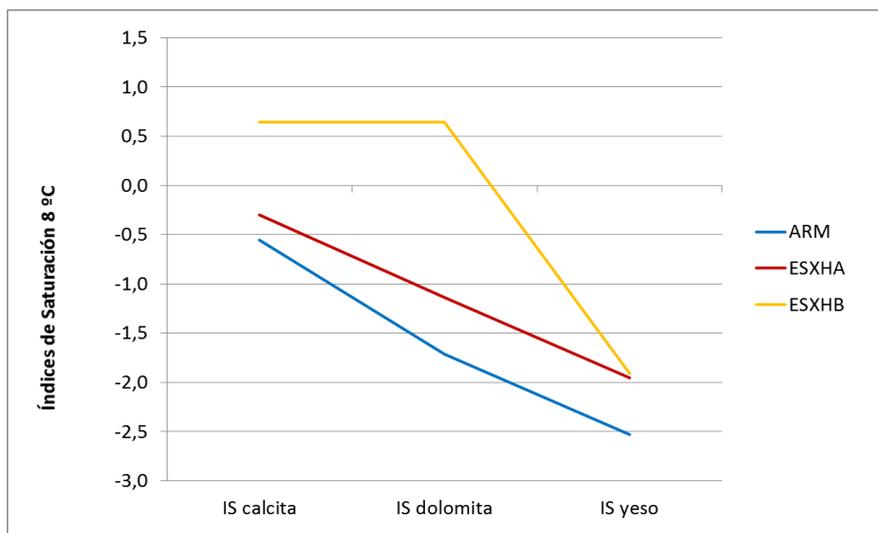


Fig. 10. Índices de saturación de las muestras de agua de riego y de extracto de poro del green que se modela en este trabajo a la temperatura de campo en el momento del muestreo (8 °C).

#### 7.4 Estudio de la capacidad de intercambio catiónico del suelo del green

Para estudiar con detalle el papel de la capacidad de intercambio catiónico se han utilizado los valores de CIC de una muestra de suelo integrada del horizonte A y de otra muestra integrada del horizonte B (Tabla 2).

Aunque los resultados de CIC total son ligeramente distintos si los cationes se extraen con Acetato Amónico o con Cloruro Bórico, las diferencias son muy pequeñas en magnitud absoluta. Esto se atribuye a que la CIC total de estos suelos es muy pequeña en comparación con la de un suelo agrícola. No obstante, como se ha dicho en el capítulo de Metodología para la modelación de procesos se han usado los valores de CIC obtenidos con la extracción con  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ .

Aunque no se dispone del contenido de materia orgánica del horizonte A correspondiente al momento de la extracción de agua de poro (febrero de 2016), a la vista de la textura de estas muestras de suelo (Tabla 3) y del contenido de materia orgánica de las otras (Tabla 9) se puede deducir que la capacidad de intercambio catiónico se debe tanto a la materia orgánica como a la fracción arcilla de las muestras.

En la Fig. 11 se puede ver que existe cierta correlación positiva entre los valores de la CIC y el pH. La muestra con mayores valores de pH y CIC es la del horizonte B del green modelado.

También parece existir correlación positiva entre los valores de la CIC y el contenido de materia orgánica para valores de pH en torno a la neutralidad

Tabla 9. Valores de pH, materia orgánica (%) y CIC (meq/100 g) medida extrayendo con Cl<sub>2</sub>Ba en las muestras analizadas.

Muestras	M.O	CIC (Cl <sub>2</sub> Ba)	pH
ESFHA	2.55	ND	7.19
ESWHA-O	2.54	3.71	7.09
ESWHA-M	3.35	4.96	7.49
ESWHA-J	1.84	ND	7.54
ESSHA-O	1.79	3.44	6.8
ESXHA-F	ND	4.7	7.77
ESXHB-F	2.28	9.8	8.25
ESXHA-O	3.00	ND	6.44

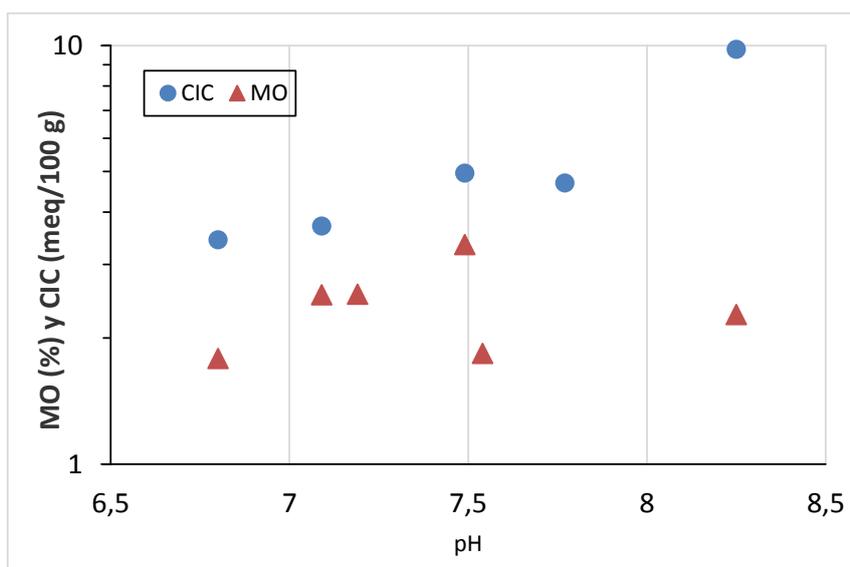


Fig. 11. Relación entre el pH y el contenido de materia orgánica en las muestras de agua de poro y la CIC de la matriz sólida. La muestra con mayor CIC (9.8 meq/100 g) corresponde al horizonte B, las demás son del horizonte A.

### 7.5 Simulación de la composición del agua de la zona edáfica

A continuación se van a expresar los resultados de 2 diferentes simulaciones del agua de poro procedente de dos horizontes de la muestra de suelo denominada "X" de 20 cm de profundidad. Así, tendremos el agua de poro "A", procedente de evapoconcentrarse, intercambiarse con los cationes de cambio que presenta este perfil y equilibrarse con la presión parcial de CO<sub>2</sub> existente a su paso por estos

primeros 10 cms, y el agua de poro "B", procedente de los siguientes 20 cms. Se muestra fotografía de campo con ambas zonas diferenciadas, Foto 1. Nótese el mayor peso de materia orgánica "viva" en el horizonte A, mientras en el horizonte B se observa mucha más materia orgánica "muerta".

### **7.5.1. Modelación del agua de poro del horizonte A**

Los pasos que se modelan son los siguientes:

1. Evapoconcentración hasta perder 10.9 moles de agua, consecuencia de utilizar la fracción de concentración del ión Cloruro por la que el agua de poro se concentra 1.245 veces respecto del agua de riego.
2. Poner el agua concentrada por evapoconcentración en contacto con el complejo de cambio del horizonte A.
3. Disolver CO<sub>2</sub> edáfico hasta alcanzar  $\log PCO_2 = -1.55$  atm, valor medio de las distintas muestras de extracto saturado estudiadas.
4. Los pasos 1, 2 y 3 se han modelado para dos temperaturas, la de laboratorio (20 °C) y la que debía haber en campo en el momento del muestreo (8 °C). Este modelo se ha realizado para estudiar el efecto de la temperatura sobre el intercambio catiónico.
5. Disolver CO<sub>2</sub> edáfico hasta alcanzar  $\log PCO_2 = -1.0$  y  $-2.0$  atm, presiones parciales que se considera que representan el rango de variación que puede haber en el suelo.

Los resultados de la modelación de los pasos 1, 2 y 3 se muestran en la Tabla 10 y en las figuras 12 y 13.

Se produce adsorción de calcio y magnesio y desorción de sodio y potasio. A 8 °C la magnitud del intercambio es de  $1.39 \cdot 10^{-3}$  mol/kg y a 20 °C es de  $1.44 \cdot 10^{-3}$  mol/kg. La diferencia en la cantidad de masa intercambiada como consecuencia de la diferencia de temperatura es muy pequeña, del orden de  $5.20 \cdot 10^{-5}$  meq/kg de suelo. Por tanto se considera que el efecto de la temperatura sobre el proceso de intercambio es despreciable.

En la Fig. 12 se observa que el efecto de la temperatura sobre la composición del agua modelada es también despreciable.

En la Fig. 13 se muestra el efecto de la temperatura sobre los índices de saturación de calcita, dolomita y yeso y sobre el contenido de CO<sub>2</sub> en el agua de poro real (ESXHA) y modelada. La influencia de la temperatura es despreciable para el mineral más soluble

(yeso) pero es relevante para la calcita y la dolomita, aumentando el IS de ambos minerales al aumentar la temperatura. El efecto sobre la concentración de CO<sub>2</sub> también es notable, disminuyendo este al aumentar la temperatura.

Por estas razones, las modelaciones que se realizan de ahora en adelante se hacen únicamente a 8 °C, que es la temperatura más probable de las aguas en el momento del muestreo.

Tabla 10. Modificación de la composición del complejo de cationes de cambio del horizonte A con la temperatura (modelación a 8 °C y 20 °C).

**MODIFICACIÓN DE LA COMPOSICIÓN CATIONES DE CAMBIO H-A y PCO<sub>2</sub> -1.55**

mol / kg				
	CaX <sub>2</sub>	MgX <sub>2</sub>	NaX	KX
<b>Inicial</b>	1.85E-02	2.65E-03	3.92E-03	1.12E-03
<b>Final 8 °C</b>	1.90E-02	2.86E-03	2.61E-03	1.03E-03
Variación	4.90E-04	2.06E-04	-1.31E-03	-8.60E-05
% variación	2.5	7.5	33	7
meq/kg				
<b>Inicial</b>	3.70E-02	5.30E-03	3.92E-03	1.12E-03
<b>Final 8 °C</b>	3.80E-02	5.71E-03	2.61E-03	1.03E-03
Variación	9.80E-04	4.12E-04	-1.31E-03	-8.60E-05
Total	<b>1.39E-03</b>		<b>-1.39E-03</b>	
mol / kg				
	CaX <sub>2</sub>	MgX <sub>2</sub>	NaX	KX
<b>Inicial</b>	1.85E-02	2.65E-03	3.92E-03	1.12E-03
<b>Final 20 °C</b>	1.90E-02	2.86E-03	2.57E-03	1.02E-03
Variación	5.10E-04	2.12E-04	-1.35E-03	-1.04E-04
% variación	2.7	8	34	9
meq/kg				
<b>Inicial</b>	3.70E-02	5.30E-03	3.92E-03	1.12E-03
<b>Final 20 °C</b>	3.80E-02	5.72E-03	2.57E-03	1.02E-03
Variación	1.02E-03	4.24E-04	-1.35E-03	-1.04E-04
Total	<b>1.44E-03</b>		<b>-1.45E-03</b>	
meq/kg				
Diferencia por T <sup>o</sup>	<b>5.20E-05</b>			

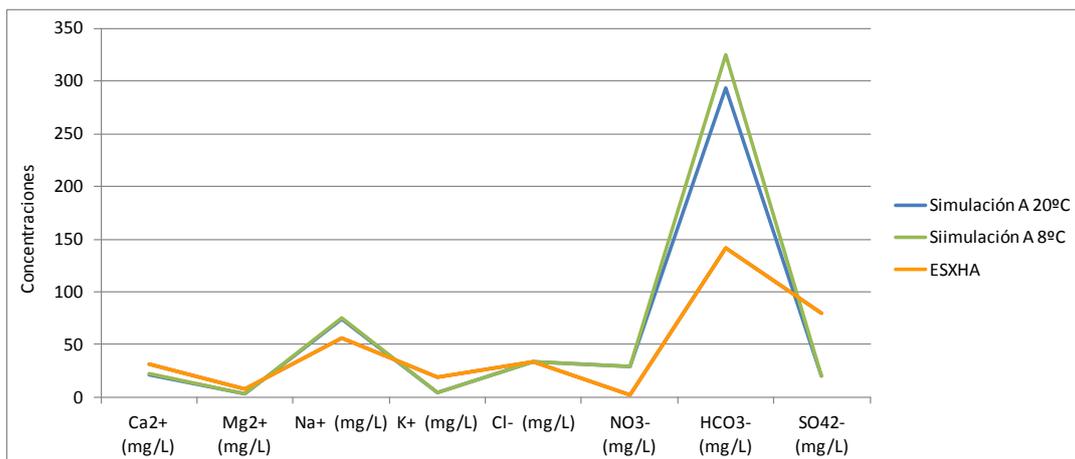


Fig 12. Composición del agua de extracto de poro del horizonte A y del agua modelada a 8 °C y a 20 °C con  $PCO_2 = 10^{-1.55}$  atm.

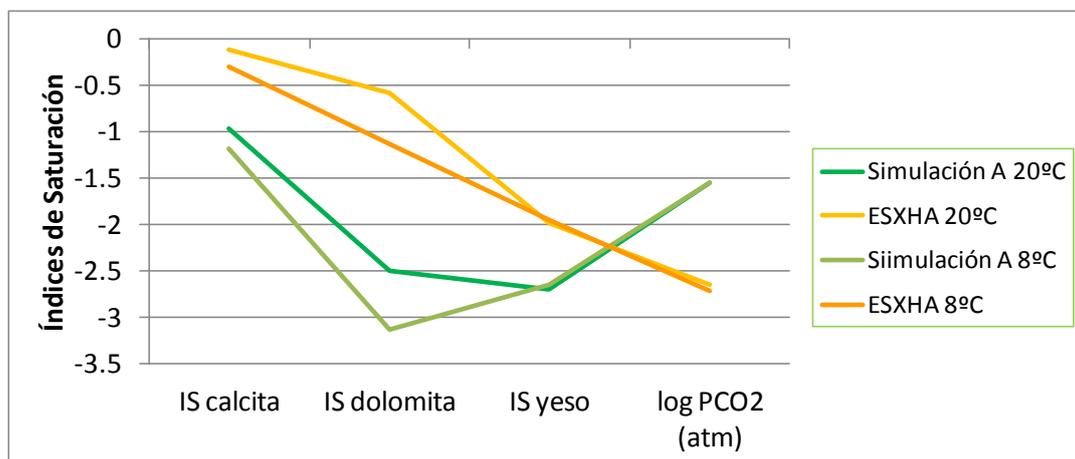


Fig 13. Índices de saturación del agua modelada para el horizonte A a 8 °C y 20 °C con  $PCO_2 = 10^{-1.55}$  atm.

Los resultados de la modelación del agua de poro del horizonte A con los pasos 1, 2, 4 y 5 se muestran en las tablas 11, 12 y 13 en la Fig. 14.

El pH de las aguas modeladas es menor que el del extracto de poro y las concentraciones de bicarbonato modeladas son mayores que las medidas en el extracto (Tabla 11). Esto se atribuye a la pérdida de  $CO_2$  durante el ensayo de pasta saturada.

Los índices de saturación de los minerales estudiados indican claramente subsaturación en todos los casos y temperaturas, y por ello no es posible que se produzcan precipitaciones.

Las concentraciones de los solutos que se obtienen en las aguas modeladas son parecidas a las del extracto saturado son parecidas para la mayoría de solutos, si bien existen algunas diferencias notables:

- Los contenidos de Ca, Mg y K modelados son menores que los medidos, y los de Na son mayores. Las posibles causas de estas diferencias son dos:
  - 1) la incertidumbre en la medición de los valores de CIC (al ser los valores de CIC en general muy bajos, los errores de medición tienen mayor importancia que si los contenidos fueran altos, pues los errores en estos últimos casos se dispararían más fácilmente);
  - 2) la posibilidad de que en las arenas silíceas del medio real haya feldespatos de Na, Ca y K que se estén disolviendo (aunque la disolución de silicatos es muy lenta, a largo plazo incorpora cationes y sílice al agua). Este último proceso no se ha podido modelar por no disponer de concentraciones de sílice y aluminio medidas en el extracto de poro, pero se debería estudiar en el futuro.
- El sulfato modelado es bastante menor que el medido en el extracto de poro. Esto se atribuye al aporte de sulfato desde el fertilizante que se usa habitualmente en los greens estudiados (sulfato amónico). Este proceso no se puede simular con PHREEQC.
- El nitrato modelado es algo mayor que el medido. El contenido de nitrato modelado obedece a la concentración por evapotranspiración del nitrato del agua de riego, mientras que en el suelo real el nitrato está afectado por la asimilación de una parte del mismo por las raíces de la vegetación.

Tabla 11. Resultados de datos analíticos de pasta saturada y de modelación del agua de poro en el horizonte A con dos presiones parciales de CO<sub>2</sub>, 10<sup>-1.0</sup> y 10<sup>-2.0</sup> atm

Nombre	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	IS calcita	IS dolomita	IS yeso	log PCO <sub>2</sub> (atm)	CE μS/cm	pH
ESXHA 8°C	0.78	0.30	2.43	0.48	0.95	0.36	0.83	2.33	-0.30	-1.14	-1.95	-2.72	574	7.77
Modelación Horizonte A PCO <sub>2</sub> = 10 <sup>-1</sup>	0.55	0.13	3.27	0.23	0.94	0.47	0.21	9.47	-1.74	-4.23	-2.66	-1.00	337	6.25
Modelación Horizonte A PCO <sub>2</sub> = 10 <sup>-2</sup>	0.55	0.13	3.27	0.23	0.94	0.47	0.21	4.27	-0.74	-2.24	-2.66	-2.00	336	7.25

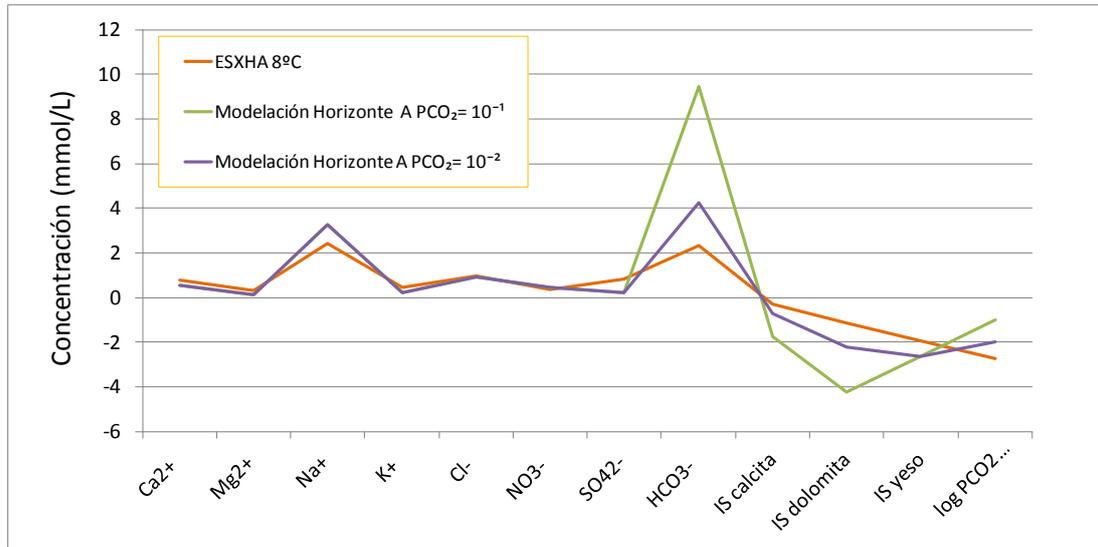


Fig. 14. Composición del agua de poro del horizonte A medido (ESXHA) y modelado a 8 °C y con dos presiones parciales de CO<sub>2</sub>, 10<sup>-1.0</sup> y 10<sup>-2.0</sup> atm.

Tabla 12. Modificación de la composición del complejo de cationes de cambio del horizonte A modelando a 8 °C y con PCO<sub>2</sub>= 10<sup>-1.0</sup> atm.

**MODIFICACIÓN DE LA COMPOSICIÓN CATIONES DE CAMBIO H-A y PCO2 -1.0**

	mol / kg			
	CaX2	MgX2	NaX	KX
<b>Inicial</b>	1.85E-02	2.65E-03	3.92E-03	1.12E-03
<b>Final 8 °C</b>	1.90E-02	2.86E-03	2.61E-03	1.03E-03
Variación	4.90E-04	2.06E-04	-1.31E-03	-8.60E-05
% variació	2.5	7.5	33	7
	meq/kg			
<b>Inicial</b>	3.70E-02	5.30E-03	3.92E-03	1.12E-03
<b>Final 8 °C</b>	3.80E-02	5.71E-03	2.61E-03	1.03E-03
Variación	9.80E-04	4.12E-04	-1.31E-03	-8.60E-05
<b>Total</b>	1.39E-03		-1.39E-03	

Tabla 13. Modificación de la composición del complejo de cationes de cambio del horizonte A modelando a 8 °C y con  $PCO_2 = 10^{-2.0}$  atm.

### MODIFICACIÓN DE LA COMPOSICIÓN CATIONES DE CAMBIO H-A y $PCO_2$ -2

	mol / kg			
	CaX2	MgX2	NaX	KX
<b>Inicial</b>	1.85E-02	2.65E-03	3.92E-03	1.12E-03
<b>Final 8 °C</b>	1.90E-02	2.86E-03	2.61E-03	1.03E-03
Variación	4.90E-04	2.06E-04	-1.31E-03	-8.60E-05
% variación	2.5	7.5	33	7
	meq/kg			
<b>Inicial</b>	3.70E-02	5.30E-03	3.92E-03	1.12E-03
<b>Final 8 °C</b>	3.80E-02	5.71E-03	2.61E-03	1.03E-03
Variación	9.80E-04	4.12E-04	-1.31E-03	-8.60E-05
<b>Total</b>	<b>1.39E-03</b>		<b>-1.39E-03</b>	

#### 7.5.2. Modelación del agua de poro del horizonte B

Los pasos que se han modelado son los siguientes:

1. Evaporación hasta perder 16.21 moles de agua. Esta cantidad se ha obtenido usando el factor de concentración del ión cloruro entre el agua de poro (extracto saturado) del horizonte B (ESXHB) y el agua de poro del horizonte A (ESXHA). Según se vió en el apartado 7.2.2, la primera se concentra 1.412 veces respecto a la segunda.
2. Poner el agua concentrada por evaporación en contacto con el complejo de cambio medido en el horizonte B.
3. Disolver  $CO_2$  edáfico hasta alcanzar dos valores distintos de  $\log PCO_2$ : -1.0 y -2.0 atm.

Como se ha dicho antes, la modelación se ha realizado a 8 °C.

En la Tabla 14 se muestra la modificación del complejo de cambio catiónico con respecto a los valores iniciales para una agua con  $PCO_2 = 10^{-1.0}$  atm y en la Tabla 15 se muestran los mismos resultados pero para el agua modelada con  $PCO_2 = 10^{-2.0}$  atm.

En este horizonte se produce un proceso de intercambio contrario al observado en el horizonte A: se desadsorbe calcio, magnesio y potasio y se adsorbe sodio en el complejo de intercambio catiónico del suelo.

Además se observa que la presión parcial de CO<sub>2</sub> no influye sobre el intercambio catiónico.

Por último, la magnitud de intercambio catiónico es menor que en el horizonte superior, siendo aquí del orden de 10<sup>-4</sup> meq/kg y en el horizonte A del orden de 10<sup>-4</sup> meq/kg.

En la Tabla 16 y en las figuras 15 y 16 se muestran las composiciones de las aguas de poro del horizonte B medida y modeladas.

Los valores de las concentraciones modeladas son prácticamente idénticas a las medidas en el extracto de poro cuando la modelación se hace imponiendo presiones parciales de CO<sub>2</sub> muy bajas, similares a las del propio extracto de poro (10<sup>-2.0</sup> atm) tanto para el agua procedente del horizonte A como para el agua final resultante en el horizonte B.

Cuando la modelación se hace usando presiones de CO<sub>2</sub> mayores y más consistentes con las condiciones reales de las zonas edáficas (10<sup>-1.0</sup> atm y 10<sup>-2.0</sup> atm, combinándolos en dos modelos distintos según se ve en la leyenda de la Fig. 15), las concentraciones modeladas de algunas especies químicas son algo diferentes a las medidas en el extracto de poro. Las diferencias principales son:

- En las aguas modeladas con las mayores presiones parciales de CO<sub>2</sub> en ambos horizontes (10<sup>-1</sup> atm) las concentraciones de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> son mayores que en el agua de extracto de poro. Esto es lógico, ya que ambas variables están relacionadas como se ha explicado en el capítulo 2. Esto apoya la hipótesis de que el análisis del extracto de poro refleja contenidos falsos de CO<sub>2</sub> y de bicarbonato debido a la pérdida de CO<sub>2</sub> que se produce durante el ensayo de pasta saturada.
- En las aguas modeladas las concentraciones de Mg son algo mayores a las medidas en el extracto de poro y las de potasio son algo mayores. Pero si se observan los valores en la Tabla 16 se ve que las diferencias son del orden de una décima de mmol, es decir muy pequeñas. Aunque se podría buscar alguna causa vinculada a procesos físico-químicos, lo más probable es que las diferencias se deban a motivos numéricos.
- En la Fig. 16 se ve que los IS de calcita y dolomita modelados son más pequeños cuanto mayor es la presión parcial de CO<sub>2</sub>. Por tanto los valores de IS de estos minerales en el extracto de poro tampoco son representativos de las condiciones reales en la zona edáfica, sino de las condiciones de laboratorio. El valor de IS de calcita en laboratorio sugiere que el agua podría estar cerca de la sobresaturación (de las condiciones de precipitación), pero la modelación realizada sugiere que las condiciones reales de campo son otras.

Tabla 14. Modificación de la composición de los cationes de cambio del horizonte B, debido al paso del agua de riego por el perfil de suelo con  $PCO_2 = 10^{-1.0}$  atm.

**MODIFICACIÓN DE LA COMPOSICIÓN CATIONES DE CAMBIO H-B Y  $PCO_2$  -1**

	mol / kg			
	CaX2	MgX2	KX	NaX
<b>Inicial</b>	4.00E-02	4.90E-03	3.91E-03	4.76E-03
<b>Final 8 °C</b>	3.99E-02	4.89E-03	3.80E-03	5.15E-03
Variación	-1.30E-04	-7.00E-06	-1.10E-04	3.88E-04
% variación	-3.25E-01	-1.43E-01	-2.81E+00	8.15E+00
	meq/kg			
<b>Inicial</b>	8.00E-02	9.80E-03	3.91E-03	4.76E-03
<b>Final 8 °C</b>	7.97E-02	9.79E-03	3.80E-03	5.15E-03
Variación	-2.60E-04	-1.40E-05	-1.10E-04	3.88E-04
Total		-3.84E-04		3.88E-04

Tabla 15. Modificación de la composición de los cationes de cambio del horizonte B, debido al paso del agua de riego por el perfil de suelo con  $PCO_2 = 10^{-2.0}$  atm.

**COMPOSICIÓN CATIONES DE CAMBIO H-B Y  $PCO_2$  -2.0**

	mol / kg			
	CaX2	MgX2	KX	NaX
<b>Inicial</b>	4.00E-02	4.90E-03	3.91E-03	4.76E-03
<b>Final 8 °C</b>	3.99E-02	4.89E-03	3.80E-03	5.15E-03
Variación	-1.30E-04	-7.00E-06	-1.10E-04	3.89E-04
% variación	-3.25E-01	-1.43E-01	-2.81E+00	8.17E+00
	meq/Kg			
<b>Inicial</b>	8.00E-02	9.80E-03	3.91E-03	4.76E-03
<b>Final 8 °C</b>	7.97E-02	9.79E-03	3.80E-03	5.15E-03
Variación	-2.60E-04	-1.40E-05	-1.10E-04	3.89E-04
Total		-3.84E-04		3.89E-04

Tabla 16. Composición de las composiciones químicas y de algunos índices de saturación mineral en el agua de extracto de poro del horizonte B y en en las aguas modeladas.

Nombre	CE μS/cm	pH	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	IS calcita	IS dolomita	IS yeso	log PCO <sub>2</sub> (atm)
ESXHB 8°C	480	8.25	1.07	0.34	4.57	0.39	1.33	2.5	0.77	4.44	0.56	0.49	-1.9	-2.94
Modelación HA PCO <sub>2</sub> =10 <sup>-1</sup> HB PCO <sub>2</sub> = 10 <sup>-1</sup>	521	6.44	1.61	0.32	3.41	0.37	1.48	0.74	0.33	11.56	-0.95	-2.74	-2.11	-1.0
Modelación HA PCO <sub>2</sub> =10 <sup>-1</sup> HB PCO <sub>2</sub> = 10 <sup>0</sup>	521	7.44	1.61	0.32	3.41	0.37	1.48	0.74	0.33	6.35	0.05	-0.75	-2.11	-2.0
Modelación HA PCO <sub>2</sub> =10 <sup>-2</sup> HB PCO <sub>2</sub> = 10 <sup>-2</sup>	521	7.44	1.61	0.32	3.41	0.37	1.48	0.74	0.33	6.35	0.05	-0.74	-2.11	-2.0

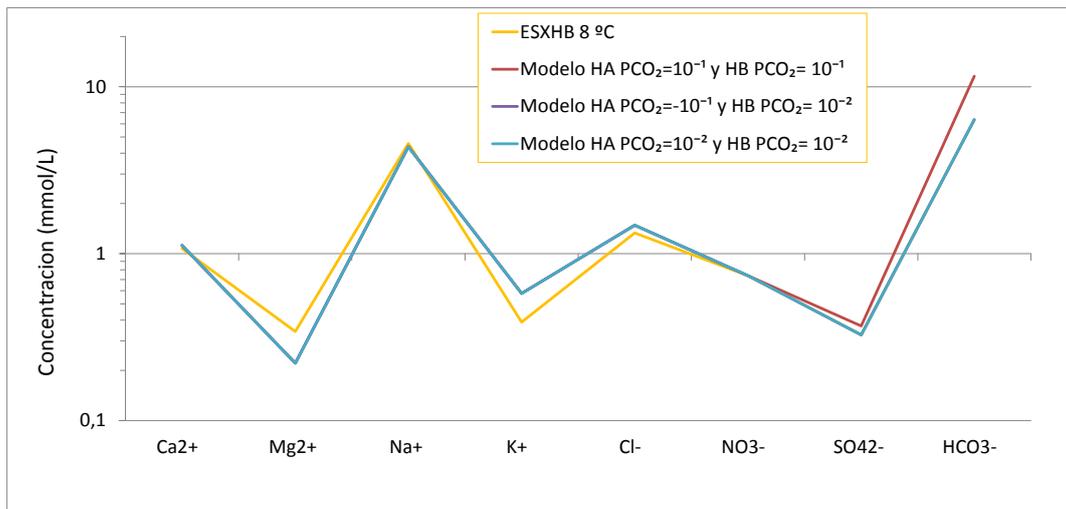


Fig. 15. Composición del agua de poro del horizonte B medido (ESXHB) y modelado a 8 °C con varias presiones parciales de CO<sub>2</sub> tanto para el agua procedente del horizonte A como para el ambiente del horizonte B. Las distintas combinaciones modeladas se muestran en la leyenda de la figura.

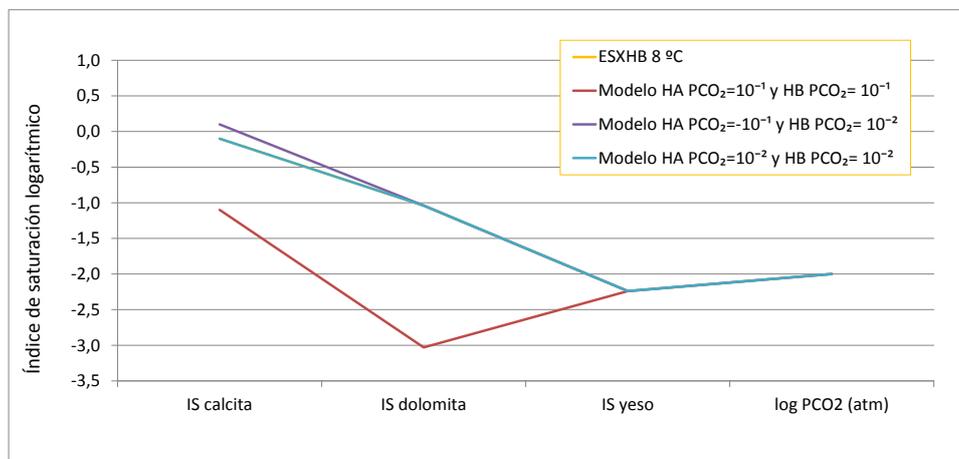


Fig. 16. Valores de los índices de saturación calcita, dolomita y yeso en las aguas modeladas a diferentes presiones en los horizontes A y B de la Fig. 15.

## **8. CONCLUSIONES**

Se han identificado los siguientes procesos físicos y químicos como los más relevantes que tienen lugar en la rizosfera de los greens USGA:

1. la evapotranspiración y su efecto de evapoconcentración;
2. la disolución de CO<sub>2</sub> edáfico, que contribuye a modificar tanto en el pH como los contenidos de bicarbonato y carbonato y los índices de saturación de los minerales carbonatados en el agua de poro;
3. el intercambio catiónico, que puede variar a distintas profundidades del suelo, variando también su efecto modificador de la composición del agua de poro.

Los efectos de la evapoconcentración parecen ser más relevantes entre los 10 y los 20 cm de profundidad que en los primeros 10 cm del suelo. En realidad esto podría ser el efecto de varias posibles causas, aunque este aspecto no se ha estudiado.

La disolución de CO<sub>2</sub> edáfico en el agua de poro da lugar a una acidificación del agua, lo cual a su vez provoca una disminución en los índices de saturación de las distintas especies minerales a su paso por los distintos horizontes. Esto aporta al agua mayor capacidad para disolver minerales, al tiempo que excluye la posibilidad de sobresaturar en algún mineral y que este precipite formando incrustaciones y costras. Dado que el suelo del green estudiado es una superficie manejada a lo largo de todo el año, siempre haya abundante materia orgánica descomponiéndose en la zona radicular, especialmente en los primeros 6-8 cm, generando acidez y evitando que el pH suba.

Los procesos de intercambio catiónico que tienen lugar en el suelo son más intensos o de mayor magnitud en los primeros 10 cm del suelo. Conforme el agua de poro se va equilibrando con los solutos procedentes de las posiciones de intercambio (de las pocas arcillas que hay y de la materia orgánica) y se va desplazando hacia abajo la magnitud del intercambio va disminuyendo y el sentido de la transferencia de cationes entre el agua de poro y las superficies de las partículas intercambiadoras incluso se invierte. Además los cambios en la composición del agua de poro a su paso por los distintos horizontes, hace que los equilibrios termodinámicos también se vayan modificando y de la misma forma los procesos de adsorción y desorción con los distintos solutos con la matriz de suelo. Se ha comprobado que el efecto de la temperatura en la magnitud de los intercambios que se producen es mínima.

La disolución y precipitación de minerales carbonatados (calcita y dolomita) y de yeso no parece probable a las condiciones reales esperables para el suelo. Esto era previsible conociendo las características de los perfiles de suelo de los greens USGA, ya que están constituidos por arenas síliceas y materia orgánica. No obstante, las modelaciones realizadas con presiones parciales de CO<sub>2</sub> realistas indican que no es probable la sobresaturación y precipitación de estos minerales. En cambio, sí existen condiciones para la precipitación de calcita en las redes de distribución del agua de riego.

Al no disponer de datos analíticos de sílice y aluminio en los extractos de poro no se ha podido estudiar la posible ocurrencia de disolución de silicatos (cuarzo y feldespatos). Aunque los silicatos son muy poco solubles, en ambiente edáfico se disuelven de manera incongruente, aportando al agua sílice, aluminio y cationes de sodio, calcio y potasio. No obstante, en caso de estar ocurriendo disolución de silicatos su aporte a las concentraciones de sodio, potasio, calcio y magnesio en las aguas de poro estudiadas es mínimo, ya que las concentraciones medidas se han simulado razonablemente bien considerando únicamente evapoconcentración e intercambio catiónico.

La similitud de las aguas modeladas numéricamente con PHREEQC respecto a los extractos de poro, salvando las diferencias existentes en el pH y los bicarbonatos en los valores de laboratorio y los simulados con condiciones de CO<sub>2</sub> similares a las de campo, sugieren que el modelo conceptual que se ha realizado es robusto. Por tanto, se puede hacer extensible a otros greens del mismo tipo.

El modelo generado también se puede usar como herramienta de gestión de estos greens, por ejemplo para prever cualitativa y cuantitativamente cambios en las concentraciones iónicas del agua de poro a distintas profundidades si se modifican la composición del agua de riego, el factor de evapoconcentración, la cantidad de materia orgánica en el suelo, o si se realizan enmiendas y se modifica la capacidad de intercambio catiónico, etc. Es decir, se puede usar como herramienta de apoyo que permita optimizar la gestión de los greens y hacerla más eficaz y sostenible.

## **Referencias bibliográficas**

Appelo, C.A.J. y Postma, D. 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema Publishers, Leiden. 683 pp.

Carrow, R.N. y Duncan R. R. 1998. *Salt-Affected Turfgrass Sites. Assessment and Management*. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey. EEUU. 176 pp.

Carrow, R.N. y Stowell, L. 2004. Clarifying soil testing: II. Choosing SLAN extractants for macronutrients. *GCM Magazine*. EEUU. January 72 (1): p 189-193

Carter, M.R 1976. *Soil Sampling and Methods of Analysis*. Canadian Society of soil Science. CRC Press, Inc., 2000 Corporate BLVD., N.W., Boca Ratón, Florida 33431. EEUU. 823 pp

Dernoeden, P.H. 2000. *Creeping Bentgrass Management. Summer Stresses, Weeds and Selected Maladies*. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey. EEUU. 134 pp

Foth, H.D. 1943. *Fundamental of Soil Science*. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey. EEUU. 816 pp

Hornero, J.; Manzano, M.; Ortega, L.; Custodio, E. 2016. Integrating soil water and tracer balances, numerical modelling and GIS tools to estimate regional groundwater recharge: application to the Alcadozo Aquifer System (SE Spain). *Science of the Total Environment* 568 (2016), DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.011> Páginas: 415–432

Lozano Lucea, J.J. y Vigata. J.I. 1983. *Fundamentos de química general*. Editorial Alhambra, S.A. 856 pp

McCarty, L.B. 2001. *Best Golf Course Management Practices*. Prentice – Hall, Inc. Upper Saddle River, New Jersey 07458. EEUU. 672 pp

McKibben, W.L. 1952. *The art of balancing soil nutrients: a practical guide to interpreting soil test*. Austin, TX, Acres U.S.A. 245 pp

Nordstrom, D. K. y Munoz, J. L. 1996. *Geochemical Thermodynamics, Guide to Problems*, 2nd Edition, Blackwell Science Inc., 85 pp.

Obear, G.R. y Solder, D.J. 2015. Soil inorganic carbon accumulation in sand putting Green soils I: Field relationship among climate, irrigation water quality and soil properties. Soil. Science Society of America. 2015.06.0342. 27 pp

Parkhurst, D.L. y Appelo, C.A.J. 2013. Description of input and examples for PHREEQC v. 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, ch A43, 497 pp

Schwarzenbach, G. y Meier, J. J Inorg. Nucl. Chem, 1958, 8, 302 pp

U.S. Golf Association Green Section Staff. 2004. USGA recommendations for a method of putting green construction. DOI: <http://www.usga.org/content/dam/usga/images/course-care/2004%20USGA%20Recommendations%20For%20a%20Method%20of%20Putting%20Green%20Cons.pdf>. United States Golf Assoc., Far Hills, NJ.

Vargas, J.M. y Turgeon, A.J. 2004. Poa Annu. Physiology, Culture and Control of Annual Bluegrass. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey. 155 pp

Wiecko, G. 2006. Fundamentals of Tropical Turf Management. Biddles Ltd, King`s Lynn. UK. 214 pp