

## ESTUDIO DE LA VARIACIÓN Y EVOLUCIÓN DE ÍNDICES DE CALIDAD AGROQUÍMICOS E HIDROQUÍMICOS DE LAS AGUAS DRENADAS DE COLUMNAS DE SUELOS CALIZOS DE ANDALUCÍA

D.L. Orihuela-Calvo<sup>1</sup>, J.C. Hernández Domínguez<sup>1</sup>, S. Pérez-Mohedano<sup>2</sup> y L. Marijuan de Santiago<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Escuela Politécnica Superior. Campus Universitario de La Rábida. 21819 Palos de La Frontera. Huelva. España.

<sup>2</sup> Empresa Huntsman-Tioxide. Madrid. España; orihuela@uhu.es

**RESUMEN.** Estudiamos la variación y evolución de índices de calidad agroquímicos (Normas Greene, Wilcox y Riverside) e hidroquímicos (Diagramas Stiff y Piper) de las aguas drenadas de columnas de diferentes suelos calizos de Andalucía. Las muestras de las aguas son drenadas de suelos calizos de Córdoba, Estepa (Sevilla), Jerez (Cádiz) y Bollullos Par del Condado (Huelva) tras la aplicación, a diferentes dosis, de Sulfato Ferroso Monohidratado (SFM). Los datos agroquímicos sitúan estas aguas drenadas en la valoración según la norma Greene de aguas de buena calidad, según las normas Wilcox son aguas de buena a admisible calidad y según la norma Riverside son aguas por lo general del tipo C3 S1. En general son aguas con una Conductividad Eléctrica (CE) entre 0,750 y 1,500 mS cm<sup>-1</sup> y un SAR < 10, siendo útiles para una agricultura normal de riego.

**ABSTRACT.** The temporal variation of both agrochemical (Greene, Wilcox and Riverside norms) and hydrochemical quality indexes (Stiff and Piper diagrams) of waters from columns in different calcareous soils from Andalusia (Spain) are studied. Water columns has been prepared for soil samples coming from Córdoba, Estepa (Sevilla), Jerez (Cádiz) and Bollullos (Huelva). Different dose of FSM (Ferrous Sulphate Monohydrated) have been tested to amend soil-pH. Agrochemical data of these drained waters situated them; according to green norm as good quality waters, according to Wilcox norm as good to admissible waters and according Riverside norm as, mainly, C3S1 type. In general, the studied waters EC lrange from 0,750 to 1,500 mS cm<sup>-1</sup> and SAR < 10, being useful for a normal irrigation agriculture.

### 1. Introducción

El principal objetivo de esta presentación es el estudio de la variación y evolución de índices de calidad agroquímicos (Greene, Wilcox y Riverside) e hidroquímicos (Stiff y Piper) de aguas drenadas de columnas.

Los índices de calidad estudiados son índices de segundo grado que dependen de los valores analíticos de cationes y aniones del agua, y que variarán, en este caso, por la influencia del tipo de suelo, tipo de agua y tratamiento de SFM aplicado (Hernández et al. 2003).

Es importante el uso de índices de calidad de segundo grado en la valoración de la calidad de aguas útiles a la agricultura porque combinan dos criterios de clasificación (Conductividad, SAR, Sales Totales, PSI, etc.), dando una visión mas de conjunto (Orihuela, 1992) de la utilidad del agua en los usos agrícolas.

El U.S. Salinity Laboratory Staff, en 1954, estableció dieciséis clases de aguas en función del riesgo de salinización y alcalinización, en su utilización como aguas de riego, que se conocen con el nombre de Normas Riverside. El agua se caracteriza mediante los parámetros CiSj (Urbano, 1989), en la que los valores de Ci son los correspondientes a la conductividad eléctrica y los Sj a los valores del SAR.

La Fig. 3 permite la clasificación de las aguas de acuerdo con estas Normas, haciéndose notar que en abscisas están representados, en coordenadas logarítmicas, los valores de la conductividad en  $\Omega\text{mhos cm}^{-1}$ , y en ordenadas los valores del SAR. Las rectas que delimitan los diferentes tipos de agua son rectas en coordenadas logarítmicas y cuyas ecuaciones por conocidas obviamos, pudiéndose consultar en la bibliografía reseñada.

Blasco y De la Rubia (1973) realizan una revisión y amplían el número de clases en veintiocho (Orihuela, 1992). Opinan estos autores que con las Normas Riverside solo, no puede realizarse un diagnóstico completo por las siguientes razones:

1.- Puede obtenerse el mismo valor de la conductividad en un agua en la que predomine los iones  $\text{SO}_4^-$  y  $\text{Ca}^{++}$  (a igualdad de concentración), que en una en la que predomine  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$ .

2.- En las normas anteriores se ha prescindido de la influencia de los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^-$ , que pueden condicionar la calidad del agua.

3.- Se engloba en un mismo factor de calidad a los iones calcio y magnesio, lo que podría ser aceptado en determinadas aguas, pero no en aquellas en las que la

relación de magnesio con respecto al calcio fuese relativamente alta.

La mayor objeción que le podemos hacer a estas normas es que son bastantes restrictivas y al aplicarlas a nuestras aguas de riego proporcionan calificaciones demasados desfavorables (Cánovas, 1980).

Basados en los estudios de Ayers y Westcot (1985) se elaboraron las normas de calidad de agua, y sobre esa base, H. Greene preparó para la FAO las normas conocidas por normas Greene, tomando como base la concentración total de iones de las aguas, expresadas en meq l<sup>-1</sup> con relación al % de Sodio (respecto al contenido total de cationes expresados en meq l<sup>-1</sup>). La Norma de H. Greene, es una de las menos restrictivas que existe y su calificación no ofrece muchas garantías cuando se trata de calificar muestras de agua de riego. Así, cuando la calificación es “buena”, debemos de tomar cierta precaución, pero en el caso de que la calificación fuese “mala”, el agua es definitivamente mala.

L.V. Wilcox considera como índice para la calificación del agua el porcentaje de sodio respecto al total de cationes, igual que en la norma anterior, y la conductividad eléctrica en micromhos cm<sup>-1</sup> a 25 °C. La clasificación del agua se efectúa de acuerdo a la Fig. 5.

Dentro de las representaciones triangulares de la calidad del agua (Diagrama de Emmons y Harrington, Diagrama de Schoeller y Diagrama de Piper) el Diagrama de Piper es de los más usados en el juicio de la calidad del agua para la agricultura (Orihuela, 2002).

La representación en diagramas radiales de polígonos paralelos, el de Stiff es sumamente útil para el estudio de las evoluciones temporales de muestras de aguas, puesto que permite visualizar con sencillez los procesos que pueden tener lugar donde se producen alteraciones temporales del quimismo.

## 2. Metodología

Este Proyecto de investigación estudia las aguas drenadas de columnas de suelos calizos de Andalucía, que producen una clorosis férrica considerable en los cultivos (Orihuela et al. 2003). En el caso que nos ocupa se eligió un suelo procedente de Bollullos Par del Condado (Huelva), cuando este suelo se mejora su pH con SFM.

**Tabla 1.** Tipo de muestra de suelo a estudio

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

Las muestras de suelo se realizan con tubos de PVC de 10 cm de diámetro interno y 60 cm de largo. Estos cilindros se clavan en el suelo con unas piezas especiales y se extraen del suelo mediante una calicata lateral con azada. Una vez extraídos los tubos con las muestras en su interior, se

procede al sellado de estos mediante unas alfombrillas para evitar pérdidas de la muestra por el traslado al laboratorio. Estas alfombrillas van pegadas al tubo con correas de tensión y cinta adhesiva.

La operativa del experimento es la siguiente:

Se colocan las muestras-columnas de suelo en una estructura metálica para el caso. Encima de cada columna se coloca una botella destinada. al riego, con sus correspondientes macarrones conductores de agua hacia cada una de las muestras.

Las aguas drenadas se recogen en un recipiente del mismo diámetro que los tubos de muestras y tapado por la parte inferior.

Se utiliza un gotero sanitario o de piqueta. Un extremo del mismo se clava en el tapón de la botella y el otro extremo en la columna de suelo.

Las muestras-columnas del suelo a estudio se someten a los siguientes tratamientos:

Muestra 1.....Tratamiento agua Destilada

Muestra 2.....Tratamiento SFM3

Se aplica el SFM equivalente a 0 y 3000 kg Ha<sup>-1</sup>, respectivamente, y se riegan los dos con Agua Destilada previa aplicación del producto.

Cada columna se somete a un riego por goteo de 509 mm. Esto corresponde a la lluvia media anual de la zona. Se riega cada quince días con un volumen de 500 cc, menos el primer riego, que se hace con 1000 cc.

Las aguas drenadas se recoge a los tres días de cada riego.

Es necesario quitar todo el agua de drenaje no utilizada del goteo antes de proceder al siguiente riego para que las distintas aguas drenadas no se mezclen entre si, ya que a pesar de ser el mismo suelo, puede haber variaciones en la composición del agua recogida en función del tiempo y del lavado que sufra dicho suelo.

Se realiza el análisis químico y se determinan los siguientes parámetros (Osuna, 2003):

- Volumen de agua drenada
- pH
- C.E. (mS cm<sup>-1</sup>)
- Aniones (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>)
- Cationes (Ca<sup>+</sup>, Fe<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, Mn<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, P<sup>+</sup>, S<sup>+</sup>)

El volumen se determina mediante el uso vasos de precipitados de 1000 ml. El pH a través de un pH-metro y la conductividad eléctrica (CE), mediante un conductímetro. Se analizan los aniones mediante cromatografía iónica y los cationes mediante ICp-masa.

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1. Diagramas de Stiff

Los iones Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> no varían ni en función de los tratamientos ni en función de los riegos. El calcio está presente, como era de esperar en notables cantidades, y se

observa la influencia del tratamiento con SFM, puesto que el valor del calcio en las aguas drenadas aumenta conforme aumenta el nivel de SFM. Dada la proximidad de estos suelos a la costa el nivel de bicarbonatos cálcicos y magnésicos suele ser algo menor que en los suelos de la Cordillera Bética (Jaén o Córdoba). Los sulfatos cálcicos y magnésicos serían exclusivamente aportados por los tratamientos de SFM.

El riego con agua destilada drena cada vez menos bicarbonatos hasta casi agotarse y cuando el suelo está tratado con SFM, el que arrastraría los iones calcio serían los sulfatos.

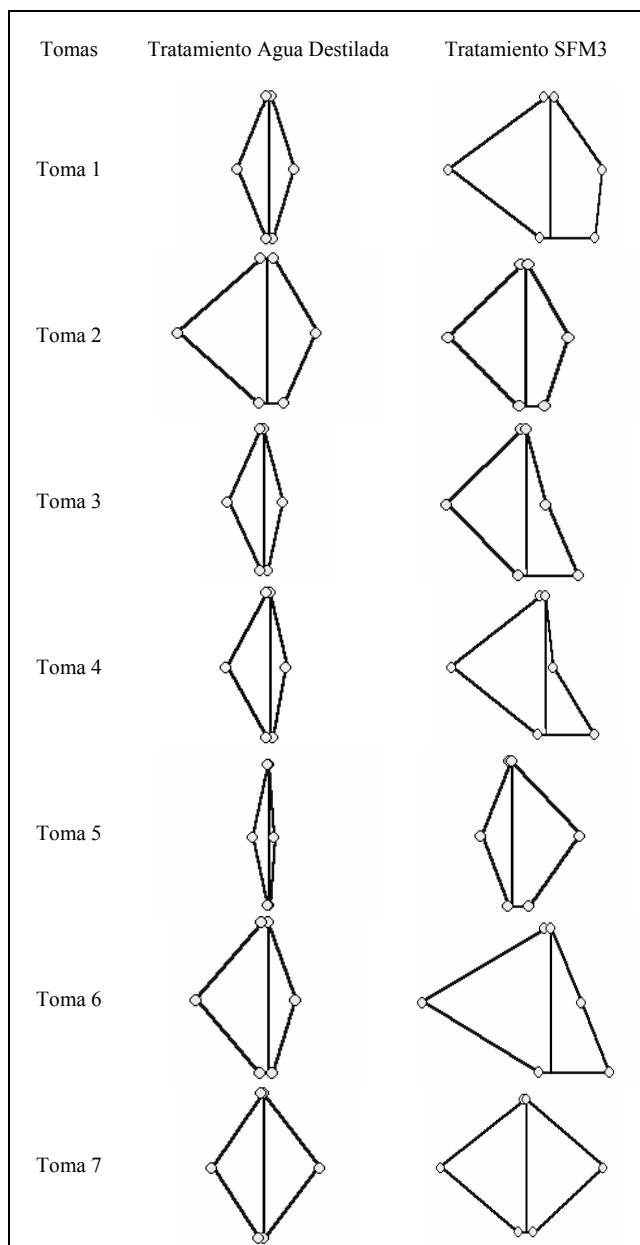


Fig. 1. Representación de los Diagramas de Stiff a lo largo del tiempo.

El Mg permanece prácticamente inalterado.

El drenaje de los sulfatos va disminuyendo y agotándose con los respectivos riegos y la cantidad de calcio drenada

aumenta no solo por el arrastre de los bicarbonatos sino de los sulfatos.

La reacción más probable, por el tratamiento del SFM (que lleva sulfúrico libre) sería la siguiente:



En la analítica de las aguas aparecen sulfatos y calcio procedentes de la siguiente disociación:



Mientras haya sulfatos la matriz de carbonatos cálcicos podrán ser atacada y, aparecerán sulfatos calcicos. Si se agotan (consumo del SFM) o no existen, los sulfatos tampoco aparecerán.

Las alteraciones e irregularidades que aparecen en los estudiados tienen dos causas:

- Son suelos procedentes del relleno del tramo final del río Guadalquivir.
- Son suelos sometidos a gran actividad agrícola que poseen un nivel alto de materia orgánica, (restos vegetales y abonos). La materia orgánica necesita mucho oxígeno para oxidarse. La M.O. es reductora y no permite que se formen sulfatos en gran cantidad, dando lugar a sulfuros en lugar de sulfatos debido a la falta de O<sub>2</sub>.

### 3.2. Diagramas de Piper

Los valores del Diagrama de Piper en este suelo son

Tabla 2. Valores del Diagrama de Piper

	Nº	ion	%	Tipo de agua
Cationes	2	Ca <sup>++</sup>	100%	Aguas cálcicas
	5	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	31,4%	Aguas sulfatadas
Aniones	6	HCO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	62,9%	Aguas bicarbonatadas
	8		5,7%	Aguas mixtas
General	9	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> + Cl <sup>-</sup>	37,1%	Aguas sulfatadas o cloruradas
	10		62,9%	Aguas bicarbonatadas cálcicas o magnésicas

En este caso el calcio está presente dando lugar a aguas con un notable componente cálcico. Sin embargo, la presencia de aguas bicarbonatadas es mucho mayor que el de aguas sulfatadas. Por eso la formación de sales bicarbonatadas cálcicas es mucho más probable, tal como indican los porcentajes. Es decir los sulfatos sólo se forman mientras dura el efecto del SFM.

### 3.3. Diagrama H. Riverside

Las aguas drenadas por el riego del agua destilada tienen una conductividad entre C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> y un SAR < 10. Cuando realizamos la mejora con SFM, no modificamos el SAR pero la conductividad varía hacia C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>. Según Berstein (1965) estas conductividades serían a tener en cuenta en cultivos sensibles, en los que se podría fraccionar el tratamiento al aumentar los volúmenes de riego.

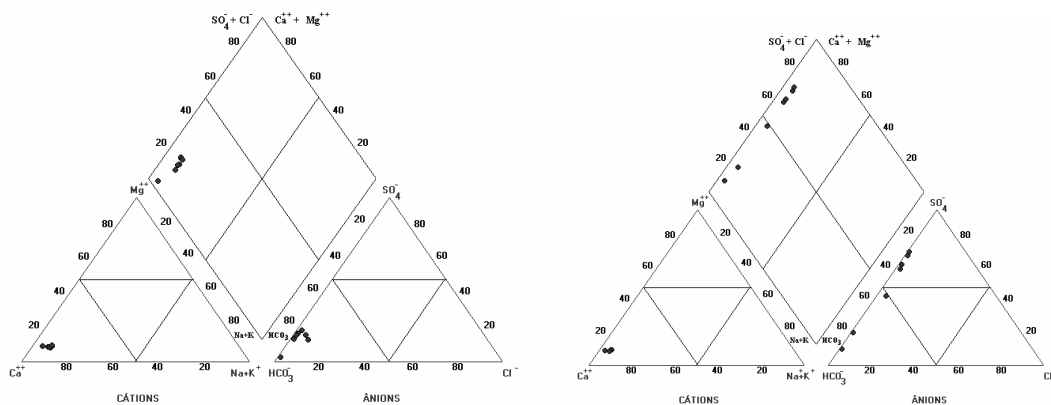


Fig. 2. Representación de los Diagramas de Piper del Tratamiento Agua Destilada y SFM3 (arriba y abajo respectivamente).

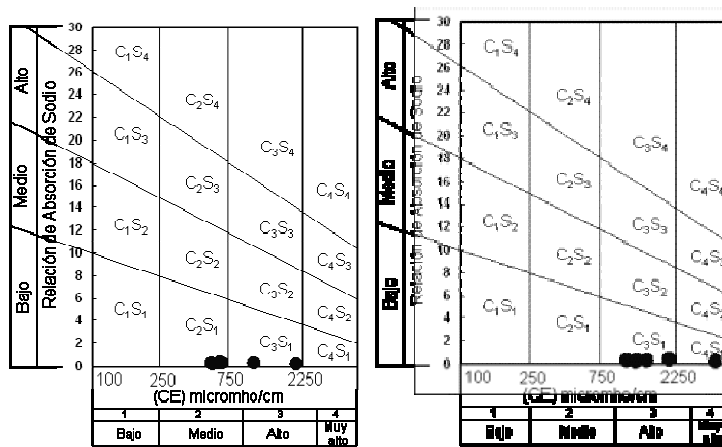


Fig. 3. Representación de los Diagramas de H. Riverside para las aguas drenadas de los Tratamientos Agua Destilada y SFM3 (arriba y abajo respectivamente).

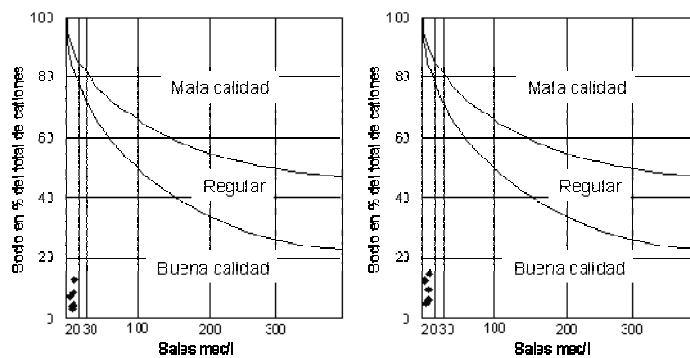


Fig. 4. Representación de los Diagramas de H. Greene para las aguas drenadas de los Tratamientos Agua Destilada y SFM3 (arriba y abajo respectivamente).

### 3.4. Normas H. Greene

En estos suelos el componente sódico no es importante por lo que su clasificación H. Greene permanece inalterable.

### 3.5. Normas L.V. Wilcox

Las aguas que drenan las columnas regadas con agua destilada tendrían una clasificación de “excelente” y cuando se aplican el SFM pasarían a ser “buenas”. Así pues la aplicación de SFM no crea especiales problemas porque la conductividad podría controlarse y el sodio es casi inexistente.

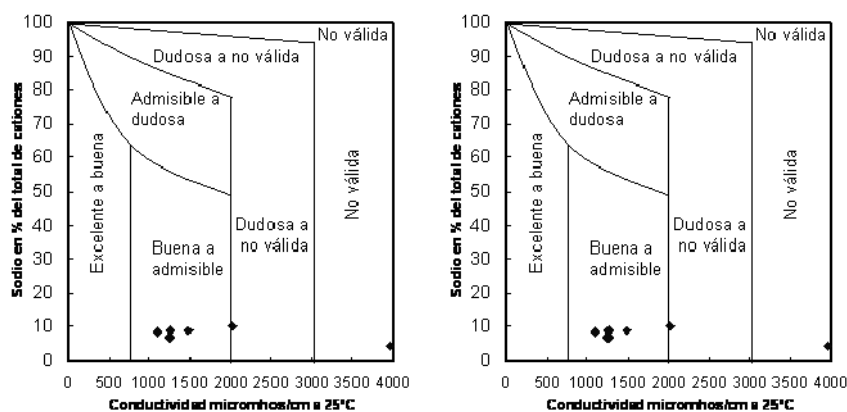


Fig. 5. Representación de los Diagramas de L.V. Wilcox para las aguas drenadas de los Tratamientos Agua Destilada y SFM3 (arriba y abajo respectivamente).

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

**Referencias**

Ayers, R.S. y Westcot, D.W. 1985. *Water Quality for Agriculture*. Ed. FAO. Irrigation and drainage. Paper nº 29. Rev.1.  
 Berstein, L. 1965. *Salt tolerance on fruit crop*. USDA. Information Bulletin. 292 pp.  
 Canovas, J. 1980. *Calidad Agronómica de las Aguas de Riego*. 2ª Edición. SEA. Ed. Ministerio Agricultura. Madrid. 55 pp.

Hernández, J.C., Orihuela, D.L., Pérez, S., Marijuan, L. y Furet, N.R. 2003. *Efecto de la modificación del pH sobre la lixiviación de cationes en columnas de suelos calizos*. Estudios de la zona no saturada del suelo. Ed. Javier Alvarez-Benedi y Pilar Marinero. Págs. 99-104 pp.  
 Orihuela, D.L. 1992. *Salinización de las aguas de uso agrícola en el sector III del plan Almonte-Marisma*. AIQB. 233 pp.  
 Orihuela, D.L. 2002. *La calidad del Agua en la Agricultura*. Ed. Essan Grafic, S.L. Punta Umbria. 295pp.  
 Orihuela, D.L., Marijuan, I., Pérez, S. y Hernández, J.C. 2003. *Sulfatos de Hierro. Su uso Agrícola*. Ed. Universidad de Huelva & Huntsman Tioxide. Huelva. 188 pp.  
 Osuna, T. 2003. *Índices químicos en aguas drenadas de columnas de suelos calizos de Andalucía*. Proyecto fin de carrera. Universidad de Huelva. Sin editar.  
 Urbano, P. 1989. *Tratado de Fitotecnia general*. Ed Mundi-prensa. Madrid. 836 pp.