



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Tesis Doctor en Geología

Impacto de la zona no saturada en el transporte de metales pesados y compuestos de nitrógeno (amonio, nitritos y nitratos), en el área industrial de Bahía Blanca

Leonardo Ezequiel Scherger

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2022

Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Geología, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Gabinete de Geología Ambiental, dependiente del Departamento de Geología durante el periodo comprendido entre el 01 de abril del 2017 y el 28 de febrero del 2022, bajo la dirección del Dr. Claudio Lexow (Profesor Adjunto de la Cátedra de Geología Ambiental).

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas aquellas personas y entidades que brindaron su apoyo durante el desarrollo de esta investigación.

Al Dr. Claudio Lexow, director de esta Tesis, por brindarme la oportunidad de iniciar este proyecto, asistirme y acompañarme durante el transcurso de la investigación, y compartir sus conocimientos y experiencias, de gran valor para la constitución final del presente documento.

A la Dra. Carina Luengo, quien presto su ayuda de forma incondicional, y cuya asistencia fue fundamental en el trabajo de laboratorio, relacionado al estudio de la movilidad de metales pesados en la zona no saturada.

Al Dr. Javier, Valdes-Abellán, por los consejos y conocimientos compartidos relacionados a la simulación numérica aplicada al estudio de la zona no saturada.

A mis compañeros y amigos que brindaron su ayuda y acompañamiento durante las campañas de campo. A la Dra. Daniela Lafont por brindar su apoyo y motivación durante todo momento.

Al Departamento de Geología de la Universidad Nacional del Sur por las facilidades técnicas y humanas proporcionadas en el ámbito de trabajo.

Al gabinete de Geoquímica (Dpto. de Geología-UNS) por la ayuda brindada en la ejecución e interpretación de muestras de difracción de rayos X (DRX).

Al gabinete de Sedimentología (Dpto. de Geología-UNS) por la ayuda brindada durante el análisis textural de los sedimentos analizados en la tesis.

Al gabinete de Química Inorgánica (Dpto. de Química-UNS) por la ayuda brindada en la ejecución e interpretación de los ensayos de sorción.

A la empresa Profertil S.A. por el apoyo logístico para la instalación de equipamiento y ejecución de tareas de campo dentro del predio industrial; y por el financiamiento económico destinado a la realización de análisis químicos vinculados a ensayos de transporte de especies de nitrógeno. Un especial agradecimiento al Tec. Mariano Madurga, por brindar su asistencia, durante el trabajo.

A Vicky.... por acompañarme durante todo el camino.

A handwritten signature in black ink, consisting of several fluid, overlapping strokes that form a cursive name.

30 de marzo del 2022

Departamento de Geología

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

RESUMEN

El crecimiento de las actividades industriales en el área costera del Estuario de Bahía Blanca ha provocado consecuencias negativas relacionadas con la contaminación de los recursos suelo y agua superficial y subterránea. La investigación de la zona no saturada (ZNS) del sitio comprende una herramienta fundamental en el diseño de políticas de protección de los recursos hídricos, ya que ésta conforma una barrera natural contra las sustancias potencialmente contaminantes que son transportadas hacia el acuífero freático.

La presente tesis tiene como finalidad contribuir a la comprensión del transporte de sustancias potencialmente contaminantes como metales pesados y compuestos de nitrógeno (amonio, nitritos y nitratos), dentro del ámbito de la ZNS, haciendo hincapié en los procesos físicos y químicos que ocurren en dicha zona.

La metodología se basó en recopilación bibliográfica y antecedentes del área de estudio y diversas tareas de campo, laboratorio y gabinete. Para los trabajos de campo se acondicionó una parcela experimental, equipada con dos juegos de tensiómetros y un pozo somero con una sonda freaticométrica de registro continuo. En la misma se relevaron datos hidrológicos, muestreo de material sedimentario, determinación de la conductividad hidráulica saturada y no saturada, y ensayos de transporte de compuestos de nitrógeno. En laboratorio, se caracterizaron los materiales recolectados mediante análisis granulométricos, mineralógicos, determinación de la humedad volumétrica, densidad aparente y porosidad y caracterización química (contenido de carbonato de calcio, carbono orgánico total, hierro total y pH). Para estudiar el transporte de sustancias se realizaron ensayos in situ con aplicación de fertilizante urea y agua amoniacal y ensayos de laboratorio en batch de cinética e isotermas de adsorción-desorción de cadmio (Cd). En gabinete, se analizaron las características hidrometeorológicas e hidrodinámicas de la ZNS y su relación con la zona saturada (ZS). Sobre la base del modelo conceptual de funcionamiento del sistema no saturado se construyó un modelo numérico y se simuló el transporte de sustancias en el medio poroso estudiado.

La ZNS, en la parcela experimental, presentó un espesor variable de aproximadamente $2 \text{ m} \pm 20 \text{ cm}$. Aunque el balance hidrológico para el área de estudio es deficitario (serie 2010-2019), el registro piezométrico evidencia la ocurrencia del proceso de recarga durante todo el año. Las tasas de recarga se estiman en el rango del 12% al 18% de las precipitaciones, aunque pueden superar el 20% durante años lluviosos o tornarse mínimas en años secos.

Los flujos hídricos verticales en la ZNS son mayormente en sentido ascendente, predominando fuerzas capilares sobre la componente gravitatoria. El flujo de agua se torna descendente luego de precipitaciones de gran cuantía. Según los datos de infiltrometría, los mesoporos y los microporos del suelo canalizan la mayor proporción de agua infiltrada. Los macroporos sólo participan en el 15,9% del flujo total de agua. La calibración de un modelo numérico (HYDRUS 2D/3D) permitió representar correctamente el comportamiento hidrodinámico de la ZNS.

Se cuantificó la retención de cadmio (Cd) en tres niveles del subsuelo de la parcela experimental. La afinidad del Cd por los niveles analizados fue en el orden: franco limoso (220 cm) > franco arenoso (30 cm) > arena (150 cm). La desorción de Cd alcanzó el 52%, 76% y 5% del metal preadsorbido para los sedimentos de 30 cm, 150 cm y 220 cm, respectivamente. Los sedimentos franco limosos (220 cm) presentan mayor capacidad de retención y también los sitios de unión más fuertes. El proceso de quimisorción en este nivel podría explicarse por la interacción del metal con minerales arcillosos como montmorillonita, oxi-hidróxidos de Fe y materia orgánica. En los sedimentos superiores (30 cm), la calcita presenta un papel importancia en la retención del metal, tras reconocerse la presencia de otavita (CdCO_3) luego de la exposición de los sedimentos a una solución enriquecida en Cd. Los sedimentos arenosos (150 cm) presentaron una débil unión entre el Cd y las superficies reactivas. Esto es explicado por la interacción del metal con minerales aluminosilicatos. Se aplicó un modelo numérico capaz de simular el transporte de Cd ante un evento hipotético de ingreso del metal por deposición atmosférica. En base al modelo numérico la carga metálica acumulada en los horizontes superficiales

del suelo, no representarían un peligro de contaminación potencial para el suelo y agua subterránea.

Las experiencias de campo de transporte de compuestos de nitrógeno (N) permitieron identificar los principales impactos producidos por el vertido de soluciones enriquecidas en N amoniacal y urea. La cantidad de soluto afectado por volatilización se encontró en el rango del 7-8% para fuente urea y del 24-25% para N amoniacal. En la parcela donde se regó con agua amoniacal, el N amoniacal predominó sobre el nitrato. En cambio, un mayor aporte de N en forma de urea condujo a una mayor concentración de nitratos y acidificación en la capa superior del suelo, ambos indicadores del proceso de nitrificación. Se utilizó el código HYDRUS 2D/3D para simular las experiencias de transporte de compuestos de N realizadas en la parcela experimental. Para fuente urea, una vez ocurrido el proceso de hidrólisis, la mayor parte del N amoniacal en el suelo es nitrificado en nitritos, y luego se transforma en nitratos. En el caso de fuente agua amoniacal, el proceso que tiene más relevancia en el destino final del producto es la volatilización. Bajo pH alcalinos, la forma de N amoniacal predominante es el $N-NH_3$, compuesto que es fácilmente volatilizado a la atmósfera en forma gaseosa, aunque en forma soluble (NH_4OH) puede presentar gran movilidad en el suelo, debido a la minimización de los efectos de retardo y degradación del compuesto. Si existieran grandes deposiciones de N amoniacal en superficie o aún como pérdidas subterráneas en el subsuelo, la peligrosidad de degradación del acuífero freático es sumamente alta. La presencia de carga hidráulica positiva aumenta en gran medida la generación de lixiviados, como así también influencia las especies de N que alcanzarían el agua subterránea.

La identificación y cuantificación de los procesos fuente-sumidero que sufren tanto los metales pesados como los compuestos de nitrógeno, resultan fundamentales en la definición de los lineamientos básicos para la ejecución de medidas de protección o remediación adaptadas al suelo y agua subterránea del área de estudio.

ABSTRACT

The expansion of industrial activities in the coastal area of the Bahía Blanca Estuary has provoked a series of negative consequences related to the contamination of soil and surface and groundwater. The investigation of unsaturated zone (UZ) at this site is a fundamental tool for the design of protection policies for water resources. The UZ is a natural barrier, against potentially polluting substances that are transported to the phreatic aquifer.

The aim of this thesis is to contribute to the understanding of potentially polluting substances such as heavy metals and, nitrogen compounds (ammonium, nitrites, and nitrates) transport in the UZ, with emphasis on the physical and chemical processes that occurs in this media.

The methodology was based on bibliographic compilation of background antecedents and diverse field, laboratory, and cabinet tasks. For field work, an experimental plot was equipped with two sets of tensiometers, and a shallow well with a continuous phreatimetric recorder. The main field tasks consisted of hydrological data collection, sedimentary material sampling, determination of saturated and unsaturated hydraulic conductivity, and nitrogen compounds transport essays. In laboratory, the sample sediments were characterized by granulometric and mineralogical analyses, determination of volumetric soil moisture, bulk density and porosity, and chemical properties (calcium carbonate, total organic carbon, total iron, and pH). Solute transport was study be means of field tests by application of urea fertilizer and ammonia solutions in experimental plots and laboratory kinetics and isothermal batch tests for cadmium (Cd) adsorption-desorption studies. In cabinet, the hydrometeorological and hydrodynamic characteristics of the UZ were analyzed and its relationship with the saturated zone (SZ). Based on the conceptual model of the unsaturated porous media, a numerical model was built, and the transport of solutes was simulated.

The UZ in the experimental plot presented a variable thickness of approximately $2 \text{ m} \pm 20 \text{ cm}$. Although the hydrological balance for the study area is deficient (2010-2019 series), the piezometric record evidenced the

occurrence of recharge throughout the year. Recharge rates were estimated in the range of 12% to 18% of precipitation, although it can exceed 20% during rainy years or become minimal in dry years.

Vertical water flows in the UZ were mostly upward, with capillary forces predominating over the gravitational component. Water flow becomes downward only after heavy precipitations. According to infiltrometer essays, soil mesopores and micropores channeled the greatest proportion of water flux. Macropores only participate in 15.9% of total water flux. The calibration of a numerical model (HYDRUS 2D/3D) allowed to correctly represent the hydrodynamic behavior of the UZ.

Cadmium (Cd) retention was analyzed in three subsoil layers of the experimental plot. The affinity of Cd for the analyzed sediments was in the order: silt loam (220 cm) > sandy loam (30 cm) > sand (150 cm). Cd desorption reached 52%, 76% and 5% of the pre-adsorbed metal for the 30 cm, 150 cm, and 220 cm depths, respectively. This result confirmed the quality of silt loam for Cd retention, being the layer with the highest retention capacity and the one with the strongest binding sites. Chemisorption process at this layer could be explained by the interaction of cadmium with clay minerals such as montmorillonite, Fe oxy-hydroxides and organic matter. For the upper layer (30 cm), calcite plays an important role in the retention of Cd, as the presence of otavite (CdCO_3) was recognized after the exposure of sediments to a Cd-enriched solution. The sandy sediments (150 cm) presented the weakest binding between Cd and reactive soil surfaces. This is explained by the interaction of the metal with aluminosilicate minerals. A numerical model was applied to simulate the transport of Cd in the UZ for a hypothetical event of metal input by atmospheric deposition. Based on simulations, the metallic load accumulated in the surface soil would not represent a potential contamination risk for soil and groundwater.

Field experiments of nitrogen (N) transport in the UZ were carried out to identify the main effects produced in the soil by discharge of enriched solutions of ammoniacal N and urea fertilizer. The amount of solute affected by volatilization was found to be in the range of 7-8% for urea and 24-25% for

ammoniacal N sources. For the ammoniacal N source, ammoniacal N predominated over nitrate. Otherwise, a higher N input in the form of urea led to higher nitrate concentration and acidification in the topsoil, both indicators of nitrification process. The HYDRUS 2D/3D software was used to simulate the transport of N compound in the experimental plot based on field experiments. For urea source, once hydrolysis process has occurred, most of the ammoniacal N is nitrified into nitrites, and then transformed into nitrates. In the case of ammoniacal N source, the process that has more relevance in the fate of the product is volatilization. Under alkaline conditions, the predominant form of ammoniacal N is N-NH_3 , a compound that is easily volatilized to the atmosphere in gaseous form, although in soluble form (NH_4OH) it can be highly mobile in the soil, due to the minimization of retardation and degradation processes. If high amounts of ammoniacal N are discharge on the soil surface or as underground leakages, the risk of degradation of the phreatic aquifer is extremely high. The presence of positive hydraulic load greatly increases leachate generation, as well as influence the type of N species that reach groundwater.

The identification and quantification of processes that both heavy metals and nitrogen compounds undergo in the UZ are fundamental for defining the basic guidelines for the implementation of protection or remediation actions adapted to soil and groundwater conditions in the study area.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	Motivación del estudio	1
1.2.	Objetivos	4
1.3.	Área de estudio	5
2.	METODOLOGÍA	6
2.1.	Recopilación bibliográfica	6
2.2.	Antecedentes	6
2.3.	Tareas de campo	7
2.3.1.	Reconocimiento geológico y muestreo de materiales de relleno y sedimento	8
2.3.1.1.	Muestreo de material de relleno y de sedimentos para su descripción	8
2.3.1.2.	Muestreo de material de relleno y de sedimentos para experiencias de laboratorio	8
2.3.1.2.1.	Muestreo de material de relleno y de sedimentos para determinación de textura, mineralogía y humedad	8
2.3.1.2.2.	Muestras de material de relleno para determinación de densidad aparente	8
2.3.1.2.3.	Muestreo de material para ensayos de adsorción	8
2.3.1.2.4.	Muestreo de suelo para análisis químicos	9
2.3.2.	Instalación y acondicionamiento de una parcela experimental	9
2.3.3.	Mantenimiento de los instrumentos y toma de datos	9
2.3.4.	Determinación de las propiedades físicas de la ZNS	10
2.3.4.1.	Determinación de la conductividad hidráulica no saturada del suelo	10
2.3.4.2.	Determinación de la conductividad hidráulica saturada de la ZNS	10
2.3.5.	Realización de ensayos de transporte de solutos	11
2.3.5.1.	Ensayos de movilidad de compuestos de nitrógeno	11
2.3.5.2.	Determinación de la tasa de volatilización de amoníaco	11

Impacto de la zona no saturada en el transporte de metales pesados y compuestos de nitrógeno (amonio, nitritos y nitratos), en el área industrial de Bahía Blanca

2.4.	Tareas de laboratorio	12
2.4.1.	Caracterización del material de relleno y sedimentos muestreados	12
2.4.1.1.	Análisis granulométrico	11
2.4.1.2.	Humedad volumétrica	11
2.4.1.3.	Mineralogía	12
2.4.1.4.	Densidad aparente	12
2.4.1.5.	Caracterización química del suelo	13
2.4.2.	Metodologías de análisis químicos correspondientes a los ensayos de transporte de solutos	13
2.4.3.	Ensayos de adsorción-desorción de cadmio sobre los sedimentos de la parcela experimental	13
2.4.3.1.	Ensayos de isotermas de adsorción	13
2.4.3.2.	Ensayos de cinética de adsorción	14
2.4.3.3.	Ensayos de cinética de desorción	14
2.4.3.4.	Análisis químicos en los ensayos de sorción	14
2.5.	Tareas de gabinete	15
2.5.1.	Análisis de datos antecedentes y meteorológicos	15
2.5.2.	Características hidrodinámicas de la ZNS	15
2.5.2.1.	Evolución de la humedad y potencial hidrodinámico total	15
2.5.2.2.	Monitoreo de los niveles piezométricos	15
2.5.2.3.	Determinación de la curva de retención de humedad	16
2.5.2.4.	Modelo de infiltración y porosidad conducente	16
2.5.2.5.	Simulación del flujo de agua no saturado en la parcela experimental	16
2.5.3.	Transporte de solutos en la ZNS	17
2.5.3.1.	Transporte de compuestos de nitrógeno	17
2.5.3.2.	Evaluación del impacto de la ZNS sobre la movilidad de cadmio	17
3.	CARACTERIZACIÓN GENERAL DEL MEDIÓ FÍSICO Y BIOLÓGICO	18
3.1.	Suelos y vegetación	18
3.1.1.	Suelo	18

Impacto de la zona no saturada en el transporte de metales pesados y compuestos de nitrógeno (amonio, nitritos y nitratos), en el área industrial de Bahía Blanca

3.1.2.	Vegetación y flora	19
3.2.	Fauna	20
3.3.	Geomorfología	21
3.4.	Geología	22
3.4.1.	Marco geológico regional	22
3.4.2.	Geología del área de estudio	24
3.4.2.1.	Sedimentos pampeanos	24
3.4.2.2.	Formación Maldonado y otros depósitos cuaternarios	25
4.	HIDROLOGÍA SUPERFICIAL Y SUBTERRÁNEA	27
4.1.	Hidrología superficial	27
4.2.	Hidrología subterránea	29
4.2.1.	Hidrogeología	29
4.2.1.1.	Sección hidrogeológica pampeana	29
4.2.1.2.	Sección hidrogeológica pospampeana	30
4.2.2.	Hidrodinámica	30
4.3.	Hidrometeorología	34
4.3.1.	Pluviometría	35
4.3.2.	Evapotranspiración potencial	36
4.4.	Balance hidrológico	42
4.4.1.	Balance hidrológico del suelo	43
4.4.1.1.	Cálculo del balance hidrológico del suelo mediante el programa Balshort v.3	44
4.4.1.2.	Cálculo del balance hidrológico del suelo mediante HYDRUS 1D	45
4.5.	Vulnerabilidad del acuífero freático	49
4.6.	Evaluación del tiempo de tránsito para solutos no reactivos	51
5.	CARACTERIZACIÓN HIDRODINÁMICA DE LA ZNS	54
5.1.	Marco teórico	54
5.1.1.	Potencial hidrodinámico	55
5.1.2.	Flujo hídrico en la ZNS	56
5.2.	Características de la ZNS en el área de estudio	58
5.2.1.	Análisis textural	61
5.2.2.	Mineralogía	62

Impacto de la zona no saturada en el transporte de metales pesados y compuestos de nitrógeno (amonio, nitritos y nitratos), en el área industrial de Bahía Blanca

5.2.3.	Determinación de densidad aparente y porosidad total	62
5.3.	Potencial hidrodinámico total	63
5.3.1.	Perfil de potencial hidrodinámico total para el periodo 08/2017 al 12/2017	65
5.3.2.	Perfil de potencial hidrodinámico total para el periodo 03/2018 al 12/2018	66
5.3.3.	Perfil de potencial hidrodinámico total para el periodo 03/2019 al 02/2020	67
5.4.	Humedad en la ZNS	68
5.4.1.	Perfil de humedad vs profundidad para el periodo 08/2017 al 12/2017	69
5.4.2.	Perfil de humedad vs profundidad para el periodo 03/2018 al 12/2018	70
5.4.3.	Perfil de humedad vs profundidad para el periodo 03/2019 al 02/2020	71
5.5.	Comportamiento hidrodinámico de la ZNS	72
5.5.1.	Evolución de la tensión matricial para el periodo 08/2017 al 02/2020	72
5.5.2.	Evolución de la humedad para el periodo 08/2017 al 02/2020	74
5.6.	Almacenamiento de agua en la ZNS	75
5.6.1.	Variación del almacenamiento y su relación con las variables hidrológicas	76
5.7.	Curva de retención de humedad	77
5.7.1.	Marco teórico	77
5.7.1.1.	Estimación de la curva de retención por modelos matemáticos	80
5.7.1.2.	Estimación de la conductividad hidráulica por modelos matemáticos	81
5.7.2.	Determinación de los parámetros hidráulicos del suelo	82
5.7.2.1.	Ensayos de infiltración de campo	82
5.7.2.1.1.	Método del sondeo inverso	82
5.7.2.1.2.	Ensayos con infiltrómetro de tensión	84
5.7.2.1.2.1.	Marco teórico: Determinación de la conductividad	

	hidráulica	84
5.7.2.1.2.2.	Ensayos de campo	85
5.7.2.1.2.3.	Porosidad efectiva y proporción de poro conducente	87
5.7.2.1.3.	Sorptividad	90
5.7.2.2.	Determinación de los parámetros hidráulicos no saturados por modelación inversa a partir de datos de infiltración	91
5.7.3.	Determinación de la curva de retención en campo	98
5.8.	Simulación numérica del flujo hídrico en la parcela experimental	99
5.8.1.	Elaboración del modelo numérico	99
5.8.2.	Análisis estadístico	104
5.8.3.	Resultados de la simulación numérica	104
6.	IMPACTO DE LA ZONA NO SATURADA EN EL TRANSPORTE DE METALES PESADOS	110
6.1.	Introducción	110
6.1.1.	El grupo de metales pesados	110
6.1.2.	Antecedentes de la presencia de metales pesados en la zona de estudio	112
6.1.3.	Comportamiento del cadmio en la ZNS	113
6.2.	Caracterización del proceso de sorción en los sedimentos de la parcela experimental	115
6.2.1.	Caracterización del material sedimentario	115
6.2.2.	Ensayos de cinética de adsorción y efecto del pH de la solución	118
6.2.3.	Isotermas experimentales de adsorción	119
6.2.4.	Determinación del coeficiente de distribución (K_d)	124
6.2.5.	Modelos de adsorción	127
6.2.5.1.	Isotermas teóricas	129
6.2.6.	Discusión de los potenciales mecanismos de sorción	133
6.2.7.	Caracterización de los procesos de desorción	140
6.3.	Simulación numérica del transporte de cadmio	142
6.3.1.	Ámbito físico evaluado	142

6.3.2.	Elaboración del modelo numérico	144
6.3.3.	Resultados de la simulación numérica	149
7.	EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE COMPUESTOS DE NITRÓGENO EN LA ZNS	154
7.1.	Marco teórico	154
7.2.	Ensayos de campo en la parcela experimental	158
7.2.1.	Diseño experimental	158
7.2.2.	Evolución de las concentraciones de nitrógeno inorgánico en la ZNS	161
7.2.3.	Distribución de especies de nitrógeno inorgánico en la ZNS	165
7.2.4.	Evolución del pH del suelo durante la experiencia	168
7.2.5.	Cuantificación de la volatilización de amoniaco	169
7.3.	Simulación numérica del transporte de compuestos de nitrógeno	173
7.3.1.	Modelo numérico	174
7.3.1.1.	Ecuaciones que rigen el flujo hídrico no saturado	174
7.3.1.2.	Ecuaciones que rigen el transporte de solutos	174
7.3.1.3.	Dominio de simulación, condiciones iniciales y de borde	176
7.3.1.4.	Evaluación del modelo	177
7.3.2.	Comparación de datos de campo y simulados	178
7.3.2.1.	Contenidos de humedad	178
7.3.2.2.	Transporte de solutos	180
7.3.2.2.1.	Fuente urea	180
7.3.2.2.2.	Fuente nitrógeno amoniacal	182
7.3.3.	Balance de masa y cuantificación de procesos sumidero	184
7.3.3.1.	Fuente urea	184
7.3.3.2.	Fuente nitrógeno amoniacal	189
7.3.4.	Análisis de sensibilidad	192
7.3.5.	Evaluación teórica de la carga hidráulica en el transporte de solutos	194
8.	RESUMEN Y CONCLUSIONES	198
9.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	204

ANEXOS

I. Anexo fotográfico

II. Hidrología

III. Caracterización ZNS

IV. Cadmio en la ZNS

V. Nitrógeno en la ZNS

LISTADO DE FIGURAS INCLUIDAS EN EL TEXTO

CAPITULO 1

Figura 1.3. Ubicación del área de estudio

CAPITULO 3

Figura 3.1.1. Mapa de suelos de la zona de Bahía Blanca. Modificado de INTA (2022)

Figura 3.4.1. Columna estratigráfica del subsuelo del área de Bahía Blanca (Modificado de Bonorino, 1988)

CAPITULO 4

Figura 4.1. Hidrología superficial del área de estudio. A) Área de interfluvio de la cuenca del Arroyo Napostá Grande. B) Distribución zanjas de drenaje, área industrial

Figura 4.2.1. Bosquejo litoestratigráfico del área de estudio (Modificado de Albouy *et al.* 2007)

Figura 4.2.2.a. Esquema piezométrico del acuífero freático costero (noviembre del 2018)

Figura 4.2.2.b. Mapa de isopiezas para la zona de estudio según Bonorino y Sala (1983) (Modificado de Lafont, 2009)

Figura 4.2.2.b. Mapa de isopiezas para la zona de estudio según OSBA (1991) (Modificado de Lafont, 2009)

Figura 4.2.2.b. Mapa de isopiezas para la zona de estudio según Carrica *et al.* (2003) (Modificado de Lafont, 2009)

Figura 4.3.1. Datos pluviométricos para la serie 2010-2019

Figura 4.3.2.a. Gráfico de correlación entre los valores calculados por el método de Penman Monteith (PM) y Hargreaves (HG)

Figura 4.3.2.b. Valores de ET_0 para la serie 2011 – 2015, donde se observan las curvas según el método de Penman Monteith, Hargreaves y Hargreaves calibrado

Figura 4.1.1.2.a. Simulación de los excesos hídricos para la serie 2011-2015

Figura 4.1.1.2.b. Gráfico de R (%P) vs P (mm) para cada año y según la metodología aplicada

Figura 4.5. Caracterización de la vulnerabilidad GOD (Foster e Hirata, 1988)

CAPITULO 5

Figura 5.2.a. Profundidad del nivel freático (p.n.f.) en la parcela experimental

Figura 5.2.b. Perfil sedimentológico de la parcela experimental

Figura 5.2.1. Distribución granulométrica de los sedimentos en la parcela experimental

Figura 5.3.a. Esquema representativo de la situación de flujo hídrico en la zona no saturada. Tomado de Lexow *et al.* (2018)

Figura 5.3.b. Evolución de los potenciales hidrodinámicos totales registrados durante el periodo Agosto/2017 a Febrero/2020. FNA: Flujo netamente ascendente; FND: Flujo netamente descendente; PFCC: Plano de flujo cero convergente; PFCD: Plano de flujo cero descendente

Figura 5.3.1. Perfil de potencial hidrodinámico total para el periodo 08/2017 a 12/2017

Figura 5.3.2. Perfil de potencial hidrodinámico total para el periodo 03/2018 a 12/2018

Figura 5.3.3. Perfil de potencial hidrodinámico total para el periodo 03/2019 a 02/2020

Figura 5.4.1. Perfil de humedad vs profundidad para el periodo 08/2017 a 12/2017

Figura 5.4.2. Perfil de humedad vs profundidad para el periodo 03/2018 a 12/2018

Figura 5.4.3. Perfil de humedad vs profundidad para el periodo 03/2019 a 02/2020

Figura 5.5.1.a. Registro de tensión matricial en los niveles superiores del perfil no saturado (30 - 90 cm)

Figura 5.5.1.b. Registro de tensión matricial para los niveles inferiores del perfil no saturado (120 – 180 cm)

Figura 5.5.2.a. Evolución de la humedad en los niveles superiores del perfil no saturado (30 - 90 cm)

Figura 5.5.2.b. Evolución de la humedad en los niveles inferiores del perfil no saturado (120 -180 cm)

Figura 5.6. Almacenamiento de agua en la zona no saturada durante el periodo monitoreado

Figura 5.6.1. Tasa de variación de las variables hidrológicas

Figura 5.7.1. Esquema teórico de los componentes de la curva de retención. Modificado de Dietrich (2013)

Figura 5.7.2.1.2.2.a. Infiltración acumulada durante el ensayo de infiltrómetro de tensión bajo tensión negativa creciente

Figura 5.7.2.1.2.2.b. Curva de conductividad hidráulica en función de tensión matricial, $k(h)$ determinada en campo

Figura 5.7.2.1.2.3. Diámetro de poro equivalente en función de tensión matricial. Tomado de Watson y Luxmoore (1986)

Figura 5.7.2.1.3. Determinación de la sorptividad del suelo: I vs $t^{1/2}$

Figura 5.7.2.2.a. Esquema representativo de las dimensiones y condiciones de borde utilizados en la simulación numérica. Tomado de Scherger *et al.* (2020)

Figura 5.7.2.2.b. Simulación de la infiltración acumulada para cada ensayo de campo

Figura 5.7.3.2.c. Curvas de retención de humedad estimadas por el método de simulación inversa a partir de datos de infiltrómetro de tensión

Figura 5.7.3. Datos de retención de humedad de campo

Figura 5.8.1.a. Variables hidrológicas introducidas al modelo de simulación

Figura 5.8.1.b. Esquema representativo de la discretización vertical de las capas presentes en el perfil de la parcela experimental

Figura 5.8.3.a. Simulación de la humedad volumétrica para el periodo 08/2017 a 02/2020

Figura 5.8.3.b. Simulación de la tensión matricial para el periodo 08/2017 a 02/2020

Figura 5.8.3.c. Simulación del almacenamiento de agua total en el perfil para el periodo 08/2017 a 02/2020

Figura 5.8.3.d. Curvas de retención de humedad estimadas por el método de simulación inversa

CAPITULO 6

Figura 6.1. Principales procesos que pueden condicionar el transporte de los metales pesados en la ZNS

Figura 6.2.1. Diagramas de difracción de rayos X (DRX) para los tres niveles ensayados. Qz: Cuarzo; F: Feldespatos; C: Calcita; Mt: Montmorillonita; Act: Actinolita. M1: arena limosa; M2: arena; M3: franco limosa

Figura 6.2.2. Cinética de adsorción para los tres sedimentos ensayados bajo diferentes pH. La concentración de Cd adsorbida en equilibrio (Q_e) se expresa en el eje y

Figura 6.2.3a. Especiación acuosa utilizando el programa Chemical Equilibrium Diagrams. A) Cd^{+2} 0,5 mg.L⁻¹ en KNO_3 0,01 M. B) Cd^{+2} 5 mg.L⁻¹ en KNO_3 0,01 M. C) Cd^{+2} 250 mg.L⁻¹ en KNO_3 0,01 M. D) Cd^{+2} 460 mg.L⁻¹ en KNO_3 0,01 M

Figura 6.2.3.b. Isotermas de adsorción experimentales para los materiales correspondientes a 30 cm (M1), 150 cm (M2) y 210 cm (M3) de profundidad

Figura 6.2.3.c. Porcentaje de Cd adsorbido vs concentración inicial en la solución

Figura 6.2.4.a. Variación del coeficiente de distribución (K_d) en relación con la concentración de Cd inicial suministrada al suelo

Figura 6.2.4.b. Relación entre el coeficiente de distribución (K_d) y el pH de equilibrio

Figura 6.2.4.1. Isotermas teóricas de acuerdo con el modelo de adsorción: A) Langmuir; B) Freundlich; C) Dubinin-Radushkevich

Figura 6.2.6.a. Variación del pH de equilibrio vs concentración de Cd adsorbida

Figura 6.2.6.c. Comparación de DRX para M1 antes y después del tratamiento con una solución de KNO_3 -Cd (250 mg.L⁻¹). C: Calcita; Ot: Otavita

Figura 6.2.7. Porcentaje de Cd desorbido durante los ensayos de desorción para cada lavado realizado con $NaNO_3$ 1M

Figura 6.3.2. Cinética de desorción ajustada al modelo de pseudo-primer orden. M1: 30 cm; M2: 150 cm

Figura 6.3.3.a. Resultados de la simulación numérica del transporte de Cd a partir de deposición atmosférica. A) Concentración total. B) Concentración adsorbida en equilibrio instantáneo. C) Concentración adsorbida en equilibrio cinético. D) Concentración disuelta en la solución del suelo

Figura 6.3.3.b. Factor de retardo calculado en función de la concentración de Cd disuelta simulada

CAPITULO 7

Figura 7.1. Equilibrio químico de ion amoniaco y amonio en base al pH. Tomado de Kissel *et al.* (2008)

Figura 7.2.2. Concentraciones de compuestos de N inorgánico en el perfil del suelo y aporte de N en cada parcela

Figura 7.2.3.a. Masa de nitrógeno inorgánico total calculado para cada intervalo de la zona no saturada

Figura 7.2.3.b. Distribución porcentual de especies de N inorgánico para diferentes niveles de profundidad del suelo y cada fecha de muestreo

Figura 7.2.4.b. Efectos de la aplicación de urea y nitrógeno amoniacal sobre el pH del suelo. A) Evolución del pH en el tiempo. B) pH del suelo vs concentración de nitratos

Figura 7.2.5.a. Tasa de volatilización de amoniaco para cada fuente de nitrógeno

Figura 7.2.5.b. Comparación del flujo de amoniaco volatilizado en cada parcela

Figura 7.3.2.1. Contenidos de humedad medidos y simulados para las fechas de muestreo de compuestos de nitrógeno

Figura 7.3.2.2.1.a. Concentraciones simuladas y medidas para las fechas de muestreo de compuestos de nitrógeno, fuente urea

Figura 7.3.2.2.1.b. Simulación del flujo de amoniaco volatilizado, fuente urea. A) Comparación de las pérdidas de N medidas y simuladas por el modelo numérico. B) Simulación del flujo de N-NH₃ volatilizado durante el periodo de estudio, se indica con flecha el momento de ingreso del fertilizante al suelo

Figura 7.3.2.2.a. Concentraciones simuladas y medidas para las fechas de muestreo de compuestos de nitrógeno, fuente nitrógeno amoniacal

Figura 7.3.2.2.b. Simulación del flujo de amoniaco volatilizado, fuente nitrógeno amoniacal. A) Comparación de las pérdidas de N medidas y simuladas por el modelo numérico. B) Simulación del flujo de N-NH₃ volatilizado durante el periodo de estudio, se indica con flecha el momento de ingreso del producto al suelo

Figura 7.3.3.1.a. Comparación de la masa total de especies de nitrógeno en el perfil de suelo (0-200 cm), fuente urea

Figura 7.3.3.1.b. Simulación de las concentraciones de nitratos a diferentes profundidades de la ZNS y flujo lixiviado al acuífero freático

Figura 7.3.3.2.a. Comparación de la masa total de especies de nitrógeno en el perfil de suelo (0-200 cm), fuente nitrógeno amoniacal

Figura 7.3.3.2.b. Lixiviación de compuestos de N desde fuente nitrógeno amoniacal

Figura 7.3.5.a. Esquema del dominio de simulación y condiciones de borde utilizados en la simulación de escenarios teóricos de simulación

Figura 7.3.5.b. Lixiviación de nitrógeno para diferentes escenarios de carga contaminante y carga hidráulica

ANEXO I

Foto 2.3.1.1.a. Muestreo destructivo de la ZNS mediante pala hélix

Foto 2.3.2.a. Fotografía del sitio experimental, ubicado dentro del predio de la industria Profertil S.A.

Foto 2.3.2.b. Fotografía de sets de tensiómetros instalado en la parcela experimental

Foto 2.3.2.c. Fotografía de sonda freaticométrica de registro continuo (LF-10) instalada en pozo freaticométrico en el sitio experimental

Foto 2.3.2.d. Fotografía de las parcelas experimentales donde se realizó el ensayo de transporte de compuestos de nitrógeno. A) Fuente urea. B) Fuente nitrógeno amoniacal

Foto 2.3.5.a. Vertido de fuentes de nitrógeno en los ensayos de transporte de campo. A) Fuente urea. B) Fuente nitrógeno amoniacal

Foto 2.3.5.b. Medición de la volatilización de amoniaco a partir del riego de agua amoniacal. A la derecha se ilustra un esquema de la capsula de captura del gas

Foto 2.4.3. Ensayos en batch para la adsorción de cadmio en el material sedimentario de la parcela experimental. A) Ensayo de isoterma de adsorción. B) Ensayo de cinética de adsorción

ANEXO III

Figura 5.2.2.a. Difractograma de rayos x para el nivel de 30 cm, fracción gruesa ($>63\mu\text{m}$)

Figura 5.2.2.b. Difractograma de rayos x para el nivel de 30 cm, fracción fina ($<63\mu\text{m}$)

Figura 5.2.2.c. Difractograma de rayos x para el nivel de 60 cm, fracción gruesa ($>63\mu\text{m}$)

Figura 5.2.2.d. Difractograma de rayos x para el nivel de 60 cm, fracción fina ($<63\mu\text{m}$)

Figura 5.2.2.e. Difractograma de rayos x para el nivel de 90 cm, fracción gruesa ($>63\mu\text{m}$)

Figura 5.2.2.f. Difractograma de rayos x para el nivel de 90 cm, fracción fina ($<63\mu\text{m}$)

Figura 5.2.2.g. Difractograma de rayos x para el nivel de 120 cm, fracción gruesa ($>63\mu\text{m}$)

Figura 5.2.2.h. Difractograma de rayos x para el nivel de 150 cm, fracción gruesa ($>63\mu\text{m}$)

Figura 5.2.2.i. Difractograma de rayos x para el nivel de 180 cm, fracción gruesa ($>63\mu\text{m}$)

Figura 5.2.2.j. Mineralogía del material de relleno superior de la parcela experimental

Figura 5.2.2.k. Mineralogía del material de relleno inferior de la parcela experimental

Figura 5.7.2.1.1.a. Gráfica de $(h(t_i)+r/2)$ vs t para el intervalo 0 – 30 cm

Figura 5.7.2.1.1.b. Gráfica de $(h(t_i)+r/2)$ vs t para el intervalo 30 – 60 cm

Figura 5.7.2.1.1.c. Gráfica de $(h(t_i)+r/2)$ vs t para el intervalo 60 – 90 cm

Figura 5.7.2.1.1.d. Gráfica de $(h(t_i)+r/2)$ vs t para el intervalo 110 – 180 cm

ANEXO IV

Figura 6.2.6.b. Diagramas de difracción de rayos X para los tres suelos analizados tratados con una solución de $\text{KNO}_3\text{-Cd}$ (250 mg.l^{-1}). Qz: Cuarzo; F: Feldespato; C: Calcita; Act: Actinolita; Mt: Montmorillonita; Ot: Otavita. M1: franco arenoso; M2: arena; M3: franco limoso

LISTADO DE TABLAS INCLUIDAS EN EL TEXTO

CAPITULO 4

Tabla 4.3.1.b. Distribución de eventos de lluvia para la serie 2010-2019

Tabla 4.3.2. Evapotranspiración de referencia mensual calculada para la serie 2011-2015

Tabla 4.4.1.1.g. Variables calculadas para el balance hidrológico del suelo para la serie 2011-2015

Tabla 4.1.1.2.c. Valoración de los excesos hídricos. Se detallan los resultados para cada año hidrogeológico según las metodologías BALSHORT y HYDRUS 1D

CAPITULO 5

Tabla 5.2.3. Densidad aparente y porosidad total estimada en la parcela experimental

Tabla 5.7.2.1.1. Conductividad hidráulica saturada medida para los intervalos de interés en el perfil no saturado

Tabla 5.7.2.1.2.2.a. Valores de conductividad hidráulica saturada y coeficiente α determinados en el ensayo

Tabla 5.7.2.1.2.2.b. Valores de conductividad hidráulica no saturada determinados en el ensayo

Tabla 5.7.2.1.2.3. Distribución del flujo hídrico en las clases porales

Tabla 5.7.2.2.a. Parámetros hidráulicos iniciales y condiciones de flujo utilizados en el proceso de simulación

Tabla 5.7.2.2.b. Parámetros hidráulicos optimizados por el método de solución inversa

Tabla 5.8.3.a. Parámetros hidráulicos optimizados por el método de solución inversa

Tabla 5.8.3.b. Estadístico de ajuste (raíz del error cuadrático medio, RMSE) calculado para las curvas de retención de humedad, CRH

CAPITULO 6

Tabla 6.1.2.a. Concentraciones ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de metales pesados en sedimentos del estuario. Modificado de Botté *et al.* (2010)

Tabla 6.2.1.b. Concentraciones ($\mu\text{g.L}^{-1}$) de metales pesados disueltos en agua subterránea y superficial. Tomado de Lafont (2009)

Tabla 6.2.1. Principales características fisicoquímicas de los sedimentos ensayados

Tabla 6.2.4.a. Coeficiente de partición calculados para las concentraciones de Cd iniciales más relevantes suministradas a los sedimentos

Tabla 6.2.4.b. Factor de retardo del Cd en función de la carga metálica y pH de la solución de equilibrio

Tabla 6.2.4.b. Factor de retardo del Cd en función de la carga metálica y pH de la solución de equilibrio

Tabla 6.3.1. Tasa de deposición atmosférica (TDA) total de cadmio para el área industrial de Bahía Blanca. Tomado de informes CTE (2013, 2014, 2015, 2016, 2017)

Tabla 6.3.2.a. Parámetros hidráulicos para los materiales que conforman el perfil de la ZNS

Tabla 6.3.2.b. Parámetros de adsorción utilizados en la simulación numérica

CAPITULO 7

Tabla 7.2.1.a. Cronograma experimental de aplicación de productos de nitrógeno, riesgo y muestreo

Tabla 7.2.1.b. Concentraciones iniciales de nitrógeno orgánico e inorgánico y carbono orgánico total (COT) en la parcela experimental

Tabla 7.3.1.2. Parámetros de transporte utilizados en el modelo de simulación para cada fuente de nitrógeno aplicada al suelo

Tabla 7.3.3.1.a. Comparación del balance de masa de compuestos de N para las concentraciones medidas y simuladas, fuente urea

Tabla 7.3.3.1.b. Cuantificación de los procesos fuente-sumidero de acuerdo con el modelo numérico, fuente urea (Periodo marzo 2018 – diciembre 2019)

Tabla 7.3.3.2.a. Comparación del balance de masa de compuestos de N para las concentraciones medidas y simuladas, fuente nitrógeno amoniacal

Tabla 7.3.3.2.b. Cuantificación de los procesos fuente-sumidero de acuerdo con el modelo numérico, fuente Nitrógeno amoniacal (Periodo marzo 2018 – diciembre 2019)

Tabla 7.3.5. Tiempo de residencia máxima de compuestos de nitrógeno en la ZNS

ANEXO II

Tabla 4.3.1. Precipitaciones mensuales para la serie 2010-2019

Tabla 4.4.1.1.a. Cálculo del Balance Hidrológico del suelo mediante el programa Balshort V.3 para el año hidrológico 2006

Tabla 4.4.1.1.b. Cálculo del Balance Hidrológico del suelo mediante el programa Balshort V.3 para el año hidrológico 2011

Tabla 4.4.1.1.c. Cálculo del Balance Hidrológico del suelo mediante el programa Balshort V.3 para el año hidrológico 2012

Tabla 4.4.1.1.d. Cálculo del Balance Hidrológico del suelo mediante el programa Balshort V.3 para el año hidrológico 2013

Tabla 4.4.1.1.e. Cálculo del Balance Hidrológico del suelo mediante el programa Balshort V.3 para el año hidrológico 2014

Tabla 4.4.1.1.f. Cálculo del Balance Hidrológico del suelo mediante el programa Balshort V.3 para el año hidrológico 2015

Tabla 4.4.1.2.a. Cálculo del Balance Hidrológico del suelo mediante el software HYDRUS 1D. Componentes del balance hídrico del suelo obtenidos durante el periodo de calibración (año 2006)

Tabla 4.4.1.2.b. Cálculo del Balance Hidrológico del suelo mediante el software HYDRUS 1D. Componentes del balance hídrico del suelo obtenidos durante el periodo de simulación (año 2011-2015)

ANEXO III

Tabla 5.2.1. Clasificación textural de los sedimentos que componen la zona no saturada en la parcela experimental

ANEXO V

Tabla 7.2.2.a. Concentraciones de nitrógeno parcela P1 (fuente N amoniacal)

Tabla 7.2.2.b. Concentraciones de nitrógeno parcela P2 (fuente urea)

Tabla 7.2.3.a. Cálculo de masa de suelo en cada intervalo de la parcela experimental

Tabla 7.2.3.b. Cálculo de masa de nitrógeno inorgánico en P1 (fuente N amoniacal)

Tabla 7.2.3.c. Cálculo de masa de nitrógeno inorgánico en P2 (fuente urea)

Tabla 7.3.4. Análisis de sensibilidad para el modelo numérico de transporte de compuestos de nitrógeno

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Motivación del estudio

El estuario de Bahía Blanca, declarado Reserva Natural Provincial de Uso Múltiple bajo la ley 12.101, constituye uno de los ecosistemas principales dentro del ámbito marítimo de la Provincia de Buenos Aires. Es un humedal costero, que alberga gran cantidad de especies de fauna y flora, entre los que se destacan aves, crustáceos y peces (Delhey y Petracci, 2004; Nebbia y Salba, 2007). Además de sus usos netamente recreativos, el estuario da sustento a la actividad económica de las ciudades de Bahía Blanca e Ing. White mediante la actividad pesquera y bajo el concepto de ciudad puerto.

Dentro del interior de este ecosistema, en las inmediaciones de Ing. White, se sitúa el polo petroquímico-industrial de la Ciudad de Bahía Blanca donde se realizan principalmente tres actividades económicas: petrolera, petroquímica y química. Entre las manufacturas principales se encuentran derivados del petróleo (etano, naftas, fuel-oil, gas-oil, asfalto, kerosén, etc); etileno, cloruro de vinilo monómero (VCM), policloruro de vinilo (PVC), polietileno, urea, amoníaco puro, cloro y soda caustica. Durante los procesos industriales es factible la participación de sustancias que actúan en el ciclo como materias primas, catalizadoras, productos directos o residuos, las cuales pueden ser consideradas como elementos potencialmente contaminantes hacia el sistema natural circundante.

Las consecuencias de un evento contaminante en zonas industriales pueden verse magnificados por la introducción de factores antrópicos que facilitan la migración de los solutos en la zona no saturada (ZNS). Los ritmos naturales de infiltración y recarga al acuífero freático se ven acelerados por la existencia de carga hidráulica asociada a vertidos en superficie o perdidas subterráneas en cañerías, cámaras, tanques de almacenamiento, etc. De esta manera la vulnerabilidad de los recursos subterráneos puede verse magnificada en varios órdenes en dichas condiciones. Si bien las aguas del acuífero freático son hipersalinas y no aptas para todo tipo de uso (Bonorino y Sala, 1983), la

cercanía a la línea de costa y por ende su nivel de descarga, provoca un potencial peligro ambiental a las aguas del estuario (Albouy *et al.* 2007).

El conocimiento de la movilidad del agua y el transporte de solutos en la ZNS permite valorar el peligro de contaminación del agua subterránea o mismo suelo con objetivos proteccionistas (Custodio, 1995). Esto también facilita explicar los procesos e interacciones que sufren tales compuestos al ser transportados a través de la ZNS, que en definitiva contribuye en definir las bases de las metodologías de remediación de los sitios afectados, ante el cese y abandono de la actividad industrial.

La investigación de la ZNS comprende una herramienta básica en el diseño de políticas de protección de los recursos hídricos. La ZNS conforma una barrera natural contra las sustancias o compuestos potencialmente contaminantes que son vertidos en superficie o sub-superficialmente y son transportados hacia el acuífero freático (Kutilek y Nielsen, 1994). Esto es debido al accionar de procesos físicos, químicos y biológicos que afectan la migración de los compuestos disueltos, entre los que se encuentran, entre otros: intercambio catiónico, adsorción, desorción, biodegradación, precipitación, disolución, etc. (Freeze y Cherry, 1979). Los mismos pueden manifestarse intensamente debido al material constituyente de la ZNS, pero también ser insuficientes dado el escaso espesor que domina en la zona industrial costera de Bahía Blanca. Los procesos fisicoquímicos actuantes, fuente-sumidero, son difíciles de cuantificar en campo, por lo que en las últimas décadas se han desarrollado modelos de simulación de flujo y transporte de solutos en la ZNS, que permiten valorar el peligro de contaminación tanto del recurso hídrico subterráneo como del suelo (Simunek *et al.* 2016). De esta manera, conocer el desarrollo de un evento de contaminación para un sitio determinado es fundamental para establecer los parámetros de diseño de un proyecto de remediación tanto de la zona no saturada como del acuífero freático.

Las características hidrodinámicas de los sedimentos que constituyen la ZNS condicionan el movimiento del agua y por lo tanto también el transporte de los potenciales contaminantes que en la misma se encuentren. La hidrodinámica natural del sistema hidrológico, en el área industrial, ha sido sustancialmente

modificada por el efecto de distintas obras civiles y de infraestructura realizadas, tal como la construcción de terraplenes y balastros, rellenos artificiales, impermeabilizaciones, etc. (Carrica *et al.* 2003). A pesar de sus características físicas esta franja de material compactado también puede ser vulnerada debido a las condiciones impuestas que potencialmente inducen a la movilidad de determinadas sustancias que pueden disponerse, dentro o sobre, la ZNS. Específicamente se trata de piletas o conductos que imponen un escenario con carga hidráulica que modifica de manera sustancial el entorno subterráneo. Los componentes antrópicos que aportan humedad en el medio no saturado generan que puntualmente se alcancen condiciones de saturación en cierto volumen de terreno. De esta manera, los típicos procesos atenuantes que se describen para la ZNS pueden verse reducidos en magnitud y consecuentemente aumentada la vulnerabilidad de contaminación del acuífero.

La presencia de compuestos de nitrógeno y de metales pesados en este tipo de áreas está directamente relacionada a los diferentes procesos que se desarrollan en las plantas industriales y de factores intrínsecos como derrames de contenedores, fugas de conductos y piletas y/o pérdidas de depósito. La movilidad de metales pesados está fundamentalmente condicionada por el proceso de sorción por el cual, generalmente, los sedimentos tienden a retener con eficacia los compuestos en el terreno (Naidu *et al.* 1997). Sin embargo, si las condiciones antrópicas generan carga hidráulica positiva el retardo potencial podría verse condicionado. Por otro lado, la movilidad de los compuestos de nitrógeno como amonio, nitritos y nitratos en la ZNS depende de varios factores como temperatura del suelo, pH, contenido de agua, fauna microbiana, textura del suelo y las características de la cubierta vegetal (Cabrera, 2007). La predicción del comportamiento de estos compuestos en el suelo presume una dificultad, especialmente en entornos industriales donde el ciclo natural del nitrógeno es alterado por factores antrópicos.

El desarrollo actual de modernos y cada vez más complejos programas de computación para el cálculo de flujo y transporte de solutos en el medio no saturado, como es el caso del HYDRUS 2D/3D (Simunek *et al.* 2018) entre otros, permite, a partir de un modelo conceptual hidrogeológico concreto, su

implementación como herramienta interpretativa. Es un modelo de elementos finitos que resuelve numéricamente, en dos dimensiones, las ecuaciones de Richards para el flujo de agua en el medio no saturado - saturado y las ecuaciones de Fick (advección – dispersión) para el transporte de solutos. De este modo mediante la introducción de condiciones iniciales y de contorno establecida por el usuario, se logra simular un modelo conceptual de la hidrodinámica de la ZNS y el comportamiento de los solutos transportados, que pueda correlacionarse con los procesos producidos en experiencias de campo.

1.2. Objetivos

Esta tesis doctoral tiene como finalidad contribuir a la comprensión del transporte de sustancias potencialmente contaminantes como metales pesados y compuestos de nitrógeno (amonio, nitritos y nitratos), dentro del ámbito de la zona no saturada, haciendo hincapié en los procesos físicos y químicos que ocurren en dicha zona. De este modo se planea evaluar la descarga de contaminantes que se producen hacia el acuífero freático, como resultado de la actividad industrial del polo petroquímico, a través del sistema poroso primario y por vías preferenciales de circulación (grietas, variaciones texturales, infraestructura subterránea) de la zona no saturada.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

1. Generar información básica, hidrogeológica e hidrodinámica, para elaborar el modelo de funcionamiento del sistema no saturado subsuperficial.
2. Determinar las propiedades hidráulicas del material de relleno en los suelos de uso industrial.
3. Cuantificar la retención del metal pesado cadmio en los sedimentos que componen la zona no saturada.
4. Identificar, evaluar y modelar los principales procesos que sufren los compuestos de nitrógeno durante su transporte en la zona no saturada.
5. Evaluar el impacto de la carga hidráulica natural y/o antrópica sobre la migración vertical de las sustancias de interés.

1.3. Área de estudio

El área de estudio (Fig. 1.3) se ubica en el marco del polo petroquímico-industrial de la ciudad Bahía Blanca, dentro del ámbito estuarial costero, a 8 km. al sur de la Ciudad de Bahía Blanca limitando al noroeste y sureste con la ciudad de Ingeniero White y al oeste y sur con el estuario de Bahía Blanca. En particular, las experiencias de campo se llevan a cabo en una parcela experimental ($38^{\circ}47'0.70''S$; $62^{\circ}16'33.62''O$), situada dentro del predio de la empresa Profertil S.A.

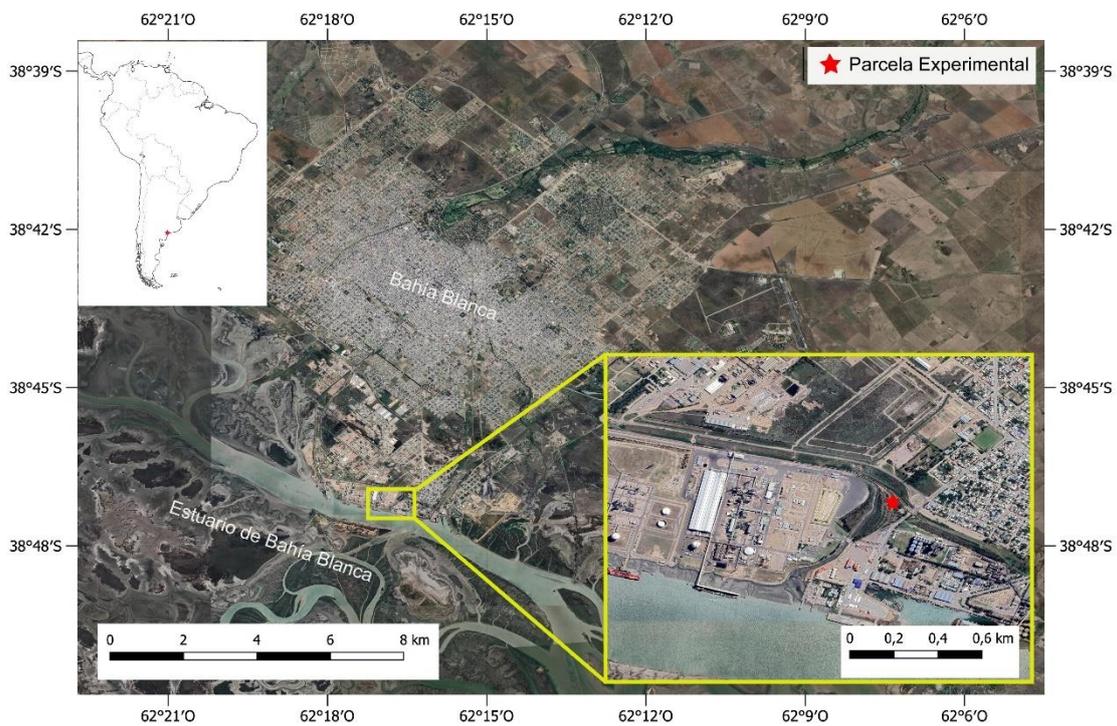


Figura 1.3. Ubicación del área de estudio.

2. METODOLOGÍA

La metodología seguida en este trabajo puede dividirse en diferentes etapas a saber:

2.1. Recopilación bibliográfica

Como tarea inicial se llevó a cabo una recolección de información bibliográfica concierne a los aspectos intrínsecos del área de estudio como geología, geomorfología, hidrología, climatología, edafología e hidrogeológica como así también de aspectos teóricos en materia de la hidrodinámica de la zona no saturada, transporte de solutos y material específico relacionado a las sustancias potencialmente contaminantes a tratar durante esta investigación.

2.2. Antecedentes

Dentro de los antecedentes bibliográficos se pueden citar los trabajos de:

La edafología a nivel regional fue consultada de INTA (1989). La geología superficial de la provincia de Buenos Aires se extrajo del trabajo de Fidalgo *et al.* (1975) y la geología y geomorfología específica del área de estudio de Fidalgo (1983). Los aspectos climáticos del área son detallados en Capelli de Steffens y Campo de Ferraras (2004), Campo de Ferreras *et al.* (2004) y Capelli de Steffens *et al.* (2006).

En relación a la investigación de la hidrodinámica e hidroquímica del acuífero freático se pueden citar a: Carrica *et al.* (2003) abordando las modificaciones hidrodinámicas en el acuífero costero del área industrial de Bahía Blanca; Carrica y Lexow (2006) en la evaluación de la subsidencia de suelos en el área costera de Bahía Blanca; Albouy *et al.* (2007) en un estudio sobre los procesos hidrogeoquímicos del acuífero libre del área industrial costera de Ingeniero White; Carrica *et al.* (2008) quienes estudiaron el proceso de recarga en los suelos industriales y Lafont (2009) en su trabajo de tesis doctoral en la identificación y caracterización de contaminantes metálicos en el acuífero freático del área industrial de Bahía Blanca. Carrica *et al.* (2020) realiza una actualización del estado actual de los acuíferos en el partido de Bahía Blanca.

Con respecto a la presencia de contaminantes en el área se destacan los trabajos de: Pucci *et al.* (1979, 1988), Ferrer *et al.* (1996, 2000), Marcovecchio (1997), Marcovecchio y Ferrer (2005); Grecco *et al.* (2006) y Botté *et al.* (2010) referidos a la presencia de metales pesados e hidrocarburos en los sedimentos y aguas del estuario. Marcovecchio *et al.* (1986, 1988, 1991); Ferrer *et al.* (2006) y Simonetti *et al.* (2012) exponen sobre la presencia de metales pesados en la biota del estuario.

Se destacan los informes anuales realizados por el Comité Técnico Ejecutivo, bajo el “Programa especial para la Preservación y Optimización de la Calidad Ambiental” implementado por la Ley Provincial 15.320. El mismo se encuentra destinado al control y monitoreo de las industrias de tercera categoría (conf. Ley 11.459) instaladas en el sector del polo petroquímico y área portuaria (en el sector del estuario) de Bahía Blanca. Se trabaja sobre un plan de monitoreo de calidad del aire, efluentes líquidos y efluentes gaseosos, como también sobre el estado de los cuerpos receptores (estuario y atmósfera).

Existen además algunos estudios puntuales inéditos, realizados a través de la Fundación de la Universidad Nacional del Sur, que aportan información sobre la contaminación del suelo y el agua subterránea.

2.3. Tareas de Campo

Las tareas de campo pueden agruparse en:

- 1) Reconocimiento geológico y muestreo de materiales de relleno y sedimento.
- 2) Instalación y acondicionamiento de una parcela experimental.
- 3) Mantenimiento de los instrumentos y toma de datos.
- 4) Determinación de las propiedades físicas de la ZNS.
- 5) Realización de ensayos de transporte de solutos.

2.3.1. Reconocimiento geológico y muestreo de materiales de relleno y sedimento

2.3.1.1. Muestreo de material de relleno y de sedimentos para su descripción

Con el objeto de caracterizar el material que se encontraba en la parcela experimental se llevó a cabo un muestreo destructivo hasta los 180 cm de profundidad, cada 30 cm, por medio de una pala hélix (ver anexo Fotográfico Foto 2.3.1.1). Además, se realizó una calicata exploratoria de hasta 200 cm de profundidad para realizar la descripción visual del perfil no saturado.

2.3.1.2. Muestreo de material de relleno y de sedimentos para experiencias de laboratorio

2.3.1.2.1. Muestreo de material de relleno y de sedimentos para determinación de textura, mineralogía y humedad

Se realizaron muestreos destructivos mediante pala hélix (7,5 cm de diámetro) por duplicado en la parcela experimental, cada 30 cm hasta 180 cm. Las muestras de suelo (500 gr) fueron selladas en bolsas de polietileno grueso y transportadas inmediatamente al laboratorio para su tratamiento.

2.3.1.2.2. Muestreos de material de relleno para determinación de densidad aparente

Se realizaron muestreos por triplicado mediante barrenos hincados para cada intervalo de la ZNS (cada 30 cm hasta 180 cm de profundidad) con el objetivo de determinar la densidad aparente del suelo mediante el método del cilindro de volumen conocido (Blake y Hartge, 1986).

2.3.1.2.3. Muestreo de material para ensayos de adsorción

Se realizaron muestreos de los diferentes horizontes presentes en el perfil sedimentario de la parcela experimental, correspondientes a los 30, 150 y 220 cm de profundidad. Los sedimentos fueron utilizados para caracterizar el proceso de adsorción de cadmio (Cd) mediante ensayos de tipo "batch" para determinar

cinéticas e isotermas de adsorción-desorción en laboratorio. Los mismos serán especificados más adelante. Las muestras de suelo (500 gr) fueron selladas en bolsas de polietileno grueso y transportadas para su almacenamiento en el laboratorio para su posterior tratamiento.

2.3.1.2.4. Muestreo de suelo para análisis químicos

Se realizó un muestreo destructivo mediante pala hélix, a fin de analizar el comportamiento de los compuestos de nitrógeno durante los ensayos de movilidad de campo. El muestreo se llevó a cabo por triplicado. Las muestras de suelo (500 gr) fueron selladas en bolsas de polietileno grueso conservándose en frío (2-5° C) durante su transporte inmediato al laboratorio para su tratamiento y análisis. Los compuestos de interés son N-NH₄, N-NO₂ y N-NO₃. Se realizó un muestreo inicial previo al inicio del ensayo, para analizar las concentraciones naturales en los diferentes horizontes del perfil. Posteriormente, el muestreo se realizó luego de dos a cuatro meses desde cada aplicación de solutos en la parcela experimental.

2.3.2. Instalación y acondicionamiento de una parcela experimental

La parcela experimental se encuentra localizada dentro del predio de la empresa Profertil S.A y fue implantada originalmente con el objeto de los estudios realizados por Lafont (2009) de identificación y caracterización de contaminantes metálicos en el acuífero freático. Tras trabajos de acondicionamiento superficial, la misma fue reequipada con dos juegos de tensiómetros (Soil Measurements System) ubicados a 30, 60, 90, 120, 150 y 180 cm de profundidad. También se rehabilitó una perforación somera para el registro freatimétrico mediante sonda freatimétrica de registro continuo (LF-10). A la parcela existente, se anexaron dos nuevas parcelas donde se realizaron los ensayos de movilidad de compuestos de nitrógeno. Dentro de una de éstas se ubica uno de los sets de tensiómetros nombrados anteriormente (ver anexo Fotográfico Foto 2.3.2.a-d).

2.3.3. Mantenimiento de los instrumentos y toma de datos

Se realizaron varias campañas con el objeto de determinar la profundidad del nivel freático y recolectar datos tensiométricos, a fin de definir el potencial hidrodinámico total de cada tensiómetro en particular. Las mediciones se realizaron mediante un tensímetro electrónico de memoria sólida (Tensicorder Solinst), obteniéndose el valor del potencial hidrodinámico total. También, se monitoreó, a escala mensual, el estado de humedad presente en el suelo mediante muestreo destructivo para las mismas profundidades de interés.

2.3.4. Determinación de las propiedades físicas de la ZNS

2.3.4.1. Determinación de la conductividad hidráulica no saturada del suelo

La conductividad no saturada del suelo fue determinada mediante un infiltrómetro de tensión (Soil System Corp.). Se realizaron por triplicado ensayos de infiltración a tensiones negativas de 3, 6 y 15 cm H₂O para el nivel superficial del suelo de la parcela experimental.

2.3.4.1. Determinación de la conductividad hidráulica saturada de la ZNS

La conductividad hidráulica saturada fue determinada para los intervalos de interés del subsuelo en la parcela experimental, mediante el método del sondeo inverso o "porchet" (Ojha *et al.* 2017). El método consiste en abrir un orificio de una longitud dada, llenarlo de agua y medir la velocidad de descenso del nivel de agua. En campo se realizó el ensayo profundizando gradualmente el orificio barrenado y completando con agua hasta la profundidad correspondiente. De esta manera es posible determinar la conductividad hidráulica de capas sucesivas.

2.3.5. Realización de ensayos de transporte de solutos

2.3.5.1. Ensayos de movilidad de compuestos de nitrógeno

Se realizaron ensayos de transporte de solutos mediante la aplicación de urea (46% N) y solución de agua amoniacal (NH_4OH), dentro de las parcelas diseñadas para tal fin (ver anexo Fotográfico Foto 2.3.5.a). A las aplicaciones de las sustancias le siguieron riegos mensuales de una lámina de agua equivalente a 25 mm, hasta el periodo de muestreo. Los ingresos de agua a la parcela tienen como finalidad simular la pérdida de cañerías, tanques, cámaras, etc.; eventos comunes en el área industrial de Bahía Blanca. Estos episodios imprimen condiciones de humedad al sistema no saturado, que se alejan de la dinámica natural. Especificaciones y el cronograma seguido en los ensayos de campo se describen en detalle en el capítulo 7 de la presente tesis.

2.3.5.2. Determinación de la tasa de volatilización de amoniacado

Se determinó la tasa de volatilización de amoniacado de acuerdo con la metodología de Cabrera *et al.* (1994). El método consiste en atrapar el N-NH_3 por medio de un cilindro de polietileno de 28 cm de diámetro por 45 cm de altura que presenta en su parte superior dos planchas de poliuretano de 1,5 cm de espesor. Estas fueron embebidas con H_2SO_4 1N y separadas 15 cm entre sí. El NH_3 volatilizado es atrapado por la plancha inferior, mientras que la superior evita que se contamine con NH_3 proveniente de otros lugares. Las planchas, posteriormente, son lavadas con 1 litro de agua desmineralizada y una alícuota de 25 ml se dispone para su análisis en laboratorio. La trampa fue enterrada de 5 a 7 cm dentro del suelo, para evitar escapes hacia la atmósfera. La volatilización de NH_3 se expresó en g.m^{-2} , considerando la superficie del suelo cubierta por la cámara ($615,44 \text{ cm}^2$). La experiencia se repitió para cada fuente de nitrógeno aplicada al suelo (ver anexo Fotográfico Foto 2.3.5.b).

.2.4. Tareas de laboratorio

2.4.1. Caracterización del material de relleno y sedimentos muestreados

2.4.1.1. Análisis granulométrico

Las muestras colectadas (100 gr) fueron procesadas por el método de tamizado en húmedo para separar las fracciones gruesas y finas por vía húmeda. La fracción arena fue clasificada por el método de tamizado y para la fracción fina fue analizada por técnica de pipeteo (Gee y Bauder, 1986).

2.4.1.2. Humedad volumétrica

Una porción de la muestra recolectada (100 gr) en la parcela experimental para dicho fin fue pesada en húmedo y en seco (luego de 24 horas en estufa a 105-110°). Mediante la diferencia de peso se obtuvo la humedad gravimétrica, que, al relacionarla con la densidad aparente del suelo, se obtiene el valor de humedad volumétrica para cada profundidad muestreada.

2.4.1.3. Mineralogía

La mineralogía fue descrita por observación con lupa microscópica (Marca Leica) y técnica de difracción de rayos X (DRX). Los estudios de DRX se realizaron utilizando un difractómetro Rigaku Geiger Flex Dmax III-C con monocromador de grafito en CuK α (1.5418 Å) radiación (35 kV, 15 mA) perteneciente al Depto. de Geología (UNS). Las muestras se escanearon en el rango de 3 a 60° 2 θ en pasos de 0,01° y un tiempo de conteo de 5s por incremento de 2 θ .

2.4.1.4. Densidad aparente

La densidad aparente del suelo fue determinada mediante el método del cilindro de volumen conocido (Blake y Hartge, 1986). El muestreo mediante barreno hincado permitió la recolección de testigos de material inalterado, el cual fue secado en estufa a 105-110°C durante 24 horas, para luego ser pesado.

2.4.1.5. Caracterización química del suelo

El pH del suelo se determinó en una relación suelo-agua 1:2,5 con un medidor de pH digital (marca AZ-modelo 8601) con compensador automático de temperatura. El carbono orgánico total (COT) fue medido mediante combustión seca utilizando un analizador automático de carbono marca LECO modelo CR-12. El contenido de carbonatos presentes en el suelo fue determinado de acuerdo con el método de Bernard mediante un calcímetro de lectura directa (Hulsemann, 1966). El contenido de hierro se obtuvo por digestión del suelo en un digestor de microondas EMF Mars-5 y posteriormente se analizó por espectrometría de absorción atómica de llama en un equipo Hitachi Z-6100.

2.4.2. Metodologías de análisis químicos correspondientes a los ensayos de transporte de solutos

Los análisis químicos referidos a compuestos de nitrógeno en muestras de suelo fueron analizados por el laboratorio LANAQUI, dependiente del Depto. de Agronomía, Universidad Nacional del Sur. Los analitos de interés fueron: nitrógeno amoniacal ($N-NH_4$), nitrito ($N-NO_2$) y nitratos ($N-NO_3$). Para las determinaciones se utilizaron las metodologías estándar (APHA, AWWA, WPCF, 2005).

2.4.3. Ensayos de sorción de cadmio sobre los sedimentos de la parcela experimental

Se realizaron ensayos de adsorción-desorción de tipo "batch" para caracterizar el proceso de adsorción de Cd sobre el material de relleno y sedimentos de la parcela experimental (ver anexo Fotográfico Foto 2.4.3). En todos los casos se utilizó una relación suelo:solución 1:10 y KNO_3 0,01M como fuerza iónica. La función del electrolito es mantener la fuerza iónica constante en los diferentes ensayos.

2.4.3.1. Ensayos de isotermas de adsorción

Se determinó la isoterma de adsorción sobre las muestras correspondientes a los 30, 150 y 220 cm de profundidad. En cada ensayo 1 gr de suelo seco fue expuesto a 10 ml de solución de $CdNO_3$ durante 24 hs. Las

concentraciones utilizadas se encontraron en el rango de 0,5 a 460 mg.L⁻¹ Cd. Las muestras fueron centrifugadas a 5000 r.p.m durante 15 min, siendo el sobrenadante extraído para su análisis. La cantidad de Cd adsorbido fue determinada como la diferencia entre el Cd inicial y el Cd en equilibrio en el sobrenadante.

2.4.3.2. Ensayos de cinética de adsorción

Se realizaron ensayos de cinética de adsorción sobre los tres horizontes ensayados. En la experiencia 10 gr de suelo fueron expuestos a 100 ml de solución de 250 mg.L⁻¹ CdNO₃. Se realizó en una celda de agitación a 400 r.p.m durante 240 minutos. El ensayo finalizó tras reconocerse que se alcanzó el equilibrio en el proceso, siendo la concentración adsorbida casi-constante luego de ese instante. El pH de la solución fue estabilizado a valores de 4, 6 y 8 durante las respectivas experiencias, utilizando HNO₃ y K(OH) como soluciones buffer. Para cada tiempo analizado (2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 105, 120, 150, 180, 210 y 240 min) se tomó una muestra, la cual fue centrifugada a 5000 r.p.m durante 15 min, siendo el sobrenadante extraído para su análisis.

2.4.3.3. Ensayos de cinética de desorción

Se realizaron ensayos de cinética de adsorción-desorción sobre los tres materiales analizados. El sedimento fue inicialmente expuesto a una solución de 250 mg.L⁻¹ CdNO₃ durante 24 hs. Posteriormente, se analizó la desorción del metal tras realizar dos lavados con una solución de NaNO₃ 1M, transcurridas 24 hs entre cada lavado. Cada ensayo de desorción se realizó en una celda de agitación a 400 r.p.m durante 240 minutos. Para cada tiempo (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 210 y 240 min) analizado se tomó una muestra, la cual fue centrifugada a 5000 r.p.m durante 15 min, siendo el sobrenadante extraído para su análisis.

2.4.3.4. Análisis químicos en los ensayos de sorción

Para todos los ensayos el Cd se analizó por espectrometría de absorción atómica de llama en un equipo GBC Avanta 932, perteneciente al Depto. de Química, Universidad Nacional del Sur.

2.5. Tareas de gabinete

2.5.1. Análisis de datos antecedentes y meteorológicos

Se analizaron las variables meteorológicas correspondientes a la serie 2010-2020. Los datos meteorológicos fueron provistos por la estación de registro continuo operada, en el lugar de estudio, por el Comité Técnico Ejecutivo (CTE) de la Subsecretaria de Gestión Ambiental de la Municipalidad de Bahía Blanca.

La distribución de precipitaciones anual fue determinada, conjuntamente al cálculo de la evapotranspiración potencial para el área de estudio de acuerdo con la metodología de Penman-Monteith modificada por la FAO N° 56 (Allen *et al.* 1998) y Hargreaves (1975).

Se procesaron freatigramas antecedentes de la zona de estudio. A partir de estos datos, se logró la calibración de los programas computarizados de cálculo del balance de humedad del suelo: Balshort V.3. (modificado de Carrica, 1993) y HYDRUS 1D (Simunek *et al.* 2013). Una vez calibrados, los programas permitieron realizar una estimación de las variables evapotranspiración real, escurrimiento superficial, recarga y almacenamiento de agua en la ZNS.

Los datos hidrológicos generados fueron utilizados para determinar la vulnerabilidad intrínseca del acuífero freático según la metodología GOD (Foster e Hirata, 1988).

2.5.2. Características hidrodinámicas de la ZNS

2.5.2.1. Evolución de la humedad volumétrica y potencial hidrodinámico total

La caracterización de la hidrodinámica se realizó mediante perfiles de humedad y potencial hidrodinámico total. La interpretación de estos permitió identificar la dirección de flujo hídrico para cada intervalo de tiempo en la ZNS.

2.5.2.2. Monitoreo de los niveles piezométricos

El estudio de las oscilaciones piezométricas permitió efectuar una evaluación integral entre la dinámica de la zona no saturada y zona saturada,

caracterizando la transferencia de humedad entre ambas zonas y observando su relación con la precipitación, evapotranspiración y cualidades intrínsecas de la zona no saturada (contenido de humedad y tensión matricial).

2.5.2.3. Determinación de la curva de retención de humedad

La curva de retención de humedad o curva característica fue determinada para cada intervalo de interés de la zona no saturada, en base a los pares tensión-humedad volumétrica. El modelo hidráulico utilizado para su confección corresponde al propuesto por van Genuchten (1980).

2.5.2.4. Modelo de infiltración y porosidad conducente

Los ensayos de infiltración realizados con el infiltrómetro de tensión permitieron la optimización de los parámetros hidráulicos del suelo mediante la simulación del flujo de agua infiltrado en el software HYDRUS 2D/3D (Simunek *et al.* 2018). Los datos también fueron utilizados para determinar propiedades como: porosidad efectiva y proporción de poro conducente y sorptividad del suelo.

2.5.2.5. Simulación del flujo de agua no saturado en la parcela experimental

El flujo de agua en la ZNS se simuló a través de la aplicación del código HYDRUS 2D/3D (Simunek *et al.* 2018). El software permite la simulación numérica del flujo de agua y el transporte de solutos y calor en medios porosos no saturados y saturados. El código resuelve numéricamente la ecuación de Richards para el flujo hídrico y la ecuación de advección-dispersión para el transporte de solutos y calor. La ecuación de flujo además incorpora un término sumidero representativo de la extracción de agua por raíces de las plantas. Descripciones más detalladas de la metodología aplicada en el proceso de simulación numérica serán brindados en el capítulo 5.

2.5.3. Transporte de solutos en la ZNS

2.5.3.1. Transporte de compuestos de nitrógeno

El modelo hidrodinámico obtenido para la ZNS fue considerado como base para el transporte de solutos. Fueron simuladas las condiciones hidrodinámicas impuestas por acción antrópica, representada por riego artificial en las experiencias de campo. El modelo de transporte fue implementado para simular el movimiento de compuestos de nitrógeno ($N-NH_3+N-NH_4$, $N-NO_2$ y $N-NO_3$) durante los ensayos de campo. Descripciones más detalladas de la metodología aplicada en el proceso de simulación numérica serán dadas en el capítulo 7.

2.5.3.2. Evaluación del impacto de la ZNS sobre la movilidad de cadmio.

Los datos de laboratorio correspondientes a los ensayos de adsorción fueron modelados de acuerdo con las isothermas teóricas: lineal, Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich. La especiación del metal durante los ensayos de adsorción fue realizada mediante la aplicación del software Chemical Equilibrium Diagrams (Kakolowicz *et al.* 1967; Eriksson, 1979). Se relacionó la capacidad de retención de los sedimentos que componen la parcela experimental con sus cualidades fisicoquímicas.

Con el objeto de evaluar la movilidad del Cd en la ZNS se aplicó un modelo numérico (HYDRUS 2D/3D) capaz de simular el transporte del metal ante un evento hipotético de ingreso de Cd por deposición atmosférica. Se tuvieron en consideración los resultados de los ensayos de laboratorio relacionados al proceso de sorción (adsorción-desorción).

3. CARACTERIZACIÓN GENERAL DEL MEDIO FÍSICO Y BIOLÓGICO

3.1. Suelos y vegetación

3.1.1. Suelos

Los suelos de la zona se desarrollaron sobre sedimentos de origen marino bajo un régimen de humedad ácuico. En su mayoría, son suelos de escasa profundidad donde priman las texturas franco limosa a franco arcillosa. En la Figura 3.1.1, se incluye el mapa de suelos de Bahía Blanca y alrededores (INTA, 2022). En la región costera predomina un paisaje de llanuras y canales de marea, donde residen actualmente extensos salitrales. En esta se desarrollan Ustifluventes ácuicos y Salortides acuólicos (INTA, 1989).

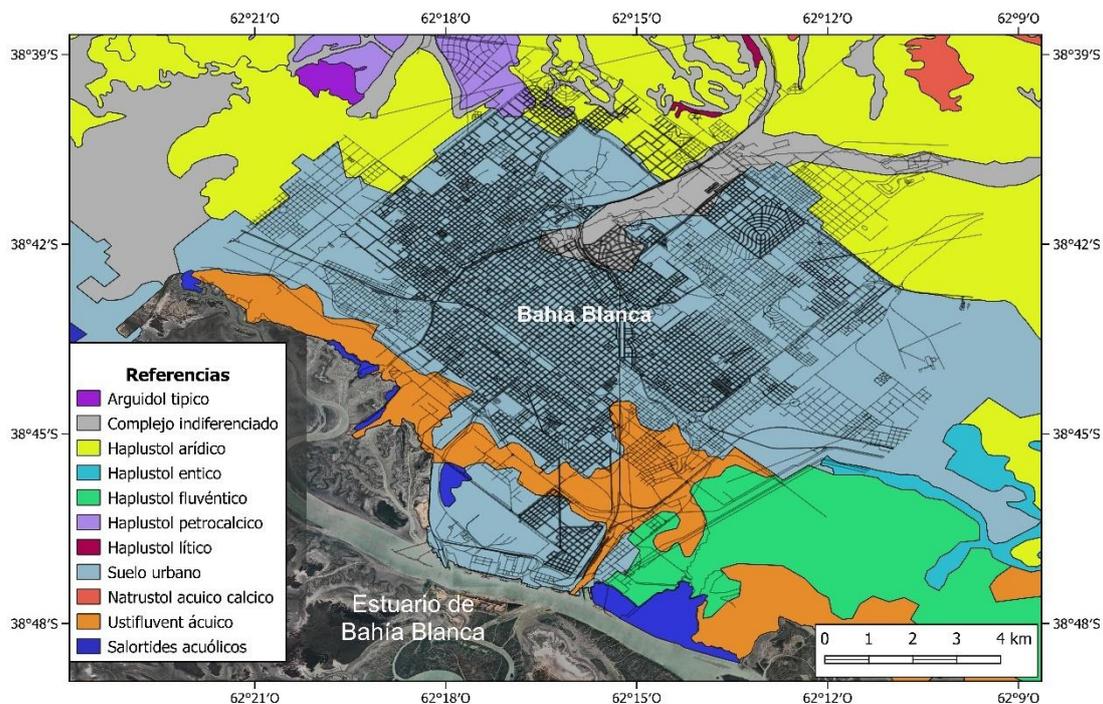


Figura 3.1.1. Mapa de suelos de la zona de Bahía Blanca. Modificado de INTA (2022).

Los Ustifluventes ácuicos presentan una textura franco-fina, tienen escaso desarrollo, salinos y mal drenados. En superficie, muestran efluorescencias salinas y en profundidad grandes cantidades de carbonato de calcio y rosetas de yeso. Se desarrollan sobre microelevaciones de la llanura de marea. Los Salortides acuólicos son poco desarrollados, presentan textura franco-gruesa, son mal drenados, alcalinos y salinos. En superficie muestran efluorescencias

salinas y carbonato de calcio en profundidad. Se ubican en aéreas planas y sectores de relieve cóncavo muy deprimidos (INTA,1989).

Para el área de estudio, Lafont (2009) describe suelos de escaso desarrollo, mal drenados, alcalinos y salinos, con muy escaso contenido de materia orgánica clasificándolos según la Soil Taxonomy como Acuisalid típico.

3.1.2. Vegetación y flora

La vegetación en la zona costera del estuario de Bahía Blanca fue estudiada por Lamberto *et al.* (1997), Villamil y Scoffield (2003) y Nebbia y Salba (2007).

En la zona intermareal se desarrollan sobre suelos salinos y arcillosos amplios cangrejales con vegetación muy escasa o nula, alternando con estepas bajas de *Sarcocornia perennis* (vidriera) y marismas de *Spartina alterniflora* (espartillo). Otras especies en las praderas y estepas halofitas son *Distichlis scoparia* (pasto salado), *Distichlis scoparia* (pelo de chanco) y *Limonium brasiliense* (guaycurú). Más allá del alcance de las mareas ordinarias aparecen comunidades vegetales dominadas por arbustos. Estas formaciones pueden ser altas (de más de 2 m de altura) dominadas por *Cyclolepis genistoides* (palo azul) o bajas, dominadas por *Atriplex undulata* (zampa crespa) o por *Allenrolfea patagónica* (jume).

La disposición de las unidades vegetales muestra una zonación desde los sectores costeros, encontrándose allí pocas especies tolerantes a los mayores niveles de estrés ambiental, hasta zonas más elevadas donde se reconoce mayor diversidad de especies, dada la existencia de condiciones menos extremas.

En las zonas donde se encuentra relleno artificial, aparecen varias especies introducidas por el hombre. Se reconoce gramíneas, eucaliptus (*Eucalyptus sp.*), plantas de pita (*Agave sp.*) y ejemplares aislados de Ilao-Ilín (*Lycium chilensis*). En sectores anegados, se desarrollan comunidades palustres formada por totoras (*Typha dominguensis*), colas de zorro (*Cortaderia*

selloana), flor amarilla (*Diplotaxis tenuifolia*) y cardo ruso (*Salsola kali*). Se observan dispersamente ejemplares de tamariscos (*Tamarix gallica*).

3.2. Fauna

Para la zona se destacan los trabajos realizados en el estudio de mamíferos por Cabrera y Yepes (1960), Olrog y Lucero (1981), Redford y Eisenberg (1992) y Massoia *et al.* (2000).

Entre las especies de mamíferos más comunes para el área de influencia se destaca el zorro gris (*Lycalopez gymnocercus*), zorrinos (*Conepatus chinga*), mulitas (*Dasypus hybridus* y *Dasypus novemcinctus*), peludos (*Chaetophractus villosus* y *Chaetophractus vellerosus*) y piches patagónicos (*Zaedyus pichiy*). Entre los roedores se pueden nombrar cuises (*Galea musteloides*, *Cavia aperea*), el tuco-tuco (*Ctenomys talarum*) y abundantes ratones y lauchas de campo (*Oryzomys flavescens*, *Oryzomys nigripes*, *Calomys laucha*, *Calomys musculus*, *Eligmodontia typus* y *Graomys griseoflavus*).

Dentro de las especies de mamíferos con problemas de conservación propios del sur de la Provincia de Buenos Aires y la zona de Bahía Blanca se pueden nombrar pumas (*Puma concolor puma*), guanacos (*Lama guanicoe*), maras (*Dolichotis patagonum*) y vizcachas (*Lagostomus maximus*).

En relación a las aves se destacan las gaviotas cocineras y cangrejeras (*Larus dominicanus*; *Larus atlanticus*), biguás (*Phalacrocorax brasilianus*) el ostrero común (*Haematopus palliatus*), el tero real (*Himantopus melanurus*), la garza blanca (*Egretta thula*), el flamenco austral (*Phoenicopterus chilensis*), el playerito rabadilla blanca (*Calidris fuscicollis*) y el chorlito doble collar (*Charadrius falklandicus*). El loro barranquero (*Cyanoliseus patagonus*), lechuzas de las vizcacheras (*Athene cuniculata*), tijeretas (*Muscivora tyrannus*), calandrias (*Mimus sp.*) y chimangos (*Larus dominicanus*) también son especímenes regulares en el área de Bahía Blanca. A esta gran variedad se suman las aves que visitan la zona durante sus migraciones estacionales (Delhey y Petracci, 2004).

En la zona de estudio también se han observado algunas especies de reptiles, puntualmente las lagartijas de los géneros *Liolaemus* (*Liolaemus Wiegmanni* y *Liolaemus darwini*), *Cnemidophorus* (*Cnemidophorus longicaudatus*) y *Stenocercus* (*Stenocercus pectinatus*); las víboras ciegas (*Anops kingii*; *Amphisbaena darwini*), algunas serpientes como las yararás (*Bothrops alternatus* y *Bothrops ammodytoides*), falsa coral (*Oxyrhopus rhombifer*) y parejera (*Philodryas patagoniensis*); y lagartos overos como *Tupinambis merianae* (Montero, 1996; Aiasa y Gorla, 2010).

Con respecto a los anfibios, el sapo de las cuevas (*Bufo granulatus*), la rana criolla (*Leptodactylus ocellatus*) y la ranita de zarzal (*Hyla pulch*) son los ejemplares más frecuentes (Gallardo, 1974, 1987).

3.3. Geomorfología

Las características geomorfológicas para el área de estudio fueron descritas por Fidalgo (1983) quien clasificó y definió las unidades geomorfológicas. Se realiza una separación entre unidades actuales y antiguas. Se denominó unidad geomorfológica actual a aquellas que muestran modificaciones por la acción antrópica pero aún conservan un funcionamiento natural.

Las unidades geomorfológicas actuales se asocian a la dinámica del Estuario de Bahía Blanca, siendo el rasgo geomorfológico más notable del área.

Relleno de Marea: Comprende la zona ubicada entre la línea de pleamar y bajamar. Se compone de sedimentos limo-arcillosos sobre los cuales se desarrollan amplios cangrejales.

Canales de Marea: Comprende el canal principal y respectivos tributarios ubicados dentro del ámbito estuarial.

Dentro de las unidades geomorfológicas antiguas se definió:

Plataforma de abrasión: Área plana conformada por los eventos erosivos registrados durante las ingresiones holocenas, labrada sobre los sedimentos de edad Pleistocena.

Actualmente, el área de estudio es una zona costera llana, de escasa pendiente (2 a 3‰) que no supera la cota de los 4 m s.n.m. El nivel de descarga del sistema hidrológico comprende al estuario de Bahía Blanca. Geomorfológicamente, abarca una plataforma de abrasión marina labrada sobre sedimentos Plio-pleistocénicos por las ingresiones marinas holocenas, sobre la cual se depositan sedimentos de origen marino, asociados a rellenos de marea. Las áreas que denotan condiciones naturales se presentan como relictos restringidos, ya que la mayor parte del área se encuentra modificada por el hombre. Entre las acciones antrópicas se destacan la modificación de los suelos por introducción de material de relleno que actúa como cubierta, la realización de zanjas de drenaje destinadas a disminuir las anegaciones y la introducción de flora alóctona.

5.4. Geología

5.4.1. Marco geológico regional

Regionalmente el área de estudio se ubica dentro del sector noroccidental de la cuenca del Colorado de edad cretácica cuyo límite norte lo constituye la región morfoestructural de las Sierras Australes (Gebhard, 2005; Gerster, 2011)

En la Figura 3.4.1, se detalla la columna estratigráfica del subsuelo del área de Bahía Blanca. Su basamento lo constituyen depósitos paleozoicos aflorantes en las Sierras de Ventania, en especial los depósitos pérmicos equivalentes a la Formación Tunas (Bonorino, 1988). Su profundidad de yacencia es muy variable producto de la tectónica y de las acciones erosivas a las que han sido sometidas. En base a datos de perforación, las rocas cuarcíticas fueron detectadas a los 1.730 m de profundidad a 8 km al norte de Bahía Blanca, mientras que a 5 km al oeste de esta se reconocieron a 724 m (Bonorino, 1988). Excepto los afloramientos de rocas paleozoicas de las sierras, el resto del área se encuentra cubierta por sedimentos del Terciario superior y Cuaternario. La información de subsuelo consiste principalmente de relevamientos geofísicos y escasas perforaciones profundas (Carrica, 1998).

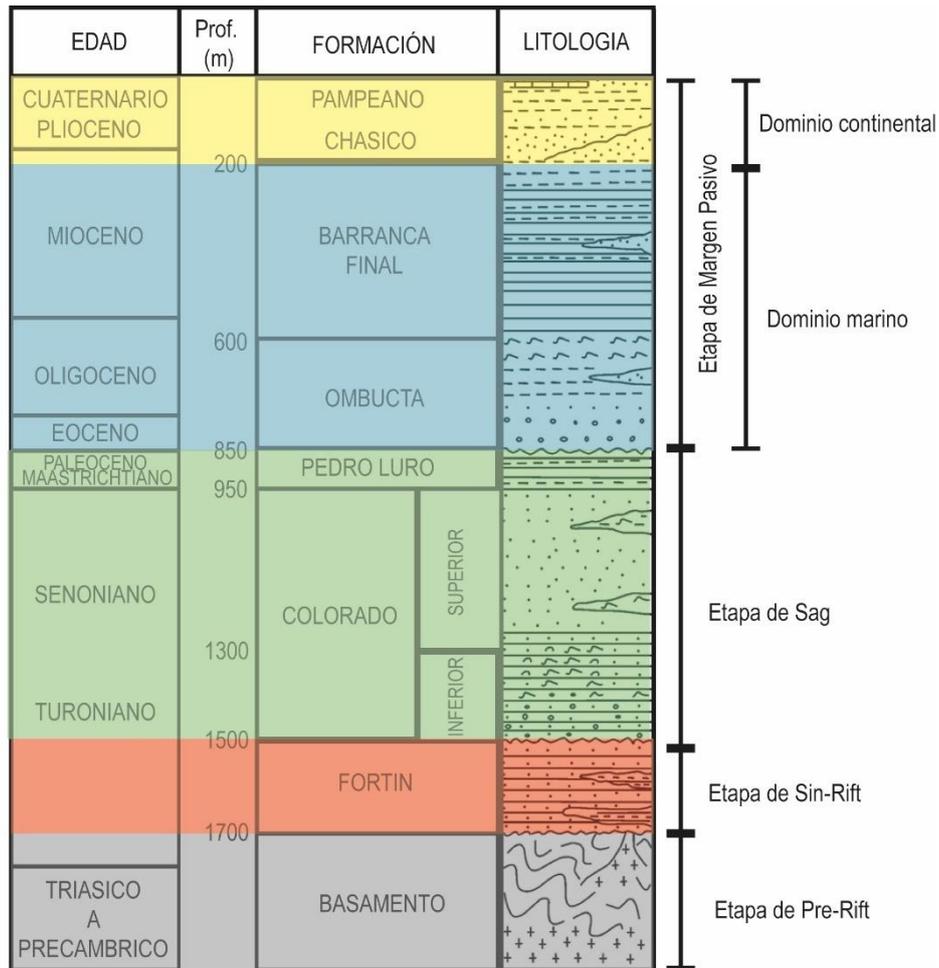


Figura 3.4.1. Columna estratigráfica del subsuelo del área de Bahía Blanca (Modificado de Bonorino, 1988).

Las sedimentitas cenozoicas forman parte del relleno de la cuenca del Colorado, desarrollada principalmente en la plataforma continental argentina y el sector sudoeste de la provincia de Buenos Aires (Visconti *et al.* 2003; Gebhard, 2005). Es una de las cuencas de margen atlántico pertenecientes al sistema de rift intracratónico generado durante el Jurásico medio a superior (Fryklund *et al.* 1996). Esta cuenca tiene un origen extensional y su evolución ha sido dividida en cuatro etapas diferentes (Yrigoyen, 1999). La columna estratigráfica comienza con la Formación Fortín de probable edad poscenoniana, reconocida como los sedimentos más antiguos y asignados a la etapa de "sin-rift". Está compuesta por areniscas cuarzosas y lutitas depositadas en un ambiente de llanura aluvial madura. La etapa de "sag" o hundimiento térmico comprendería sedimentitas asignadas a las Formaciones Río Colorado y Pedro Luro. Los sedimentos de la Fm. Río Colorado son de edad Cretácico superior

(Zambrano, 1980) y se acumularon en un ambiente de llanura aluvial en condiciones oxidantes. Durante el límite Cretácico/Paleógeno se depositaron arcillitas de la Formación Pedro Luro. Se trata de los depósitos marinos más antiguos de la cuenca del Colorado y está representada por lutitas y arcillitas grises calcáreas y calizas arcillosas y arenosas acumuladas en un ambiente de aguas tranquilas y condiciones reductoras (Bonorino, 1988). Suprayacen a los sedimentos anteriores depósitos pertenecientes a la fase de margen pasivo. La Formación Ombucta, está compuesta por areniscas rojizas y arcillas yesíferas y tobas intercaladas depositadas en un ambiente de llanura aluvial, de edad Eoceno-Oligoceno. Sobre los sedimentos anteriores se encuentran, en concordancia, las arcillas y arcillitas arenosas de color verde, yesíferas, que corresponden a la Formación Barranca Final. Estas fueron depositadas en un ambiente de plataforma, establecida a la ingresión denominada "Entrerriense" por su microfauna asignada al Mioceno medio-tardío (Malumián *et al.* 1998).

Los depósitos de la Fm. Barranca Final pasan transicionalmente a sedimentos limo areno-arcillosos, con intercalaciones de arenas y gravas correspondientes a la Formación Chasicó. Esta unidad se asigna al Mioceno superior y se depositó en un ambiente de llanura aluvial madura (Bonorino, 1988). El pasaje de esta formación al denominado genéricamente "Sedimentos Pampeanos" (Fidalgo *et al.* 1975) es transicional, encontrándose este último ampliamente distribuido en toda la cuenca aflorando o en posiciones muy cercanas a la superficie. Su importancia hidrogeológica radica en alojar al acuífero libre de la región (Carrica, 1998).

5.4.2. Geología del área de estudio

Localmente, la geología se conforma de sedimentos neógenos y cuaternarios. Se describen sobre la base de los trabajos realizados por Fidalgo (1983).

3.4.2.1. Sedimentos Pampeanos

Esta Formación se constituye por depósitos loessicos definidos por Fidalgo *et al.* (1975) de Edad Plioceno medio a superior – Pleistoceno, los cuales subyacen en el área de estudio a los depósitos marinos recientes de la Fm.

Maldonado (Fidalgo, 1983). Folguera *et al.* (2017) agrupa a estos depósitos en la Fm. Cerro Azul, de edad Mioceno superior.

La unidad presenta una amplia distribución regional a lo largo del sudoeste y litoral de la Provincia de Buenos Aires. Bonorino (1988) indica espesores cercanos a los 200 m en base a datos de perforaciones ubicadas en las localidades de Ing. White y Cerri para el conjunto de las Formaciones Sedimentos Pampeanos y Chasicó. En estudios más recientes, Folguera *et al.* (2017) asigna espesores de hasta 100 m a la Fm. Cerro azul. En el área de Cabildo, a 50 km al noreste de Bahía Blanca, Albouy *et al.* (2011) estiman espesores de unos 200 m para los Sedimentos Pampeanos, que se acuñan hacia los afloramientos serranos. Su litología está constituida por limolitas, limolitas arenosas y areniscas limosas muy finas, color castaño rojizo, con aspecto general homogéneo y estratificación mal definida, con frecuentes nódulos carbonáticos y evidencias pedogenéticas (Folguera *et al.* 2017). En la zona costera comprende principalmente de limos arenosos pardo-rojizos cementados con carbonato de calcio. Paleoambientalmente, las sedimentitas tienen un origen continental, con influencia eólica y fluvial. Mineralógicamente se componen de trizas de vidrio volcánico, plagioclasas de composición oligoclasa-andesina, feldespatos pótasicos, cuarzo, calcita y minerales ferromagnéticos alterados; presentando en menores cantidades hornblenda, turmalina, muscovita, biotita, epidoto y circón (Teruggi, 1957; Rossi, 1996; Limbozzi *et al.* 2005).

La unidad aflora aproximadamente a partir de la cota 10 m y en el área portuaria conforma el piso del canal de navegación por tareas de dragado.

3.4.2.2. Formación Maldonado y otros depósitos cuaternarios

La Fm. Maldonado (Fidalgo, 1983) comprende depósitos de origen marino caracterizados como una facie granodecreciente, con arenas oscuras en la base (con contenidos de fracción limo o limo arcilla menor al 35%) que pasan gradualmente a limos arenosos, limos arcillosos y arcillas limosas (carente o con contenidos muy pobres de arena). Se los atribuye a sedimentos depositados en un ambiente de albúfera y marisma costera.

La mineralogía de las arenas basales es comparable con la descripta a los Sedimentos Pampeanos, en tanto que la de las arcillas superiores se encuentra representada por una asociación de montmorillonita-illita (Lafont, 2009).

Los sedimentos limo arcillosos y arcillosos superficiales de la Fm. Maldonado son susceptibles según su contenido de humedad, a sufrir expansiones y contracciones que generan movimientos que afectan las cimentaciones. Esto es debido principalmente a la presencia de minerales de la arcilla, en especial a los de grupo de las montmorillonitas (Fidalgo, 1983).

La Fm. Maldonado yace en discordancia erosiva sobre depósitos arenosos innominados, también de origen marino, de edad pleistocena (Chaar *et al.* 1992). Estos depósitos muestran un espesor máximo de 10 m, acuñándose hacia el norte sobre los Sedimentos Pampeanos y hacia el sur continúa por debajo de la Fm. Maldonado.

El relleno artificial de los suelos está constituido por los Sedimentos Pampeanos triturados y compactados artificialmente. Se observan niveles de 0,4 a 2 m de espesor (Lafont, 2009). Sobre este material se asientan las plantas industriales y las vías de comunicación. En el área circundante a los canales de navegación se adiciona material arenoso mediano a fino originado durante las tareas de dragado del estuario.

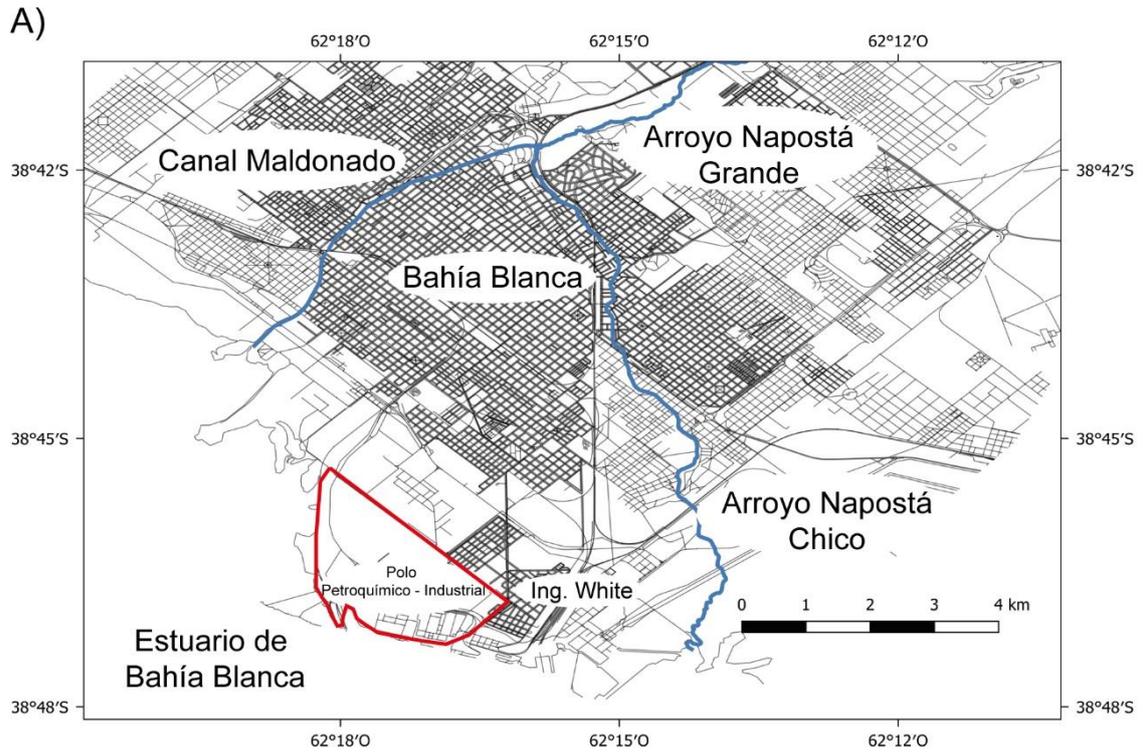
4. HIDROLOGÍA SUPERFICIAL Y SUBTERRÁNEA

4.1. Hidrología superficial

La zona de estudio pertenece al área de interfluvio de la cuenca del Arroyo Napostá Grande limitando al oeste con el canal Maldonado y el Napostá Chico al este (Fig. 4.1). Se caracteriza por la carencia de una red natural de drenaje superficial. Tras la construcción de obras referidas a la infraestructura férrea a comienzos del siglo XX, el escurrimiento superficial de las aguas hacia el estuario se vio modificado, generando anegaciones localizadas en terrenos bajos por afloramiento de la capa freática. En estos terrenos, donde actualmente se ubican las plantas del polo petroquímico-industrial, se han construido numerosas zanjas poco profundas y de distribución anárquica a modo de drenar el área (Fig. 4.1). Las mismas atraviesan en distintos sentidos el área de estudio. La escasa pendiente natural del terreno y de las zanjas construidas, induce a una muy lenta velocidad de flujo y por lo tanto a un bajo caudal de drenaje (Carrica *et al.* 2003).

Estudios realizados por FUNS (2007) indican que esta red de drenaje permanece inactiva gran parte del año activándose en casos de grandes precipitaciones. Esta situación, no significa que no exista descarga de agua subterránea hacia el sistema, sino que la tasa de esta sería menor que la magnitud de evapotranspiración. A su vez muchas zanjas de drenaje presentan su piso a una cota superior que la profundidad de la superficie freática, siendo únicamente posible la descarga de agua subterránea en épocas estivales donde el nivel freático se encuentra en su máxima expresión.

Impacto de la zona no saturada en el transporte de metales pesados y compuestos de nitrógeno (amonio, nitritos y nitratos), en el área industrial de Bahía Blanca



B)

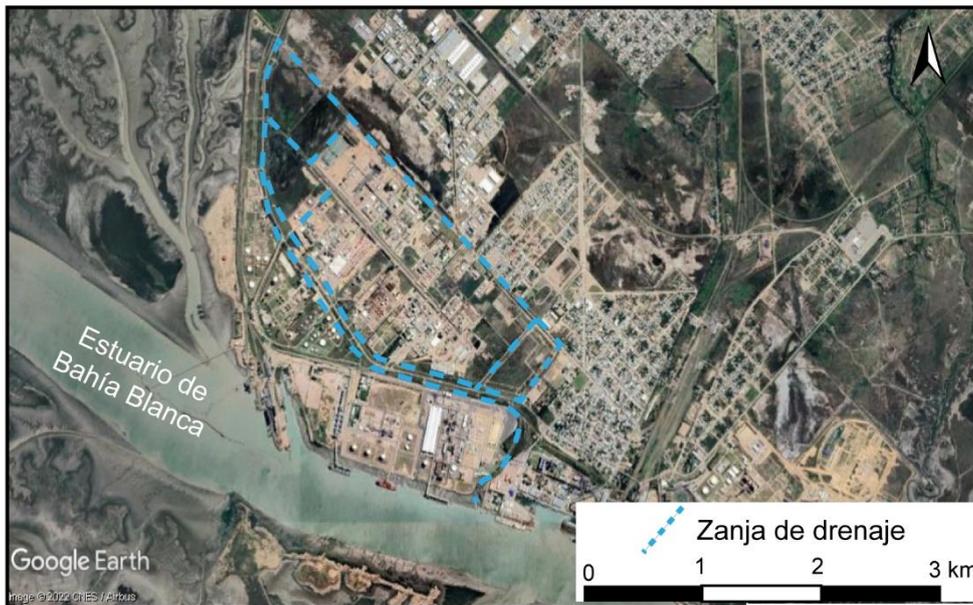


Figura 4.1. Hidrología superficial del área de estudio. A) Área de interfluvio de la cuenca del Arroyo Napostá Grande. B) Distribución zanjas de drenaje, área industrial.

4.2. Hidrología subterránea

4.2.1. Hidrogeología

Las unidades geológicas descritas en el capítulo 3 pueden agruparse desde el punto de vista del agua subterránea en dos secciones hidrogeológicas: Pampeana y Pospampeana (Fig. 4.2.1). El comportamiento de la hidrogeología local fue definido por Bonorino y Sala (1983), Sala *et al.* (1985), Carrica *et al.* (2003), Carrica y Lexow (2006), Albouy *et al.* (2007), y Scherger *et al.* (2019a, 2019b).

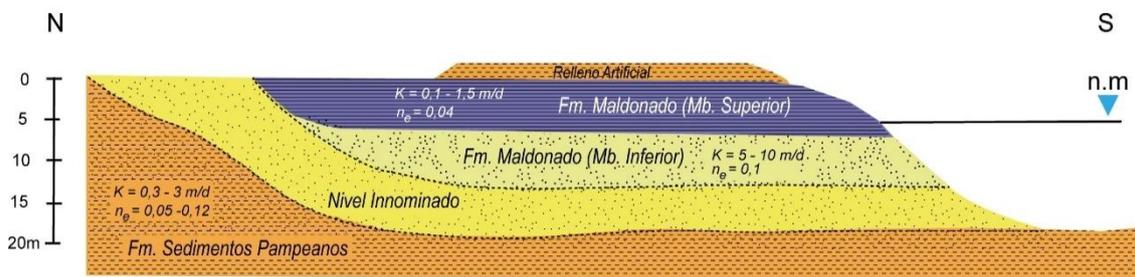


Figura 4.2.1. Bosquejo litoestratigráfico del área de estudio (Modificado de Albouy *et al.* 2007).

4.2.1.1. Sección hidrogeológica pampeana

Se encuentra constituida por los Sedimentos Pampeanos loésicos que se extienden en todo el subsuelo de la región, ubicándose en la costa a una profundidad cercana a los 15 metros. Presentan anisotropías hidrolíticas locales debido a los procesos sedimentarios que le dieron origen, generando una alternancia de niveles acuíferos-acuitardos (sistema multicapa). Sin embargo, regionalmente los Sedimentos Pampeanos se comportan como un único sistema de transmisión de agua, de relativa homogeneidad.

La transmisividad promedio de los niveles acuíferos de estos sedimentos es del orden de los $150 \text{ m}^2 \cdot \text{día}^{-1}$ para los primeros 100 metros de espesor, con conductividades hidráulicas que varían entre $0,3$ y $3 \text{ m} \cdot \text{día}^{-1}$ y coeficientes de almacenamiento de $0,05$ a $0,12$ (Carrica, 1998). La presencia de macroporos (microfisuras y canalículos) otorga un aumento en su permeabilidad dada su significativa porosidad secundaria.

4.2.1.2. Sección hidrogeológica pospampeana

Comprende los sedimentos de la Fm. Maldonado y los suelos actuales que cubren la sección anterior con un espesor de hasta 12 metros. El nivel inferior de dicha formación está representado por arenas de buena conductividad hidráulica que gradan a sedimentos predominantemente arcillosos los cuales presentan una importante porosidad secundaria debida a macroporos (bioturbación y grietas). Se citan valores de transmisividad del orden de los 50 $\text{m}^2.\text{día}^{-1}$ y porosidades efectivas del 10 % en la sección inferior disminuyendo hacia la superficie al 4 % y conductividad hidráulica entre 0,1 y 1,5 $\text{m}.\text{día}^{-1}$, correspondiendo los valores más reducidos a los materiales arcillosos superiores mientras que los valores superiores corresponden a los niveles basales más arenosos (Bonorino y Sala, 1983).

La presencia de arcillas en superficie y la escasa o nula profundidad del nivel freático, determinan el predominio de movimientos hídricos verticales y la transferencia del agua por ascenso capilar, potenciando la concentración de sales por evapotranspiración y la precipitación de efluorescencias en la superficie. Por otra parte, la escasa velocidad del flujo subterráneo lateral impide el normal lixiviado de las sales y favorece la concentración salina en el acuífero (Albouy *et al.* 2007; Scherger *et al.* 2019a).

Desde el punto de vista del funcionamiento global las arenas basales y las arcillas superiores se pueden considerar como un sistema continuo de transmisión de agua.

En las áreas donde se encuentran rellenos artificiales, que tapizan la Fm. Maldonado, se registran valores de permeabilidad mayores. Esto sumado a la presencia de porosidad secundaria en las arcillas de la Fm. Maldonado permite la existencia de un importante volumen de recarga al acuífero freático, a lo largo de todo el año (Carrica y Lexow, 2006; Albouy *et al.* 2007).

4.2.2. Hidrodinámica

La morfología de la superficie freática muestra naturalmente una distribución similar a la superficie topográfica natural, donde las líneas de flujo

subterráneo presentan una dirección predominante hacia el estuario (Fig. 4.2.2.a). Esta disposición de la superficie freática caracterizada por bajos gradientes hidráulicos y un sentido de flujo de dirección NO se mantiene a mediana escala, siendo registrados a escala local cambios hidrodinámicos relacionados a la acción antrópica sobre el medio. Como antecedente de la hidrodinámica del acuífero freático, se toma como referencia los estudios realizados por Bonorino y Sala (1983) y Sala *et al.* (1985), previos a las principales obras de construcción del área industrial y petroquímica.

La escasa diferencia entre las cotas topográficas y el nivel de descarga en el estuario, sumado a la mediana permeabilidad de los sedimentos, impiden la existencia de grandes espesores de la ZNS. Como consecuencia, sitios topográficamente deprimidos son susceptibles a frecuentes anegamientos relacionados al afloramiento del agua subterránea, especialmente durante los meses de menores tasas de evapotranspiración.

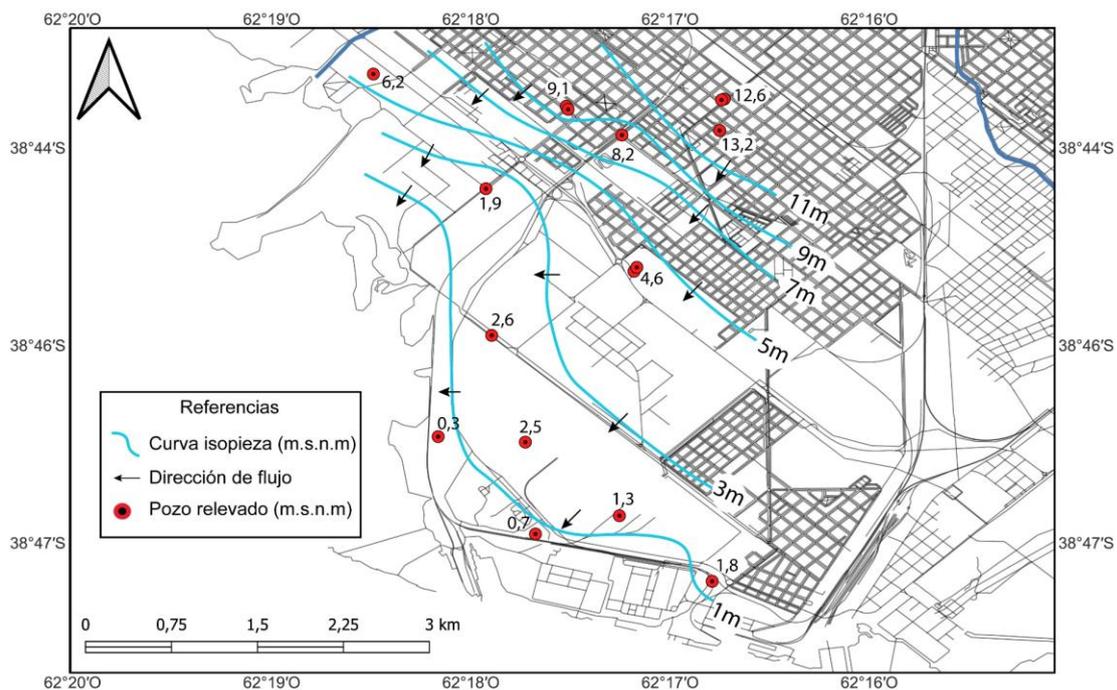


Figura 4.2.2.a. Esquema piezométrico del acuífero freático costero (noviembre del 2018).

Las condiciones hidrogeológicas naturales fueron alteradas por la introducción de obras antrópicas, relacionadas a la implantación del complejo petroquímico-industrial de Bahía Blanca. Se llevaron a cabo rellenos artificiales

de suelo compactado, construido numerosas zanjas con el objetivo de drenar las zonas inundables, como así también, bombeos de agua para fines de riego o remediación del recurso hídrico subterráneo (Carrica *et al.* 2003). Con anterioridad a la instalación de las plantas industriales, Bonorino y Sala (1983) determinan que el flujo subterráneo local de la capa freática tenía naturalmente una muy lenta circulación general en dirección a su nivel de descarga natural, el estuario (Fig. 4.2.2.b). Esta condición fue modificada, ya que los sectores con relleno artificial de suelos presentan superficies freáticas con altos valores piezométricos (domos) que generan direcciones de flujo en algunos casos inversas a las naturales. Esta situación fue demostrada por OSBA (1991) (Fig. 4.2.2.c) y Carrica *et al.* (2003) (Fig. 4.2.2.d). En estos sectores donde se implantan las instalaciones industriales se ha determinado que los valores de recarga duplican a los valores presentes en suelos naturales (Carrica y Lexow, 2006). Los gradientes hidráulicos se ven aumentados ocasionando un incremento en la velocidad de circulación hacia los lugares de descarga comprendidos por las zanjas de drenaje y el estuario. El aumento del volumen de descarga al mar, con la consecuente reducción del tiempo de tránsito por parte de los solutos disueltos en el agua, ya sea por vías superficiales o subterráneas constituye un potencial riesgo ambiental al ecosistema del estuario (Carrica *et al.* 2003, Carrica *et al.* 2008).

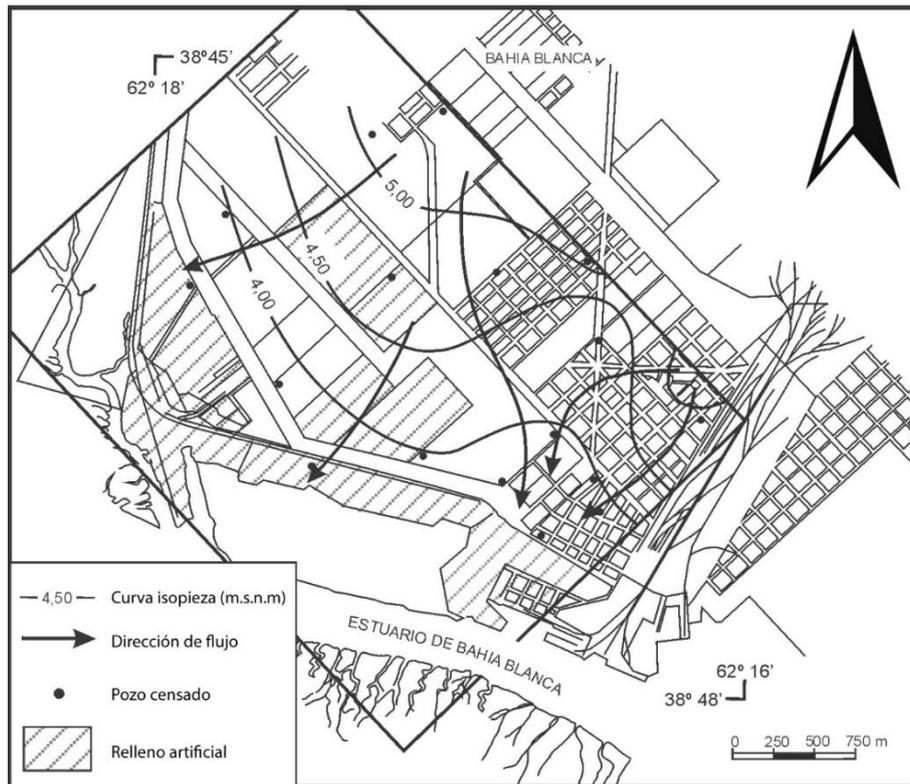


Figura 4.2.2.b. Mapa de isopiezas para la zona de estudio según Bonorino y Sala (1983) (Modificado de Lafont, 2009).

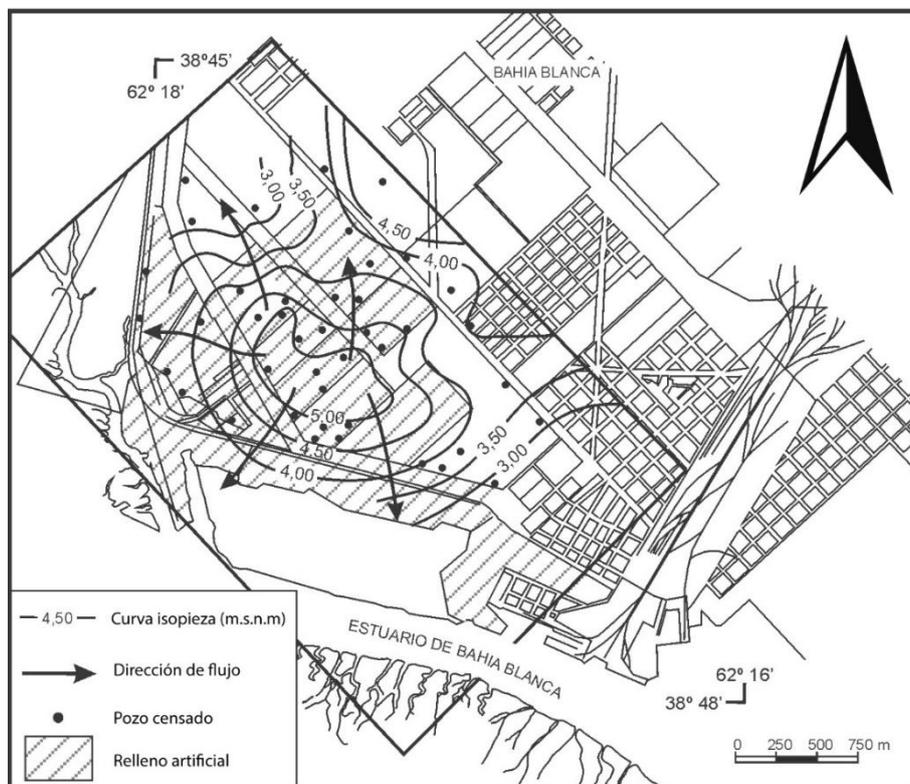


Figura 4.2.2.c. Mapa de isopiezas para la zona de estudio según OSBA (1991) (Modificado de Lafont, 2009).

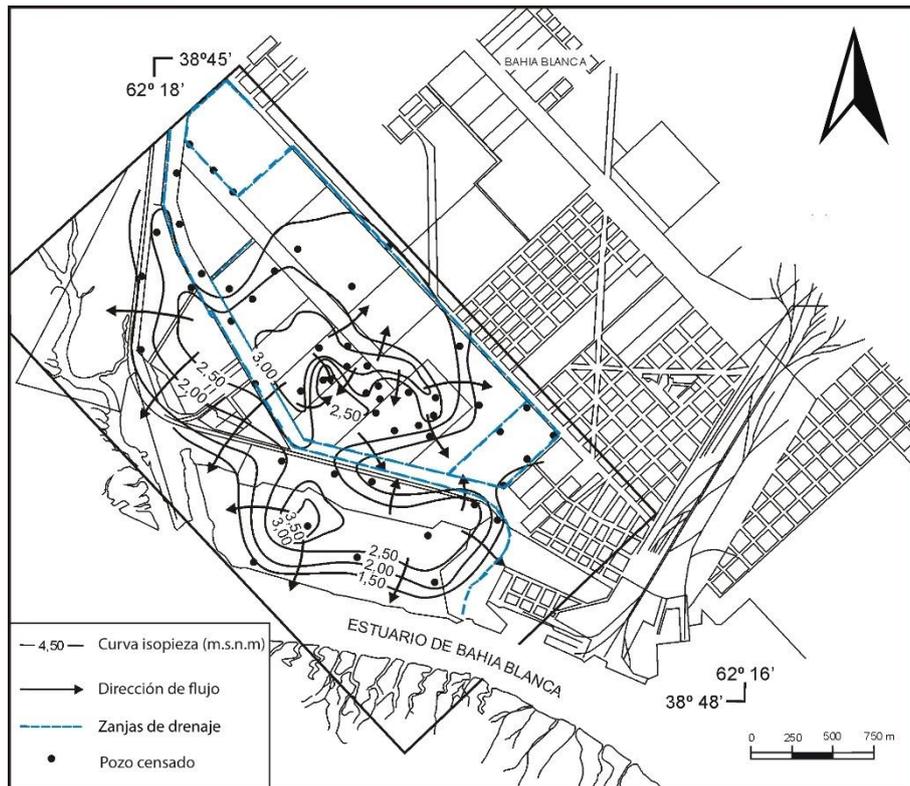


Figura 4.2.2.d. Mapa de isopiezas para la zona de estudio según Carrica *et al.* (2003) (Modificado de Lafont, 2009).

4.3. Hidrometeorología

El área de estudio se encuentra emplazada dentro de la banda templada de la República Argentina, en el límite entre el clima de dominio Atlántico, denominado subhúmedo de llanura y el clima de la faja árida semiárido de las planicies (Aldalur, 2010). El clima de la ciudad de Bahía Blanca es templado, con valores medios de temperatura comprendidos entre 14 °C y 20 °C y estaciones térmicas bien diferenciadas (Capelli de Steffens y Campo de Ferreras, 2004). En cuanto al viento, las direcciones predominantes provienen del Noroeste y Oeste, siendo menores del Sureste, Sur y Suroeste. Para la ciudad de Bahía Blanca se han medido velocidades medias de 24 km.h⁻¹ (Capelli de Steffens *et al.* 2006). Las precipitaciones medias para el período de 1908 – 2008 en el suroeste bonaerense se estimó 584 mm por Campo *et al.* 2009. Los máximos valores de precipitación se manifiestan en verano y primavera, y los mínimos en invierno (Campo de Ferreras *et al.* 2004).

4.3.1. Pluviometría

Las precipitaciones históricas para el área de estudio (serie 1890-2000) muestran una media anual de 555 mm (Caló *et al.* 2004). De acuerdo con la serie 2010-2019 se estima un valor de precipitaciones promedio de 520 mm (Fig. 4.3.1). Las precipitaciones mensuales para la serie se presentan en la Tabla 4.3.1.a (ver anexo Hidrología). Las estaciones más lluviosas corresponden a los meses de verano (30,3%) y primavera (30,9%) en ese orden, siendo otoño (21,8%) e invierno (14,4%) los meses más secos, respectivamente. Al analizar la serie se observa que los años 2012 y 2013 fueron años excepcionalmente secos, con valores de precipitación acumulada de 395 mm y 318 mm, respectivamente. Por su parte, los años 2016 y 2017 corresponden a años pluviométricamente húmedos, donde las lluvias acumuladas fueron de 643 mm y 845 mm en cada caso.

Durante la serie analizada la distribución estacional normal de lluvias se respeta en los años 2010, 2011, 2012 y 2018. Los años restantes presentaron otoños o inviernos lluviosos. Los años 2014 y 2016 se caracterizan por una distribución errática de los acumulados estacionarios. En el año 2014 las precipitaciones se distribuyen prácticamente de manera equitativa durante todas las estaciones del año. Por su parte el periodo 2016, se caracteriza por un otoño muy húmedo (35% de la precipitación anual), duplicando la media normal para los años anteriores de la serie. El año 2017, el más húmedo de todos, muestra precipitaciones invernales excepcionales, efecto similar ocurrido en el período 2014.

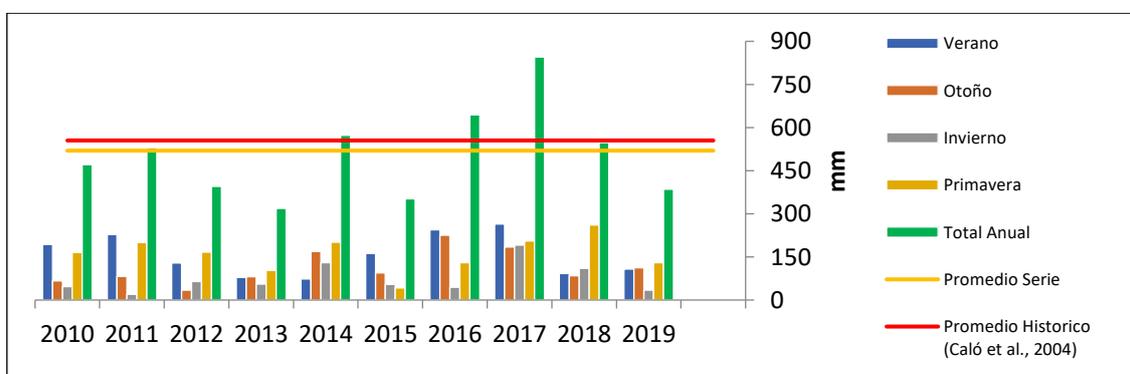


Figura 4.3.1. Datos pluviométricos para la serie 2010-2019.

Al analizar la distribución de eventos pluviométricos a lo largo de la serie (Tabla 4.3.1.b), se observa que aproximadamente el 23% de los días del año registran lluvias ($P > 0,1$ mm). De todos modos, los eventos de gran magnitud ($P > 20$ mm.día⁻¹) se registran en escasa cantidad de días (0,5 – 1,1% días del año en años secos y 2,2 – 3,8% días del año en años húmedos). Durante estos eventos se concentra gran parte del milimetraje acumulado anual.

Puede indicarse que, aunque las series de largos periodos de tiempo respetan el rango de milimetraje anual como su distribución estacional, cada año de la serie debe ser analizado en particular. Esto se debe principalmente a la existencia de años excepcionalmente secos o húmedos y/o distribuciones temporales erráticas de los periodos lluviosos. En series de varios años estas anomalías son compensadas, donde el valor promedio de precipitaciones para la serie se acerca al equilibrio pluviométrico para la zona.

Tabla 4.3.1.b. Distribución de eventos de lluvia para la serie 2010-2019.

Cantidad de días	AÑO									
	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
P = 0 mm	267	255	275	289	275	283	283	287	278	307
0 > P > 20 mm	94	101	87	74	82	80	75	64	81	54
P > 20 mm	4	9	3	2	8	2	7	14	6	4
% días del año con lluvia	27	30	25	21	25	22	22	21	24	16
% días del año P > 20mm	1,1	2,5	0,8	0,5	2,2	0,5	1,9	3,8	1,6	1,1

4.3.2. Evapotranspiración potencial

La evapotranspiración (ET) comprende un proceso fundamental en el balance hidrológico, representando la principal pérdida de agua del suelo. Se denomina evapotranspiración al proceso conjunto de evaporación desde la superficie del agua libre y transpiración realizada por la acción de las plantas, las cuales extraen humedad del suelo mediante sus raíces. La ET depende de numerosos factores meteorológicos, entre ellos la radiación solar, la temperatura del aire, la humedad relativa como medida de la capacidad evaporativa del ambiente y de la velocidad del viento que remueve constantemente el agua de la superficie evaporante y transporta calor para mantener activo el proceso. El

proceso a su vez depende de las características del área como la vegetación, su tipo, densidad y estado de crecimiento, y del suelo, sus propiedades y su contenido de humedad (Allen *et al.* 1998).

Por evapotranspiración potencial (ETP) se entiende a la máxima cantidad de humedad que es capaz de transpirar un suelo, el cual presente su superficie totalmente cubierta de vegetación, en óptimas condiciones de desarrollo y sin limitaciones en el suministro de agua. De este modo, las variables que determinan el valor final son consignadas únicamente por las condiciones meteorológicas reinantes. El concepto de ETP se hace más preciso al introducir el concepto de evapotranspiración de referencia (ET_0), el cual introduce un tipo de vegetación estándar para el cálculo, generalmente gramínea (Doorenbos y Pruitt, 1977) o alfalfa (Jensen y Haise, 1963).

En la actualidad, según el estudio FAO N° 56 (Allen *et al.* 1998) el método de Penman Monteith es el método empírico estándar para la determinación de la ET_0 con parámetros climáticos de radiación, temperatura del aire, humedad atmosférica y velocidad del viento. La superficie de referencia corresponde a un cultivo hipotético de pasto que tiene una altura de 12 cm, una resistencia de cubierta de 70 s.m^{-1} , una resistencia aerodinámica de $208/U_2 \text{ s.m}^{-1}$, donde U_2 es la velocidad del viento a dos metros de altura; y un albedo de 0,23. El método presenta bases fisiológicas y aerodinámicas, aproximando de una manera cercana la ET_0 en cualquier localidad evaluada.

La ecuación de Penman Monteith (Allen *et al.* 1998) es la siguiente:

$$ET_0 = \frac{0,408\Delta(R_n - G) + \gamma \frac{900}{T + 273} u^2 (e_s - e_a)}{\Delta + \gamma(1 + 0,34u^2)}$$

donde:

ET_0 : Evapotranspiración de referencia (mm.dia^{-1})

R_n : Radiación neta sobre la superficie del cultivo ($\text{MJ.m}^2 \text{ .dia}^{-1}$)

G : Flujo de calor del suelo ($\text{MJ.m}^2 \text{ .dia}^{-1}$)

Es: Presión de vapor de saturación (KPa)

Ea: Presión real de vapor (KPa)

(Es- Ea): Déficit de presión de vapor (KPa)

u^2 : Velocidad del viento a 2 m de altura ($m.s^{-1}$)

Δ : Pendiente de la curva de presión de saturación de vapor a la temperatura del aire T(KPa. $^{\circ}C^{-1}$)

γ : Constante psicrométrica (KPa. $^{\circ}C^{-1}$)

Dado que el método de Penman Monteith requiere gran cantidad de datos que en algunos casos pueden ser insuficientes, la FAO N° 56 recomienda aplicar el método de Hargreaves, cuando se dispone de datos de temperatura únicamente.

La ecuación de Hargreaves (1975) está representada por:

$$ET_0 = 0,0135 R_s (T_m + 17,8)$$

donde

T_m : temperatura media diaria ($^{\circ}C$)

R_s : radiación solar que llega a nivel del suelo

$$R_s = R_a \frac{n}{N}$$

R_a : radiación solar extraterrestre ($mm.día^{-1}$).

n : horas de insolación máxima.

N : horas totales de luz.

Algunos años después Hargreaves y Samani (1985) propusieron la ecuación de la radiación que llega a nivel del suelo, incluyendo los valores máximos y mínimos de temperatura:

$$ET_0 = 0,0023 Ra (Tm + 17,8)\Delta T^{\frac{1}{2}}$$

donde

T_m = temperatura media diaria del aire (° C)

ΔT = la diferencia entre la temperatura máxima diaria y la temperatura mínima diaria en (° C)

R_a = radiación extraterrestre ($MJ.m^{-2}.d^{-1}$)

Hargreaves y Allen (2003) indican que una desventaja de este método es que no considera las variaciones debidas al viento, además de otras variables como paso de frentes y nubosidad. Esta fórmula debe calibrarse con el método estándar de Penman Monteith para aproximarse a la realidad en la zona de trabajo (Almorox *et al.* 2012; Demin, 2014).

De acuerdo con el análisis de datos meteorológicos para el área de estudio se estimó el valor de evapotranspiración de referencia de acuerdo con la fórmula modificada de Penman Monteith y al método de Hargreaves. Los valores meteorológicos corresponden a temperatura diaria (°C), humedad relativa (%), velocidad del viento ($m.s^{-1}$) y radiación solar incidente ($cal.cm^2.día^{-1}$), introduciéndose los promedios mensuales en el cálculo. Para la serie 2011 - 2015 se determinó un valor de ET_0 de $1460 mm.año^{-1}$ según el método de Penman Monteith y de $1204 mm.año^{-1}$ de acuerdo con el método de Hargreaves. En la Tabla 4.3.2, se detalla un resumen de los valores promedios obtenidos para cada mes de la serie.

Tabla 4.3.2. Evapotranspiración de referencia mensual calculada para la serie 2011-2015.

ET₀ (mm)		
Mes	Método de Penman - Monteith	Método de Hargreaves
Enero	6,77	5,64
Febrero	6,26	4,90
Marzo	4,66	3,75
Abril	3,12	2,59
Mayo	2,15	1,76
Junio	1,66	1,29
Julio	1,54	1,29
Agosto	2,25	1,80
Setiembre	3,25	2,69
Octubre	4,03	3,59
Noviembre	5,76	4,81
Diciembre	6,73	5,56
ANUAL	1460	1204

En base a lo propuesto anteriormente, el método de Hargreaves produce una subestimación del 17,5% respecto a Penman Monteith, siendo necesaria una calibración del primero. Mediante al análisis de regresión lineal (Fig. 4.3.2.a) puede determinarse que los métodos descriptos se encuentran relacionados por la ecuación:

$$Y = 1,23343805 X$$

El modelo presenta un coeficiente de determinación (R^2) de 0,912 y el análisis de varianza con un nivel de confianza del 95%, un p-valor menor a 0,0001, indicando que existe una relación lineal significativa entre ambas metodologías.

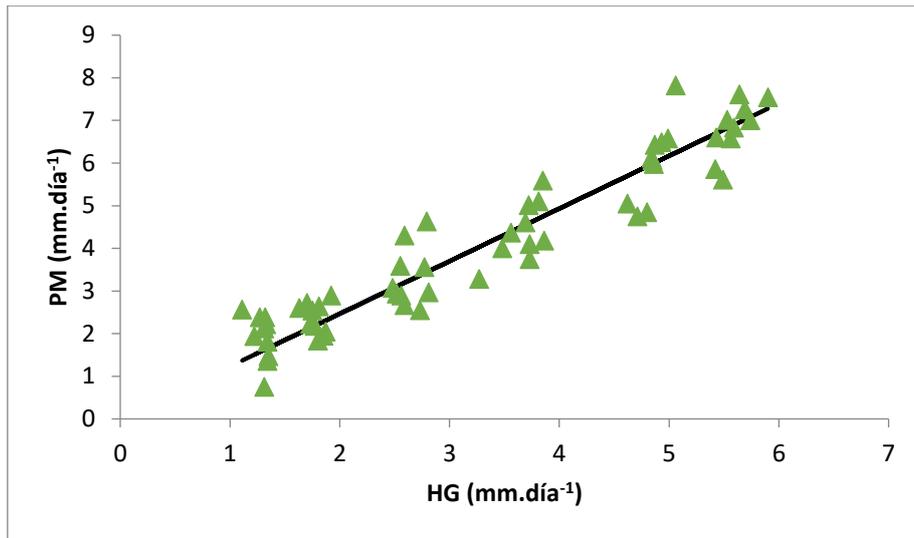


Figura 4.3.2.a. Gráfico de correlación entre los valores calculados por el método de Penman Monteith (PM) y Hargreaves (HG).

De este modo, la ecuación calibrada para el método de Hargreaves para la zona de Bahía Blanca toma la forma:

$$ET_0 = 0,016651 Ra \frac{n}{N} (Tm + 17,8)$$

Representando una aproximación al método de Penman Monteith, cuando no se disponen de suficientes datos para aplicar el anterior (Fig. 4.3.2.b).

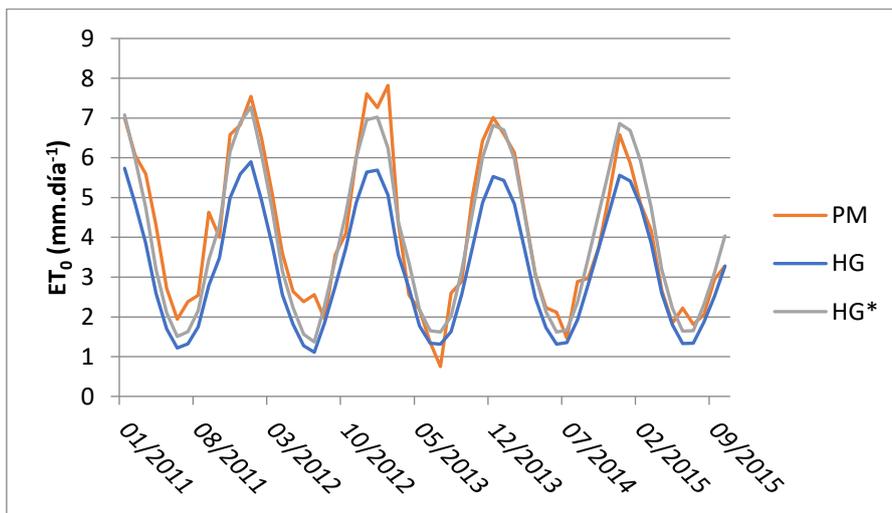


Figura 4.3.2.b. Valores de ET_0 para la serie 2011 – 2015, donde se observan las curvas según el método de Penman Monteith, Hargreaves y Hargreaves calibrado (*).

4.4. Balance hidrológico

El balance hidrológico resulta una herramienta de sumo interés en el ciclo del agua en el suelo. Por el principio de conservación de masa, las variaciones de humedad (ΔS) en la ZNS bajo un determinado tiempo (Δt) deberán respetar los ingresos, los egresos y las condiciones iniciales de almacenamiento.

$$\frac{\Delta S}{\Delta t} = \text{Ingresos} - \text{Salidas}$$

El método del balance hidrológico representa la principal herramienta para el cálculo de la recarga a nivel cuenca o de los excesos hídricos cuando está referido a escala del suelo. La fácil aplicación del método como sus bajos costos y mínimos requerimientos de datos, lleva a que el mismo continúe siendo el método de mayor aplicabilidad mundial. El balance forma parte del modelo conceptual de funcionamiento del sistema hidrológico y tiene en cuenta todas las fuentes de entrada y salida de agua al sistema.

Debido a que la recarga es un proceso variable en el tiempo y el espacio, el cual depende principalmente del clima, los modelos de balance de agua deben realizarse con intervalos cortos de tiempo, en forma iterativa, ajustados con mediciones de las variaciones de almacenamiento y contrastados con otros métodos (Simmers, 1997). El proceso de recarga es una componente clave en el modelo hidrogeológico y en el transporte de contaminantes, siendo su valoración fundamental para el manejo y protección de los recursos hídricos subterráneos.

De acuerdo con freatigramas antecedentes de la zona de estudio, se logró obtener una cuantificación de la recarga mediante el análisis de las fluctuaciones del nivel freático (WTF), según las consideraciones de Healy y Cook (2002). Esta aproximación juntamente con los valores estimados por Carrica y Lexow (2006) y Carrica *et al.* (2008) para la misma zona, permitió la calibración del modelo de balance hidrológico diario del suelo (programa Balshort V.3.; modificado de Carrica (1993)). De este modo, el análisis tiene como objetivo realizar una cuantificación de los diferentes componentes del balance hidrológico, en particular de la interceptación vegetal, evapotranspiración real, escurrimiento

superficial, recarga y de las variaciones diarias de humedad en el suelo. Los resultados son comparados con los alcanzados mediante el Código HYDRUS 1D v4.17 (Simunek *et al.* 2013), software de simulación numérica que resuelve la ecuación de Richard para el flujo no saturado.

Si bien, el balance hidrológico anual simplificado del área aparenta ser deficitario, con precipitaciones promedio de 555 mm.año⁻¹ (serie 1890-2000) y una evapotranspiración potencial de 1150 mm (Carrica, 1998), los registros de las oscilaciones del nivel freático demuestran la existencia de una importante tasa de recarga distribuida en gran parte del año.

El análisis de las fluctuaciones del nivel freático (WTS) se utilizó como una herramienta independiente, al cálculo del balance hidrológico, permitiendo la calibración del modelo hidrogeológico. La recarga se estima mediante la valoración de los ascensos registrados en freatigramas antecedentes del área, a través de la ecuación $R = S_y(\Delta h/\Delta t)$, considerando un valor de coeficiente de almacenamiento (S_y) de 0,18 según lo expresado por Carrica *et al.* (2008). La recarga obtenida para el año 2006, fue de 97,6 mm (18% de las P). Este periodo fue elegido para la calibración, ya que es el único registro freatimétrico continuo disponible para el área, provisto por Lafont (2009).

4.4.1. Balance hidrológico del suelo

El principal ingreso de humedad al suelo proviene de las precipitaciones o riego, en caso de influencia antrópica, siendo la componente de infiltración el porcentaje de precipitaciones que no sufre interceptación vegetal, escorrentía ni detención superficial. Por su parte, los egresos del perfil corresponden a la componente de evapotranspiración y a la percolación profunda, ésta última dada por los excesos que componen la recarga en tránsito. De este modo la ecuación general de balance hídrico del suelo queda representada por:

$$\Delta S = (P + R - Int - Es - Det) - EVT - Ex - \varepsilon$$

donde

ΔS : Variación de almacenamiento ($\Delta\theta$ (humedad volumétrica) * z (espesor del suelo))

P: Precipitaciones (mm)

R: Riego (mm)

Int: Interceptación (mm)

Es: Escurrimiento superficial (mm)

Det: Detención superficial (encharcamiento) (mm)

EVT: Evapotranspiración real (mm)

Ex: Exceso o recarga en tránsito (mm)

ε : error de cierre de balance.

4.4.1.1. Cálculo del balance hidrológico del suelo mediante Balshort V.3

El cálculo del balance de agua en el suelo se realizó mediante el software Balshort. V3. El código calcula de manera iterativa y en intervalos diarios, las reservas de agua, los excesos hídricos y la evapotranspiración real. El proceso de interceptación vegetal no fue tenido en cuenta en el modelo, dado que su importancia es mínima en la zona de estudio, que se trata de un área industrial. La reserva de agua útil fue estimada en 45 mm, para un suelo de textura limosa (Carrica y Lexow, 2006). La salida de datos obtenida en el programa se incluye en las Tablas 4.4.1.1.a-f (ver anexo Hidrología).

Se realizó el cálculo de los excesos hídricos para el mismo año 2006, obteniendo un valor de recarga 91,7 mm (17% de las P), similar al alcanzado mediante el método de WTS.

El análisis de la serie hidrológica 2011-2015 permite visualizar la variabilidad de las tasas de recarga, donde el principal condicionante es la magnitud y distribución de los ingresos de agua en el perfil (Tabla 4.4.1.1.g). El año 2014 registra un valor de exceso de 121,9 mm (21,3% de las P), valor similar al calculado por Carrica *et al.* (2008) para el intervalo 2003-2006. Por su parte, las tasas de recarga disminuyen en los años predecesores, siendo mínimas para

el periodo 2012-2013 (1,2 – 2,5% de las P), caracterizados como años secos, donde las precipitaciones no superaron los 400 mm anuales. Estas condiciones se desarrollan nuevamente durante el año 2015, con excesos de 6 mm.año⁻¹ y precipitaciones que alcanzaron únicamente los 353 mm.

En relación con la evapotranspiración real calculada por el programa, los valores son consistentes con los rangos normales para la zona, con un valor promedio para la serie 2011-2015 de 398,7 mm.año⁻¹ y un rango de variabilidad dependiente de la disponibilidad de agua existente en el perfil de suelo.

Tabla 4.4.1.1.g. Variables calculadas para el balance hidrológico del suelo para la serie 2011-2015.

AÑO	P (mm)	ETP (mm)	EVTR (mm)	Ex (mm)	R (%P)
2011	529	1460	491,5	73,8	13,9
2012	395		370,4	4,8	1,2
2013	319		332	7,8	2,5
2014	573		447,3	121,9	21,3
2015	353		352,1	6	1,7

4.4.1.2. Cálculo del balance hidrológico del suelo mediante HYDRUS 1D

Dentro de la amplia gama de opciones existentes para el cálculo de la recarga, los modelos de simulación numérica representan un método confiable en la determinación de los parámetros hidrológicos involucrados en el balance. El software HYDRUS 1D es un código que resuelve la ecuación de Richard para el flujo no saturado mediante el método de elementos finitos, de acuerdo con condiciones iniciales y de borde preestablecidas por el usuario. El modelo incorpora un término sumidero, representando la extracción de agua por las raíces del perfil de suelo.

La calibración del modelo se realizó de la misma manera que en el caso anterior, mediante la utilización de datos antecedentes para el año 2006 (ver anexo Hidrología Tabla 4.4.1.2.a).

Se consideró una sección equivalente a una reserva de agua útil de 50,8 mm compuesta por material limo arenoso, cuyos parámetros hidráulicos se

estimaron según la función de pedotransferencia Rosetta Lite V.1.1 (Schaap *et al.* 2001). El modelo hidrodinámico utilizado es el de van Genuchten – Mualem (van Genuchten *et al.* 1980; Mualem, 1976), sin considerar el fenómeno de histéresis.

$$S_e = 1 + [(\alpha h)^n]^{-m}$$

Donde $S_e = (\theta - \theta_r) / (\theta_s - \theta_r)$ es la humedad efectiva, θ_r es la humedad volumétrica residual, θ_s es la humedad volumétrica de saturación, $\alpha = h a^{-1}$ es un parámetro empírico determinado por la inversa del valor de entrada de aire, h corresponde a la tensión matricial y n y m , son parámetros empíricos siendo $m = 1 - 1/n$. La conductividad hidráulica se estima mediante la ecuación:

$$K(S_e) = K_s S_e^l \left[1 - \left(1 - S_e^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2$$

Donde K_s corresponde a la conductividad hidráulica saturada y l es la conductividad de poro para el cual se sugiere un valor de 0,5 por Mualem (1976) tras numerosos ensayos en varios suelos.

El límite superior corresponde a un borde variable en el tiempo, dependiente de las condiciones atmosféricas (precipitaciones y valor de ETP diaria) que incorpora el escurrimiento superficial y para el inferior, se consideró drenaje libre. La extracción de agua por las raíces fue simulada según el modelo de Feddes *et al.* (1978), para una cobertura de tipo pastura de raíces someras. Las condiciones iniciales fueron introducidas en términos de contenido de agua, según valores normales para el mes de enero, periodo de inicio de la simulación.

La calibración del modelo mediante el año hidrológico 2006, permitió la cuantificación de un exceso hídrico de 92,8 mm (17,2% P). Los resultados para la serie 2011-2015 se exponen en la tabla 4.1.1.2.b (ver anexo Hidrología). El escurrimiento superficial mantuvo en todo momento una valoración muy baja, vinculado a la topografía plana del sector representando el 0,28 % de las precipitaciones, siendo el porcentaje de infiltración mayor al 99%. La evaporación directa debido a retención superficial por encharcamiento es incluida en el término de evapotranspiración. En la Tabla 4.1.1.2.c, se indican las

valoraciones para los componentes del balance hidrológico del suelo según ambos programas.

Aunque los valores alcanzados mediante ambas metodologías demuestran cierta variabilidad, las tendencias para las tasas de recarga son consistentes, evidenciando la existencia del proceso en grandes cuantías, sobre todo durante periodos pluviométricos lluviosos (Fig. 4.1.1.2.a). Los excesos se producen cuando el ingreso recurrente de agua en el perfil permite alcanzar una humedad antecedente similar a la de capacidad de campo. Sin embargo, las experiencias de campo demuestran la existencia del proceso de recarga directa debido al flujo de agua por vías preferencias en la matriz del suelo, proceso que puede generarse independientemente del contenido de humedad presente en el perfil (Carrica y Lexow, 2006).

Tabla 4.1.1.2.c. Valoración de los excesos hídricos. Se detallan los resultados para cada año hidrogeológico según las metodologías BALSHORT y HYDRUS 1D.

	2011		2012		2013		2014		2015	
	Balsh ort	Hydrus 1D								
P (mm)	529		395		319		573		353	
ETP (mm)	1460									
EVTR (mm)	488,1	459,1	369	358,7	328,9	292,6	440,7	428,1	352,4	321,7
EX (mm)	73,8	68,09	5,6	9,5	8,2	19,8	127,7	124,9	6	12,91
R (%P)	13,9	12,9	1,4	2,4	2,6	6,2	22,3	21,8	1,7	3,7

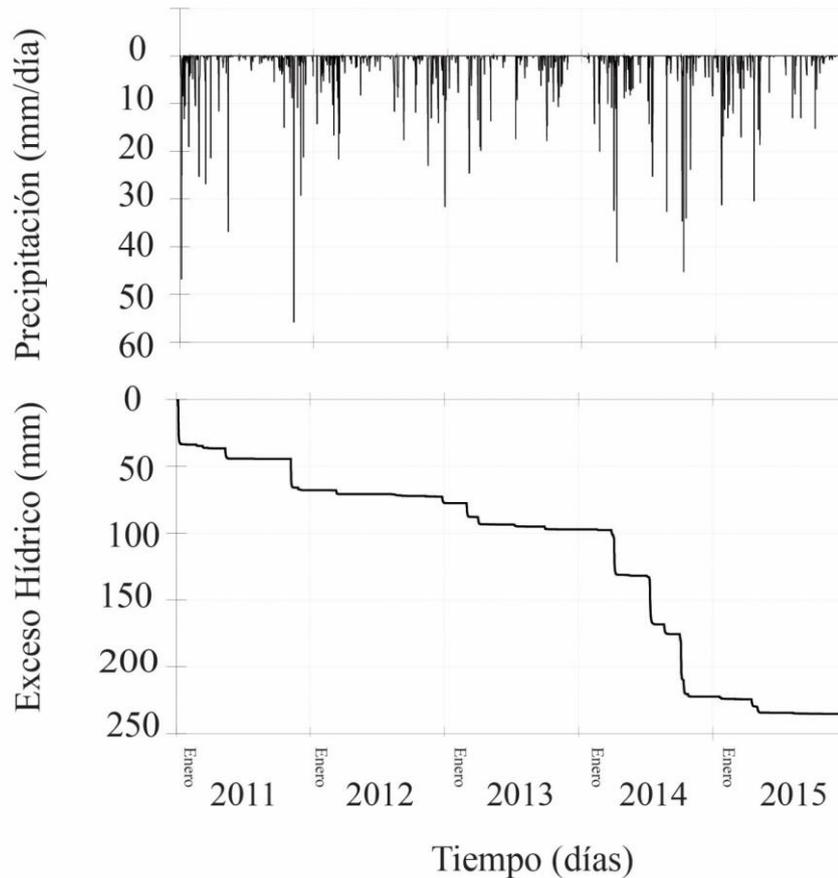


Figura 4.1.1.2.a. Simulación de los excesos hídricos para la serie 2011-2015.

Analizando los valores de R (%P) vs P (mm) calculadas mediante los métodos de fluctuación de nivel freático (WTS) y balance hídrico del suelo, se observa cierta dispersión en los datos evidenciando la variabilidad temporal del proceso de recarga (Fig. 4.1.1.2.b). De todos modos, los datos demuestran aún cierto comportamiento lineal, con un R^2 de 0,88 para la expresión R (%P) = 0,074 P – 23,12, en el rango de precipitación de 300 mm a 700 mm anuales. El valor 2003-2004 es tomado de Carrica *et al.* (2008). Puede estimarse que las tasas de recarga son capaces de alcanzar valores que superen el 20% de la precipitación, cuando éstas sobrepasan el milimetraje acumulado anual medio para la zona. Por su parte, en condiciones promedio de lluvia, la recarga se estima en un rango del 12 % al 18 % de las precipitaciones.

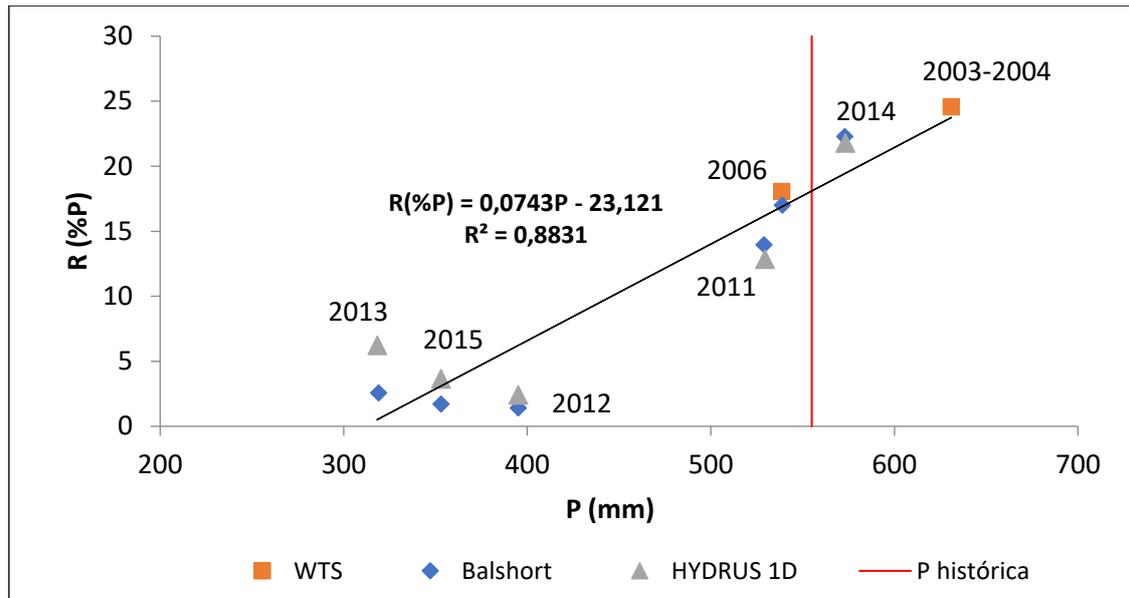


Figura 4.1.1.2.b. Gráfico de R (%P) vs P (mm) para cada año y según la metodología aplicada.

Los valores de recarga calculados para los suelos con relleno artificial de las áreas industriales presentan valores de hasta el doble de los calculados por Carrica y Lexow (2006) en suelos naturales del área. El aumento de la recarga en estas zonas implica un potencial riesgo ambiental tanto para los recursos hídricos subterráneos como para las aguas superficiales del estuario de Bahía Blanca, destino final del escurrimiento de todas las aguas (Carrica *et al.* 2008). Las altas tasas relativas de recarga al acuífero en las zonas con relleno artificial son consistentes con la morfología que toma la capa freática en las áreas donde se implantan las edificaciones industriales, caracterizada por altos piezométricos asociados a zonas de recarga (Carrica *et al.* 2003).

4.5. Vulnerabilidad del acuífero freático

El acuífero libre del área industrial de Bahía Blanca, como se describió en apartados anteriores, se caracteriza por ser típicamente un acuífero somero donde en su porción superior los sedimentos arcillosos naturales caracterizados por bajos valores de permeabilidad, generan la preponderancia de movimientos verticales de transferencia de humedad sobre el flujo horizontal, siendo las tasas de descarga hacia el estuario de Bahía Blanca sumamente bajas. Al haber sido modificadas las características de la cubierta edáfica y la ZNS en el sector de las plantas industriales, consecuentemente se generaron cambios en las

condiciones hidrodinámicas, evidenciado por ejemplo por el incremento de las tasas de recarga en dichas zonas. De este modo, resulta fundamental la valoración de la vulnerabilidad intrínseca del acuífero libre, particularmente en el área industrial, donde la introducción de obras modifica las características naturales del medio; y dado que, en esta zona, es donde se presentan las mayores posibilidades de ocurrencia de un evento de contaminación concreto, generado por pérdidas, derrames o fugaz de sustancias involucradas en los procesos y circuitos de producción.

La vulnerabilidad intrínseca de un acuífero se define como la sensibilidad que presenta para ser adversamente afectado por una carga contaminante impuesta (Foster e Hirata, 1988). Custodio (1995) la define como la incapacidad del sistema para absorber las alteraciones, introduciendo a la ZNS como una cubierta protectora sobre el acuífero freático. Existen numerosos métodos capaces de valorar la vulnerabilidad del agua subterránea, siendo las metodologías GOD (Foster e Hirata, 1988) y DRASTIC (Aller *et al.* 1987) las de mayor difusión a nivel global. El método GOD es un modelo de vulnerabilidad multiplicativo, que toma variables de profundidad del agua, tipo de substrato litológico y nivel de confinamiento del acuífero.

Según el modelo GOD:

$$\text{Índice de Vulnerabilidad} = G * O * D$$

donde

G: condición de confinamiento del acuífero.

O: substrato litológico en términos de grado de consolidación y características litológicas.

D: profundidad de ocurrencia del acuífero.

Se considera vulnerabilidad muy baja si el valor es menor a 0,1, baja si el valor está entre 0,1 y 0,3, moderada si está entre 0,3 y 0,5, alta si está entre 0,5 y 0,7 y extrema si es mayor a 0,7.

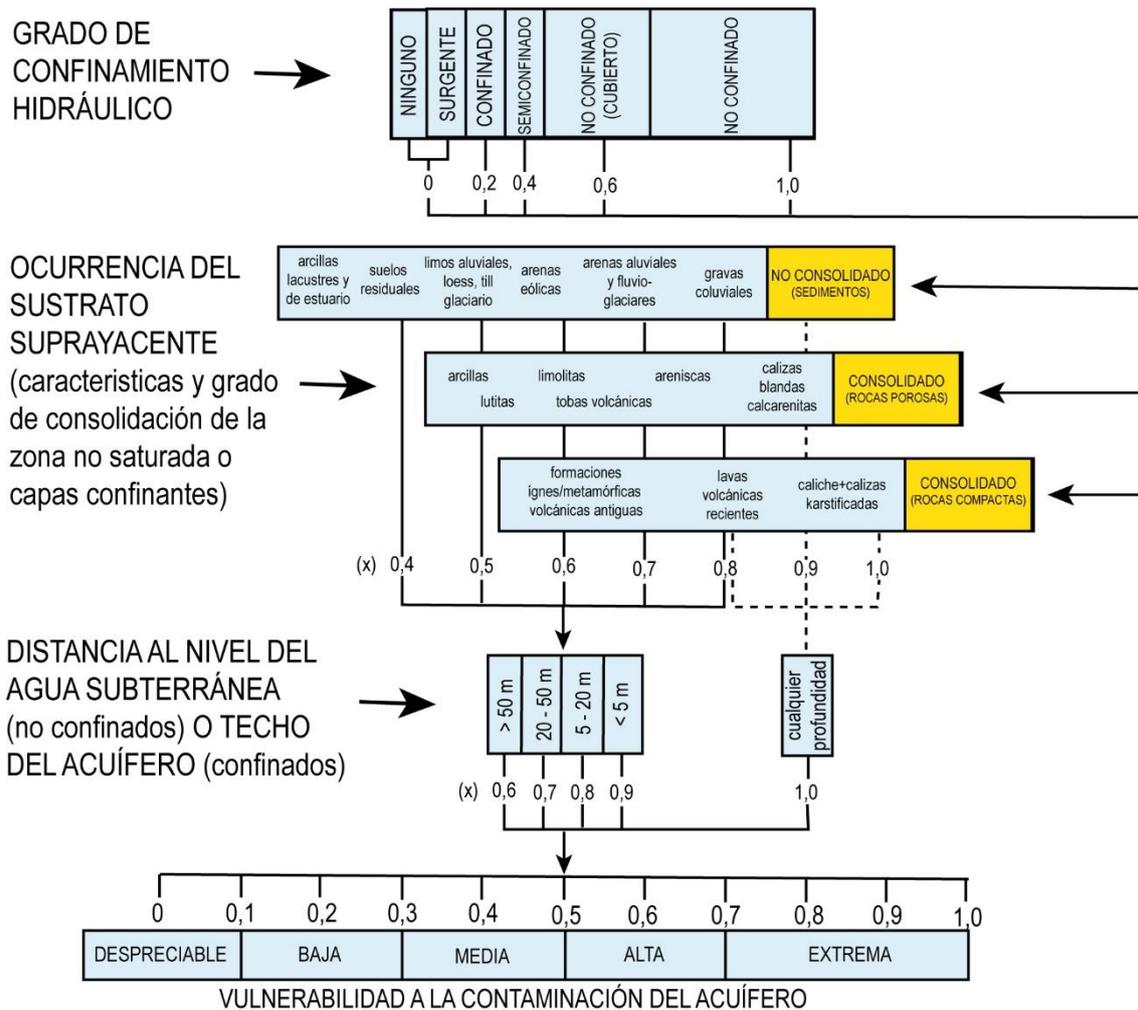


Figura 4.5. Caracterización de la vulnerabilidad GOD (Foster e Hirata, 1988).

Para el área de estudio, dado que el acuífero es de carácter no confinado ($G= 1$), la zona no saturada se encuentra constituida principalmente por el material de relleno dado por limos arenosos y arenas limosas compactados ($O = 0,5$) y el acuífero es de profundidad somera ($D = 0,9$) se determina un índice de vulnerabilidad de $0,45$. De este modo se estima una vulnerabilidad moderada según esta metodología.

4.6. Evaluación del tiempo de tránsito para solutos no reactivos

La cuantificación del tiempo de tránsito de sustancias contaminantes en la ZNS, para estimar su llegada al acuífero libre, puede ser calculado considerando a los solutos como no reactivos, teniendo en cuenta el mayor grado de protección posible. De este modo, el tiempo de transporte es minimizado,

dado que se dejan de lado procesos tales como adsorción, volatilización, precipitación, biodegradación, etc., los cuales en conjunto otorgan a la ZNS las características de filtro sobre los posibles contaminantes.

El tiempo de tránsito puede calcularse conociendo un estimativo de la recarga media para la zona según la ecuación:

$$\tau(R) = \bar{\theta} \frac{H}{R}$$

donde

t = tiempo de tránsito (año)

R = recarga media anual (mm.año⁻¹)

H = espesor medio de la ZNS (cm)

$\bar{\theta}$ = humedad volumétrica media del suelo (cm³.cm⁻³)

Esta metodología permite estimar la vulnerabilidad concreta que presenta el acuífero libre a ser afectado según las condiciones naturales de campo. Considerando un contenido volumétrico de humedad medio de la ZNS de 0,25 cm³.cm⁻³, la profundidad del nivel freático a 2 m, y un exceso hídrico de 44 mm.año⁻¹ (serie 2011-2015) (Scherger *et al.* 2019b), resulta que una sustancia potencialmente contaminante alcanzaría el acuífero libre aproximadamente a los 11,36 años desde su incorporación a la superficie del suelo por transporte de tipo advectivo. Considerando la situación más extrema de un ciclo de años húmedos consecutivos, equivalente a una recarga media de 120 mm.año⁻¹ (máximo calculado para la serie 2011-2015), el tiempo de tránsito se reduciría a solo 4,16 años. Cabe destacar que esta metodología considera únicamente el flujo matricial, pudiendo ser el tiempo estimado mucho menor si se considera dispersión o flujo preferencial a través de macroporos del suelo. A su vez las velocidades de transporte pueden verse magnificadas por aportes antrópicos a la ZNS por pérdidas desde tanques, tuberías, etc.; eventos frecuentes en el ámbito industrial.

La contaminación del acuífero libre costero representa un gran peligro para la vida del estuario de Bahía Blanca, destino final de todas las aguas de la zona, por lo que cada contaminante deberá ser analizado en particular dada sus interacciones con el medio y los procesos que puedan afectarlo (adsorción, precipitación, degradación, volatilización, etc.).

5. CARACTERIZACIÓN HIDRODINÁMICA DE LA ZNS

5.1. Marco teórico

La zona no saturada es definida como la zona de interfaz que posee como límite superior a la superficie del terreno y como el límite inferior la superficie freática. El agua que llega a la superficie de manera natural mediante precipitaciones o de manera antrópica por riego o vertido de líquidos infiltra en el suelo y percola hacia la zona saturada. En el espacio poral de la ZNS coexisten agua y aire, lo que confiere condiciones muy diferentes a los procesos que rigen el flujo en esta porción de terreno. Se divide en tres zonas, donde cada una se caracteriza por la predominancia de diferentes procesos (Kutilek y Nielsen, 1994).

Zona superior o Zona de evapotranspiración: comprende la porción superior, en contacto con los agentes externos atmosféricos. Aquí se localiza el suelo vegetal y se dan los procesos más extremos por encontrarse la porción radicular. En esta zona la permeabilidad suele ser mayor debido al desarrollo de raíces, la actividad biológica y los procesos físicos-químicos que ocurren en los horizontes superficiales del suelo. Predominan los movimientos de agua verticales ascendentes, debido a la acción conjunta de la extracción por las raíces de las plantas y la evaporación del agua del suelo para cubrir la necesidad atmosférica de humedad.

Zona intermedia: de espesor variable, el agua se encuentra bajo presión negativa (tensión o succión) y el flujo presenta en general una componente predominante vertical, en sentido ascendente o descendente, según las condiciones que imperen en un momento dado en esa parte del perfil del terreno. Ese flujo vertical dominante no excluye que, en terrenos estratificados con alternancia de material de diferente conductividad hidráulica, se produzcan movimientos laterales del frente de humedad e incluso niveles colgados, hasta que las condiciones favorezcan, en el caso de flujo descendente el predominio de fuerzas gravitatorias y prosiga la percolación o, en el caso contrario flujos ascendentes, produciéndose salidas de agua por evapotranspiración.

Inferior o Franja capilar: el flujo es vertical como horizontal. Su base está dada por la superficie freática, en condiciones de saturación y con presión hidráulica igual que la presión atmosférica. En esta zona, la humedad es muy similar a la saturación y se encuentra bajo presión negativa (tensión capilar).

5.1.1. Potencial hidrodinámico

El agua en la ZNS se encuentra bajo un determinado potencial energético, y ante variaciones de valor entre diferentes puntos del terreno, se induce un flujo desde el lugar de mayor al de menor energía. El movimiento de agua en la ZNS está regulado por fuerzas que interactúan en condiciones de no equilibrio. Los componentes básicos del potencial del agua en el suelo son el potencial osmótico, potencial gravitatorio y potencial matricial.

Potencial osmótico (ψ_o): Es generado por la atracción iónica entre los solutos y las moléculas de agua. Se considera negativo y salvo en suelo muy arcillosos y salinos se considera despreciable.

Potencial gravitatorio (ψ_g): Es la energía resultante de la fuerza de gravedad actuando sobre el agua en un punto determinado. Queda determinado en función de la aceleración de la gravedad g ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-2}$), la densidad del agua ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y de la distancia (cm) con respecto a un nivel de referencia, comúnmente la superficie del suelo. Al considerarlo de esta manera da como resultado un potencial negativo.

Potencial matricial (ψ_m): Es la energía potencial resultante de las fuerzas generadas por la interacción de la matriz del suelo y el agua. La interfaz agua-sólido genera mayores presiones que la interfaz agua-aire, por lo que se dice que el agua en el suelo se encuentra bajo tensión. De igual manera que lo que sucede en un tubo capilar, la columna de agua que asciende por el mismo debido a la atracción ejercida por las paredes del tubo se encuentra a presiones menores que el agua externa en contacto con el aire. Cuanto más estrecho sea el capilar, mayor será el ascenso. Esta componente del potencial, también denominada succión capilar, tiene un valor negativo en la ZNS y dentro de este potencial participa la acción combinada de la tensión superficial, atracción molecular e intercambio iónico.

De esta manera el potencial hidrodinámico total (H) queda determinado por:

$$H = \psi_0 + \psi_g + \psi_m$$

Si el potencial osmótico es considerado despreciable y la ecuación anterior, se exprese en términos de energía de agua se obtiene la fórmula:

$$H = h + z$$

Donde z (cm) es la distancia a partir del nivel de referencia, positivo hacia arriba y negativo hacia abajo y h (cm) es la tensión matricial del suelo y se considera negativo para suelos no saturados. El potencial hidrodinámico total (H) en términos de columna de agua posee las dimensiones [L], donde 100 cm de columna de agua \approx 100 mbar \approx 10 Kpa \approx 0,098 atm (Kutilek y Nielsen 1994).

5.1.2. Flujo hídrico en la ZNS

El flujo de agua en la ZNS fue descrito inicialmente por Buckingham (1907), tras realizar una modificación de la ecuación para el flujo saturado o de Darcy. La ecuación queda definida por el gradiente de potencial:

$$q = -K(h)gradH$$

Para el flujo vertical, se obtiene:

$$q = -K(h) \frac{\delta H}{\delta z} = -K(h) \frac{\delta(h+z)}{\delta z} = -K(h) \left(\frac{\delta h}{\delta z} + 1 \right)$$

Donde H = h + z (cm) es el potencial hidráulico en la ZNS, K (h) (cm.d⁻¹) es la conductividad hidráulica no saturada y q (cm.d⁻¹) es el flujo de agua a través de una sección unitaria de área por unidad de tiempo. La conductividad hidráulica no saturada es físicamente dependiente del contenido de humedad del suelo (θ), dado que el flujo de agua se realiza primordialmente en los poros llenos de agua (Kutilek y Nielsen, 1994). La ecuación de Darcy-Buckingham es adecuada para describir el flujo no saturado únicamente cuando el contenido de humedad de agua en el suelo no varía en el tiempo, condición poco común en la naturaleza.

Para obtener una ecuación de flujo bajo régimen variable, siendo $q \neq \text{cte}$ y $\theta \neq \text{cte}$., se debe combinar la ecuación anterior con la ecuación de continuidad. Esta ecuación relaciona los cambios de θ para los cambios espaciales de flujo en el tiempo, en un volumen elemental pequeño de suelo.

$$\frac{\delta\theta}{\delta t} = - \left[\frac{\delta q_x}{\delta x} + \frac{\delta q_y}{\delta y} + \frac{\delta q_z}{\delta z} \right]$$

Considerando únicamente el flujo vertical y $H = h + z$, se obtiene la denominada ecuación de Richards (1931), dada por la combinación de la ecuación de Buckingham-Darcy con la ecuación de continuidad.

$$\frac{\delta\theta}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta z} \left[K(h) \frac{\delta h}{\delta z} \right] + \frac{\delta K}{\delta z}$$

Como los cambios de humedad en la ZNS, van a estar determinados por un único valor de potencial matricial (h) en el tiempo, ya sea cuando el suelo se está secando o humedeciendo, la expresión anterior puede expresarse bajo la forma de la capacidad específica del agua en el suelo $C_w(h)$, valor empírico que queda determinado por la pendiente de la curva de retención de humedad $\left[\frac{\delta\theta}{\delta h} \right]$.

$$\frac{\delta\theta}{\delta t} = \frac{\delta\theta}{\delta h} \frac{\delta h}{\delta t}$$

$$C_w(h) \frac{\delta h}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta z} \left[K(h) \frac{\delta h}{\delta z} \right] + \frac{\delta K}{\delta z}$$

De manera alternativa utilizando la derivación en términos de potencial matricial:

$$\frac{\delta h}{\delta t} = \frac{\delta h}{\delta\theta} \frac{\delta\theta}{\delta t}$$

Se obtiene la ecuación de Richards, introduciendo el término de difusividad de agua en el suelo $D(\theta)$.

$$\frac{\delta\theta}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta z} \left[D(\theta) \frac{\delta\theta}{\delta z} \right] + \frac{\delta K}{\delta\theta} \frac{\delta\theta}{\delta z}$$

De la misma forma, la ecuación de Buckingham-Darcy en términos de difusividad:

$$q = -D(\theta) \frac{\delta\theta}{\delta z} + K(\theta)$$

donde

$$D(\theta) = K(\theta) \frac{dh}{d\theta}$$

Las derivaciones de las ecuaciones del flujo bajo la forma de la capacidad específica de agua o la difusividad de agua en el suelo se realizan con el objetivo de reducir el número de variables involucradas en la resolución del problema. Cabe destacar que las mismas no poseen un valor físico directo y únicamente se establecen por relaciones matemáticas (Kutilek y Nielsen, 1994).

5.2. Características de la ZNS en el área de estudio

Las experiencias de campo fueron llevadas a cabo en una parcela experimental situada dentro del predio de la empresa Profertil S.A. Cabe aquí la importancia de este perfil, representativo de las características de los suelos sobre los cuales se ubican las plantas industriales. Los suelos naturales fueron recubiertos por relleno artificial, el cual da sustento a las edificaciones y permite una elevación de las plantas sobre la cota natural, facilitando que no se produzcan anegamientos, dada la escasa profundidad del nivel freático que domina el área de estudio y otorgando mayor sustento soporte para las construcciones propiamente dichas.

La zona no saturada presenta un espesor de aproximadamente 2 metros \pm 20 cm dependiendo de las condiciones hidrodinámicas según la época del año, dada la posición del nivel freático (Fig. 5.2.a). El espesor máximo suele registrarse en el periodo de verano y los mínimos durante el transcurso del invierno y primavera. El registro piezométrico se obtuvo de manera discontinua durante el periodo agosto del 2017 a julio del 2019, mes en el que se instaló una sonda piezométrica de registro continuo en el pozo freaticométrico presente en la

parcela. El registro piezométrico continuo se extiende hasta el mes de marzo del 2021.

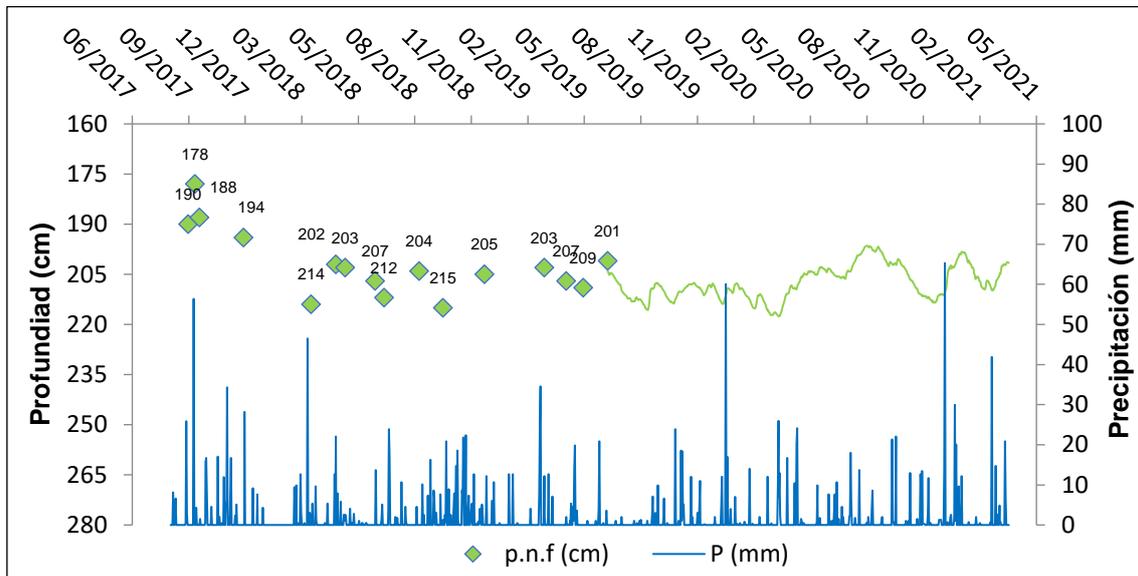


Figura 5.2.a. Profundidad del nivel freático (p.n.f.) en la parcela experimental.

Según observaciones de campo se detalla el perfil sedimentológico para la parcela experimental (Fig. 5.2.b). Los primeros 110 cm del perfil corresponden a una arena limosa de color marrón rojizo, compactada. Dentro del primer metro se reconocen fragmentos aislados de tosca. Este nivel corresponde al material de relleno implantado en el sector. Por debajo de los 110 cm de profundidad y hasta los 210 cm, se denota un cambio de material encontrándose una arena fina a muy fina de color grisácea, con menor tenor de material fino. Se destaca la presencia de abundantes conchillas entre los 120 y 150 cm de profundidad. Estos niveles son producto del dragado del estuario, constituyendo el material de refulado. Luego de los 220 cm de profundidad aproximadamente, se reconoce el material limo arcilloso de la Fm. Maldonado (Fidalgo, 1983). Según observaciones de Lafont (2009), los sedimentos de esta Formación continúan hasta los 300 cm de profundidad.

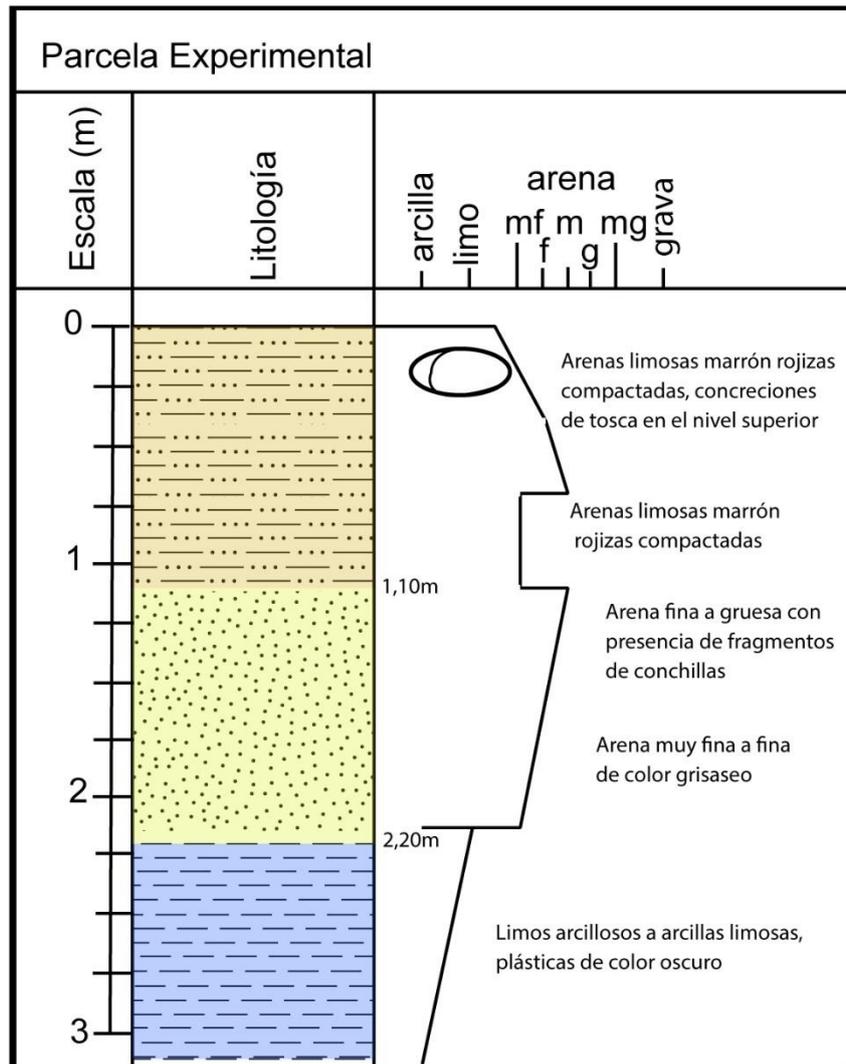


Figura 5.2.b. Perfil sedimentológico de la parcela experimental.

Dentro del ámbito industrial, el suelo suele encontrarse desnudo o cubierto por infraestructura que produce su impermeabilización. En las zonas no operativas y/o periféricas de los predios industriales, puede observarse un porcentaje de cobertura vegetal de entre un 70% a un 100% de especies típicamente gramíneas, aunque en sectores periféricos se observan especímenes correspondientes a pastizal. La vegetación autóctona salobre del área no suele encontrarse en los sectores donde se implanta el relleno artificial, debido, principalmente, a la introducción de especies alóctonas, destinadas al mejoramiento del aspecto visual de la zona. De este modo, en el caso de encontrarse vegetación en el perfil del suelo, la misma se caracteriza por presentar una profundidad de raíces someras, en general de hasta 40 cm.

5.2.1. Análisis textural

Los sedimentos de la parcela experimental fueron analizados por duplicado según el método del tamiz, para la fracción arena, y pipeteo para una alícuota de la fracción limo-arcilla. Los resultados se exponen la Tabla 5.2.1 (ver anexo Caracterización ZNS).

Los sedimentos correspondientes a la unidad superior, representativa del material de relleno en la zona industrial, clasifican como suelos franco arenoso a franco limoso según la clasificación de USDA (2005) o como arenas limosas a limos arenosos según la clasificación de Shepard (1954). Por su parte, los sedimentos de la unidad basal clasifican como arenas según ambas metodologías. En la Figura 5.2.1, se observa la distribución granulométrica de los sedimentos que componen la parcela para cada profundidad estudiada.

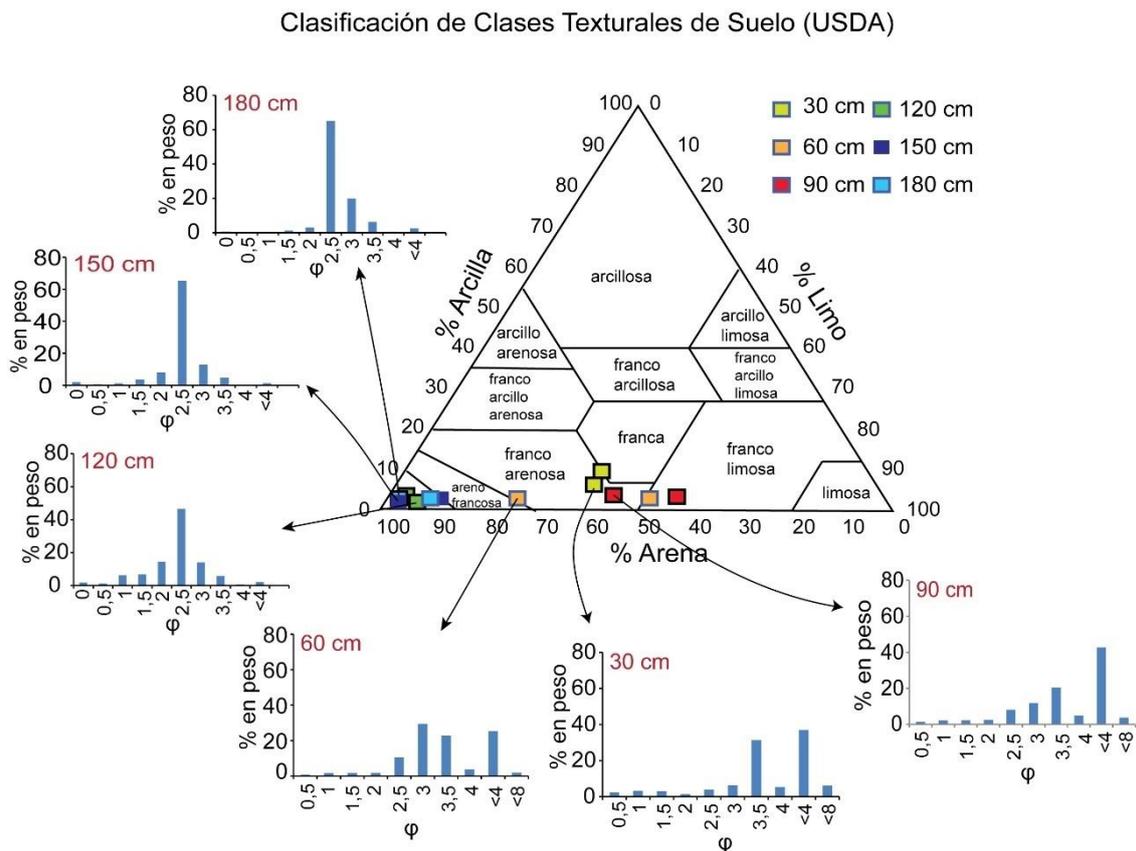


Figura 5.2.1. Distribución granulométrica de los sedimentos en la parcela experimental.

5.2.2. Mineralogía

La mineralogía se detalla según observaciones bajo lupa microscópica para la fracción gruesa y difracción de rayos x (DRX) sobre la fracción gruesa y fina. Los diagramas de DRX para los sedimentos estudiados se incluyen la Figura 5.2.2.a-i (ver anexo Caracterización ZNS).

Los niveles superficiales del perfil corresponden al material de relleno dado por los Sedimentos Pampeanos (Fidalgo *et al.* 1975) triturados. Se reconoce la presencia de cuarzo, feldespatos (plagioclasas y feldespato potásico), calcita, biotita, vidrio volcánico, anfíboles y minerales ferromagnéticos alterados (ver anexo Caracterización ZNS Figura 5.2.2.j). Dentro de los minerales arcillosos se infiere la presencia de montmorillonita en base a DRX sobre fracción fina (<63µm). Lafont (2009) describe la presencia de hornblenda, sericita, epidota y circón para los mismos sedimentos. Para los minerales arcillosos, la autora estableció la presencia de intensificados de illita-montmorillonita y clorita en estudios más detallados (tratamiento con etilen glicol y calcinado) para los mismos sedimentos de la parcela experimental.

Las arenas basales del perfil es el material de refulado producto del dragado de los canales del estuario (principales y secundarios) y se corresponden a las arenas grises de la Fm. Maldonado (Fidalgo, 1983). Se destacan cuarzo, feldespatos (plagioclasa y feldespato potásico), calcita, litoclastos volcánicos, minerales ferromagnéticos y óxidos de hierro (ver anexo Caracterización ZNS Figura 5.2.2.k).

5.2.3. Determinación de densidad aparente y porosidad total

La densidad aparente del suelo (ρ_a) fue determinada según el método del cilindro de volumen conocido (Blake y Hartge, 1986). La ρ_a se define como la relación entre la masa del suelo seco (M_s) y el volumen total (V_t), incluyendo el espacio poroso.

$$\rho_a = \frac{M_s}{V_t}$$

El valor de densidad aparente es un buen indicador de la porosidad total del suelo, como así de su grado de compactación y aireación. La porosidad total del material (Tabla 5.2.3) puede determinarse conociendo la densidad aparente (ρ_a) y densidad mineral del suelo. La densidad mineral (ρ_m) del suelo fue estimada en $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$, valor normal para suelos minerales, con bajo tenor de componentes orgánicos (Hillel, 1998).

$$\text{Porosidad total (\%)} = \frac{(\rho_m - \rho_a)}{\rho_m} * 100$$

Tabla 5.2.3. Densidad aparente y porosidad total estimada en la parcela experimental.

Prof. (cm)	ρ_a	Porosidad total (%)
30	1,41	46,8
60	1,44	45,7
90	1,5	43,4
120	1,49	43,8
150	1,51	43
180	1,45	45,3

5.3. Potencial hidráulico total

La ZNS puede ser considerada como un todo en conjunto, compuesta por diferentes segmentos donde la humedad puede moverse hacia arriba y constituir la EVT, o hacia abajo y sumarse a la recarga, según sean las condiciones de potencial hidrodinámico total a lo largo del perfil. Estos dominios son separados por condiciones de flujo cero (donde se puede trazar un plano horizontal), donde la humedad converge o diverge denominados PFCC o PFCD, respectivamente (Fig. 5.3.a).

Al analizar los datos registrados de potencial hídrico total (H) vs profundidad es posible reconocer los estadios de movimiento de agua bajo efectos de la capilaridad (flujo ascendente) o efectos gravitatorios (flujo descendente). En la Figura 5.3.b, se observa el registro de potencial hidráulico total (PHT) medido para cada profundidad durante el periodo agosto/2017 a febrero/2020. Puede reconocerse únicamente dos fechas donde el flujo es caracterizado como netamente descendente (septiembre 2017 y noviembre

2019). Esta condición se relaciona a las precipitaciones de 57 mm y 12 mm ocurridas el día previo a la medición. Por el contrario, los registros demuestran un predominio de condiciones de flujo ascendente. La presencia de un nivel freático somero permite que se produzca el ascenso de humedad hacia los niveles superiores por los efectos de capilaridad. Estas condiciones son potenciadas durante los meses de verano (diciembre a marzo) o periodos sin precipitaciones. Estas dos situaciones extremas pueden ser interrumpidas por la ocurrencia de un plano de flujo cero. En general, dicho plano se situó entre los 60 y 90 cm de profundidad, siendo de carácter convergente o divergente dependiendo de las condiciones de humedad presentes en el perfil. En los siguientes apartados se describirán en mayor detalle los perfiles de PHT relevados en campo.

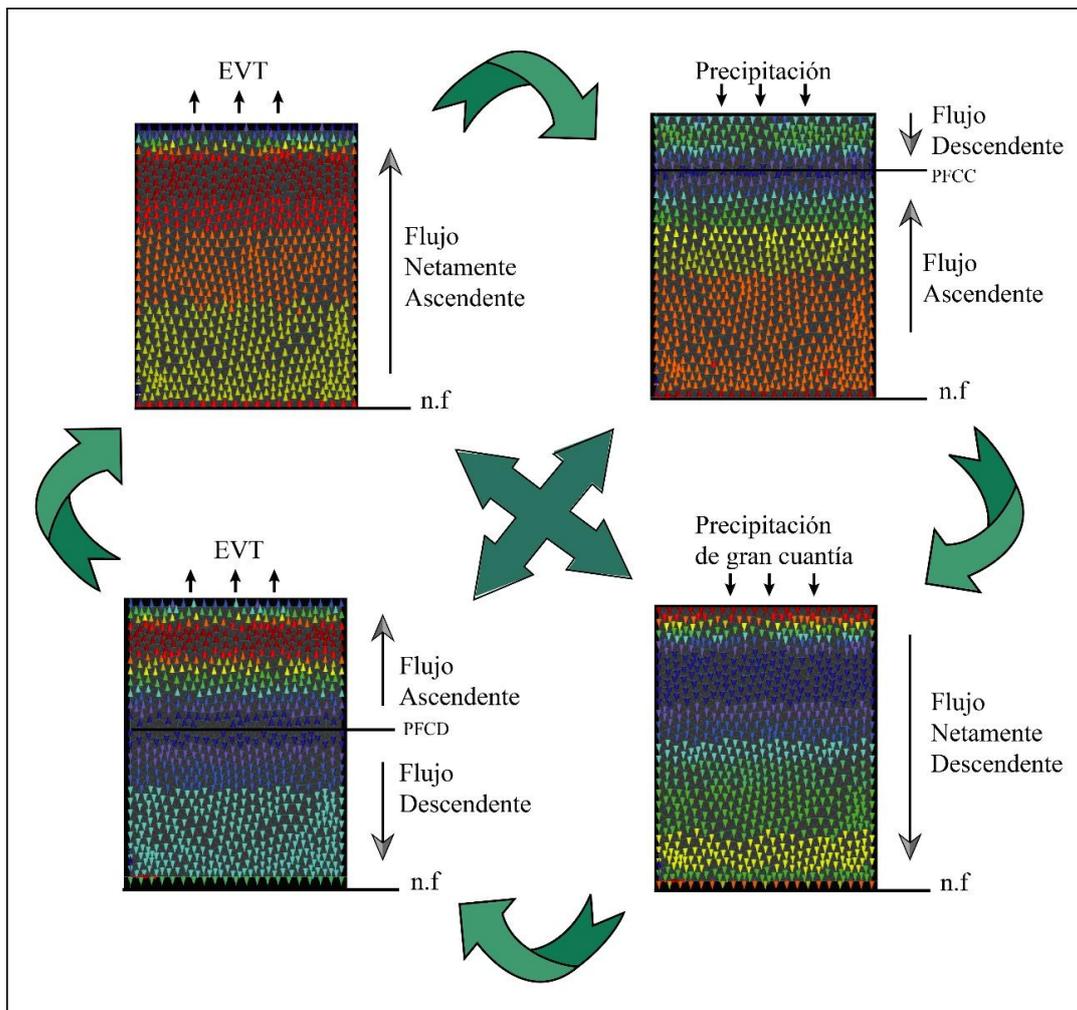


Figura 5.3.a. Esquema representativo de la situación de flujo hídrico en la zona no saturada. Tomado de Lexow *et al.* (2018).

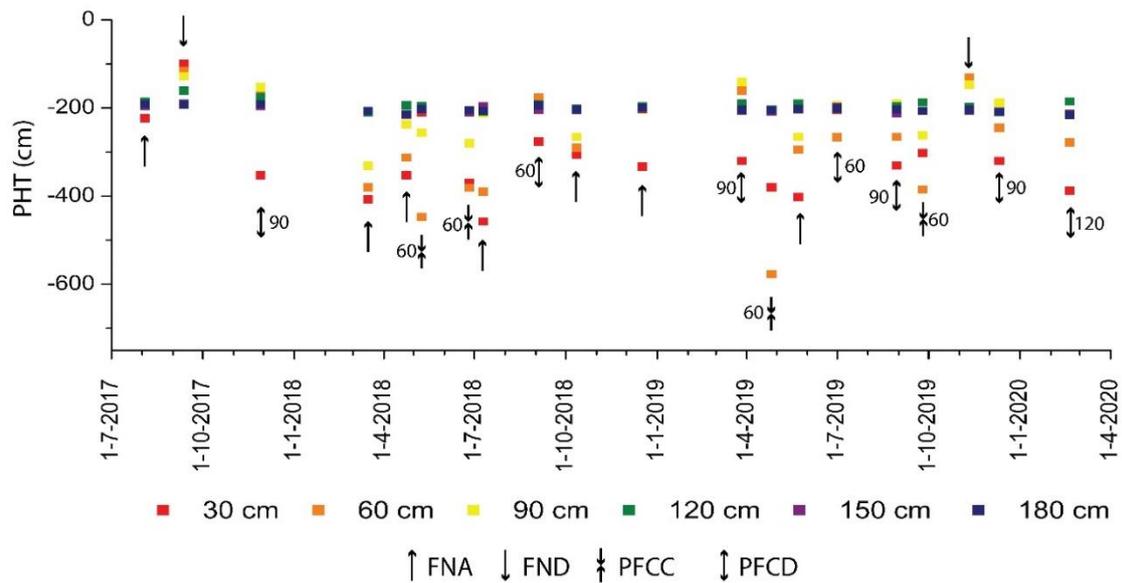


Figura 5.3.b. Evolución de los potenciales hidrodinámicos totales registrados durante el periodo agosto/2017 a febrero/2020. FNA: Flujo netamente ascendente; FND: Flujo netamente descendente; PFCC: Plano de flujo cero convergente; PFCD: Plano de flujo cero descendente.

5.3.1. Perfil de potencial hidráulico total para el periodo 08/2017 al 12/2017

Los datos registrados para el año 2017 comprenden el periodo entre el mes de agosto y diciembre (Fig. 5.3.1). Para el registro del 04/08/2017 se observa un dominio de fuerzas ascendentes para los primeros niveles del perfil, encontrándose un PFCD aproximadamente a los 60 cm de profundidad. El perfil correspondiente al 12/09/2017, por su parte toma un carácter netamente descendente, con predominio de fuerzas gravitatorias. Esto es consistente con las precipitaciones de 57 mm ocurridas el día 10/09/2017. El último registro del año, correspondiente al 28/11/2017, presenta un dominio de fuerzas ascendentes, registrándose valores de hasta -352 cm a una profundidad de 30 cm. Esta respuesta del perfil es típica de épocas donde prima el aporte de humedad del suelo para abastecer la demanda evapotranspirativa de la atmósfera. Para los tres perfiles analizados, se observa un equilibrio relativo en el valor de potencial hidrodinámico para profundidades mayores a 120 cm, estableciéndose condiciones pseudo-estáticas en la dirección vertical de flujo.

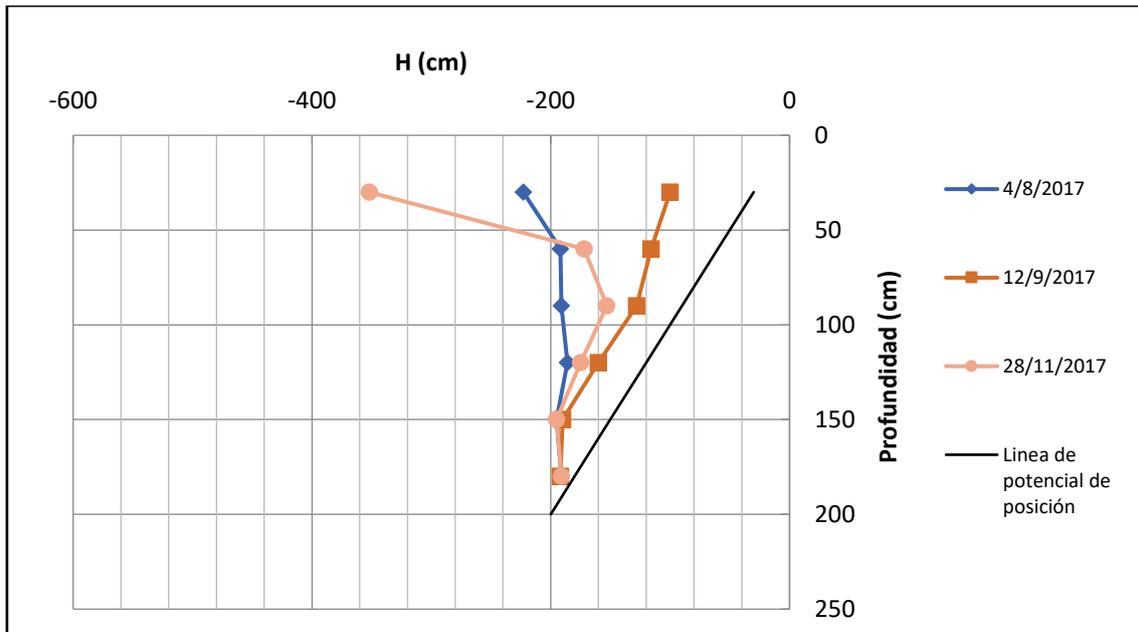


Figura 5.3.1. Perfil de potencial hidrodinámico total para el periodo 08/2017 a 12/2017.

5.3.2. Perfil de potencial hidráulico total para el periodo 03/2018 al 12/2018

Los registros correspondientes al primer semestre del año 2018 (Fig. 5.3.2) muestran una tendencia similar, en el comportamiento hidrodinámico de la ZNS con respecto al año anterior, predominando movimientos hídricos ascendentes en el perfil no saturado. El PHT del 16/03/2018 muestra la conformación de un PFCD a los 90 cm. El 24/04/2018 se desarrolla una disposición netamente ascendente, para los niveles superiores de la ZNS, con tensiones que se ubican en el rango de -200 cm a -400 cm. El registro del 09/05/2018 muestra la conformación de un PFCC situado a los 60 cm de profundidad. De igual manera, en el registro del 26/06/2018 se observan condiciones idénticas.

Respetando la misma tendencia, los registros relevados entre los meses de julio y diciembre de 2018, muestran el predominio de movimientos verticales ascendentes en la hidrodinámica de la ZNS. El primer perfil, correspondiente al 10/07/2018 muestra condiciones de flujo netamente ascendentes. Condición que se revierte en el registro del 04/09/2018 ubicándose un PFCC a los 60 cm de profundidad. Las condiciones de PHT medidas en el perfil de suelo para las

fechas 12/10/2018 y 17/12/2018 muestran condiciones hidrodinámicas netamente ascendentes.

En todas las fechas de observación los registros para profundidades mayores que 120 cm demuestran condiciones pseudo-estáticas en el flujo hídrico vertical, en similitud al año 2017.

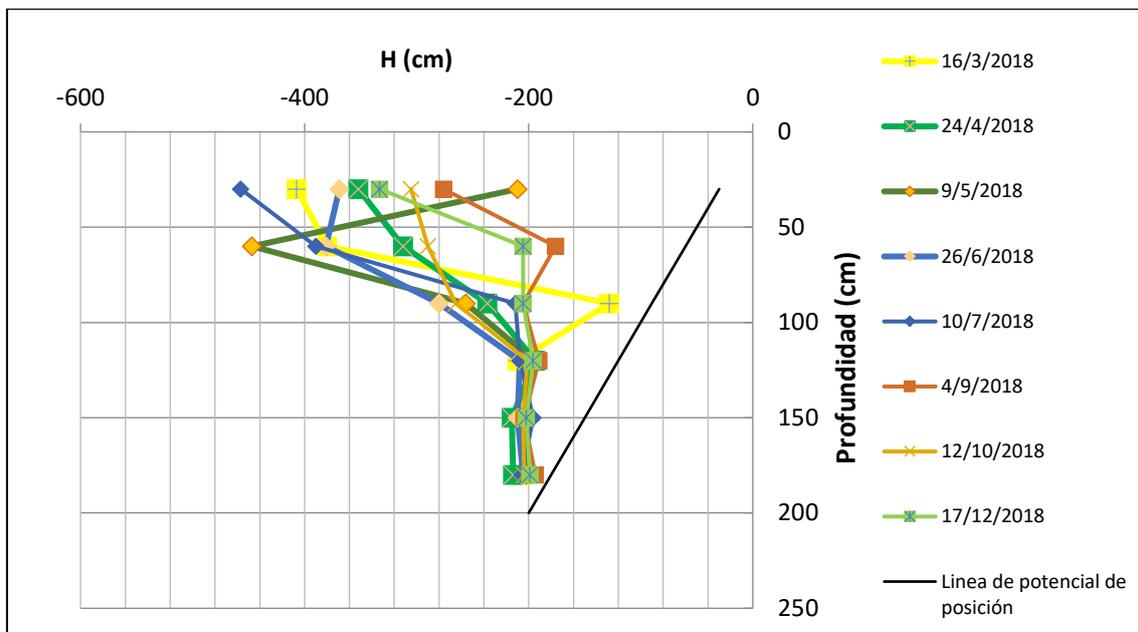


Figura 5.3.2. Perfil de potencial hidrodinámico total para el periodo 03/2018 a 12/2018.

5.3.3. Perfil de potencial hidráulico total para el periodo 03/2019 al 02/2020

Los datos registrados para el año 2019 y 2020 se incluyen en la Figura 5.3.3. El primer PHT medido el día 22/03/2019 muestra la presencia de un PFCD situado a los 90 cm de profundidad. Por su parte, las condiciones de flujo cambian en la medición del 26/04/2019, observándose un PFCC a los 60 cm de profundidad. El día 23/05/2019 se distingue una situación de flujo netamente ascendente. El registro del 01/07/2019 muestra condiciones de flujo descendente en la porción superior de la ZNS y la instauración de un PFCC a los 60 cm de profundidad. Esta condición de flujo en los niveles superiores se relaciona a la ocurrencia de precipitaciones en un total acumulado cercano a 30 mm durante los 15 días previos a la medición y la baja demanda evapotranspirativa durante los meses de invierno.

Durante el segundo semestre del año las condiciones de flujo fueron variables, relacionados a la ocurrencia de precipitaciones en mayor cuantía. El registro del 30/08/2019 muestra un perfil netamente ascendente. En la siguiente medición del 25/09/2019 se observa un PFCC a los 60 cm de profundidad. El día 11/11/2019 el perfil muestra el predominio de fuerzas gravitatorias, generándose un perfil de flujo netamente descendente. La medición fue realizada posteriormente a la ocurrencia de una precipitación de 12 mm. Los últimos dos perfiles de PHT del día 11/12/2019 y 20/02/2020 muestran un comportamiento similar, observándose el predominio de fuerzas matriciales ascendentes. Se observa la instalación de un PFCD a los 90 cm y 120 cm respectivamente. Esta condición demuestra la transferencia de humedad desde zonas profundas del perfil hacia los niveles más superficiales, comportamiento común durante los meses cálidos de mayor demanda evapotranspirativa.

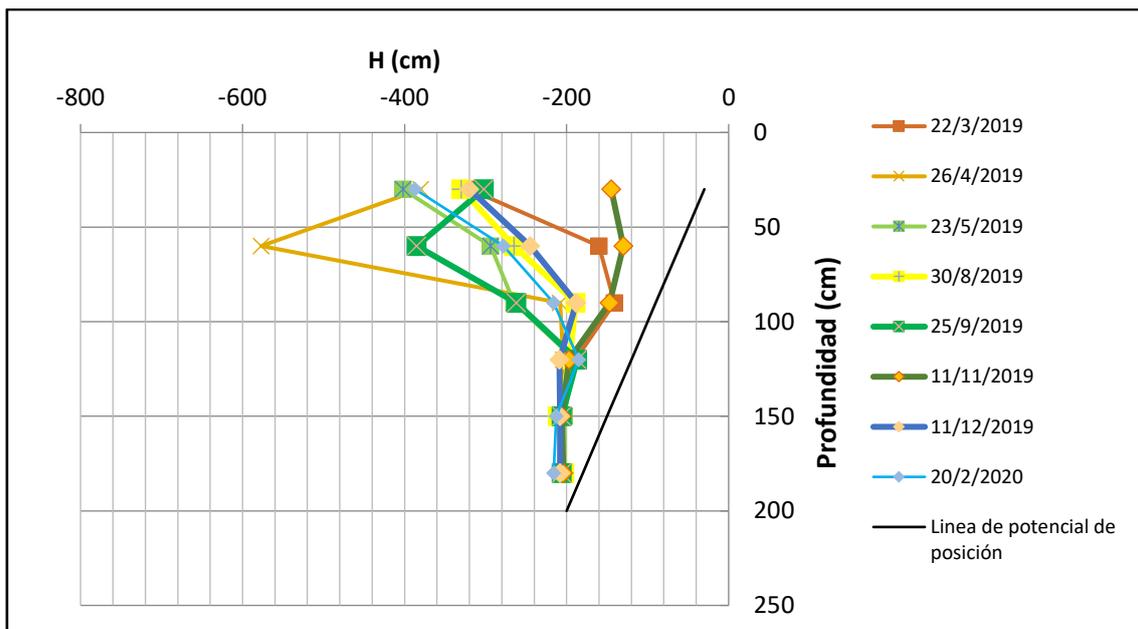


Figura 5.3.3. Perfil de potencial hidrodinámico total para el periodo 03/2019 a 02/2020.

5.4. Humedad en la ZNS

La humedad en la ZNS fue monitoreada periódicamente, lo que permitió evaluar las variaciones, en los distintos niveles, a lo largo del tiempo. La transferencia de humedad en la ZNS puede ocurrir en su límite superior, superficie del suelo, como ingresos de agua al perfil mediante precipitaciones o

egresos mediante el proceso de evapotranspiración. Por otro lado, la transferencia hídrica entre los sistemas no saturados y saturado queda en manifiesto por los procesos de ascenso capilar de humedad desde el acuífero a la ZNS o recarga hacia el mismo. La humedad volumétrica, que es la relación entre el volumen de agua y el volumen de suelo, fue calculada a partir de la humedad gravimétrica (H_g) y la densidad aparente (ρ_a) de cada profundidad monitoreada:

$$\theta = H_g * \rho_a$$

La humedad volumétrica, al ser una relación entre volúmenes ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$) resulta en una variable adimensional.

5.4.1. Perfil de humedad vs. profundidad para el periodo 08/2017 al 12/2017

Los registros de humedad volumétrica (θ) para el segundo semestre del año 2017 manifiestan tres escenarios diferentes (Fig. 5.4.1). En el perfil del 04/08/2017 se observa una humedad de unos $0,25 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$ para los primeros 90 cm de profundidad. Los valores medidos en las arenas basales demuestran una disminución de su capacidad de retención, $\theta = 0,12 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$ a los 120 cm de profundidad. A profundidades mayores θ aumenta progresivamente al acercarse al nivel freático, situado en 190 cm de profundidad para la fecha. El registro del 12/09/2017 es influenciado por las precipitaciones ocurridas días previos, denotando θ cercanas a $0,38 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$ a los 30 cm de profundidad. Los valores correspondientes a profundidades mayores son similares a los del registro previo, a excepción de los 120 cm de profundidad donde se observan $\theta = 0,21 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$. El último registro de esta serie, medido el 28/11/2017, muestra una disminución del contenido volumétrico a los 30 cm de profundidad, con valores cercanos a $0,12 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$.

Para todos los registros a profundidades de 180 cm se observa que θ se encuentra entre $0,38 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$ a $0,42 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$, próximas al valor de saturación. En estas profundidades se evidencia la franja capilar, señalada también por los bajos valores de tensión medidos en campo.

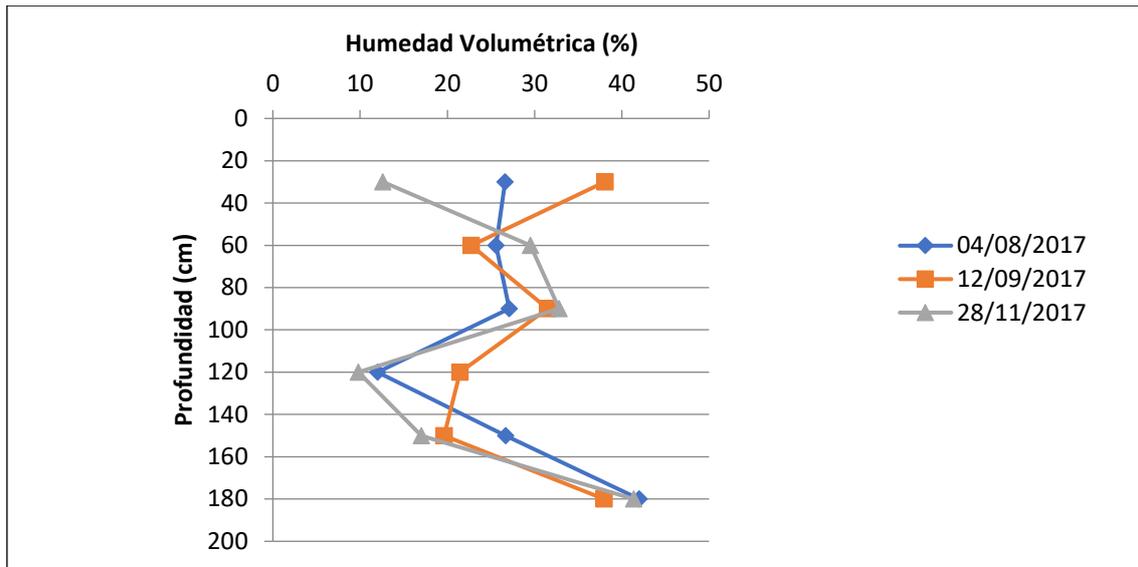


Figura 5.4.1. Perfil de humedad vs profundidad para el periodo 08/2017 a 12/2017.

5.4.2. Perfil de humedad vs. profundidad para el periodo 03/2018 al 12/2018

Los registros de humedad para el año hidrológico 2018 (Fig. 5.4.2) mostraron cierta variabilidad, donde los mayores cambios de contenido volumétrico de humedad se generaron en los primeros 90 cm del suelo, correspondiente a las arenas limosas. Las humedades relevadas a los 30 cm de profundidad se encontraron en el rango de entre 0,14 a 0,19 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$. La mayor amplitud de contenido volumétrico de humedad se registró a los 60 cm, con un mínimo registrado el 09/05/2018 de 0,12 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ y un máximo de 0,30 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ medido el 04/09/2017. Por su parte, las mediciones realizadas a los 90 cm presentan un valor mínimo de 0,19 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ medido en la misma fecha que el caso anterior y un máximo de 0,31 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ registrado en las fechas del 10/07/2018, 04/09/2018 y 17/12/2018.

Para los niveles inferiores, las variaciones de humedad son acotadas. A los 120 cm de profundidad se determinaron próximas a 0,10 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$, siendo este el nivel de menor variación del contenido volumétrico en el perfil de suelo para todas las fechas. A estas profundidades se encuentran arenas medias, que se caracterizan por presentar una capacidad de retención de humedad baja.

En profundidad la humedad volumétrica aumenta, en rangos de entre 0,12 a 0,22 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ medidos a los 150 cm, hasta encontrarse cercano a saturación a los 180 cm. A esta profundidad θ se encuentra entre 0,37 y 0,42 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$. El θ mínimo de 0,37 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ registrado en las fechas 16/03/2018 y 12/10/2018 se explica, dado que en estas fechas se registró un descenso del nivel freático. Se midieron espesores no saturados de 222 y 223 cm, respectivamente. Este comportamiento podría reflejar que la franja capilar en los niveles arenosos se moviliza conjuntamente a las fluctuaciones del nivel freático.

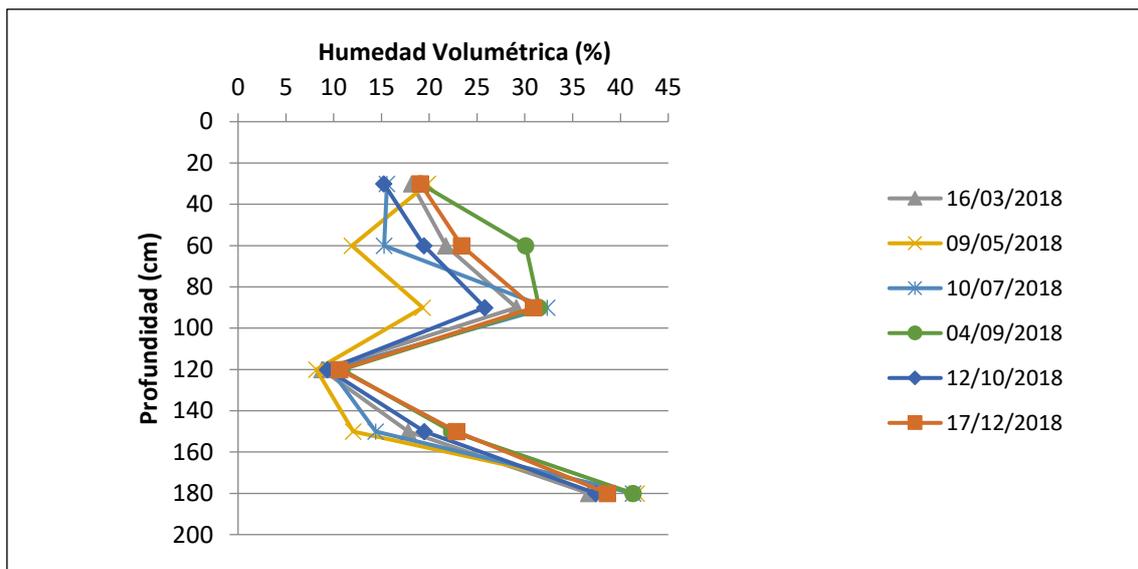


Figura 5.4.2. Perfil de humedad vs profundidad para el periodo 03/2018 a 12/2018.

5.4.3. Perfil de humedad vs. profundidad para el periodo 03/2019 al 02/2020

Los datos registrados para el año 2019 y 2020 se incluyen en la Figura 5.4.3. De manera similar a los registros anteriores, las variaciones de humedad en el perfil de suelo fueron más importantes en los primeros 90 cm de profundidad. A los 30 cm profundidad el menor contenido de humedad registrado fue de 0,086 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ (20/02/2020) y el máximo de 0,24 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ (22/03/2019). A los 60 cm de profundidad se registraron las máximas variaciones de θ en el perfil de suelo, con un rango de variabilidad de 0,18 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ (mínimo de 0,09 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ y máximo de 0,27 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$). Los contenidos de humedad a 90 cm varían desde 0,19 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ (20/02/2020) a 0,31 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ (22/03/2019).

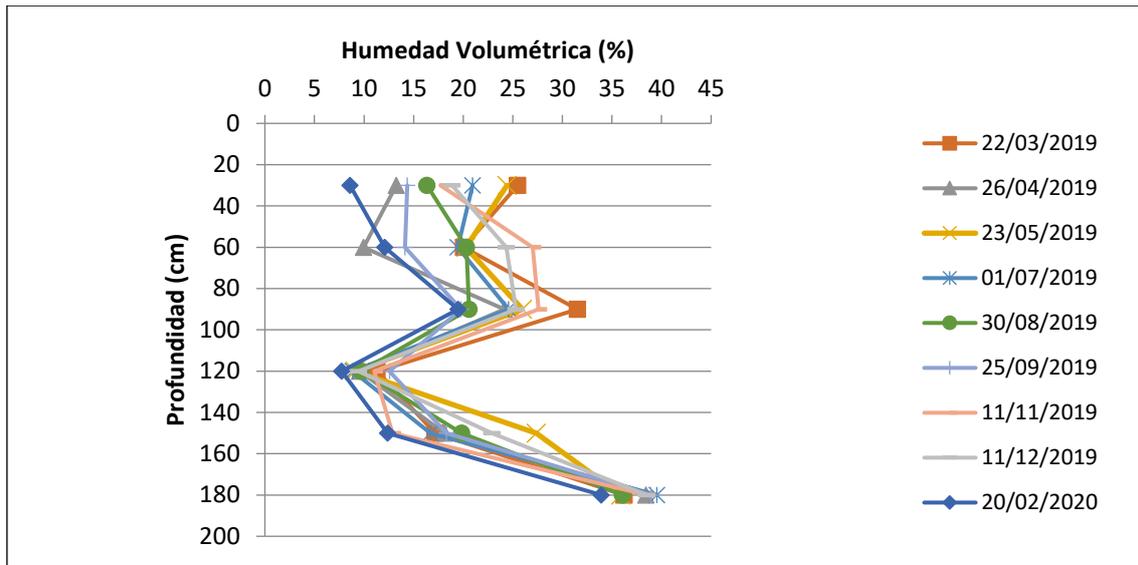


Figura 5.4.3. Perfil de humedad vs profundidad para el periodo 03/2019 a 02/2020.

En cuanto a los contenidos medidos en las arenas inferiores, los valores reflejan tendencias similares a los registros para años anteriores. Para los 120 cm de profundidad se observan los menos contenidos de humedad para todas las fechas en el perfil de suelo, siendo los valores de entre 0,07 a 0,11 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$. A mayor profundidad θ aumenta progresivamente al acercarse a la franja capilar y zona saturada, respectivamente. A estas profundidades los contenidos de humedad se relacionan directamente a la profundidad del nivel freático. Esta relación será demostrada en el siguiente apartado.

5.5. Comportamiento hidrodinámico de la ZNS

El monitoreo de los estados de humedad y tensión matricial del suelo permiten establecer los procesos hidrológicos responsables del estado energético del agua en la ZNS.

5.5.1. Evolución de la tensión matricial para el periodo 08/2017 al 02/2020

Los potenciales matriciales medidos en campo se relacionan directamente con los estados de humedad registrados, como así también con las características texturales de los sedimentos identificados en la parcela experimental. Los rangos de tensión medidos en campo se encontraron entre los

0 y -600 cm, rango de medición válido para los tensiómetros instalados. En la Figura 5.5.1.a, se observa el registro de tensión matricial para los primeros 90 cm del perfil durante el periodo de medición. Las máximas variaciones de succión capilar se dieron en el nivel superior areno-limoso, y en particular en los primeros 60 cm del suelo. En esta zona es donde se producen los cambios de humedad más extremos, generándose el intercambio de humedad con la atmósfera mediante los procesos de ingreso (infiltración) y egreso (evapotranspiración) de agua al perfil. Para este nivel, las características granulométricas de los sedimentos se asocian a espacios porales pequeños, donde las tensiones registradas son mayores que en los sedimentos arenosos inferiores.

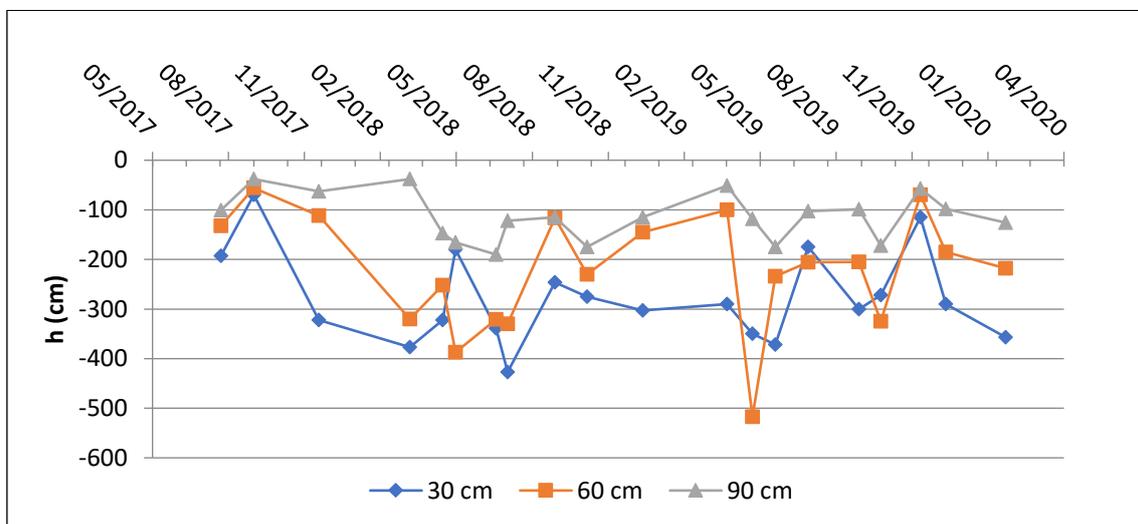


Figura 5.5.1.a. Registro de tensión matricial en los niveles superiores del perfil no saturado (30 - 90 cm).

Los niveles más profundos, de arenas basales, reflejan escasas variaciones en el potencial matricial, con valores en el rango entre los 0 a -100 cm (Fig. 5.5.1.b). Las variaciones de succión responden al comportamiento del nivel freático, y en consecuencia de la franja capilar del terreno. Las tensiones registradas son menores cuanto menor es la profundidad del nivel freático (p.n.f.), encontrándose θ cada vez más próxima a la saturación.

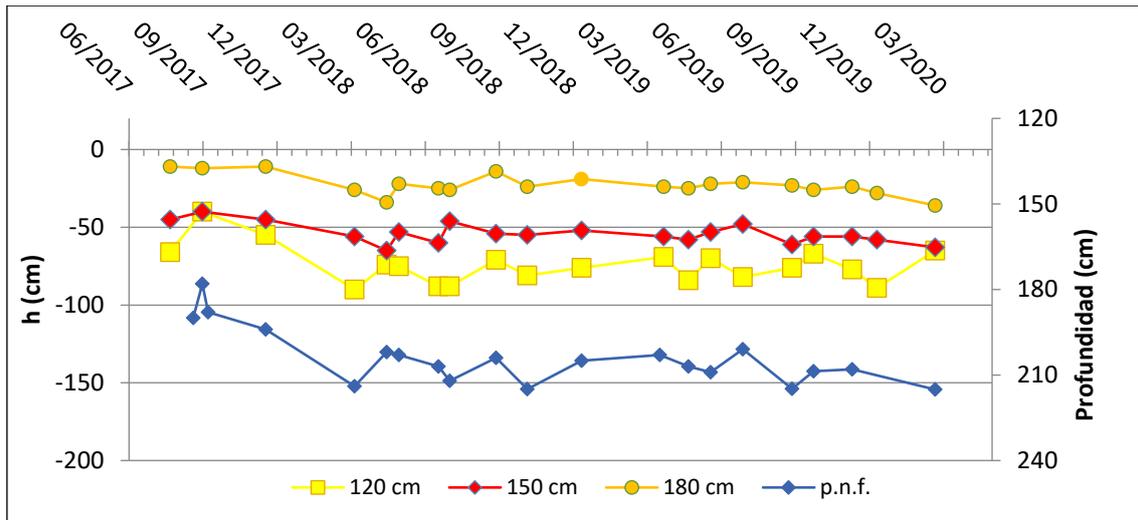


Figura 5.5.1.b. Registro de tensión matricial para los niveles inferiores del perfil no saturado (120 – 180 cm).

5.5.2. Evolución de la humedad para el periodo 08/2017 al 02/2020

Para el periodo agosto 2017 – febrero 2020 las máximas variaciones de humedad se reconocen en los niveles superficiales, reduciéndose a medida que la profundidad aumenta. Este comportamiento obedecería a la menor influencia que ejercen las variables atmosféricas sobre los sectores profundos del nivel del suelo. Para los 30 cm de profundidad se determinó θ próxima a la saturación $0,38 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$, para el 12/09/2017, día posterior a una precipitación de 56 mm. El contenido volumétrico medio fue de $0,185 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$, incrementándose a $0,197 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$ y $0,258 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$ para los 60 cm y 90 cm de profundidad respectivamente (Fig. 5.5.2.a).

De manera similar al comportamiento de la tensión matricial, los contenidos de humedad volumétrica registrados para las arenas basales se vinculan con la posición del nivel freático. El contenido volumétrico medio de humedad para los 120 cm de profundidad fue de $0,105 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$ y de $0,187 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$ para los 150 cm de profundidad. Ambas profundidades de observación presentan comportamientos similares en la variación de humedad, siendo mayores a medida que disminuye la profundidad del nivel freático (p.n.f.). Los contenidos volumétricos medios a 180 cm de profundidad son cercanos a saturación, de $0,385 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$ (Fig. 5.5.2.b).

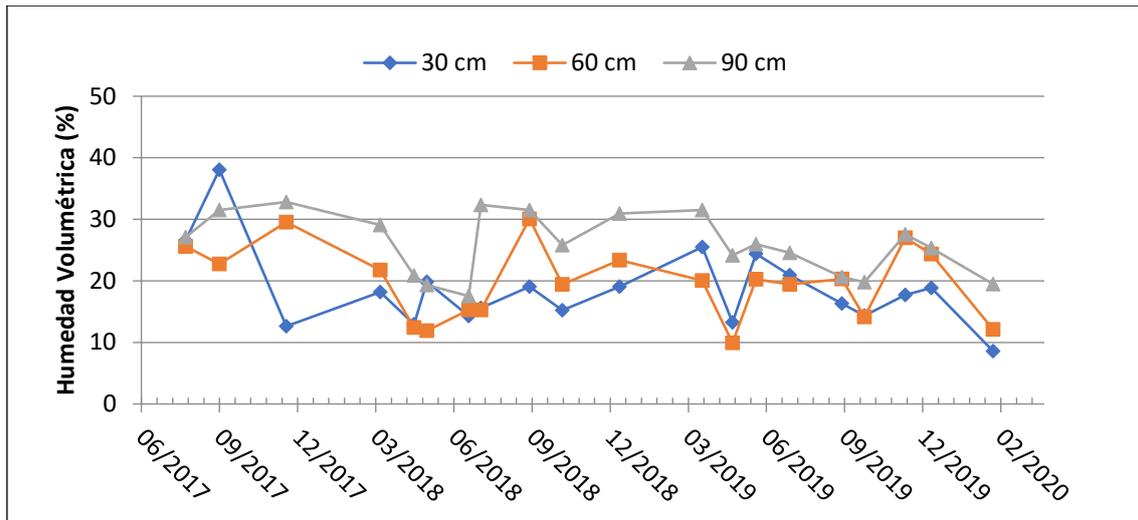


Figura 5.5.2.a. Evolución de la humedad en los niveles superiores del perfil no saturado (30 - 90 cm).

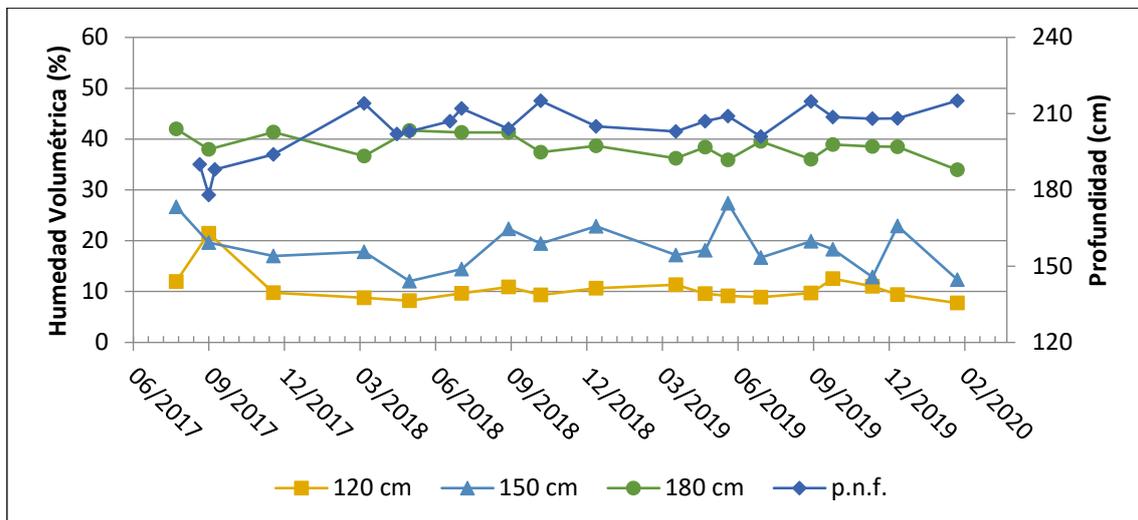


Figura 5.5.2.b. Evolución de la humedad en los niveles inferiores del perfil no saturado (120 -180 cm).

5.6. Almacenamiento de agua en la ZNS

El almacenamiento (S) de agua puede expresarse como humedad equivalente (H_e), según la lámina de agua (mm) en el suelo:

$$H_e = \sum \bar{\theta} \times \text{espesor de suelo (mm)}$$

En la Figura 5.6, se ilustra el valor de almacenamiento de agua calculado para el perfil durante el periodo estudiado. Considerando un espesor no saturado de 180 cm, el almacenamiento total medio en el perfil de suelo resulta en 388

mm. El valor máximo de 475 mm se registró el 12/09/2017 mientras que el valor mínimo fue de 282 mm (20/02/2020). Al considerar únicamente el subnivel superior (0-90 cm) el almacenaje medio fue de 195 mm, con valores máximos de 276 mm (12/09/2017) y mínimos de 120 mm (20/02/2020). El valor de capacidad de campo podría estimarse de acuerdo con el almacenamiento medio siendo de aproximadamente $0,216 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$. Por su parte, las arenas inferiores (90 - 180 cm) poseen un almacenamiento medio de 189 mm, demostrando una menor capacidad de retención de agua. El almacenamiento máximo para este nivel fue de 217 mm (23/05/2019) mientras que el mínimo fue de 154 mm (16/03/2018). Se reafirma la menor variación de humedad para los niveles inferiores de la ZNS ya observada en los perfiles de humedad.

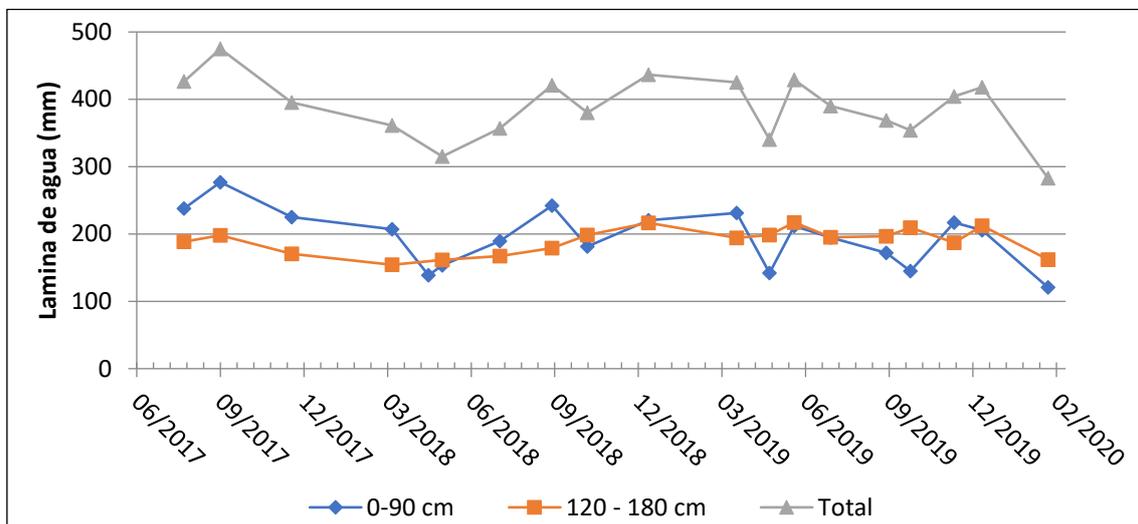


Figura 5.6. Almacenamiento de agua en la zona no saturada durante el periodo monitoreado.

5.6.1. Variación del almacenamiento y su relación con las variables hidrológicas

En la Figura 5.6.1, se observa la evolución de las tasas de cambio del almacenamiento de agua (S), precipitaciones (P), evapotranspiración potencial (ETP) y profundidad del nivel freático (p.n.f.) durante el periodo agosto/2017 a febrero/2020. Durante los meses de mayor demanda de humedad atmosférica (noviembre a marzo) se observan valores de ETP de entre $3,8$ a $6,5 \text{ mm.día}^{-1}$. Por su parte, las tasas de evapotranspiración potencial disminuyen en gran medida durante los meses invernales (junio a septiembre) a valores de entre $1,45$

a 2 mm.día^{-1} . Las tasas de cambio del almacenamiento para los primeros 90 cm del suelo transcurrido el periodo de mayor demanda evapotranspiratoria, fue siempre negativa. Siendo la variación de $-1,7$, $-2,5$ y $-1,2 \text{ mm.día}^{-1}$ para las observaciones realizadas el 24/04/2018, 26/04/2019 y 20/02/2020, respectivamente. El almacenamiento total de agua en el suelo muestra como tendencia general, un aumento durante los meses de invierno como así también tras la ocurrencia de precipitaciones durante todo el año. Por ejemplo, durante el periodo de mayo a septiembre de 2018, las tasas de almacenamiento presentaron valores positivos (aumento en el almacenamiento) mientras que las precipitaciones arrojan tasas de entre $0,5$ a $1,2 \text{ mm.día}^{-1}$ para dicho periodo. De igual manera, la ocurrencia de precipitaciones en periodos cálidos también refleja un aumento en el almacenamiento, tal es el caso de la medición realizada el 17/12/2018. Para la fecha se calculó un valor de ETP de $5,2 \text{ mm.día}^{-1}$, una tasa de precipitaciones de $3,4 \text{ mm.día}^{-1}$ y un aumento en la reserva de agua para los niveles superficiales de $0,64 \text{ mm.día}^{-1}$.

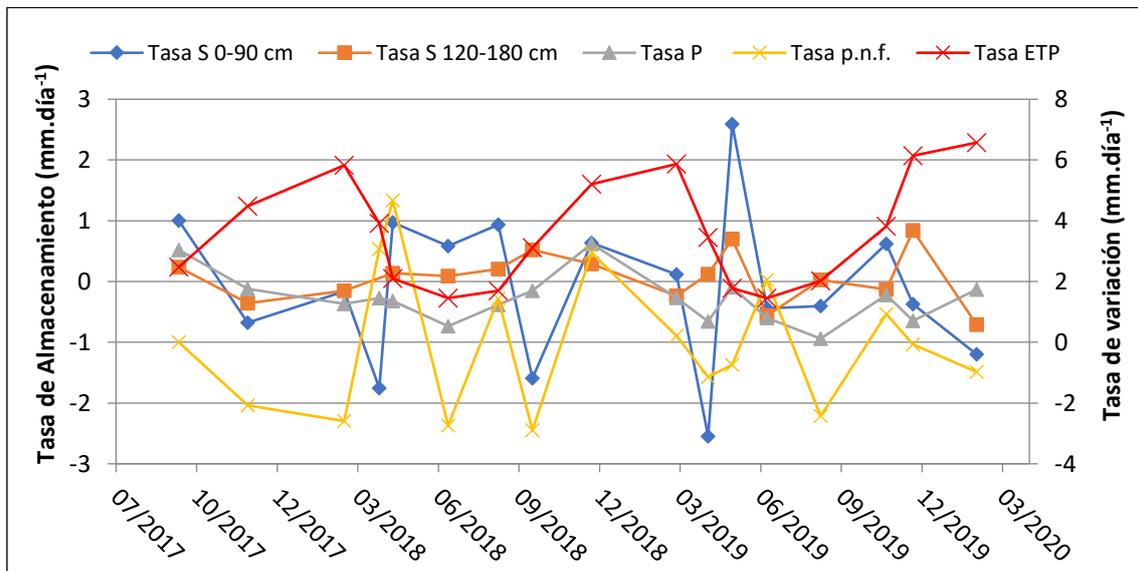


Figura 5.6.1. Tasa de variación de las variables hidrológicas.

5.7. Curva de retención de humedad

5.7.1. Marco teórico

La curva de retención de humedad (CRH) de un suelo o curva característica, relaciona los contenidos de humedad (θ) con la tensión matricial (h) y es propia de cada suelo en particular en función de sus características

texturales, arreglo geométrico de las partículas y agregados, consolidación y demás propiedades químicas y biológicas. Debido a que la tensión matricial puede normalmente extenderse entre cuatro a cinco veces la magnitud de θ , esta suele representarse en escala logarítmica como pF. La curva característica queda determinada por varios factores, que controlan el comportamiento del agua contenida en la ZNS.

Cuando el suelo se encuentra saturado, $\theta_s = \phi$, siendo ϕ la porosidad total y $h \rightarrow 0$. En la práctica, los poros de la ZNS pueden no necesariamente saturarse por completo quedando espacios de aire atrapados, distribuidos incoherentemente. Esto sumando al efecto de “cuello de botella” dado por el ángulo del menisco formando entre la partícula de suelo y el líquido que fluye por él, el cual depende de la dirección en la que este líquido se desplaza, generan el efecto de histéresis para $h(\theta)$ (Nielsen *et al.* 1986). La histéresis representa un comportamiento diferente para las curvas de humedecimiento y desecación, respectivamente.

Cuando existe un leve incremento de la tensión matricial, en el rango de valores de h cercanos a 0 y $\theta \rightarrow \theta_s$, las variaciones de humedad son mínimas o nulas hasta que se alcanza un valor crítico h_a , denominado presión de entrada de aire. El valor h_a puede referirse como la presión máxima para la cual $d\theta/dh=0$ (Kutilek y Nielsen, 1994).

Cuando la tensión supera el valor de h_a , se ingresa en el campo del agua gravífica o de drenaje libre hasta alcanzar valores de capacidad de campo (θ_{cc}). La capacidad de campo describe al contenido de humedad que es retenido por el suelo luego de que este ha perdido toda el agua gravífica, y se supone se alcanza luego de un periodo de 2 a 3 días. En laboratorio se toma una aproximación a la humedad contenida para un régimen de tensión de -0,3 bar o -300 cm. Esto es verídico en suelos de textura fina, pero en suelos arenosos, por ejemplo, θ_{cc} puede alcanzarse con valores de $h=-100$ cm.

Por debajo de valores de θ_{cc} , el movimiento de agua se rige por los efectos de capilaridad. Si las tensiones continúan aumentando la humedad decrece hasta alcanzar el punto de marchitez permanente (θ_{pmp}). Este valor se define en

teoría como el grado de humedad que no puede ser extraído por las raíces de las plantas y en la práctica por el valor registrado para $h=-15$ bar o -15000 cm.

A mayores tensiones, el agua queda inmovilizada en el suelo manteniéndose adsorbida molecularmente a las superficies de las partículas minerales. En la Figura 5.7.1, se presenta un esquema de los componentes principales de la CRH. Formalmente, el valor de humedad residual (θ_r) queda definido cuando $d\theta/dh \rightarrow 0$ y $K(\theta) \rightarrow 0$. Del mismo modo que θ_s , este parámetro constituye un valor empírico de ajuste y solo debe considerárselo en el contexto del modelo utilizado (van Genuchten y Nielsen, 1985).

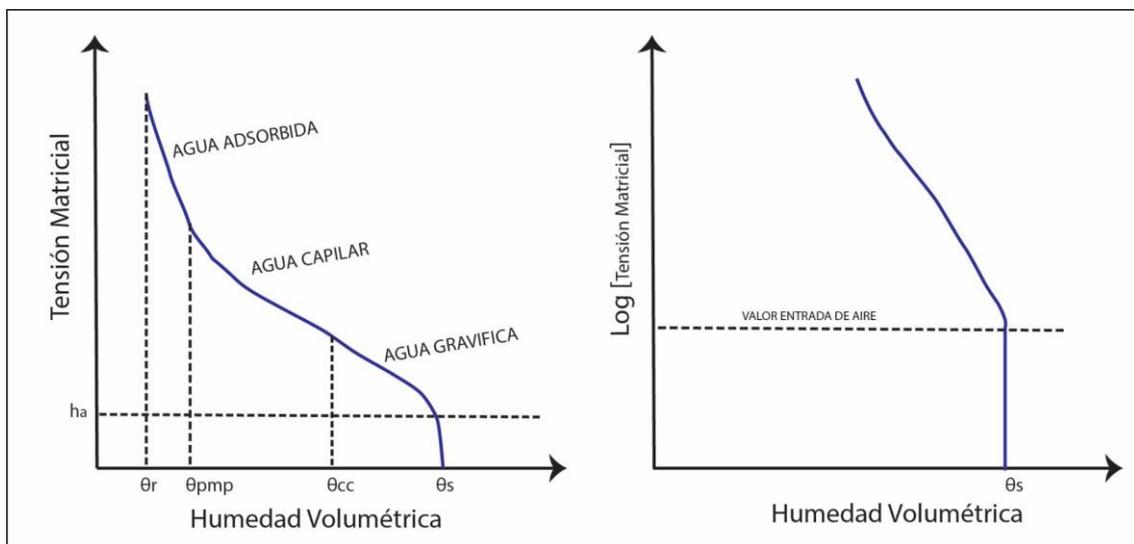


Figura 5.7.1. Esquema teórico de los componentes de la curva de retención. Modificado de Dietrich (2013).

Los datos necesarios para la elaboración de la curva de retención de humedad de un suelo pueden obtenerse en campo mediante mediciones de tensiometría y humedad en un mismo nivel de profundidad. Sin embargo, estas experiencias no logran representar totalmente la CRH. Entre los principales inconvenientes se encuentra a) solo una parte muy pequeña de la curva es determinada, usualmente en el rango de $0 \geq h > -750$ cm b) el método es extremadamente laborioso y requiere una gran cantidad de medidas c) la histéresis es muy difícil de dilucidar, aun cuando se trabaje en condiciones de desecación y humedecimiento, por lo general se obtienen dos curvas que no representan las ramas principales de histéresis (Scherger *et al.* 2020).

La CRH puede ser obtenida también por métodos de laboratorio, aplicando el principio de equilibrio hidrostático. La columna del suelo es sometida a diferentes presiones hidráulicas, determinante el contenido volumétrico del suelo para cada régimen. Las técnicas clásicas son las cajas de arena y arena más caolín (Romano *et al.* 2002), el plato de presión (Dane y Hopmans, 2002a) y el método de columna de agua (Dane y Hopmans, 2002b). Los métodos de evaporación (Wind, 1968) permiten la obtención tanto de la curva de retención como de la curva de conductividad hidráulica. Los métodos de laboratorio presentan aún ciertas desventajas, como: a) el volumen de suelo ensayado puede no ser representativo del área, b) la continuidad del sistema poral puede ser restringida, c) los macroporos pueden ser destruidos en el procedimiento de muestreo y d) cada técnica presenta un rango determinado de aplicación (Bordoni *et al.* 2017). De este modo, si la CRH es determinada por métodos de laboratorio, debe ser objetivamente corregida previamente a su uso en experiencias de campo. Las CRH construidas en campo pueden representar mejor las condiciones hidrológicas del suelo. Generalmente, el tiempo de respuesta de los parámetros hidráulicos durante eventos meteorológicos de campo es mayor que las variaciones medidas en laboratorio bajo condiciones controladas (Bordoni *et al.* 2017).

5.7.1.1. Estimación de la curva de retención por modelos matemáticos

Bajo el estudio experimental de numerosos suelos, se han desarrollado varios modelos matemáticos para la determinación de la CRH.

van Genuchten (1980) propuso la ecuación:

$$S_e = 1 + [(\alpha h)^n]^{-m}$$

Donde $S_e = (\theta - \theta_r) / (\theta_s - \theta_r)$ es la humedad efectiva, $\alpha = h_a^{-1}$ es un parámetro empírico determinado por la inversa del valor de entrada de aire y n y m , son parámetros empíricos. Aunque m y n pueden ser independientes, la experiencia ha comprobado que los mejores ajustes se obtienen cuando se usa la restricción, $m = 1 - 1/n$. De este modo las variables involucradas se reducen a α , n , θ_r y θ_s .

5.7.1.2. Estimación de la conductividad hidráulica por modelos matemáticos

En el medio saturado la conductividad hidráulica (K), es una función de las características intrínsecas de la matriz del suelo y de las propiedades del fluido. En la ZNS la conductividad hidráulica también depende del contenido de humedad y por ende del potencial de presión. La conductividad hidráulica puede expresarse como función no lineal de la humedad, $K(\theta)$ o del potencial, $K(h)$. El valor de conductividad decrece de manera exponencial a medida que disminuye la humedad, por ende, la conductividad hidráulica y el potencial matricial condicionaran el flujo en la ZNS.

Existen numerosos modelos para estimar la conductividad hidráulica en el ámbito de la ZNS. Una de las más simples es la relación exponencial de Gardner (1958):

$$K = K_s \exp(ch)$$

Donde K_s representa la conductividad hidráulica en condiciones de saturación y c es un coeficiente empírico relacionado a la textura del suelo, siendo frecuentemente valores de $c = 0,1$ a $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Para los suelos que manifiestan un valor distintivo de entrada de aire h_a , Gardner y Mayhugh (1958) presentan la modificación:

$$K = K_s \exp[c(h - h_a)]$$

Ambas ecuaciones funcionan en un determinado rango de tensiones matriciales y suelen ser utilizadas para obtener una estimación inicial dada su simplicidad. Sin embargo, las predicciones mejoran cuando los modelos incluyen como variable el factor de distribución de tamaño de poro.

Burdine (1953) propuso un modelo de suelo en base a un conjunto de tubos capilares de diferente diámetro:

$$K(\text{Se}) = K_s \text{Se}^1 \frac{g(\text{Se})}{g(1)} \quad , \quad \text{donde } g(\text{Se}) = \int_0^{\text{Se}} \frac{1}{[h(x)]^2} dx$$

Este modelo se asocia comúnmente a la ecuación de van Genuchten (1980) obteniéndose la expresión:

$$K(Se) = K_s Se^l \left[1 - \left(1 - Se^{\frac{1}{m}} \right)^{m-2} \right]$$

Donde $m = 1/1-n$, utilizando la restricción de la fórmula de van Genuchten (1980) y L toma un valor sugerido en 0,5 por el autor, tras numerosos ensayos en diversos suelos (Mualem, 1976).

5.7.2. Determinación de los parámetros hidráulicos del suelo

5.7.2.1. Ensayos de Infiltración de campo

5.7.2.1.1. Método del sondeo inverso

El ensayo del sondeo inverso fue realizado para la determinación de la conductividad hidráulica saturada para los intervalos de interés de la zona no saturada (Ojha *et al.* 2017). El método consiste en abrir un orificio de una longitud dada, llenarlo de agua y medir la velocidad de descenso del nivel de agua. El cálculo se lleva a cabo en base a:

$$A(t_i) = 2\pi h(t_i) + \pi r^2$$

$A(t_i)$: superficie sobre la cual se infiltra el agua en el subsuelo en el tiempo (cm).

r : radio del sondeo (cm).

$h(t_i)$: nivel de agua en el agujero en el tiempo t_i .

Suponiendo que el gradiente hidráulico es aproximadamente 1, se puede escribir de acuerdo con la ley de Darcy:

$$Q(t_i) = KA(t_i) = 2K\pi r \left[h(t_i) + \frac{r}{2} \right]$$

Si durante el intervalo de tiempo Δt el nivel de agua desciende a una distancia Δh , la cantidad de agua infiltrada en el suelo es igual a

$$Q(t_i) = -\pi r^2 \frac{dh}{dt}$$

Sustituyendo la ecuación en la anterior e integrando entre los límites

$$\begin{cases} t_i = t_1, h(t_i) = h(t_1) \\ t_i = t_n, h(t_i) = h(t_n) \end{cases}$$

Se obtiene la expresión:

$$K = 1,15 r \frac{\log\left(h(t_1) + \frac{r}{2}\right) - \log\left(h(t_n) + \frac{r}{2}\right)}{t_n - t_1} = 1,15 r \tan \alpha$$

Representando $(h(t_i)+r/2)$ en función de t_1 en papel semilogarítmico se obtiene una línea recta con una tangente α . El valor de α corresponde a la pendiente de la recta, $y= ax + b$, para los tiempos mayores del ensayo, siendo los primeros momentos de infiltración influenciados por la sorptividad, medida de la capacidad del medio para absorber líquido por capilaridad (Philip, 1957b).

En campo se realizó el ensayo profundizando gradualmente el orificio barrenado y completando con agua hasta la profundidad correspondiente. De esta manera es posible determinar la conductividad hidráulica de capas sucesivas. Los resultados alcanzados se expresan en la Tabla 5.7.2.1.1. Las gráficas de $(h(t_i)+r/2)$ vs t se incluyen las Figuras 5.7.2.1.a-d (ver anexo Caracterización ZNS).

Tabla 5.7.2.1.1. Conductividad hidráulica saturada medida para los intervalos de interés en el perfil no saturado.

Intervalo (cm)	K_s (cm.día⁻¹)
0 – 30	132,8
30 – 60	56,8
60 – 90	7,65
110 – 180	40,0

En los niveles superiores, correspondiente al relleno artificial, se observa un descenso de la conductividad hidraulica a medida que se profundiza. Esto podría corresponderse a una mayor compactación del subsuelo que resulta en un incremento de la densidad aparente para dichas capas (ítem 5.2.3). Las

arenas inferiores reflejan un aumento de la conductividad hidráulica, a valores que rondan los 0,4 m.día⁻¹.

5.7.2.1.2. Ensayos con infiltrómetro de tensión

El infiltrómetro de tensión es un dispositivo que ha ganado popularidad en los estudios de hidrología de suelos, así como en la caracterización y manejo de cuencas. A partir del análisis detallado de los datos obtenidos con este tipo de dispositivos pueden derivarse propiedades como la conductividad hidráulica saturada, la conductividad hidráulica insaturada (White y Perroux, 1987; Perroux y White, 1988; Ankeny *et al.* 1991; Reynolds *et al.* 2000), la sorptividad (Angulo-Jaramillo *et al.* 2000), la porosidad efectiva del suelo (Watson y Luxmoore, 1986; Wilson y Luxmoore, 1988; Dunn y Phillips, 1991; Bodhinayake *et al.* 2004) y la proporción del flujo de infiltración para diferentes tamaños de poro (Watson y Luxmoore, 1986; Wilson y Luxmoore, 1988).

El infiltrómetro de tensión puede medir el flujo de agua que entra al suelo, eliminando la influencia del flujo preferencias que usualmente se presenta en condiciones saturadas. De esta forma es posible caracterizar la capacidad de conducción de poros de distinto tamaño, incluyendo los macro y mesoporos activos (Bodhinayake *et al.* 2004).

5.7.2.1.2.1. Marco teórico: Determinación de la conductividad hidráulica

Los trabajos de Wooding (1968) permiten el cálculo de la conductividad hidráulica a partir de la infiltración en medio no saturado. A partir del flujo de infiltración no saturado estacionario desde una fuente circular de radio r , se determina que:

$$Q = \pi r^2 K \left\{ 1 + \frac{4}{\pi r \alpha} \right\}$$

Donde Q es el flujo de agua y K es la conductividad hidráulica dada por (Gardner, 1958):

$$K(h) = K_s \exp(\alpha h)$$

Siendo K_s y α valores constantes.

Realizando mediciones de $Q(h_1)$ y $Q(h_2)$ a diferentes tensiones en campo, se obtienen dos ecuaciones de dos incógnitas:

$$Q(h_1) = \pi r^2 K_{sat} \exp(\alpha h_1) \left\{ 1 + \frac{4}{\pi r \alpha} \right\}$$

$$Q(h_2) = \pi r^2 K_{sat} \exp(\alpha h_2) \left\{ 1 + \frac{4}{\pi r \alpha} \right\}$$

Pudiendo calcularse el valor de K_s de cualquier par de datos de flujos de infiltración estacionario correspondiente a diferentes tensiones (Ankeny *et al.* 1991; Logsdon y Jaynes, 1993). El valor del coeficiente α queda determinado por la relación:

$$\alpha = \frac{\ln \left[\frac{Q(h_2)}{Q(h_1)} \right]}{h_2 - h_1}$$

5.7.2.1.2.2. Ensayos de campo

El ensayo en campo fue llevado a cabo por triplicado bajo tensiones negativas de $h = -3, -6$ y -15 cm en tres sitios diferentes de la parcela experimental. La ventaja de este método es que las medidas a diferentes tensiones se realizan en el mismo sitio, reduciendo el error en las mediciones provocado por la variabilidad espacial (Weinzettel y Usunoff, 1999). Las mediciones en un infiltrómetro de tensión deben realizarse bajo tres tensiones diferentes, lo que permite obtener un mejor ajuste sobre las propiedades hidráulicas del suelo. Al aplicar una tensión determinada los poros cuyo diámetro sea menor al diámetro de poro equivalente a dicha tensión, serán los únicos conduciendo agua (Gómez-Tagle Chávez *et al.* 2014).

En la Figura 5.7.2.1.2.2.a, se ilustra la infiltración acumulada en el tiempo, para una secuencia de ensayos bajo tensiones descendentes. Se observa que las pendientes de la recta de forma $y=ax+b$, se hacen menores reflejando la participación de poros cada vez más pequeños en el proceso de infiltración, para las tensiones medidas en campo.

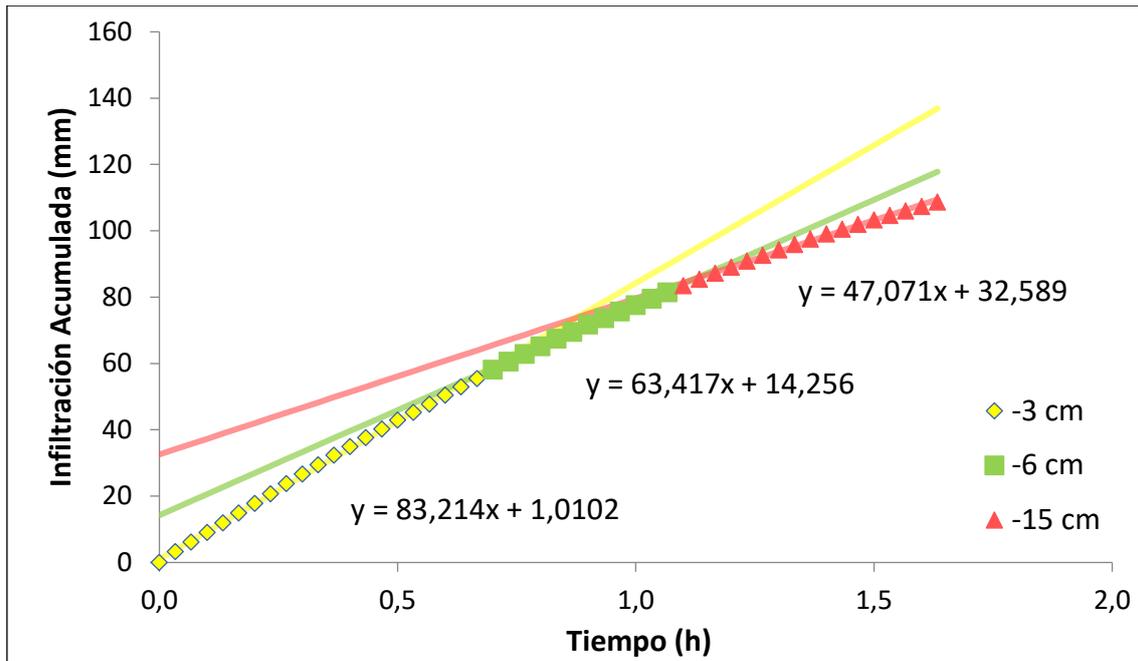


Figura 5.7.2.1.2.2.a. Infiltración acumulada durante el ensayo de infiltrómetro de tensión bajo tensión negativa creciente.

A partir de los ensayos se determinó una conductividad hidráulica saturada media de $5,35 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ (Tabla 5.7.2.1.2.2.a). Este valor es muy similar al determinado por el método de sondeo inverso para los primeros 30 cm del perfil no saturado ($5,53 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$) (ítem 5.7.2.1.1).

Tabla 5.7.2.1.2.2.a. Valores de conductividad hidráulica saturada y coeficiente α determinados en el ensayo.

	Ensayo			Media	D.E
	1	2	3		
K_s ($\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$)	5,87	5,62	4,57	5,35	0,69
α	0,05059	0,06354	0,05898	0,05770	0,0066

D.E. Desvío Estándar

Los valores de conductividad hidráulica no saturada $K(h)$ para cada ensayo son presentados en la Figura 5.7.2.1.2.2.b y Tabla 5.7.2.1.2.2.b. La conductividad hidráulica se hace mayor a tensiones de cero (conductividad hidráulica saturada), disminuyendo a medida que aumenta la succión del terreno. Bajo tensiones de -15 cm, el valor de conductividad hidráulica fue menor a $1 \text{ m}\cdot\text{día}^{-1}$ en los tres ensayos. Los resultados alcanzados muestran cierta variabilidad, con valores de desviación estándar de $0,166 \text{ m}\cdot\text{día}^{-1}$ en condiciones

de saturación, los cuales se reducen para tensiones mayores. Este hecho puede relacionarse con las características de los poros que se encuentran conduciendo agua al momento de la medición. Bajo condiciones de saturación, el valor de K_s es influenciado por la presencia de macroporos o vías preferencias en el suelo. Sin embargo, al aumentar la tensión, el flujo es canalizado únicamente por los meso y microporos (Weinzettel y Usunoff, 1999). La macroporosidad se caracteriza por una gran variabilidad dimensional y/o espacial en el campo. En cambio, la porosidad matricial suele presentar cualidades relativamente más homogéneas (Scherger *et al.* 2020).

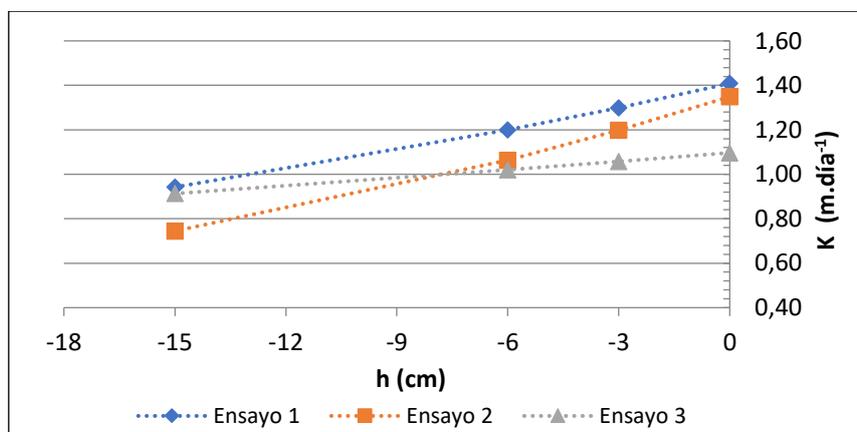


Figura 5.7.2.1.2.2.b. Curva de conductividad hidráulica en función de tensión matricial, $k(h)$ determinada en campo.

Tabla 5.7.2.1.2.2.b. Valores de conductividad hidráulica no saturada determinados en el ensayo.

Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3		D.E.
h (cm)	K (m.día ⁻¹)	h (cm)	K (m.día ⁻¹)	h (cm)	K (m.día ⁻¹)	
0	1,41	0	1,35	0	1,10	0,166
-3	1,30	-3	1,20	-3	1,06	0,121
-6	1,20	-6	1,06	-6	1,02	0,093
-15	0,94	-15	0,74	-15	0,91	0,107

D.E. Desvío Estándar

5.7.2.1.2.3. Porosidad efectiva y proporción de poro conducente

El diámetro de poro aparente puede ser calculado empleando la ecuación propuesta por Watson y Luxmoore (1986):

$$r = -\frac{2\sigma\cos\alpha}{\rho gh} \cong -\frac{0.15}{h}$$

Donde r es el radio del poro (cm), σ es la superficie de tensión del agua, α es el ángulo de contacto entre el agua y la pared del poro (se asume cero), ρ es la densidad del agua, g es la aceleración de la gravedad y h es la tensión aplicada (cm). Esta ecuación realiza la simplificación de que los poros presentan formas cilíndricas, siendo el flujo dentro de ellos de tipo laminar (Fig. 5.7.2.1.2.3).

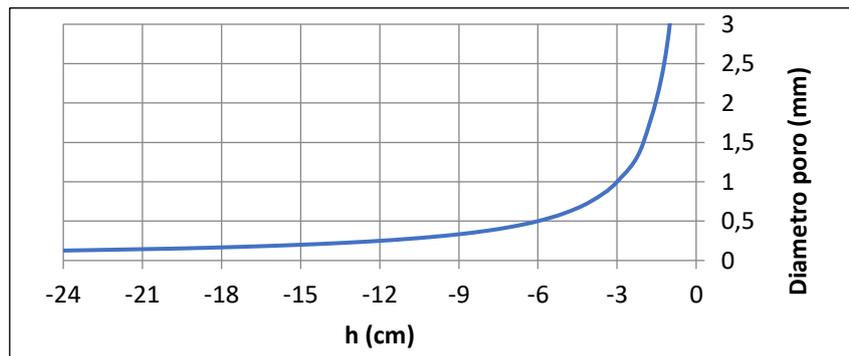


Figura 5.7.2.1.2.3. Diámetro de poro equivalente en función de tensión matricial. Tomado de Watson y Luxmoore (1986).

Aunque existen diversas clasificaciones de porosidad en la bibliografía existente, se adopta la clasificación propuesta por Luxmoore (1981), quien define como macroporos, mesoporos y microporos a aquellos poros que drenan a tensiones mayores a -3 cm, entre -3 y -300 cm y menores de -300 cm, respectivamente. De este modo se consideran macroporos únicamente a los poros de diámetro equivalente mayor a 1 mm.

El número de poros conducentes por unidad de área entre radios de diámetro a y b , siendo $a < b$ puede calcularse según la conjunción de la ecuación anterior y la ecuación de Poiseuille (Watson y Luxmoore, 1986):

$$\Omega_{(a,b)} = \frac{8\mu\Delta K_{(a,b)}}{\pi\rho g(r_a)^4}$$

Donde $\Omega_{(a,b)}$ es una estimación de la máxima porosidad conducente para un rango de tensión, μ equivale a la viscosidad del agua, $\Delta K_{(a,b)}$ es la conductividad hidráulica para cierto intervalo de poros y r es el radio del poro. En el caso de un intervalo de poros, el valor r corresponderá al radio de los más

pequeños, siendo estos lo que desarrollan mayor succión (Gómez-Tagle Chávez *et al.* 2014).

La porosidad efectiva total ($m^2.m^{-2}$) es igual a:

$$\Theta_{\text{efectiva}} = \sum_{(a,b)} \pi r_a^2$$

Para analizar la distribución del flujo en un intervalo aparente de tamaño de poro, se establece la diferencia que existe en el valor ΔK_i :

$$\Delta K_i = K(h_b) - K(h_a)$$

Siendo h_a y h_b las tensiones específicas para tamaños de poro con radios a y b .

La proporción de flujo (PF) de infiltración para cada intervalo de poros analizado se determina mediante la relación:

$$PF = \frac{\Delta K_i}{K_s} \times 100$$

Los resultados del análisis de porosidad conducente se incluyen en la Tabla 5.7.2.1.2.3. Los rangos de tensión medidos en campo $0 < h < -15$ cm, comprenden el intervalo de poros cuyo diámetro inferior sea 0,2 mm. Aunque este rango de porosidad representa únicamente el 3,82 % del volumen total del suelo, en ellos es canalizado el 58 % del flujo total aproximadamente. Los poros de diámetro mayor a 1 mm participan en el 15,9 % del flujo total, siendo mayor la contribución de los mesoporos y microporos del suelo. Estas características pueden ser atribuidas a la textura areno-limosa del terreno, y a la compactación que presenta, viéndose la estructura y porosidad entre inter-agregados reducida. La variabilidad en el drenaje de los poros gruesos es asociada a la estructura y agregación del suelo, mientras que el drenaje asociado a poros de menor tamaño se relaciona a la variabilidad textural del sedimento (Gómez-Tagle Chávez *et al.* 2014).

Tabla 5.7.2.1.2.3. Distribución del flujo hídrico en las clases porales.

Tensión (cm)	Diámetro de poro (mm)	$\Omega \cdot m^{-2}$	% volumen suelo	ΔK_i (cm.h ⁻¹)	K_s (cm.h ⁻¹)	P.F %
0 - (-3)	> 1	984	0,08	0,85	-	15,9
(-3) - (-6)	1 - 0,5	13330	0,26	0,72	-	13,4
(-6) - (-15)	0,5 - 0,2	1,11E+06	3,48	1,53	-	28,7
	<0.2			2,25	-	42,1
Total				-	5,35	-

5.7.2.1.3. Sorptividad

Philip (1957b) introdujo el término sorptividad (S) en donde analiza que:

En el límite con $t \rightarrow 0, \alpha = \frac{1}{2}, K = S$

En el límite con $t \rightarrow \infty, \alpha = 1, K = K_0$

Al relacionar la sorptividad con las series que definen la infiltración acumulada (I) y velocidad de infiltración (i), Philip (1957a) produce la siguiente relación (Philip 1957c):

$$I = S t^{\frac{1}{2}}$$

Y luego

$$i = \frac{1}{2} S t^{-\frac{1}{2}}$$

La sorptividad puede ser determinada con el infiltrómetro de tensión (White y Perroux, 1989; Hussen y Warrick, 1993). Físicamente, corresponde a la cantidad de agua infiltrada a un tiempo $t = 1$, y mientras en ese t , la velocidad de infiltración disminuyó a la mitad del valor de S. La sorptividad depende del potencial de agua aplicado sobre la superficie del suelo, ψ_0 , y del potencial de agua antecedente en el suelo, ψ_n , $S_0 = S(\psi_0, \psi_n)$. En ensayos de infiltración realizados por infiltrómetros de tensión, la sorptividad puede determinarse en los estadios tempranos cuando el flujo es dominado por las fuerzas capilares (Cook, 2002):

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dI}{d\sqrt{t}} \approx S_0$$

En base a la curva de infiltración, puede determinarse que S equivale a la pendiente de la curva $i(t^{1/2})$ y en los tiempos iniciales corresponde a la pendiente de la curva de I vs $t^{1/2}$. La linealidad se mantiene entre 6 y 2450 s cuando el flujo unidireccional es dominado por la capilaridad (Perroux y White, 1988), donde $t < t_{\text{grav}}$, con $t_{\text{grav}} = S_0^2 / (K_0 - K_n)$, donde $K_0 = K(\psi_0)$ y $K_n = K(\psi_n)$ son las conductividades hidráulicas correspondientes a la del ensayo y antecedente respectivamente. Los ensayos se realizaron en el rango $-15 \text{ cm} < \psi_0 < 0 \text{ cm}$, siendo el rango de tensión donde los factores ambientales, biológicos y de manejo del suelo presentan la mayor influencia (White y Perroux, 1989).

Los tiempos válidos para la determinación de S en campo no superaron nunca los 120 a 180 segundos iniciales. Los valores determinados se encuentran en concordancia a datos bibliográficos para texturas similares, bajo las mismas condiciones de tensión y humedad antecedente (White y Perroux, 1989). En la Figura 5.7.2.1.3, se presentan las gráficas $I(\text{mm})$ vs $t^{1/2}$ registradas en campo.

5.7.2.2. Determinación de los parámetros hidráulicos no saturados por modelación inversa a partir de datos de infiltración

La infiltración en condiciones no saturadas fue medida con un infiltrómetro de tensión, tal como fue descrito en el ítem 5.7.2.1.2. El flujo de infiltración transitorio a diferentes tensiones, juntamente con los valores de humedad antecedente y final del suelo al terminar los ensayos, puede ser utilizado para obtener los parámetros hidráulicos del suelo mediante la simulación numérica (Simunek y van Genuchten, 1997). El método de resolución inversa comprende una solución práctica para estimar los parámetros hidráulicos del suelo cuando se disponen de diversos ensayos de infiltración a diferentes tensiones (Simunek y van Genuchten, 1997; Simunek *et al.* 1998; Ramos *et al.* 2006; Rashid *et al.* 2015; Scherger *et al.* 2020).

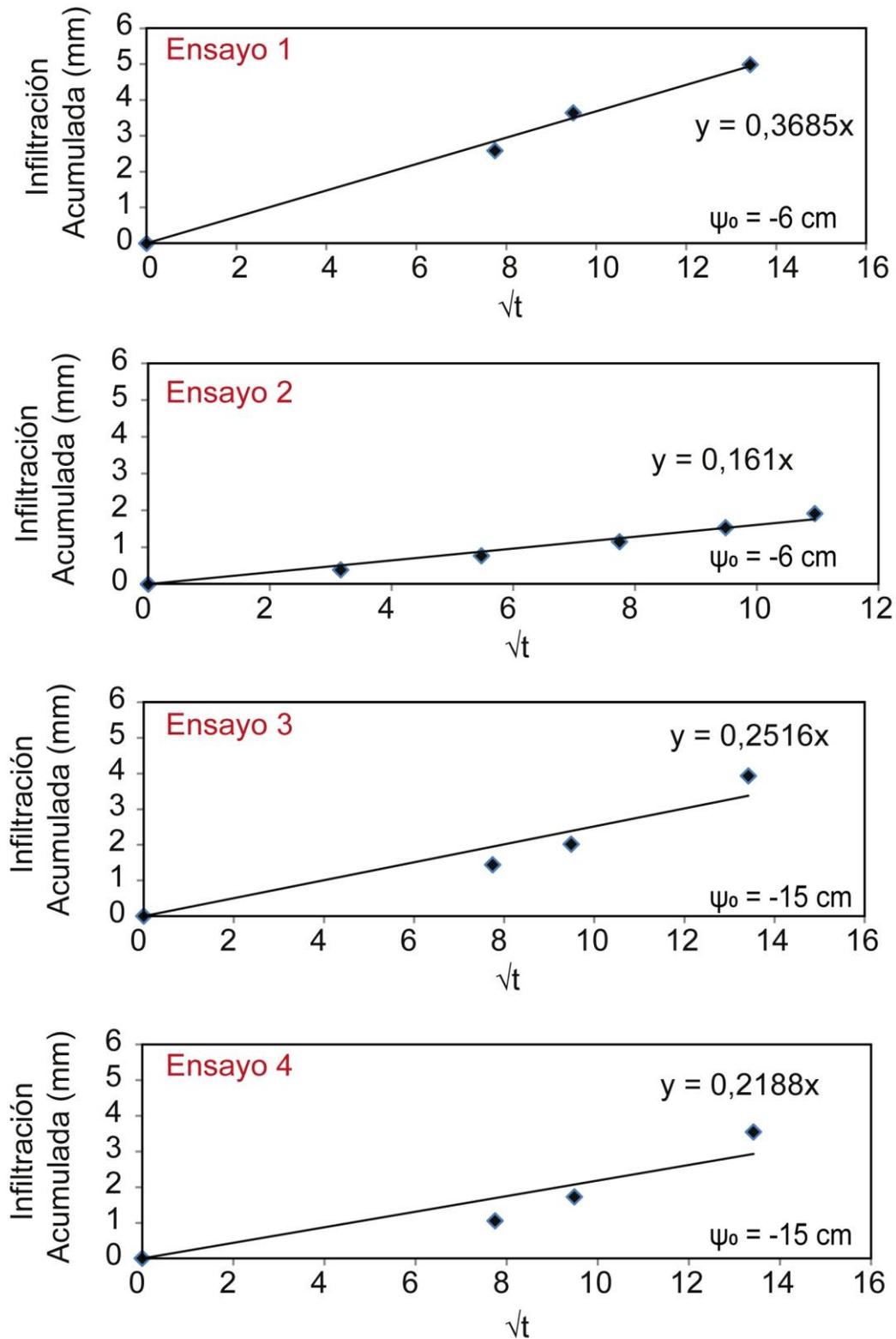


Figura 5.7.2.1.3. Determinación de la sorptividad del suelo: I vs $t^{-1/2}$.

El software HYDRUS 2D/3D (Simunek *et al.* 2018) permite simular el flujo de agua que ingresa al perfil del suelo bajo condiciones iniciales y de borde que reproducen idénticamente las tensiones aplicadas al infiltrómetro en campo. Mediante la aplicación de dicho código se obtuvieron los parámetros hidráulicos del nivel superficial del suelo (θ_s , α , K_s , n) a través del método de solución inversa. Los resultados son comparados con los obtenidos por el método propuesto por Wooding (1968).

El modelo hidráulico elegido para la simulación fue el propuesto por van Genuchten-Mualem (van Genuchten, 1980).

$$Se = 1 + [(\alpha h)^n]^{-m}$$

Donde $Se = (\theta - \theta_r) / (\theta_s - \theta_r)$ es la humedad efectiva, $\alpha = h^{-1}$ es un parámetro empírico determinado por la inversa del valor de entrada de aire, h corresponde a la tensión matricial y n y m , son parámetros empíricos siendo $m = 1 - 1/n$. La conductividad hidráulica se estima mediante la ecuación:

$$K(Se) = K_s Se^l \left[1 - \left(1 - Se^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2$$

Donde K_s corresponde a la conductividad hidráulica saturada y l es la conductividad de poro para el cual se sugiere un valor de 0,5 por Mualem (1976) tras numerosos ensayos en varios suelos.

La sección estudio comprende un rectángulo de 20 cm de ancho y 15 cm de profundidad (Fig. 5.7.2.2.a). Las condiciones iniciales fueron introducidas en términos de humedad volumétrica, según la humedad antecedente del suelo para cada ensayo. En el límite superior de la sección fue considerado un borde de tensión variable cuyas dimensiones equivalen al radio de la membrana permeable del infiltrómetro. Los nodos restantes fueron considerados con ausencia de flujo, del mismo modo que los nodos laterales de la sección. El borde inferior equivale a un límite de drenaje libre. El tiempo de simulación fue expresado en minutos, según la duración de cada experiencia de campo.

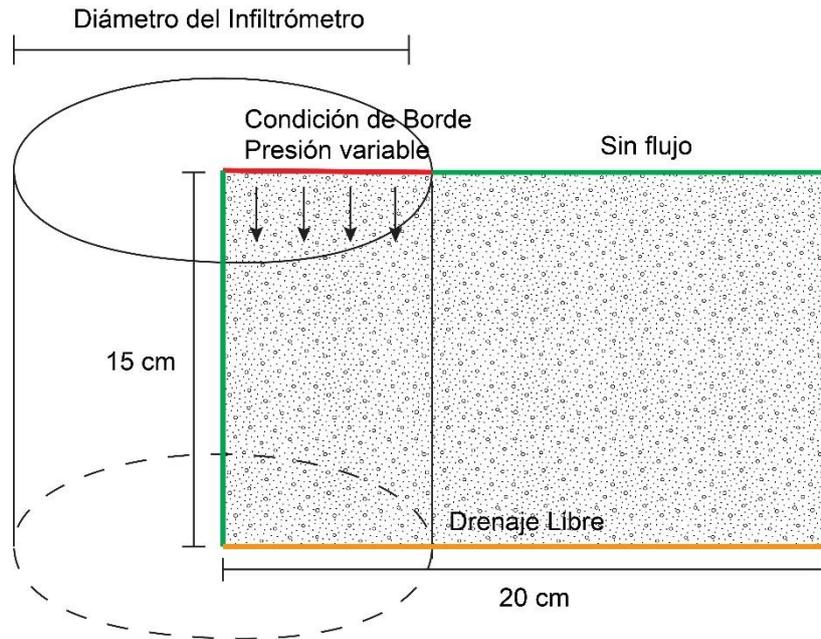


Figura 5.7.2.2.a. Esquema representativo de las dimensiones y condiciones de borde utilizados en la simulación numérica. Tomado de Scherger *et al.* (2020).

Los datos introducidos para la resolución inversa consistieron en el flujo acumulado (cm^3) según una frecuencia de medición de dos minutos. Los parámetros iniciales del material fueron estimados según el método analítico de Wooding (α , K_s) y la función de pedotransferencia Rosseta (θ_s , θ_r , n) (Schaap *et al.* 2001). En la Tabla 5.7.2.2.a. se indican los parámetros hidráulicos iniciales, los contenidos de humedad inicial y final y el tiempo de duración para cada ensayo. La optimización se realizó sobre los parámetros θ_s , α , K_s y n , considerando que son los principales parámetros que regulan el flujo hídrico en la ZNS. La optimización de los parámetros hidráulicos por solución inversa se basa en la minimización del error entre los valores observados y simulados. Las estimaciones iniciales del usuario son optimizadas iterativamente hasta que se alcanza la mayor precisión. La solución inversa se basa en el método de Levenberg-Marquardt, el cual utiliza el método de solución de mínimos cuadrados (Marquardt, 1963).

Tabla 5.7.2.2.a. Parámetros hidráulicos iniciales y condiciones de flujo utilizados en el proceso de simulación.

Ensayo 1					
Parámetros hidráulicos iniciales					
θ_s (cm ³ .cm ⁻³)	θ_r (cm ³ .cm ⁻³)	α (1.cm ⁻¹)	n (-)	K_s (cm.h ⁻¹)	l
0,4	0,035	0,0506	1,43	5,86	0,5
Condiciones de flujo					
Tensión aplicada (cm)		-3	-6	-15	
Tiempo (min)		0 - 30	30 - 54	54 - 68	
Contenido de humedad inicial (cm³.cm⁻³)		0,12	Contenido de humedad final (cm³.cm⁻³)		0,375
Ensayo 2					
Parámetros hidráulicos iniciales					
θ_s (cm ³ .cm ⁻³)	θ_r (cm ³ .cm ⁻³)	α (1.cm ⁻¹)	n (-)	K_s (cm.h ⁻¹)	l
0,4	0,035	0,0635	1,43	5,61	0,5
Condiciones de flujo					
Tensión aplicada (cm)		-3	-6	-15	
Tiempo (min)		0 - 40	40 - 64	64 - 98	
Contenido de humedad inicial (cm³.cm⁻³)		0,2	Contenido de humedad final (cm³.cm⁻³)		0,38
Ensayo 3					
Parámetros hidráulicos iniciales					
θ_s (cm ³ .cm ⁻³)	θ_r (cm ³ .cm ⁻³)	α (1.cm ⁻¹)	n (-)	K_s (cm.h ⁻¹)	l
0,4	0,035	0,0590	1,43	4,56	0,5
Condiciones de flujo					
Tensión aplicada (cm)		-3	-6	-15	
Tiempo (min)		0-32	32 - 72	72 - 118	
Contenido de humedad inicial (cm³.cm⁻³)		0,13	Contenido de humedad final (cm³.cm⁻³)		0,38

Los resultados obtenidos en la simulación para las tres experiencias muestran un buen ajuste del flujo infiltrado acumulado, expresado en cm^3 (Fig. 5.7.2.2.b). La simulación inversa permite obtener los parámetros hidráulicos de van Genuchten optimizados para los 15 cm superficiales del suelo, los cuales resultan de la media de las tres experiencias (Tabla 5.7.2.2.b). El ajuste entre los valores medidos y simulados de flujo infiltrado acumulado se verifica mediante los parámetros estadísticos: coeficiente de determinación (R^2) y raíz del error medio cuadrático (RMSE). El modelo de simulación tuvo en todos los casos un R^2 mayor a 0,98 y un RMSE menos a $0,04 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

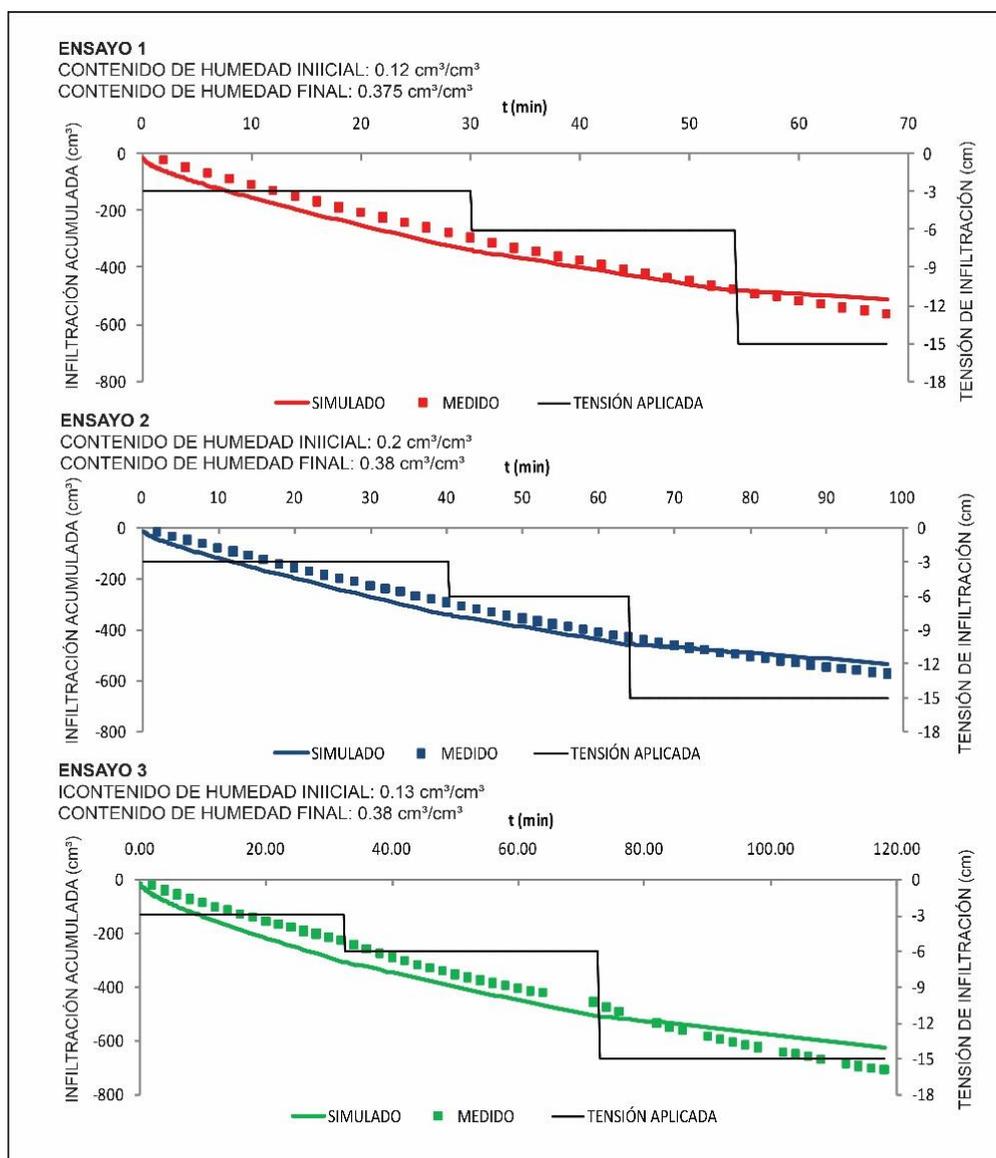


Figura 5.7.2.2.b. Simulación de la infiltración acumulada para cada ensayo de campo.

Tabla 5.7.2.2.b. Parámetros hidráulicos optimizados por el método de solución inversa.

	θ_s ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$)	θ_r ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$)	α (cm^{-1})	n (-)	K_s ($\text{cm}.\text{h}^{-1}$)	I	R^2	RMSE ($\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$)
Ensayo 1	0,380	0,035	0,0392	1,3843	5,86	0,5	0,991	0,037
Ensayo 2	0,375	0,035	0,0336	1,3061	5,65	0,5	0,992	0,029
Ensayo 3	0,380	0,035	0,0300	1,3065	4,56	0,5	0,982	0,037
Media	0,378	0,035	0,0343	1,3323	5,36	0,5		

El contenido de humedad de saturación (θ_s) se estimó en $0,378 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$ por el método de solución inversa. Este valor es similar al contenido de agua final medido al final de cada prueba de infiltración (rango $0,375 - 0,38 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$). Ramos *et al.* (2006) mostraron resultados similares aplicando un enfoque de solución inversa, donde θ_s concuerda con valores determinados usando datos de laboratorio y mediciones de campo en suelos limosos. De lo contrario, el parámetro θ_s es menor que la porosidad total del suelo medida por la técnica del testigo de volumen conocido ($0,46 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$). de Vos *et al.* (1999) sugieren que el contenido de saturación de campo puede ser mucho menor que la porosidad debido al aire atrapado, la presencia de irregularidades en el flujo y desviaciones de la teoría del flujo darciano.

La conductividad hidráulica saturada medida por el método del sondeo inverso y calculada por el enfoque analítico de Wooding presentó un valor de $5,53 \text{ cm}.\text{h}^{-1}$ y $5,35 \text{ cm}.\text{h}^{-1}$, respectivamente. De manera similar, los valores de K_s estimados por el enfoque de solución inversa fueron de $5,86 \text{ cm}.\text{h}^{-1}$, $5,65 \text{ cm}.\text{h}^{-1}$ y $4,56 \text{ cm}.\text{h}^{-1}$ para cada prueba de infiltración de campo, con un valor promedio de $5,36 \text{ cm}.\text{h}^{-1}$. Los resultados mostraron una gran concordancia con las mediciones de campo.

Por el contrario, el parámetro α calculado por solución inversa es menor que el valor estimado según el enfoque de Wooding. En este caso, el parámetro α tuvo un valor promedio de $0,0343$. En consecuencia, el valor de entrada de aire (h_a) será igual a -29 cm . Este fenómeno puede deberse a que la simulación no consideró el fenómeno de histéresis como se muestra en muchos trabajos (Kool y Parker, 1987; Likos *et al.* 2014; Bordoni *et al.* 2017). Como se midió la infiltración de campo durante el proceso de humectación, podría haber algunas

discrepancias entre el valor α estimado por las simulaciones y los datos de campo. Al pasar de condiciones de humedecimiento a desecación, se destaca una disminución en el parámetro de ajuste α .

En la Figura 5.7.2.2.c se grafican las curvas de retención estimadas en base a cada ensayo de infiltración y los datos de retención de campo medidos para el material de relleno (0-90 cm). La validación de las CRH se realiza comparando el contenido de humedad medido en campo y el valor estimado por cada curva para una tensión determinada, de acuerdo con el estadístico RMSE. El mejor ajuste se logra por la CRH resultante del promedio de los tres ensayos de campo (RMSE= 0,050 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$).

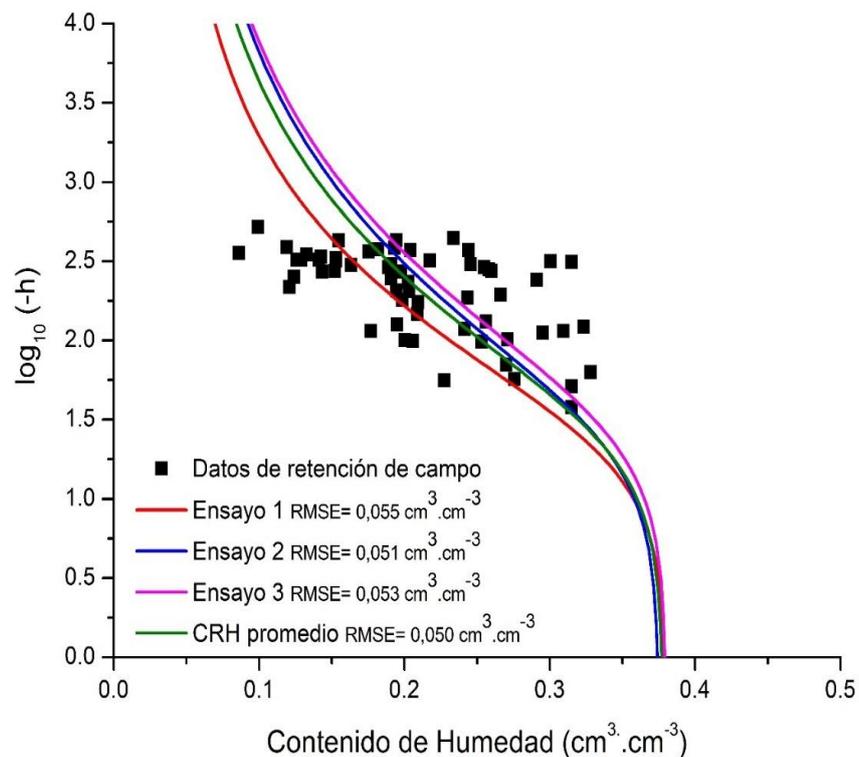


Figura 5.7.3.2.c. Curvas de retención de humedad estimadas por el método de simulación inversa a partir de datos de infiltrómetro de tensión.

5.7.3. Determinación de la curva de retención en campo

En base a las mediciones realizadas en campo de tensiometría y humedad del suelo para una misma profundidad, es posible construir la curva de retención de humedad (CRH). Esta estimación representara la familia de curvas de retención posible para cada estado de humedad presente en el suelo, debido

al proceso de histéresis. De este modo, los puntos de retención serán limitados por ambas ramas de la CRH, tanto la rama de desecación como de humectación (Fig. 5.7.3).

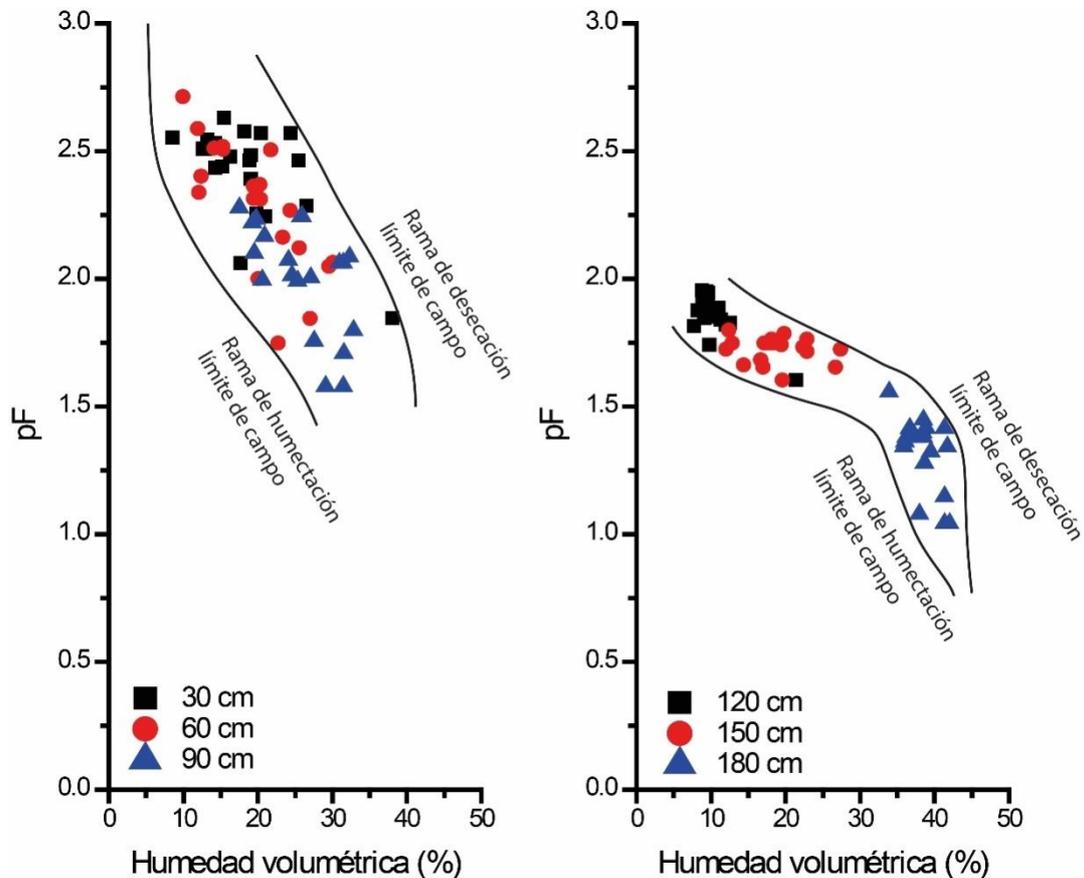


Figura 5.7.3. Datos de retención de humedad de campo.

5.8. Simulación numérica del flujo hídrico en la parcela experimental

5.8.1. Elaboración del modelo numérico

El flujo de agua en la ZNS se simuló mediante la aplicación del código HYDRUS 2D/3D (Simunek *et al.* 2018). Es un modelo de elementos finitos que resuelve numéricamente, en dos dimensiones, las ecuaciones de Richards para el flujo de agua en el medio no saturado – saturado. La ecuación de flujo incluye un término sumidero que hace referencia a la extracción de agua por parte de las raíces de las plantas. Para la aplicación del método de elementos finitos para resolver las ecuaciones de flujo y transporte se emplea el método Galerkin a partir de las condiciones iniciales y de contorno definidas por el usuario.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[K (K_{ij}^A \frac{\partial h}{\partial x_j} + K_{iz}^A) \right] - S$$

El modelo hidráulico elegido para la simulación fue el propuesto por van Genuchten-Mualem (van Genuchten, 1980).

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = 1 + [(\alpha h)^n]^{-m}$$

Donde S_e es la humedad efectiva, θ_r es el contenido volumétrico de agua residual, θ_s es el contenido volumétrico de saturación, $\alpha = h_a^{-1}$ es un parámetro empírico determinado por la inversa del valor de presión de entrada de aire, h corresponde a la tensión matricial y n y m , son parámetros empíricos siendo $m=1-1/n$. La conductividad hidráulica se estima mediante la ecuación:

$$K(S_e) = K_s S_e^l \left[1 - (1 - S_e^{\frac{1}{m}})^m \right]^2$$

Donde K_s corresponde a la conductividad hidráulica saturada y l es la conductividad de poro. El valor de l puede asumirse como 0,5 recomendado por Mualem (1976) como el valor promedio de varios tipos de suelo.

Para la simulación se consideró un dominio rectangular de flujo de 100 cm de ancho y 200 cm de largo, el cual fue discretizado en una malla de 1241 nodos y 2360 dominios triangulares. Las condiciones de borde fueron introducidas en escala diaria, para el periodo 04/08/2017-20/02/2020 (931 días). La superficie superior fue considerada dependiente de las condiciones atmosféricas, precipitaciones y evapotranspiración potencial (ET_0), mientras que el límite inferior fue considerado como un límite de presión variable, representativo de un nivel freático fluctuante. En la Figura 5.8.1.a se ilustran las variables de ingreso al modelo de simulación. Los nodos laterales son considerados sin flujo. La ET_0 fue determinada por medio del software CROPWAT 8.0 según el método de Penman-Monteith modificado según la FAO N° 56 (Allen *et al.* 1998). Se utilizaron valores medios mensuales de temperatura, humedad relativa, velocidad del viento y cantidad de horas de insolación. El valor de ET_0 fue posteriormente adaptado al clima local y a la vegetación presente en el área de estudio, de acuerdo con el modelo dual del coeficiente de cultivo (ET_c). En este

enfoque, se obtienen dos coeficientes con el objetivo de discriminar la componente de evaporación (E_p) y transpiración (T_p).

$$ET_c = (K_{cb} + K_e)ET_0 = T_p + E_p$$

donde K_{cb} es el coeficiente de transpiración del cultivo, K_e es el coeficiente de evaporación, T_p es la transpiración potencial y E_p es la evaporación potencial. En este caso, se consideró el valor de K_{cb} correspondiente a cobertura de pastizales, en estado final de desarrollo ($K_{cb} = 0,7$). El porcentaje de cobertura del terreno por vegetación fue estimado en un 70 %, según estimación visual en campo.

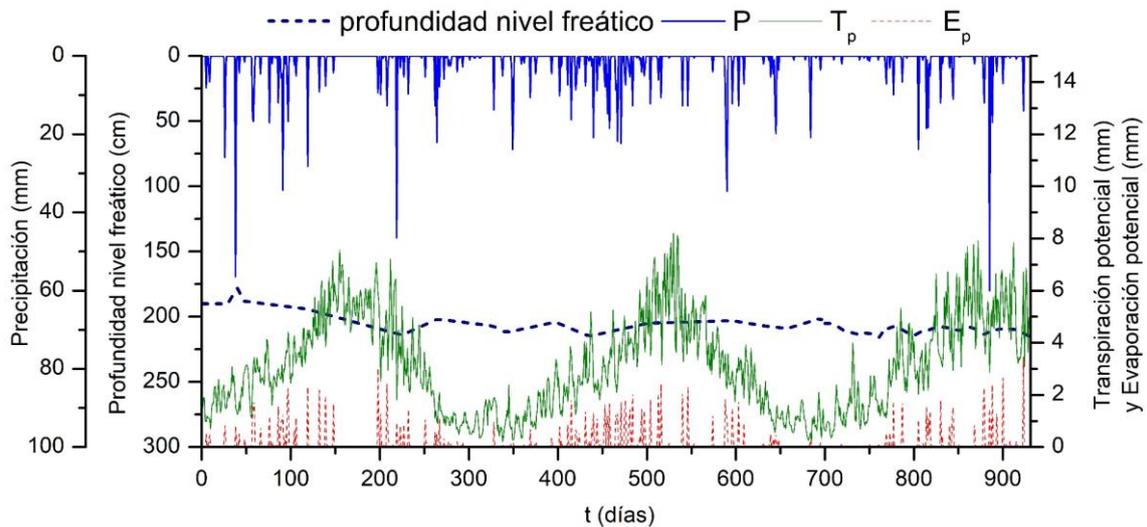


Figura 5.8.1.a. Variables hidrológicas introducidas al modelo de simulación.

La extracción de agua por raíces (S) fue incorporada según el modelo de Feddes *et al.* (1974).

$$S = \alpha(h)S_p$$

Donde $\alpha(h)$ representa la función de respuesta al stress hídrico ($0 \leq \alpha \leq 1$) y S_p indica el volumen potencial de extracción por las raíces de las plantas. El volumen extraído se asume cero en condiciones saturadas (h_1) o cuando los potenciales mátricos son menores al punto de marchitez permanente (h_4). Por su parte α toma el valor 1, siendo así la máxima expresión de $S=S_p$, cuando $h_2 < h < h_3$. Para el rango de presiones $h_4 < h < h_3$ o $h_2 < h < h_1$, los volúmenes extraídos

disminuyen linealmente a medida que disminuyen o aumentan respectivamente los potenciales de presión. Los parámetros utilizados corresponden a $h_1 = -10$ cm, $h_2 = -25$ cm, $h_3 = -200$ cm a -800 cm y $h_4 = -8000$ cm, tomados de Wesseling (1991) para pasturas. Se consideró una profundidad máxima de enraizamiento de 30 cm, para el tipo de cobertura vegetal presente en la parcela.

El dominio vertical se dividió en cuatro capas, según las propiedades texturales y físico-químicas del perfil del suelo. La Figura 5.8.1.b muestra un esquema del perfil del suelo conjuntamente a los puntos de observación incluidos en cada capa.

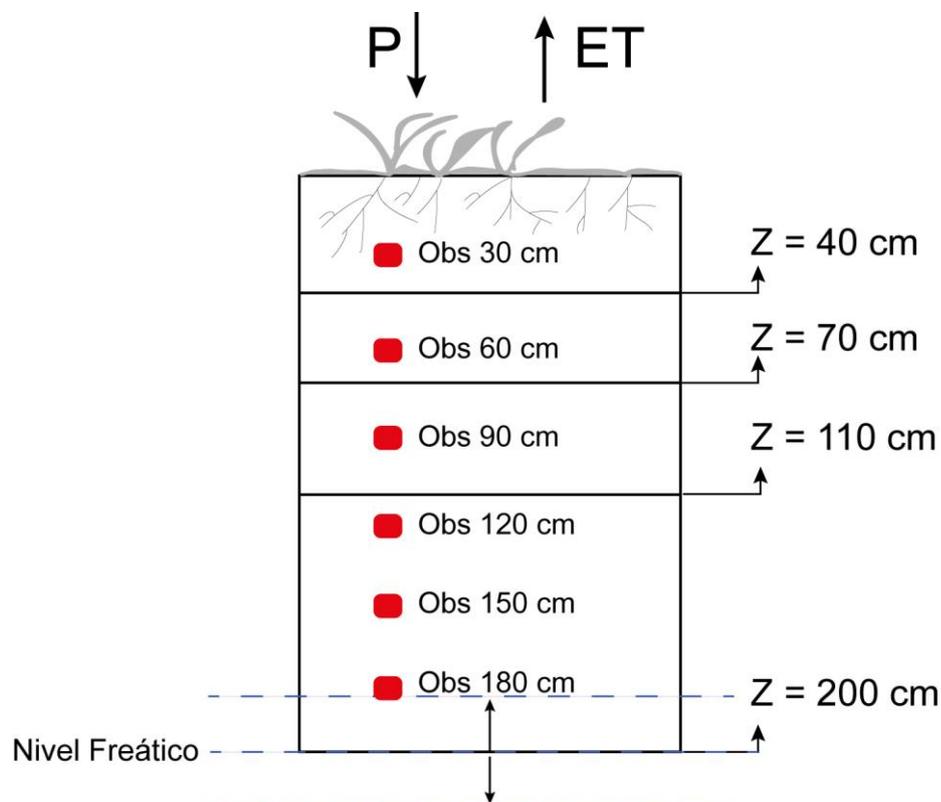


Figura 5.8.1.b. Esquema representativo de la discretización vertical de las capas presentes en el perfil de la parcela experimental.

Los parámetros iniciales de la primer capa fueron los estimados según ensayos de infiltrómetro de tensión (ver ítem 5.7.2.2). Para las restantes capas, los valores iniciales de θ_r , θ_s , α y n se estimaron a partir de la función de pedotransferencia Rosetta (Schaap *et al.* 2001) y del código de ajuste de la curva de retención RECT (van Genuchten *et al.* 1991) basado en las fracciones texturales, densidad aparente y datos de retención de humedad de campo, $\theta(h)$.

La conductividad hidráulica saturada (K_s) para cada capa correspondió al valor medido en campo por el método del sondeo inverso. Los parámetros hidráulicos finales se optimizaron inversamente en base al conjuntos de datos temporales $\theta(t)$ y $h(t)$ de cada punto de observación en el perfil no saturado. La optimización de los parámetros hidrodinámicos por solución inversa se basa en la minimización del error entre los valores observados y predcidos. Las estimaciones iniciales ingresadas por el usuario se optimizan iterativamente hasta que se logra la mayor precisión posible. La solución se logra mediante el método de Levenberg-Marquardt, que se basa en el enfoque de solución de mínimos cuadrados (Marquardt, 1963). La función objetivo (Φ) que se minimizará durante el proceso de estimación de parámetros puede definirse como (Simunek *et al.* 2016):

$$\Phi(\theta, \beta) = \sum_{j=1}^m v_j \sum_{i=1}^{k_j} w_{i,j} [(q_{obs,i}(z_i, t_i) - q_{pred,i}(z_i, t_i, \beta))]^2$$

donde $q_{obs,i}(z_i, t_i)$ representa mediciones específicas en el tiempo t_i para el j -ésimo conjunto de mediciones en la ubicación z_i y $q_{pred,i}(z_i, t_i, \beta)$ son las predicciones del modelo correspondientes para el vector de parámetros optimizados β (por ejemplo, θ_r , θ_s , α , n y K_s), v_j y $w_{i,j}$ son pesos asociados con un conjunto o punto de medición particular, m es el número de conjuntos de mediciones diferentes y k es el número de mediciones en un conjunto de mediciones en particular.

HYDRUS permite a los usuarios optimizar hasta 15 parámetros simultáneamente. Sin embargo, cuando se optimizan demasiados parámetros al mismo tiempo, el problema presenta diversas soluciones (Simunek y Hopmans, 2002). Así, se realizó un procedimiento inverso secuencial optimizando los parámetros en siete pasos (Yakirevich *et al.* 2010). Inicialmente, la búsqueda de parámetros se realizó solo para la primera capa y el resto de los parámetros se fijaron como estimaciones iniciales. El siguiente paso fue optimizar los parámetros para la segunda capa. Luego, se buscaron los parámetros para la capa 1 y 2, simultáneamente. En el cuarto paso, se ajustaron los parámetros para la capa 3. El procedimiento continuó aumentando el número de capas

involucradas, hasta que todos los parámetros se optimizaron en el séptimo paso. En el paso final, para no exceder el número de parámetros que se podrían optimizar, solo se buscaron α , n y K_s . θ_r y θ_s se fijaron al valor obtenido en el paso anterior.

5.8.2. Análisis Estadístico

El ajuste del modelo fue determinado mediante la comparación de los valores de humedad y tensión registrados en campo y los simulados por el software. Se evaluaron los indicadores estadísticos: coeficiente de eficiencia de Nash-Sutcliffe (EF) (Nash y Sutcliffe, 1970) y raíz del error cuadrático medio (RMSE).

$$EF = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (X_i^{obs} - X_i^{pred})^2}{\sum_{i=1}^N (X_i^{obs} - X_{mean})^2}$$

$$rRMSE = \frac{1}{(X_{max} - X_{min})} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i^{obs} - X_i^{pred})^2}$$

donde X_i^{obs} y X_i^{pred} son los valores observados y estimados, respectivamente, N es el número de valores observados y X_{max} y X_{min} son los valores observados máximo y mínimo, respectivamente.

El coeficiente de eficiencia (EF) se ha utilizado ampliamente para evaluar el desempeño de modelos hidrológicos. El índice varía de menos infinito a 1, y los valores más altos indican un mejor ajuste (Legates y McCabe, 1999). Si $EF > 0,5$ el rendimiento del modelo se considera satisfactorio (Thomas *et al.* 2017). Por el contrario, el valor de $RMSE = 0$ es indicativo de un ajuste perfecto entre los valores observados y simulados. Para el $rRMSE$ relativo, valores de 0,2 a 0,3 se consideran aceptables (Wallis *et al.* 2011).

5.8.3. Resultados de la simulación numérica

Las Figuras 5.8.3.a y 5.8.3.b muestran las simulaciones de θ y h , respectivamente. El modelo representa correctamente el comportamiento hidrodinámico del perfil no saturado. El estadístico EF fue de 0,784 para θ y 0,665

para h ($EF = 0,725$ para ambos, θ y h). Además, el $rRMSE$ fue de $0,134$ para θ y $0,127$ para h ($rRMSE = 0,131$ para ambos, θ y h). El almacenamiento medio de agua del suelo previsto para el perfil (0-200 cm) fue de $460,16$ mm, sólo un $0,39\%$ menor que el valor observado. Los estadísticos calculados para el almacenamiento de agua en el suelo en cada capa del suelo fue $EF = 0,848$ y $rRMSE = 0,114$. En la Figura 5.8.3.c. se ilustra el almacenamiento de agua simulado para la sección considerada.

Los parámetros hidráulicos finales se enumeran en la Tabla 5.8.3.a. Los valores optimizados de θ_r siempre fueron más altos que la estimación inicial, este parámetro varió entre $0,02$ y $0,10 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$ para las cuatro capas. θ_s fue igual a la porosidad total estimada ($\Phi = 0,46$) en la capa 1, y menor que la porosidad total en el resto de las capas. De lo contrario, los valores obtenidos para K_s fueron menores que el valor medido para las capas 1, 2 y 3, y mayores en la capa 4. En campo, los macroporos del suelo pueden influir en la medición de K_s , principalmente en las capas superiores del suelo, tal lo analizado a partir de los ensayos de infiltración de campo (ver ítem 5.7.2.1). El flujo hídrico no saturado se simuló de acuerdo con el modelo de porosidad matricial de van Genuchten (1980), de este modo pueden surgir discrepancias en la estimación de K_s .

Tabla 5.8.3.a. Parámetros hidráulicos optimizados por el método de solución inversa.

Parámetros hidráulicos finales					
Capa	θ_r (-)	θ_s (-)	α (cm^{-1})	n	K_s ($\text{cm}.\text{d}^{-1}$)
1	0,098	0,460	0,0109	2,3774	32,5
2	0,028	0,300	0,0048	2,4052	20,0
3	0,023	0,362	0,0159	1,4654	3,4
4	0,027	0,407	0,0262	3,1999	136,8

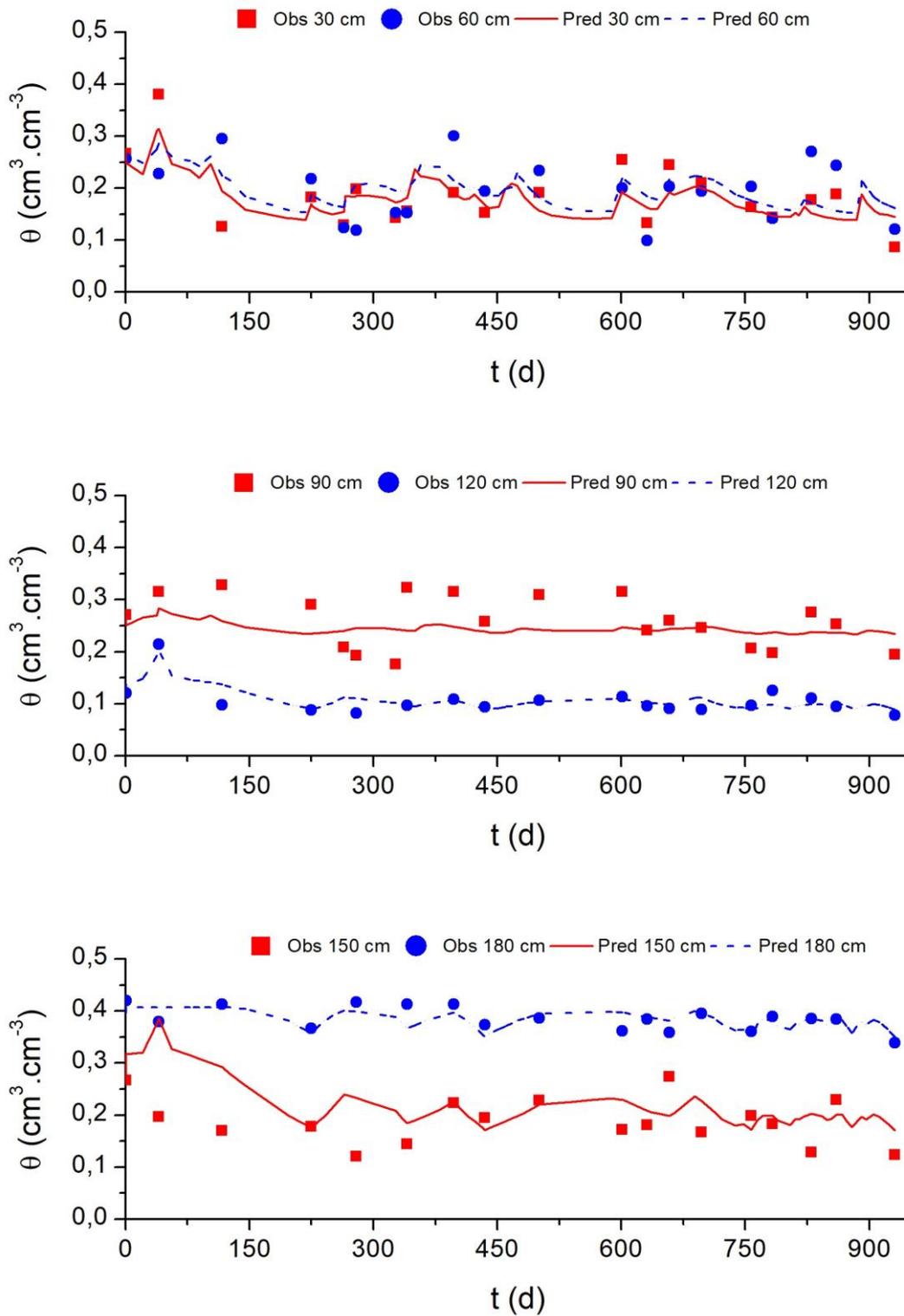


Figura 5.8.3.a. Simulación de la humedad volumétrica para el periodo 08/2017 a 02/2020.

Impacto de la zona no saturada en el transporte de metales pesados y compuestos de nitrógeno (amonio, nitritos y nitratos), en el área industrial de Bahía Blanca

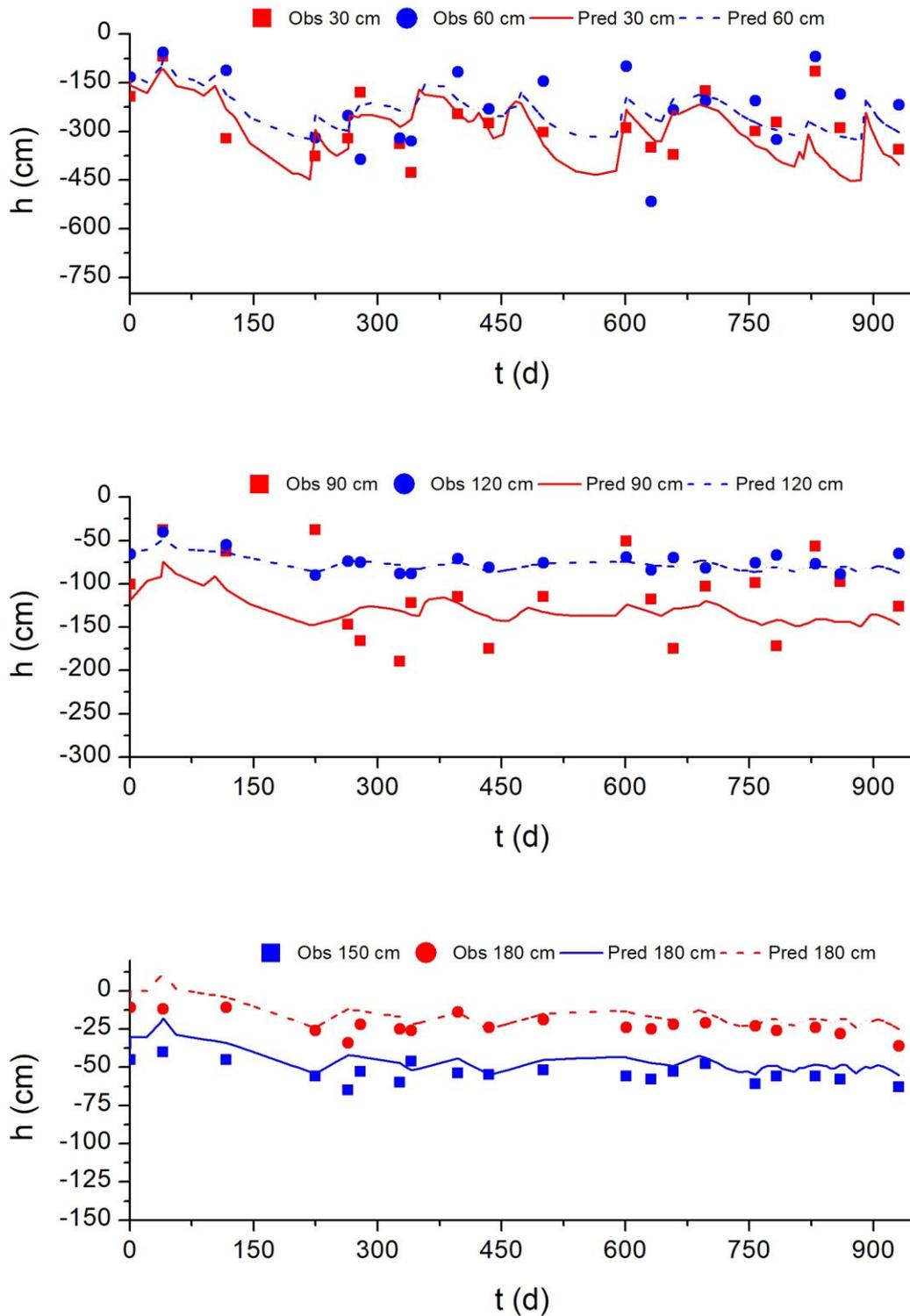


Figura 5.8.3.b. Simulación de la tensión matricial para el periodo 08/2017 a 02/2020.

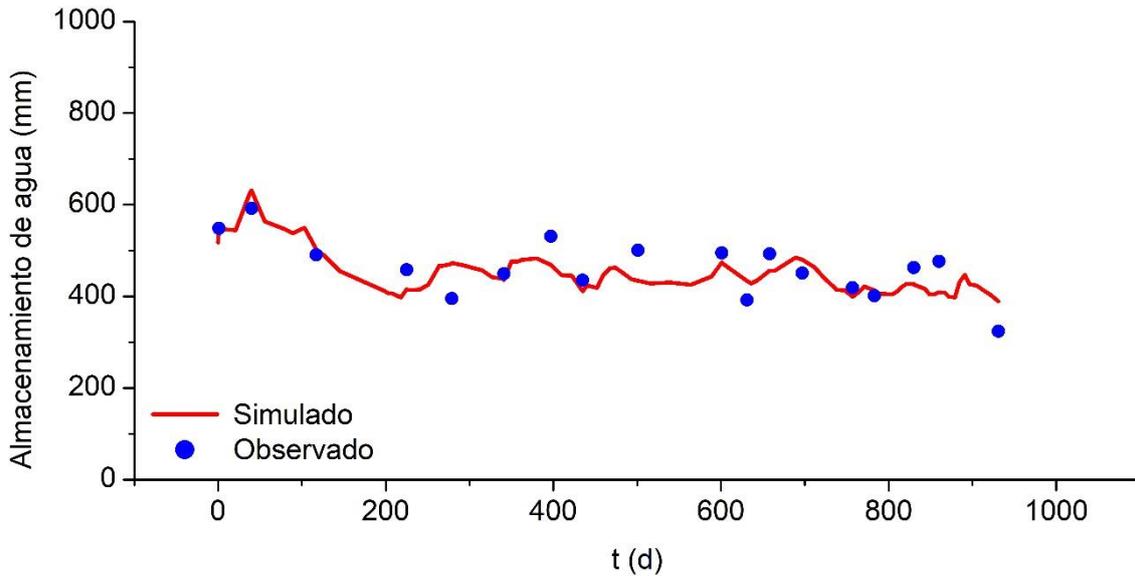


Figura 5.8.3.c. Simulación del almacenamiento de agua total en el perfil para el periodo 08/2017 a 02/2020.

Generalmente, las CRH inversamente estimadas representan la variabilidad de datos de retención de campo por inspección visual (Fig. 5.8.3.d). Se incluyen los datos de retención de campo para las cuatro capas incluidas en el modelo. El ajuste entre los contenidos de humedad medidos y estimados por las CRH para tensiones matriciales específicas fue cuantificado por el rRMSE (Tabla 5.8.3.b). El rRMSE global para todas las capas juntas fue de 0,18, por tanto, se puede suponer que la estimación es aceptable.

Tabla 5.8.3.b. Estadístico de ajuste (raíz del error cuadrático medio relativo, rRMSE) calculado para las curvas de retención de humedad, CRH.

CAPA	rRMSE
1	0,183
2	0,187
3	0,248
4	0,108
Global	0,182

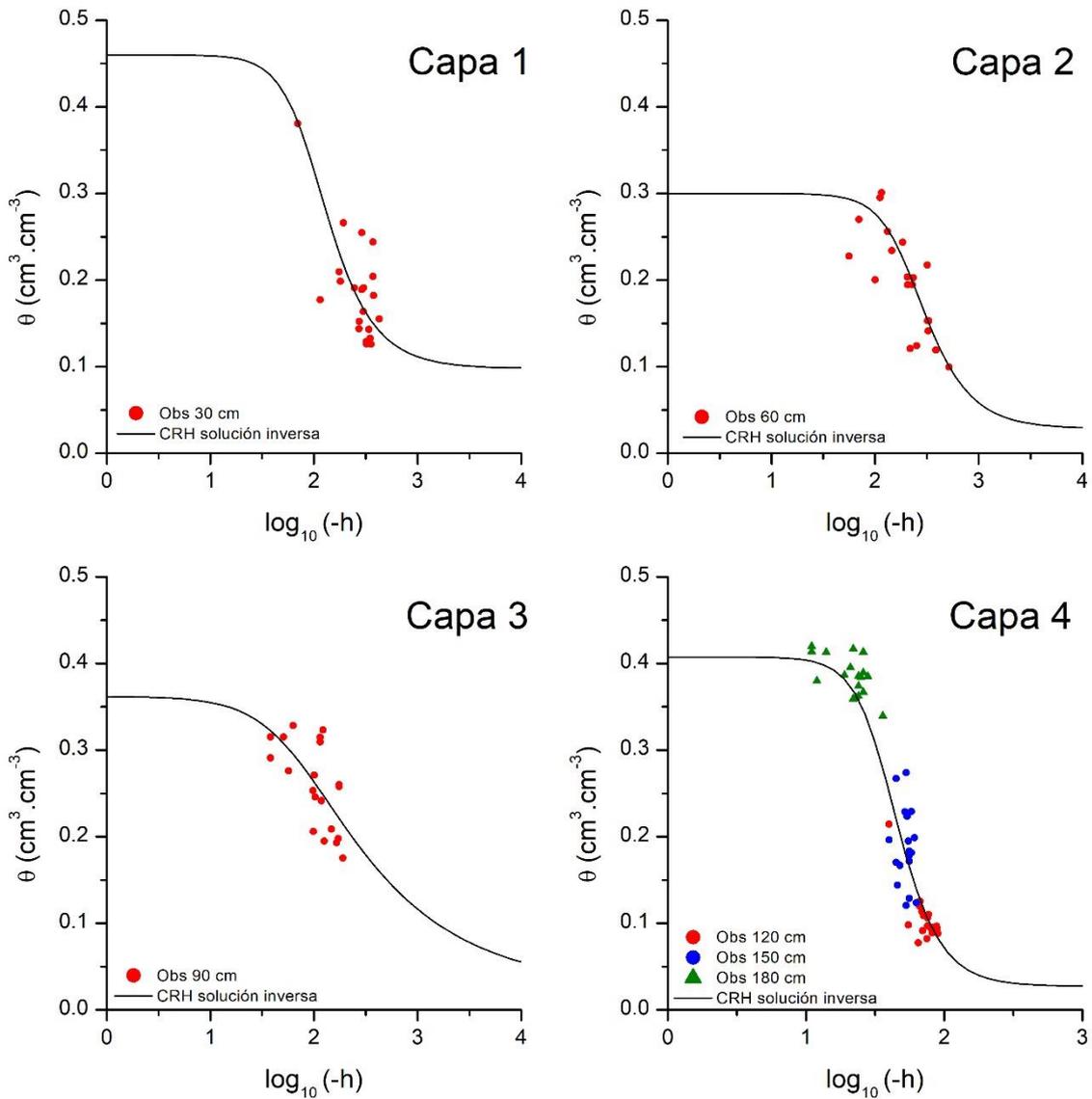


Figura 5.8.3.d. Curvas de retención de humedad estimadas por el método de simulación inversa.

La calibración de un modelo numérico capaz de representar correctamente el comportamiento hidrodinámico de la zona no saturada es de suma importancia. Para este estudio en particular redunda en la caracterización del transporte de sustancias potencialmente contaminantes en suelos industriales. Todos los aspectos teóricos y resultados tratados en este capítulo, respecto a las características de drenaje y movimiento del agua en la zona no saturada servirán de base en la modelización del transporte, tanto de metales pesados como el cadmio (Cd) como de diferentes compuestos de nitrógeno.

6. IMPACTO DE LA ZONA NO SATURADA EN EL TRANSPORTE DE METALES PESADOS

6.1. Introducción

Determinar la movilidad de los metales en la ZNS es de suma importancia para actuar de manera eficiente, antes de que el soluto afecte el recurso hídrico subterráneo o aún las aguas del estuario, cuerpo receptor final. La movilidad de un metal depende no sólo de su especiación química, sino de una serie de parámetros del suelo, principalmente pH, materia orgánica, carbonatos presentes, minerales de la arcilla, etc. Cuando una solución que contiene metales pesados disueltos entra al suelo, estos solutos se ven afectados por una serie de procesos según las condiciones de la ZNS en particular (Fig. 6.1). En general, los metales en la solución interactúan con los sólidos que componen la matriz del suelo, dando lugar a procesos de precipitación, complejación o sorción (adsorción-desorción) (Bradl, 2004). También, dependiendo de sus propiedades químicas, pueden volatilizarse hacia la atmósfera (en el caso de Hg) o ser extraídos por las raíces de las plantas dependiendo del tipo de cobertura vegetal.

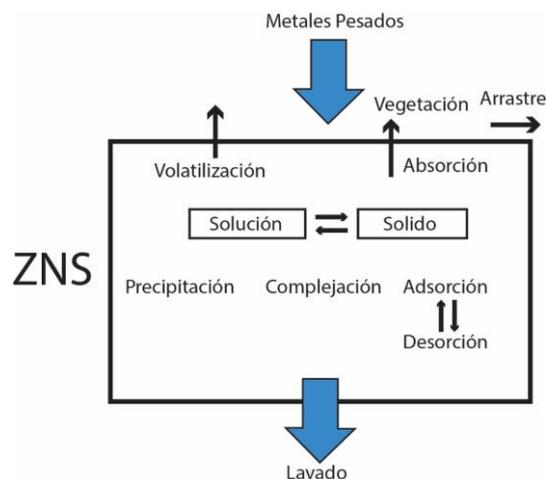


Figura 6.1. Principales procesos que pueden condicionar el transporte de los metales pesados en la ZNS.

6.1.1. El grupo de metales pesados

Los metales pesados son definidos como un grupo de elementos químicos, caracterizados por presentar alta densidad (mayor a 4 g.cm^{-3}), masa

y peso atómico por encima de 20, y ser tóxicos en bajas concentraciones. Los constituyentes principales del grupo son: aluminio (Al), bario (Ba), berilio (Be), cobalto (Co), cobre (Cu), estaño (Sn), hierro (Fe), manganeso (Mn), cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb), arsénico (As), cromo (Cr), molibdeno (Mo), níquel (Ni), plata (Ag), selenio (Se), talio (Tl), vanadio (V), oro (Au) y zinc (Zn). En general se considera, que los metales son perjudiciales para el ser humano, pero muchos resultan esenciales en la dieta y en algunos casos, su deficiencia o exceso puede conducir a problemas de salud. Otros en cambio no cumplen una función fisiológica conocida, alterando seriamente la salud (Londoño-Franco *et al.* 2016).

El origen de los metales pesados en el medio ambiente puede deberse a causas naturales, vinculadas a la meteorización de rocas o erupciones volcánicas. Sin embargo, actividades antropogénicas como la minería, agricultura e industrialización pueden asociarse directamente a su presencia. Si los desechos de las actividades humanas no son correctamente manejados, los metales pesados pueden ser liberados al ecosistema afectando tanto el aire, agua o suelo (Kubier *et al.* 2019).

Del grupo de metales pesados, el Cadmio (Cd) es uno de los elementos más tóxicos y móviles en el ambiente (Alloway y Jackson, 1991). El metal puede bioacumularse en grandes concentraciones en el cuerpo humano, asociándose a problemáticas de salud como desórdenes de metabolismo, cáncer de varios tipos, accidentes cerebro vasculares y fallas cardíacas (Ramírez, 2002).

En particular, el ingreso de Cd al ambiente en la zona de estudio posee fuentes potenciales diversas siendo indicada la actividad industrial, la descarga de efluentes urbanos (pluvial y cloacal), la actividad asociada al puerto de Bahía Blanca y la ocupación por áreas urbanas e industriales en la zona costera del estuario (Botté *et al.* 2010). Por otro lado, la influencia de la actividad urbana de la Ciudad de Bahía Blanca e Ing. White puede vincularse a la generación de desechos sólidos urbanos, que pueden aportar pequeñas cantidades del metal. Los principales compuestos que contienen Cd son: pigmentos en pinturas, esmaltes, plásticos, textiles, vidrios, caucho, etc; aleaciones de cobre, aluminio

y plata; pilas y baterías de cadmio-niquel; termoplásticos, como PVCs (policloruro de vinilos); cauchos de ruedas de automóviles; entre otros.

La caracterización de los procesos que pueden afectar la movilidad en el suelo de los metales pesados y del Cd en particular será fundamental para evaluar el peligro ambiental asociado a su presencia en el ambiente, tanto para el ser humano como fauna y flora presente en el área de estudio y zonas aledañas.

6.1.2. Antecedentes de la presencia de metales pesados en el área de estudio

En el ámbito del estuario de Bahía Blanca la existencia de metales pesados fue evidenciada por diversos autores. La presencia y distribución de metales pesados en aguas y sedimentos del estuario fue estudiada por Pucci *et al.* (1979,1988); Marcovecchio *et al.* (1986, 1997); Marcovecchio y Ferrer (2005); Grecco *et al.* (2006); Hempel *et al.* (2008) y Botté *et al.* (2010), entre otros. En la Tabla 6.1.2.a, se indican las concentraciones de metales pesados y en particular de Cd en sedimentos del estuario informadas en la bibliografía. En estos estudios, la actividad industrial es indicada como una fuente potencial de metales al estuario, aunque también se señalan otras fuentes significantes de ingreso de metales al sistema como la descarga de efluentes urbanos (pluvial y cloacal), la actividad asociada al puerto de Bahía Blanca y la ocupación de la tierra por áreas urbanas y actividad agropecuaria en las inmediaciones del estuario. Por otro lado, también se detectó la presencia de metales pesados en la biota del estuario (Marcovecchio *et al.* (1988, 1991); Ferrer *et al.* 2006; Simonetti *et al.* 2012).

Dentro del área industrial, Lafont (2009) identificó la presencia de metales pesados en agua superficial y subterránea. En la Tabla 6.2.1.b. se presenta un resumen de las concentraciones de metales disueltos en agua informadas por la autora. Considerando como referencia, el nivel guía propuesto para la calidad de agua para la protección de vida acuática, según el Decreto 832/93 Ley Nacional 24.051, los metales que superaron el límite fueron Mn, Cr, Ni, Pb y Zn en agua subterránea y Cr, Hg y Zn en agua superficial. Por otro lado, se destacan los estudios del Programa Integral de Monitoreo (PIM) realizados por el Comité

Técnico Ejecutivo (CTE) – Municipalidad e Bahía Blanca, destinados al control de las emisiones y descargas de efluentes provenientes de la actividad industrial sobre los cuerpos receptores aire, agua subterránea y aguas superficiales. Con respecto al Cd, el programa de monitoreo no informa concentraciones considerables del metal en ninguno de los cuerpos receptores desde el inicio del monitoreo.

Tabla 6.1.2.a. Concentraciones ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de metales pesados en sedimentos del estuario. Modificado de Botté *et al.* (2010).

Zona del Estuario	Hg	Cd	Pb	Cr	Referencia
Interior (Submareal)	-	2,55 (0,33)	-	-	Pucci <i>et al.</i> , (1979, 1988)
Media (Submareal)	0,34 (0,22)	-	-	-	Marcovecchio <i>et al.</i> (1986)
Interior (Submareal)	0,12 (0,001)	1,04 (0,30)	14,9 (3,95)	8,96 (3,47)	Marcovecchio <i>et al.</i> (1997)
Interior (Submareal)	-	1,21 (0,89)	17,77 (2,05)	8,34 (0,44)	Marcovecchio y Ferrer (2005)
Media (Intermareal)	-	0,76 (0,49)	18,33 (13,2)	5,30 (2,39)	Hempel <i>et al.</i> (2008)
Interior (Intermareal)	0,07 (0,15)	0,88 (0,23)	14,82 (3,42)	9,52 (2,62)	Botté <i>et al.</i> (2010)

Valores medios (desvió estándar)

Tabla 6.2.1.b. Concentraciones ($\mu\text{g.L}^{-1}$) de metales pesados disueltos en agua subterránea y superficial. Tomado de Lafont (2009).

Metal	Agua subterránea						Agua superficial	
	Fm Maldonado (arcillas)		Fm Maldonado (arenas)		Sedimentos loéssicos			
	MAX	MIN	MAX	MIN	MAX	MIN	MAX	MIN
Cd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cr	145,1	<0,5	101,3	<0,5	<0,5	<0,5	47,8	<0,5
Hg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,1	<0,1
Mn	6.353,2	<0,05	3.566,8	<0,05	4.108,6	175,7	2,55	<0,05
Ni	76,0	<0,2	6,6	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Pb	26,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,5	<0,1
Zn	72,8	<0,5	<0,5	<0,5	75,8	<0,5	20	<0,5

6.1.3. Comportamiento del cadmio en la ZNS

La química del cadmio en solución en el agua intersticial del suelo merece una atención especial como una herramienta predictiva y diagnóstica para resolver los problemas respecto a la biodisponibilidad, movilidad y reacciones

químicas del metal en la ZNS. El Cd soluble en el suelo puede presentarse en diferentes formas, como iones libres, cationes hidratados o formando complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos. El conocimiento de los factores que afectan la concentración de los elementos disueltos en el agua intersticial del suelo es un punto central para entender el comportamiento de los elementos en el sistema. Los iones libres y las especies complejas interactúan con las partículas sólidas del suelo, generándose procesos de precipitación-disolución, adsorción-desorción e intercambio catiónico (Loganathan *et al.* 2012).

La especiación del Cd suele ser inferida mediante la aplicación de modelos computacionales que implementan los principios de la cinética química y la termodinámica (Baun y Christensen, 2004). Para su aplicación se deben conocer las condiciones presentes en el sistema suelo y las concentraciones de los diferentes iones disueltos en el agua intersticial del suelo. En suelos salinos, los complejos reinantes son los cloro-complejos de Cd. Las concentraciones de complejos de Cd con sulfato, hidroxilo y carbonato son usualmente menores en la mayoría de los suelos que la concentración del Cd total disuelto. La concentración del metal disuelto comprende la suma de la concentración de Cd^{+2} , más las especies complejas individuales. En suelos carbonáticos la solubilidad del Cd puede también ser potencialmente controlada por el equilibrio con el carbonato de Cd ($CdCO_3$ – Octavita), especialmente en suelos contaminados. Sin embargo, en presencia de materia orgánica disuelta la precipitación de octavita puede inhibirse, manteniendo el metal en una solución sobresaturada (Holm *et al.* 1996).

Los procesos de precipitación-disolución, adsorción-desorción y la formación de complejos son conceptos importantes para explicar muchos fenómenos durante el transporte del metal en la ZNS.

Las concentraciones normales de Cd en suelos nativos se encuentran en el rango de 0,01 a 0,70 $mg.kg^{-1}$, siendo la concentración media mundial de 0,36 $mg.kg^{-1}$. Por su parte las concentraciones de especies disueltas en la solución edáfica se encuentran entre los 3-200 nM (Kubier *et al.* 2019). La concentración de Cd disuelto se incrementa con la fuerza iónica y varía con las concentraciones

de materia orgánica disuelta, contenido de arcillas, carbonatos, entre otros (Loganathan *et al.* 2012).

La fuerza iónica se relaciona a la cantidad de iones disueltos y sus cargas individuales. Esta propiedad puede influir en el comportamiento de los metales disueltos modificando la actividad del soluto o el espesor de las capas difusas asociadas a los coloides presentes en el suelo (Roy *et al.* 1991). Un incremento de la fuerza iónica es relacionado a una disminución en los procesos de retención, provocado por la competencia entre el Cd y los cationes en el electrolito (Boekhold *et al.* 1993).

De todos los mecanismos involucrados en el transporte de Cd en el suelo, los procesos de adsorción-desorción se destacan pues controlan su movilidad, biodisponibilidad y toxicidad (Naidu *et al.* 1997). Los procesos de adsorción-desorción ocurren en la interfaz de sustancias inorgánicas, como arcillas, óxidos e hidróxidos metálicos, carbonatos y fosfatos, y sustancias orgánicas como materia orgánica (ej.: ácidos húmicos o ácidos fúlvicos), dependiendo en el grado de partición del Cd entre las fases sólida y disuelta. Por ende, el alcance del Cd en la ZNS es influenciado por las propiedades de cada suelo en particular, siendo los principales factores que regulan el movimiento del metal el pH, contenido de materia orgánica, contenido de carbonato de calcio (CaCO_3), presencia de arcillas y óxidos e hidróxidos de Fe, Mn y Al (Kubier *et al.* 2019). Anderson y Christensen (1988) reportaron que los parámetros que mejor se relacionan al proceso de sorción son: $\text{pH} > \text{capacidad de intercambio catiónico} > \text{óxidos-hidróxidos} > \text{arcillas} > \text{materia orgánica}$, en dicho orden.

6.2. Caracterización del proceso de sorción en los sedimentos de la parcela experimental

6.2.1. Caracterización del material sedimentario

Para caracterizar el proceso de adsorción en los sedimentos que componen el subsuelo de la parcela experimental se seleccionaron tres niveles del perfil. La muestra denominada M1 pertenece a los 30 cm correspondiente al material de relleno artificial. Por su parte, la muestra M2 consiste en las arenas de refulado, seleccionando el material de 150 cm de profundidad. Por último, se

analizó la muestra M3, de 220 cm de profundidad, la cual se relaciona a los sedimentos naturales de la Fm. Maldonado.

Las características de los sedimentos se presentan en la Tabla 6.2.1. Las clases texturales corresponden a suelos franco arenoso (M1), arena (M2) y franco limoso (M3). Todos los sedimentos son alcalinos ($\text{pH} > 8$). El contenido de carbonatos en el suelo es variable, de 0,2 a 4,8%. El contenido de carbono orgánico total fue siempre menor al 1% en peso de suelo seco. Los diagramas de DRX se muestran en la Figura 6.2.1. Los minerales principales para los tres suelos son cuarzo (d (Å) de 4,25, 3,35, 2,23, 1,66 y 1,54) y feldespatos (d (Å) de 4,05, 3,65, 3,21, 3,14, 2,56 y 1,81) tanto plagioclasa como feldespato potásico. La calcita se reconoció en M1 y M3 (d (Å) de 3,03, 2,84 y 2,28). Con respecto a los minerales arcillosos, se infieren la presencia de montmorillonita en M1 y M3 (d (Å) de 4.49 y 2.58). Lafont *et al.* (2013) verificaron la presencia de interstratificados illita-montmorillonita para los mismos sedimentos en estudios más detallados (tratamiento con etilen glicol y calcinado). La presencia de minerales ferromagnéticos fue confirmada en los tres suelos por separación magnética. Óxidos de hierro como magnetita (d (Å) de 3,04, 2,46 y 1,61) y hematita (d (Å) de 3,67 y 2,69) fueron reconocidos en la fracción gruesa ($> 63 \mu\text{m}$) de M1.

Tabla 6.2.1. Principales características fisicoquímicas de los sedimentos ensayados.

	Textura			Clasificación Textural	pH	% CaCO_3	% COT	% Fe	Mineralogía
	% Arena	% Limo	% Arcilla						
M1	56,1	37,9	6,0	Franco Arenosa	9,51	4,80	0,221	1,33	Cuarzo, Feldespatos, Calcita, Montmorillonita, Magnetita, Hematita
M2	87,8	10,5	1,7	Arena	8,93	0,26	0,066	0,95	Cuarzo, Feldespatos, Magnetita
M3	29,6	53,2	17,2	Franco Limosa	8,55	1,56	0,761	1,98	Cuarzo, Feldespatos, Calcita, Actinolita, Montmorillonita, Magnetita

CaCO_3 : Carbonato de calcio; COT: Carbono orgánico total; Fe: Hierro total.

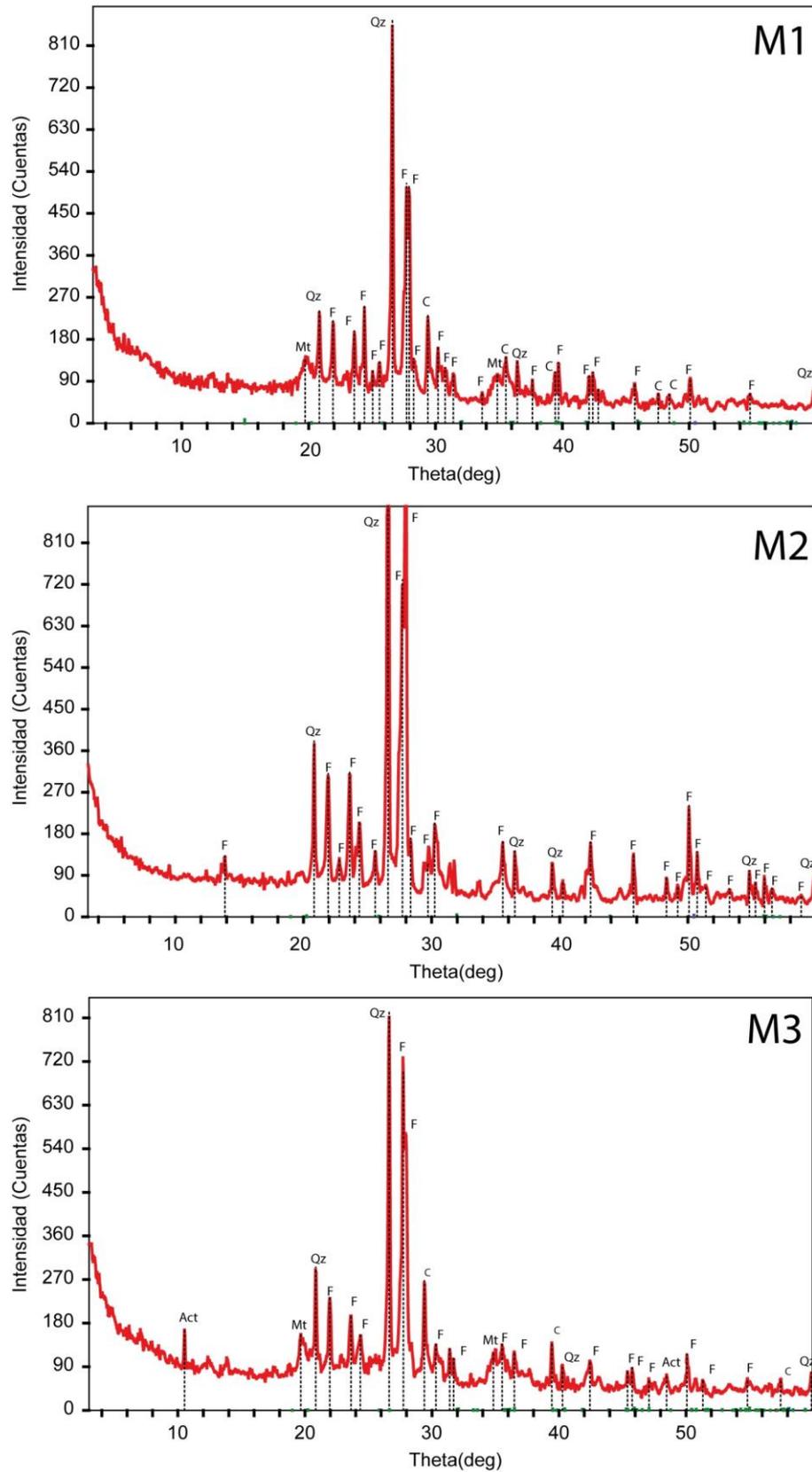


Figura 6.2.1. Diagramas de difracción de rayos X (DRX) para los tres niveles ensayados. Qz: Cuarzo; F: Feldspatos; C: Calcita; Mt: Montmorillonita; Act: Actinolita. M1: arena limosa; M2: arena; M3: franco limosa.

6.2.2. Ensayos de cinética de adsorción y efecto del pH de la solución

Los experimentos de cinética de adsorción se realizaron en una cámara cilíndrica de reacción. La agitación de la solución se realizó con un agitador marca Dragon Lab. con control de velocidad. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente (22 ± 2 °C). Para el ensayo cinético, se utilizaron 100 mL de solución cuya concentración fue 250 mg.L^{-1} Cd bajo la forma CdNO_3 , añadiendo KNO_3 0,01M como electrolito. El pH de la solución de KNO_3 -Cd fue ajustado a un valor de pH deseado mediante la adición de mínimos volúmenes de soluciones concentradas de KOH o HNO_3 . El ensayo cinético comenzó con el agregado de 10 g de suelo seco a la solución de KNO_3 -Cd en la cámara de reacción. A diferentes tiempos de adsorción, una alícuota de 5 ml fue retirada, centrifugada a 5000 rpm durante 15 min y el sobrenadante fue extraído para su análisis. La reacción se relevó durante 240 minutos y el pH de la solución fue continuamente controlado y ajustado a un valor constante. El Cd en el sobrenadante fue analizado por espectrometría de absorción atómica (GBC Avanta 932). La cantidad de Cd adsorbida Q fue calculada a partir de:

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{W}$$

donde C_0 (mg.L^{-1}) es la concentración inicial de Cd en el experimento, C (mg.L^{-1}) es la concentración de Cd en la solución a diferentes tiempos de reacción, V (L) es el volumen de solución utilizado en el experimento y W (g) es el peso del suelo seco.

La cinética de adsorción para los tres sedimentos se muestra en la Figura 6.2.2. Los datos se obtuvieron a una concentración inicial constante de Cd (250 mg.L^{-1}), como ya se indicó, y variando el pH (rango 4-8). La cinética para diferentes pH de la solución se hizo para investigar el efecto sobre el tiempo y concentraciones de equilibrio. Las curvas tienen características similares, mostrando una adsorción inicial rápida, casi instantánea. Los resultados sugieren que las condiciones de equilibrio o cuasi equilibrio se alcanzaron en las primeras horas de los experimentos. Resultados similares se obtuvieron en diversos estudios donde se demostró que la adsorción de Cd es un proceso

rápido (Khan *et al.* 2015; Silva-Yumi *et al.* 2018). En cuanto al efecto del pH los tres suelos mostraron una disminución de la afinidad del metal al disminuir el mismo en la solución. Luego de 240 min, la retención de Cd en M1 fue del 36 %, 83 % y 95 % para valores de pH de 4, 6 y 8, respectivamente. En el caso de M2, para los mismos pH, fue del 55 %, 65 % y 84 %. Mientras que M3 mostró porcentajes de retención del 54 %, 82 % y 98 % para esas condiciones. La adsorción de metales pesados es mínima a pH bajo, ya que el número de sitios superficiales con carga negativa aumenta con el pH (Bradl, 2004). Una disminución del pH de la solución de dos puntos, de 8 a 6, redujo la adsorción en un 12 % (M1), 19 % (M2) y 16 % (M3). Sin embargo, una disminución, de la misma magnitud, en el pH de la solución, de 6 a 4, generó una reducción de la adsorción del 47 % (M1), 10 % (M2) y 28 % (M3). La adsorción puede disminuir desde un máximo hasta casi cero en un rango de pH relativamente pequeño. Este efecto es notable en M1 que presenta el mayor contenido en carbonato de calcio. Según Li *et al.* (2021), la calcita se disuelve parcialmente en condiciones ácidas, lo que conduce a una disminución de la capacidad de adsorción de Cd. Sin embargo, la responsabilidad de la calcita en el proceso de sorción debe ser probada para este material.

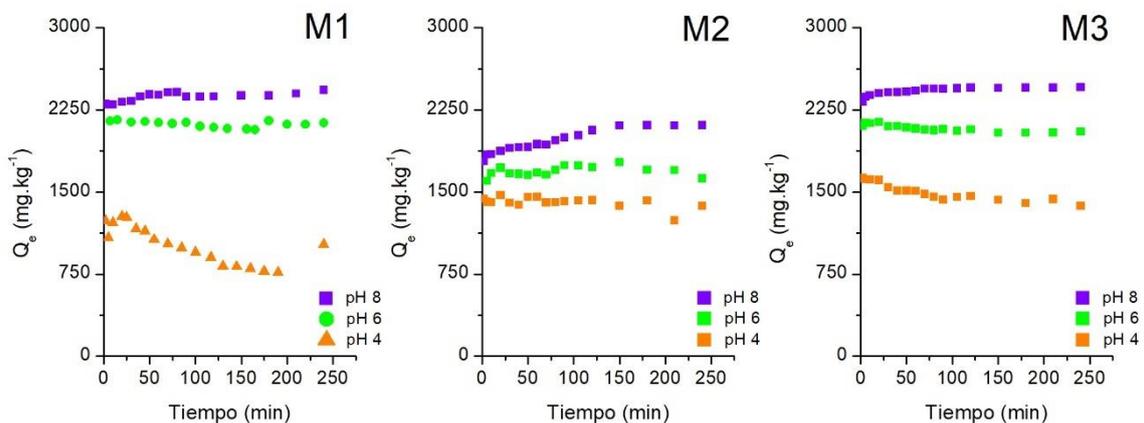


Figura 6.2.2. Cinética de adsorción para los tres sedimentos ensayados bajo diferentes pH. La concentración de Cd adsorbida en equilibrio (Q_e) se expresa en el eje y.

6.2.3. Isotermas experimentales de adsorción

La técnica de las isotermas de adsorción se llevó a cabo para estudiar el proceso de adsorción en los materiales que componen la ZNS del área de

estudio. Se prepararon veinte soluciones de diferentes concentraciones iniciales de Cd ($0,5$ a 460 mg.L^{-1}) en la forma de CdNO_3 en agua bidestilada con KNO_3 $0,01\text{M}$ como electrolito. Se añadieron 10 ml de la solución de Cd a 1 g de suelo seco ($<2\text{mm}$) en tubos acrílicos de centrifuga (relación suelo:solución de $1:10$). Los suelos fueron ensayados por triplicado. Los tubos, que contenían las suspensiones, fueron continuamente agitados en un agitador rotacional durante 24 horas a temperatura ambiente ($22\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Luego de que el equilibrio de reacción fuera alcanzado, una alícuota de 5 ml fue retirada, centrifugada a 5000 rpm durante 15 minutos y el sobrenadante fue extraído para su análisis. El Cd adsorbido en el equilibrio (Q_e) fue calculado como:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W}$$

donde C_0 (mg.L^{-1}) es la concentración inicial de Cd en el experimento, C_e (mg.L^{-1}) es la concentración de Cd en el equilibrio, V (L) es el volumen de solución utilizado en el experimento y W (g) es el peso del suelo seco.

La especiación del metal durante los ensayos de adsorción fue tratada mediante la aplicación del software Chemical Equilibrium Diagrams basado en los algoritmos SOLGASWATER (Eriksson, 1979) y HALTAFALL (Kakolowicz *et al.* 1967). Se consideró un sistema simplificado con los componentes solubles Cd^{+2} , H^+ y KNO_3 $0,01 \text{ M}$ como fuerza iónica. En la Figura 6.2.3.a puede observarse los diagramas de especiación para las concentraciones de $0,5$, 5 , 250 y $460 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Cd}^{+2}$. En todos los casos la especie dominante fue Cd^{+2} , descartándose la precipitación del metal en la forma de $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$. Cuando el Cd agregado al suelo fue de entre $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ a 5 mg.L^{-1} , se denota la presencia mínima de CdOH^+ , que desaparece al incrementar la dosis suministrada al sistema. Las líneas punteadas representan el rango de pH de equilibrio de las muestras de suelo durante los ensayos de adsorción.

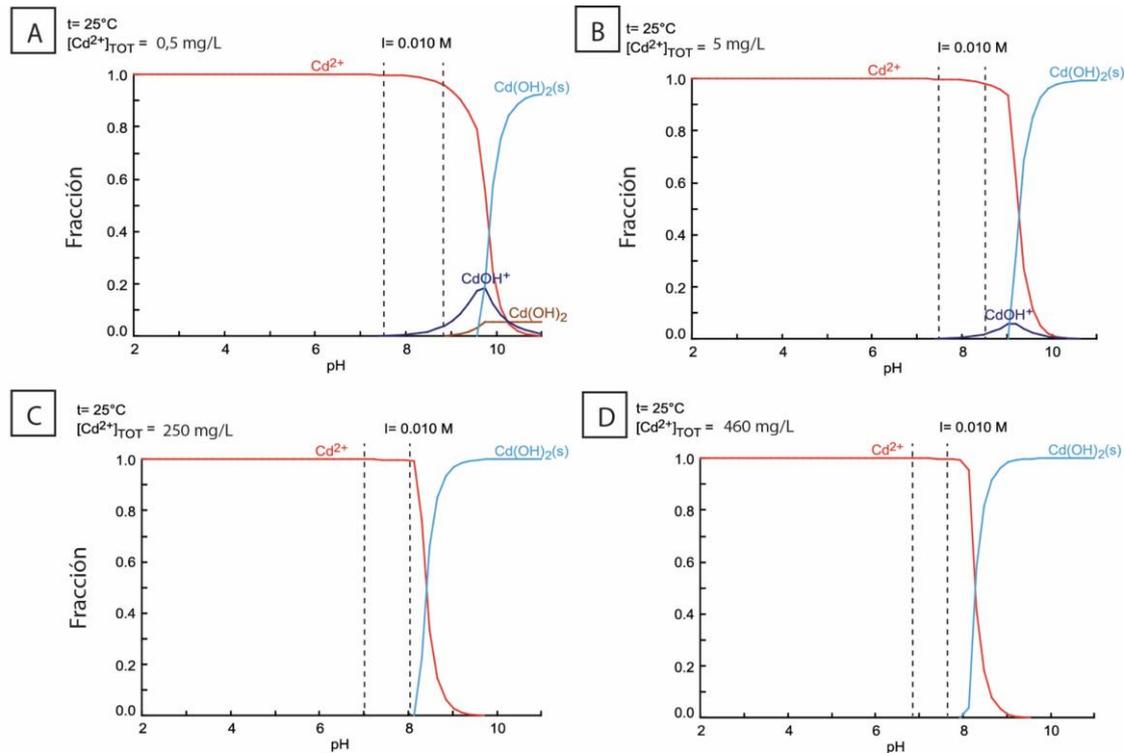


Figura 6.2.3.a. Especiación acuosa utilizando el programa Chemical Equilibrium Diagrams. A) Cd^{2+} $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en KNO_3 $0,01 \text{ M}$. B) Cd^{2+} $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en KNO_3 $0,01 \text{ M}$. C) Cd^{2+} $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en KNO_3 $0,01 \text{ M}$. D) Cd^{2+} $460 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en KNO_3 $0,01 \text{ M}$.

Las isotermas de adsorción experimentales (Figura 6.2.3.b) representan la concentración de Cd disuelto vs. la concentración de metal adsorbido en equilibrio. El pH inicial de la solución KNO_3 -Cd se ajustó a 7. Las barras de error se muestran como ejemplos en los datos de M1, y se estimaron a partir de la desviación estándar de los triplicados. Las isotermas permiten una fácil comparación de la afinidad del metal por diferentes suelos (Elbana *et al.* 2018). Las isotermas mostraron una relación no lineal para los suelos M1 y M2 y una lineal para M3. La capacidad de sorción varió ampliamente entre los tres materiales que presentan diferentes características: porcentajes de constituyentes de granulometría fina, pH y contenido de carbonatos y materia orgánica. Rinklebe y Shaheen (2017) expresaron que las propiedades del suelo afectan en gran medida la capacidad de los suelos de retener los metales pesados. En este sentido, M3 mostró la mayor afinidad en la retención de Cd. Este material es el que posee los porcentajes más altos de constituyentes de grano fino, óxidos de hierro y contenido orgánico total. De acuerdo con Sipos *et*

al. (2019) la presencia de oxi-hidróxidos de Fe podría aumentar la capacidad de adsorción de la montmorillonita debido a las asociaciones entre estos elementos. Oxi-hidróxidos de Fe poco cristalinos, como ferrihidrita, también podrían estar presentes y participar en la adsorción de cadmio. La forma lineal en la isoterma experimental de M3 podría relacionarse con una mayor disponibilidad de sitios de sorción al no alcanzarse, durante las pruebas experimentales, la capacidad máxima de sorción. En segundo término, a fin de definir la afinidad por el metal se ubicó M1, que presenta calcita y montmorillonita como fases minerales, y el segundo valor más alto de Fe y COT. Por último, M2 mostró la menor capacidad de retención de Cd. Este sedimento presenta los porcentajes más bajos de constituyente de grano fino, óxidos de hierro, materia orgánica y carbonato de calcio. La forma no lineal en la isoterma experimental puede relacionarse con la baja disponibilidad de sitios de sorción en el suelo arenoso.

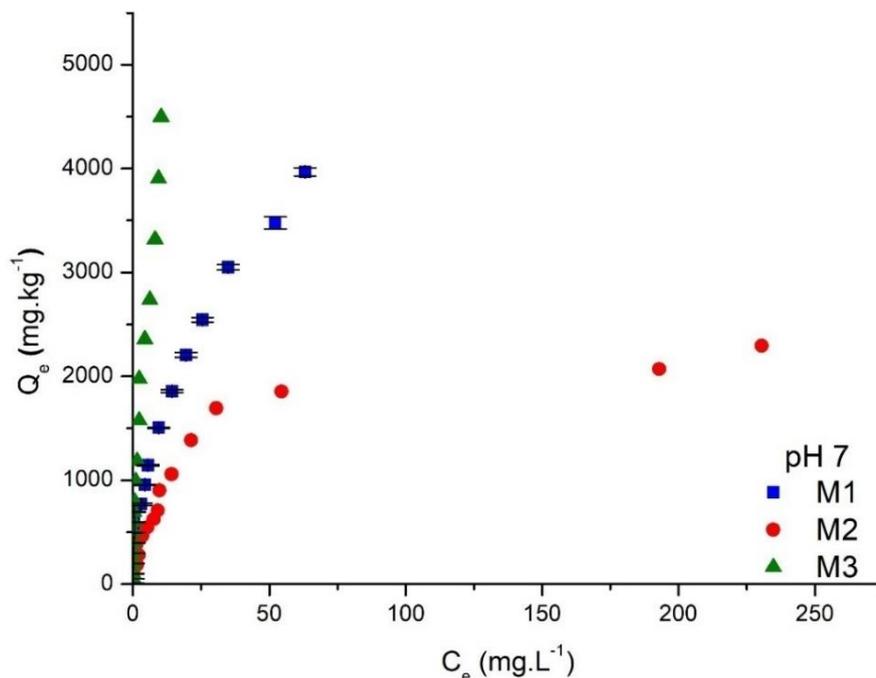


Figura 6.2.3.b. Isothermas de adsorción experimentales para los materiales correspondientes a 30 cm (M1), 150 cm (M2) y 220 cm (M3) de profundidad.

El porcentaje de Cd extraído de acuerdo con la concentración inicial de Cd en la solución para cada material puede observarse en la Figura 6.2.3.c. Los porcentajes de extracción del metal fueron calculados como:

$$\% \text{Adsorción} = \frac{(C_e - C_0)}{C_0} * 100$$

donde C_0 (mg.L^{-1}) es la concentración inicial de Cd en el experimento y C_e (mg.L^{-1}) es la concentración de Cd en el equilibrio.

De acuerdo con los resultados para el rango de concentraciones de Cd suministrado al suelo ($0,5$ a 460 mg.L^{-1}) el material correspondiente a los 220 cm de profundidad presenta la mayor capacidad de retención de Cd. Los valores de extracción mantuvieron valores altos, de entre $97,8 - 100 \%$ para todo el rango estudiado. Son seguidos por la arena limosa superficial correspondiente a los 30 cm , siendo la extracción de entre 86 al 99% . El material arenoso de los 150 cm de profundidad presenta la menor capacidad de retención, donde los valores de extracción se reducen del 99% al 49% a medida que las concentraciones de Cd suministradas aumentan. La disminución de la adsorción con un aumento en la concentración de Cd podría explicarse sobre la base que la eliminación de Cd depende de la disponibilidad de sitios de sorción en las superficies del sólido (Khan *et al.* 2015). A medida que aumenta la concentración en la solución, el porcentaje de Cd eliminado de la solución disminuye, limitado por la baja capacidad de sorción de los sedimentos adsorbentes (Silva-Yumi *et al.* 2018).

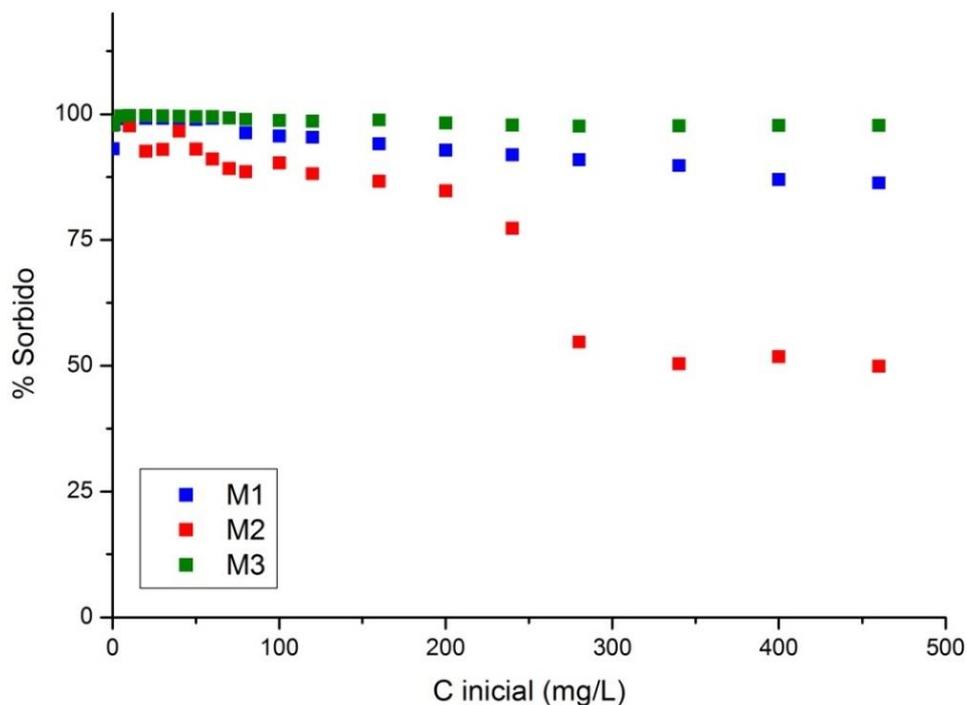


Figura 6.2.3.c. Porcentaje de Cd adsorbido vs concentración inicial en la solución.

6.2.4. Determinación del coeficiente de distribución (K_d)

El coeficiente de distribución (K_d) indica la capacidad del suelo para retener un soluto y por ende describe la movilidad de éste en el medio (Reddy y Dunn, 1986). La movilidad de los metales en el medio ambiente está directamente relacionada a la partición de este entre el suelo y la solución de agua poral. De acuerdo con Alloway (1995), el K_d es un parámetro útil para comparar la capacidad de sorción de diferentes materiales para un ion en particular, cuando se realizan mediciones bajo las mismas condiciones experimentales.

Tal como lo indican Reddy y Dunn (1986), Anderson y Christensen (1988), Sposito, (1989), Alloway (1995), Gomes *et al.* (2001) y Tahervand y Jalali (2017) el coeficiente de distribución (K_d) puede ser calculado a partir de:

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e}$$

donde Q_e (mg.kg^{-1}) es la concentración de Cd adsorbida en equilibrio y C_e (mg.L^{-1}) es la concentración de Cd disuelta en el equilibrio.

Aunque la metodología es simplista, el parámetro K_d es frecuentemente utilizado para describir el proceso de sorción en diferentes modelos matemáticos de transporte de solutos (Degryse *et al.* 2009). Las isotermas de adsorción experimentales presentan una forma lineal en el rango más bajo de concentración, siendo en estos casos posible el uso de un valor constante para el parámetro K_d . Sin embargo, a mayor carga del metal la pendiente en las isotermas decrece a medida que los sitios de sorción son progresivamente saturados, y el valor del K_d se torna menor (Hendrickson y Corey, 1981). El efecto opuesto, dado por un aumento en el valor de K_d con un incremento de carga metálica, puede indicar que el proceso de precipitación domina la solubilidad del ion. Este proceso es comúnmente observable en suelos calcáreos (Degryse *et al.* 2009).

Los datos obtenidos de los ensayos de adsorción fueron utilizados para obtener el valor de K_d para cada concentración de Cd suministrada al sistema.

Los resultados se presentan en la Tabla 6.2.4.a y Figura 6.2.4.a, respectivamente. Para los tres niveles estudiados se observa una disminución progresiva del coeficiente de partición en la medida que aumenta la carga metálica. De esta manera, se descarta que la precipitación sea un proceso dominante bajo las condiciones que fueron realizados los ensayos.

Tabla 6.2.4.a. Coeficiente de partición calculados para las concentraciones de Cd iniciales más relevantes suministradas a los sedimentos.

C_i (mg.L⁻¹)	K_d (L.kg⁻¹)		
	M1	M2	M3
10	1052	416	2766
50	893	133	2262
100	219	93	957
200	129	55	851
460	63	10	436

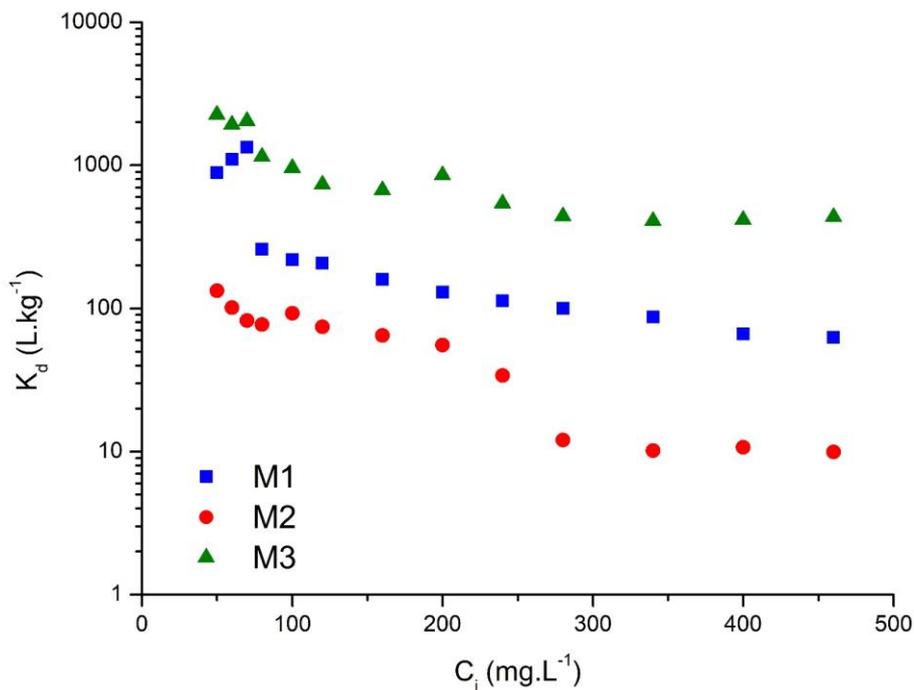


Figura 6.2.4.a. Variación del coeficiente de distribución (K_d) en relación con la concentración de Cd inicial suministrada al suelo.

Por otro lado, se analizó la relación entre el pH de equilibrio y el coeficiente de distribución (K_d). Los resultados indican que existe una relación directa entre dichos parámetros, donde condiciones acidas, menor pH, disminuyen la proporción de iones que son adsorbidos en el suelo favoreciendo la movilidad de

los metales en el medio (Fig. 6.2.4.b). La dependencia del coeficiente de partición con el pH fue propuesta por diversos autores como Anderson y Christensen (1988); Allen *et al.* (1995); Gomes *et al.* (2001) y Tahervand y Jalali (2017). Estos resultados avalan lo expuesto anteriormente para los ensayos de cinética de adsorción.

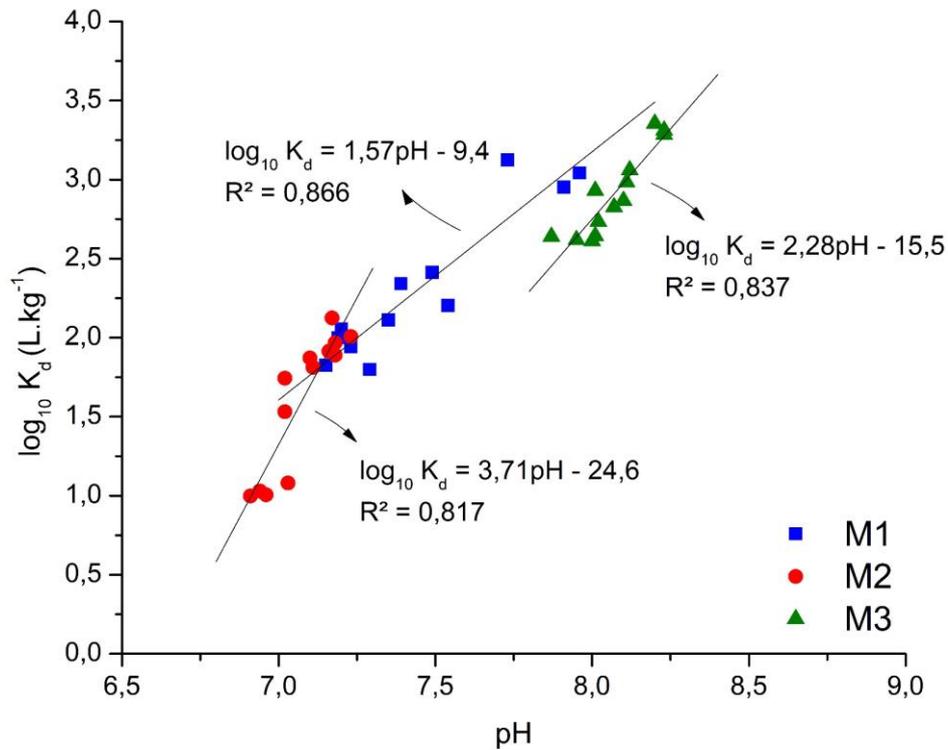


Figura 6.2.4.b. Relación entre el coeficiente de distribución (K_d) y el pH de equilibrio.

Para los casos en que la adsorción del soluto puede describirse adecuadamente por el coeficiente de distribución (K_d), el retardo (R) en la velocidad de migración del metal (V_m) en relación con el flujo saturado de agua en los poros (V_a), puede relacionarse como (Freeze y Cherry, 1979):

$$R = \frac{V_a}{V_m} = 1 + \frac{\rho_a K_d}{n}$$

donde ρ_a es la densidad aparente y n es la porosidad del medio poroso. Los resultados se presentan en la Tabla 6.2.4.b. Como se observa, la movilidad del metal es muy reducida, inclusive en los sedimentos arenosos (150 cm). La velocidad relativa del Cd es cercana al 3% bajo pH cercanos a 7, pero decrece varios ordenes de magnitud bajo pH alcalinos. Los sedimentos franco-limosos

(M3) manifiestan la mayor capacidad de retención del metal. En este caso, la movilidad del Cd es muy reducida con velocidades relativas de entre 0,01 y 0,09 % de acuerdo con la carga metálica.

Tabla 6.2.4.b. Factor de retardo del Cd en función de la carga metálica y pH de la solución de equilibrio.

Ci (mg.L ⁻¹)	M1		M2		M3	
	R (-)	pH _{eq}	R (-)	pH _{eq}	R (-)	pH _{eq}
10	3.171	8,4	1.462	7,4	6.474	8,2
50	2.690	7,9	469	7,2	5.883	8,2
100	661	7,4	326	7,2	2.499	8,1
200	390	7,4	195	7,0	2.215	8,0
460	190	7,3	35	6,9	1.133	7,9

6.2.5. Modelos de adsorción

Los datos experimentales fueron ajustados según los modelos de adsorción de tipo Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (DRK) respectivamente, siendo los más comunes para el estudio de la absorción de metales pesados en sedimentos.

Modelo Langmuir

El modelo de Langmuir asume que la adsorción se genera en una superficie del tipo monocapa, donde los sitios de sorción son gradualmente saturados hasta alcanzar una capacidad máxima. La isoterma puede expresarse como:

$$Q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

donde

Q_e : concentración del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg.kg⁻¹)

Q_{max} : capacidad máxima de adsorción (mg.kg⁻¹)

C_e : concentración de cadmio en la solución en el equilibrio (mg.L⁻¹)

K_L : parámetro de la ecuación ($L \cdot mg^{-1}$), constante relacionada con la afinidad del adsorbente por los iones.

Modelo Freundlich

La isoterma de Freundlich toma la forma:

$$Q_e = K_f C_e^n$$

Donde

Q_e : concentración del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio ($mg \cdot kg^{-1}$).

C_e : concentración de soluto en la solución en el equilibrio ($mg \cdot L^{-1}$).

K_f : constante de Freundlich ($L \cdot kg^{-1}$) asociada a la afinidad del soluto por el material.

n : parámetro relacionado a la intensidad del proceso.

El coeficiente n , el cual suele tener un valor menor a 1, causa que la pendiente de la isoterma sea menor para mayores concentraciones de soluto. Teóricamente, el efecto puede asociarse a heterogeneidades en los sitios de sorción del material. Si se presentan diferentes condiciones de energía en los sitios de sorción, primero los solutos se adsorberán a los sitios de mayor energía, representados en la primera porción de la isoterma. Una vez que los mismos son parcialmente saturados, serán ocupadas las superficies de menor energía, observándose una disminución en la pendiente de la isoterma. Si el valor de n es igual a 1, la isoterma toma forma lineal:

$$Q_e = K_d C_e$$

Dubinin-Radushkevich (DRK)

El modelo de isoterma DRK asume que la adsorción se genera en los microporos de las sustancias sólidas, y puede ser utilizada para predecir el cambio de energía libre durante el proceso de adsorción. El modelo asume que

la adsorción se genera en multicapas que involucran fuerzas de tipo Van der Waals. La ecuación toma la forma:

$$Q_e = Q_{max} \exp(-ke^2)$$

Donde Q_{max} es la máxima capacidad de adsorción (mol.gr^{-1}), k es una constante relacionada a la energía libre de adsorción y e es el potencial de Polanti, el cual es definido como:

$$e = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

R: es la constante universal de los gases.

T: temperatura ($^{\circ}\text{K}$).

C_e : concentración en el equilibrio (mol.L^{-1}).

El valor de la energía libre de adsorción (E) puede ser calculado como:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2k}}$$

El valor de E es utilizado para predecir la naturaleza del mecanismo de adsorción. Valores menores a 8 kJ.mol^{-1} son indicativos de adsorción por medios físicos mediante atracciones de carga electrostáticas mientras que valores de entre 8 y 16 kJ.mol^{-1} se relacionan a procesos químicos de intercambio catiónico en las superficies de los sólidos (Zheng *et al.* 2009). Aunque la isoterma fue relevada para la adsorción de gases en sólidos, puede asumirse que es válida en la adsorción de soluciones líquidas.

6.2.5.1. Isotermas teóricas

Los resultados de las isotermas fueron ajustados según el modelo de Langmuir, Freundlich y DRK respectivamente. Las constantes de cada modelo se indican en la Tabla 6.2.5.1.

Tabla 6.2.5.1. Constantes de adsorción para los modelos de isoterma estudiados.

	Langmuir			Freundlich			DRK			
	K _L (L.mg ⁻¹)	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	R ²	K _f (L.kg ⁻¹)	n	R ²	K (mol ² .kJ ⁻²)	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	E (kJ.mol ⁻¹)	R ²
M1	0,047	4,95	0,963	524,9	0,48	0,992	-3,91E-03	14,2	11,32	0,955
M2	0,059	2,39	0,981	395,4	0,33	0,901	-4,16E-03	7,3	10,91	0,947
M3	0,147	6,63	0,965	991,5	0,61	0,985	-3,65E-03	21	11,71	0,967

Las isotermas teóricas para el modelo de Langmuir se ilustran en la Figura 6.2.5.1.a. Los tres niveles se encuentran bien representados, siendo el coeficiente de correlación R² superior a 0,96. Los valores de K_L determinados fueron de 0,047, 0,059 y 0,147 L.mg⁻¹ para los sedimentos de 30, 150 y 220 cm respectivamente. El material M3 presentó la máxima capacidad de adsorción, con un valor de 6,63 mg.g⁻¹, seguido por M1 con 4,95 mg.g⁻¹. La menor capacidad de retención se registró en las arenas de 150 cm de profundidad (M2), determinándose 2,39 mg.g⁻¹. Los valores obtenidos refuerzan lo observado en las isotermas experimentales para dichos materiales.

Las isotermas teóricas para el modelo de Freundlich se grafican en la Figura 6.2.5.1.b. El coeficiente R² para los niveles de 30, 150 y 220 cm es de 0,99, 0,90 y 0,98 respectivamente. Las constantes K_f y n para cada material se detallan en la Tabla 6.2.5.1. En el modelo de Freundlich la constante K_f determina la capacidad de adsorción del sólido, mientras que n indica la intensidad del proceso. Existen diversas explicaciones referidas al valor que puede tomar esta constante. Khan *et al.* (2018) indican que ante valores de n < 0,5, los iones metálicos serán difícilmente adsorbidos por el suelo. Por otro lado, Foo y Hammed (2010) explican que valores n < 1 implican que el proceso dominante es la quimisorción, mientras que valores de n > 1 indican la cooperación de varios procesos, posiblemente reacciones irreversibles, como la precipitación, que se vuelven dominantes en el rango de altas concentraciones (Elbana *et al.* 2018).

La representación de los datos experimentales según el modelo de DRK se incluye en la Figura 6.2.5.1.c. Los datos experimentales son representados con coeficientes R² superiores a 0,9 en todos los casos. La ecuación permite la obtención de la capacidad máxima de adsorción, al igual que el modelo de

Langmuir. Los valores estimados por la isoterma DRK fueron de 14,2, 7,3 y 21 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para los niveles de 30, 150 y 220 cm de profundidad, respectivamente. Estos valores son considerablemente superiores a los obtenidos desde el modelo de Langmuir. Este fenómeno puede deberse a la premisa del modelo DRK, la cual considera que la adsorción se genera en todos los macro y microporos del sorbente. Sin embargo, como lo indican Wang *et al.* (2009) este estado ideal es muy difícil de ser alcanzado en la práctica. Los valores de la constante E se mantuvieron entre 10 y 11 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para los tres materiales analizados. Bajo esta premisa se puede inferir que durante el proceso de adsorción predominan los enlaces químicos sobre los procesos de atracción electroestática.

Según los modelos de adsorción, la afinidad de Cd por los suelos analizados es del orden: M3 > M1 > M2. Es importante distinguir que M1 ($R^2 = 0,992$) y M3 ($R^2 = 0,985$) se ajustan mejor al modelo de Freundlich. Por lo tanto, la adsorción de Cd en estos materiales es más consistente con el modelo de Freundlich que con el modelo de Langmuir y DRK. En contraste, el suelo arenoso (M2) se ajustó mejor al modelo de adsorción de Langmuir ($R^2 = 0,981$). Se puede suponer que la adsorción de Cd en M1 y M3 está relacionada con varios sitios de sorción de condiciones heterogéneas. Por el contrario, la adsorción del metal en M2 ocurriría en una superficie de tipo monocapa o a través de un número fijo de sitios con condiciones energéticamente idénticas, como lo sugieren Li *et al.* (2016).

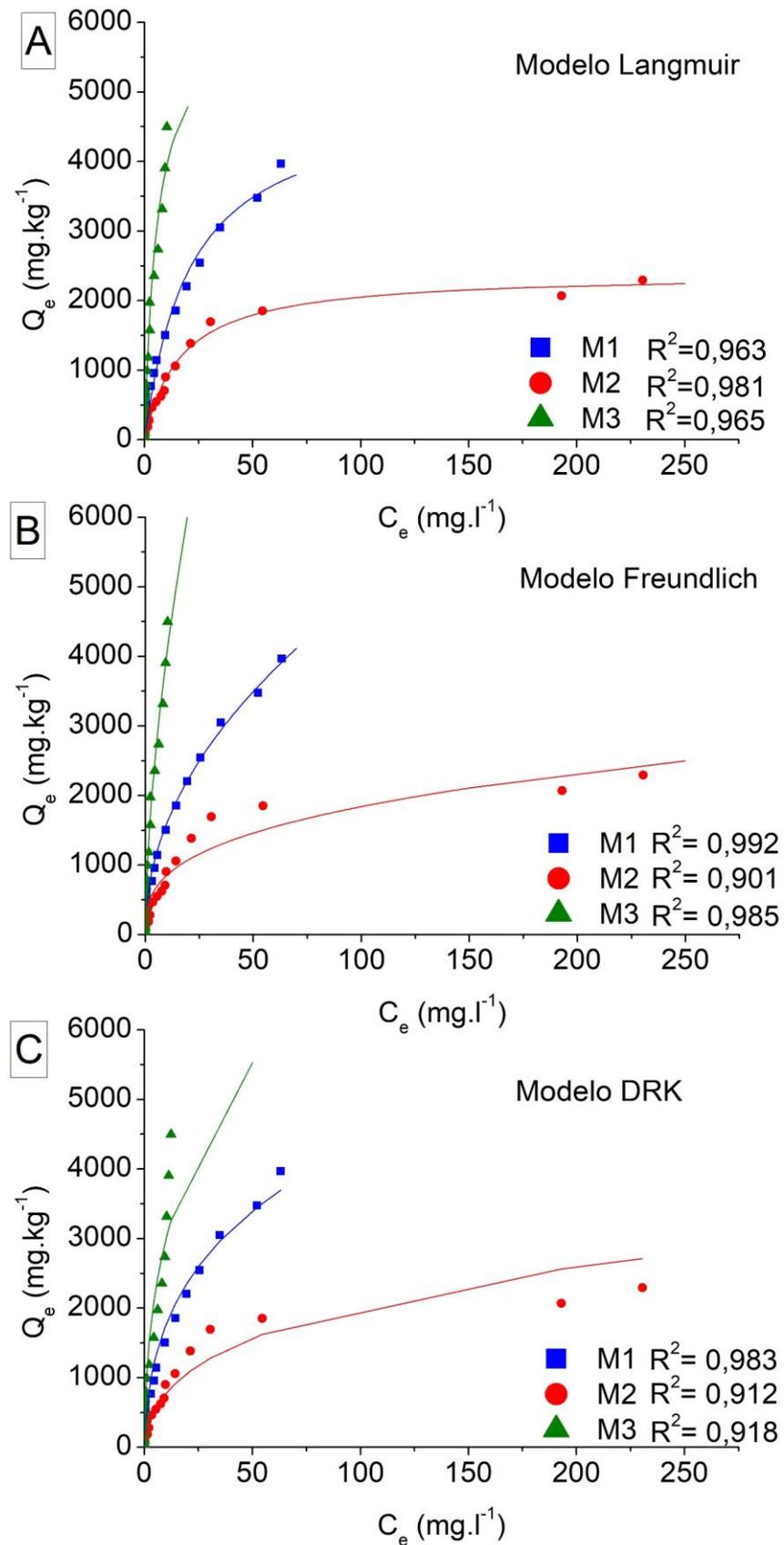


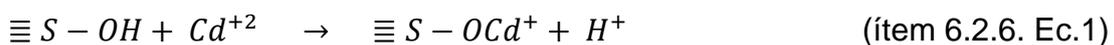
Figura 6.2.4.1. Isothermas teóricas de acuerdo con el modelo de adsorción: A) Langmuir; B) Freundlich; C) Dubinin-Radushkevich.

6.2.6. Discusión de los potenciales mecanismos de sorción

El tipo de suelo y su composición desempeñan un papel importante en la retención de metales pesados. Como el mecanismo de retención de éstos suele desconocerse, se introduce el término "sorción", que implica la transferencia de un ion metálico disuelto a una fase sólida contigua y consiste en tres procesos importantes: adsorción, precipitación superficial y fijación (absorción) (Bradl, 2004).

En general, los suelos de grano grueso presentan una menor tendencia a la sorción de metales pesados que los suelos de grano fino. La fracción de grano fino contiene partículas de suelo con gran reactividad superficial y mayor superficie específica (Bradl, 2004). La sorción de Cd en los suelos estudiados debería estar asociada a las fases reactivas inorgánicas u orgánicas presentes en cada caso.

Por general, la fijación de Cd en las sustancias inorgánicas se da en primer lugar, de manera rápida, en los sitios superficiales de mayor energía, y luego se genera un proceso más lento, de absorción, tiempo dependiente, por el cual el Cd se difunde dentro de la estructura mineral (Loganathan *et al.* 2012). Los metales pesados que se absorben son fijados en los espacios porosos de la estructura mineral (difusión en estado sólido) incorporándose a las estructuras reticulares (Bradl, 2004). Las arcillas son conocidas por su capacidad de eliminar eficazmente los metales pesados por adsorción específica e intercambio de cationes (Crawford *et al.* 1993). De acuerdo con Smolders y Mertens (2013) la ecuación general de sorción del Cd con los grupos funcionales superficiales puede escribirse como:



Donde S es la fase mineral adsorbente. Esta ecuación simplificada ya predice que el aumento de H⁺ disminuye drásticamente la sorción.

El Cd soluble añadido a suelos calcáreos puede ser efectiva y rápidamente retenido (Maftoun *et al.* 2004). McBride (1980) estudió el proceso de sorción en la calcita, determinando que a baja actividad de Cd el proceso que

domina es la quimisorción (intercambio catiónico). La afinidad de la calcita por el cadmio puede explicarse por la similitud del radio iónico entre el Cd^{+2} y Ca^{+2} . El proceso ocurre de manera rápida y no genera cambios significativos de pH:

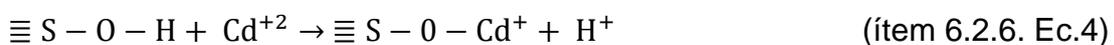


En cambio, ante concentraciones altas de Cd^{+2} , el proceso dominante es la precipitación superficial de otavita (CdCO_3). Esto da como resultado la formación de una delgada capa de CdCO_3 por sobre las partículas de CaCO_3 , cuando todos los sitios de la superficie están cubiertos por Cd quimiadsorbido. El proceso puede expresarse a través de la siguiente reacción:



Esto da lugar a una disminución del pH, ya que el CaCO_3 recubierto ya no es capaz de reaccionar con la acidez generada por la precipitación del CdCO_3 . Los suelos que presentan niveles mayores de CaCO_3 poseen una mayor afinidad para retener el Cd^{+2} de la solución, y por ende disminuiría el peligro ambiental de contaminación.

También se detectaron minerales de silicato de aluminio en los tres suelos. Según Farquhar *et al.* (1997), el feldespato podría adsorber Cd mediante la formación de complejos de esfera externa. Este tipo de complejo superficial se genera por débiles atracciones electrostáticas y una o más moléculas de agua están presentes entre la superficie del mineral y la especie adsorbida (Mo *et al.* 2021):



Otra fase mineral potencialmente responsable de la sorción de Cd son los óxidos e hidróxidos de hierro. En estos casos, el proceso se genera por intercambio de cationes con grupos OH- superficiales (Yee, 2001):

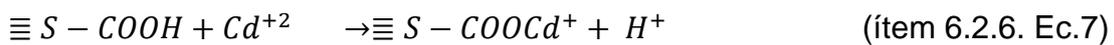


Yee (2001) estudió la adsorción en la superficie del cuarzo. Las reacciones de protonación y deprotonación del grupo silanol ocurridas en la

superficie del cuarzo, puede generar que los iones de Cd sean adsorbidos débilmente de la forma:



La materia orgánica es un componente importante del suelo y realiza un impacto significativo en la transferencia, transformación e inmovilización de los metales pesados. La influencia de ésta en los procesos de adsorción-desorción de Cd varía dependiendo del suelo (Zhao *et al.* 2014). La sorción del Cd en la materia orgánica puede ocurrir con los grupos carboxilo o fenoles y también mediante la formación de complejos de quelatos (Loganathan *et al.* 2012). Ren *et al.* (2020) en ensayos de extracción secuencial demostraron que la presencia de materia orgánica puede mejorar enormemente la capacidad de adsorción del Cd en el suelo. De acuerdo con Wang *et al.* (2009), el grupo carboxilo presente en la materia orgánica puede interactuar con el Cd^{+2} como:



Los efectos del proceso de sorción sobre el pH de equilibrio se analizaron durante los ensayos experimentales (Fig. 6.2.6.a). Algunos autores proponen monitorear el pH de equilibrio en función de las diferentes concentraciones iniciales del metal para identificar los mecanismos en el proceso de adsorción (Hamidpour *et al.* 2010). En todos los casos, el pH inicial de la solución de KNO_3 -Cd se ajustó a 7.

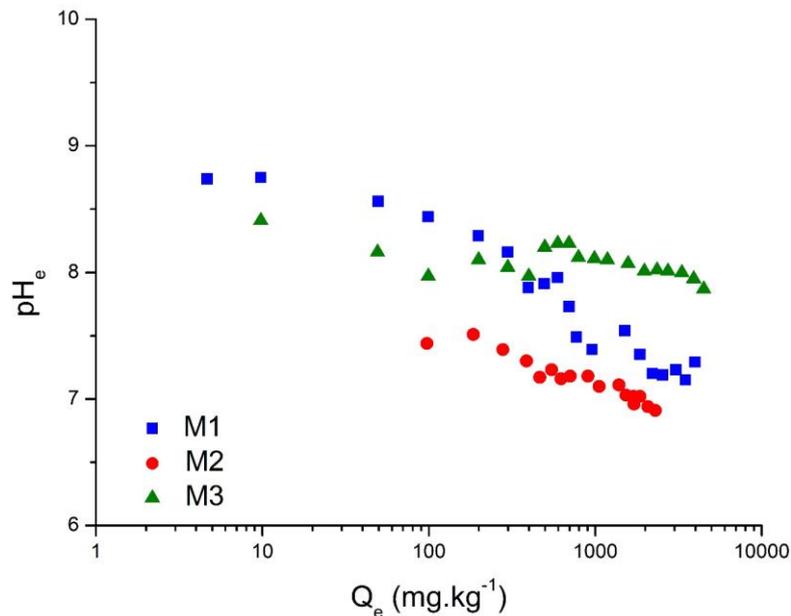


Figura 6.2.6.a. Variación del pH de equilibrio vs concentración de Cd adsorbida.

El sedimento correspondiente a los 30 cm (M1) fue el que tuvo la mayor disminución en el pH de equilibrio para todo el rango de concentración de Cd suministrado a los suelos. Para la cantidad máxima adsorbida de 3.968 mg.kg^{-1} , el pH inicial de 8,74 bajó a 7. La disminución del pH fue observable para exposiciones mayores a 10 mg.L^{-1} , y la disminución se acelera cuando la carga de metal excede los 70 mg.L^{-1} . Este comportamiento podría estar relacionado con la interacción entre el Cd y la calcita, como se explica en la Ec. 2 (ítem 6.2.6) y Ec. 3. (ítem 6.2.6). Este mecanismo no da ningún cambio de pH durante la baja actividad del Cd. Cuando todos los sitios de la superficie del CaCO_3 están cubiertos por Cd quimiadsorbido, la nucleación-precipitación de CdCO_3 como recubrimiento de la superficie del CaCO_3 se convertirá en el mecanismo dominante. El efecto resulta en la disminución del pH porque el CaCO_3 recubierto no puede reaccionar con la acidez del medio (Thakur *et al.* 2006). La Figura 6.2.6.b (ver anexo Cd en la ZNS) muestra los diagramas de DRX para el suelo M1 tratado con una solución de $\text{KNO}_3\text{-Cd}$ (250 mg.L^{-1}). Los picos de calcita después del tratamiento con Cd disminuyeron y se reconocieron nuevos picos que corresponden a la otavita (d (Å) de 3,78, 2,94, 2,24) (CdCO_3 , JCPDS 42-1342) (Fig. 6.2.6.c). Como se dedujo previamente, de la cinética de adsorción con la variación del pH (Fig. 6.2.2.a), la calcita juega un papel importante en la

retención de Cd en este suelo. Además de la calcita, se detectó la presencia de minerales arcillosos como la montmorillonita y el COT fue cercano al 0,22%. Todos estos factores contribuyen conjuntamente a la capacidad total de retención de M1. La isoterma de adsorción se ajustó mejor al modelo de Freundlich, que se relaciona con varios sitios de sorción de condiciones heterogéneas (ítem 6.2.4).

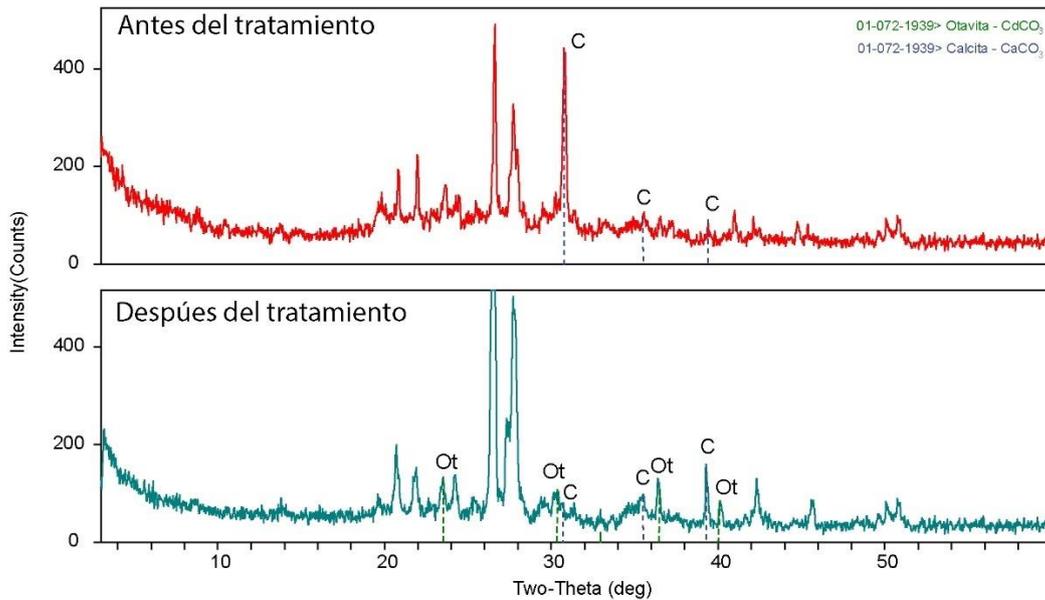


Figura 6.2.6.c. Comparación de DRX para M1 antes y después del tratamiento con una solución de $\text{KNO}_3\text{-Cd}$ ($250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). C: Calcita; Ot: Otavita.

La capacidad de sorción (Q_{max}) de los tres sedimentos mostró una correlación positiva con el contenido total de Fe ($R^2 = 0,928$). Sipos *et al.* (2018) también encontraron que la capacidad de sorción de Cd aumentaba con el contenido de Fe de las partículas. Esta correlación no implica necesariamente una mayor adsorción de Cd en los oxi-hidróxidos de Fe individuales, sino que el metal podría ser adsorbido por agregados compuestos por minerales de arcilla, oxi-hidróxidos de hierro y materia orgánica (Cerqueira *et al.* 2015). Los datos publicados en la literatura (Lothenbach *et al.* 1997; Sipos *et al.* 2021) demuestran que el recubrimiento de minerales arcillosos con oxi-hidróxidos de Fe podría resultar en una mayor capacidad de sorción de metales pesados en suelos alcalinos.

El sedimento M2 mostró el pH de equilibrio más bajo, con valores que oscilaron entre 7,6 y 6,9. En este suelo, sólo se reconocieron cuarzo y

feldespatos como fases minerales principales. Es esperable que las superficies de los silicatos de aluminio sean más reactivas que las de cuarzo, formando complejos débiles de esfera externa (Farquhar, 1996). La disminución del pH observada podría explicarse por la Ec. 4 (ítem 6.2.6), ya que los H^+ se liberan cuando el Cd reacciona con la superficie del feldespato. El suelo arenoso presenta contenidos muy bajos de $CaCO_3$, óxidos de hierro y COT, por lo que su contribución a la retención del metal podría considerarse insignificante. Por lo tanto, es coherente que la isoterma de adsorción de este suelo se ajuste mejor a una adsorción superficial de tipo monocapa como el modelo de Langmuir. Esta explicación también se ve apoyada por la rápida saturación de los sitios de unión disponibles a medida que aumenta la carga de metal (ítem 6.2.5).

Al contrario, los sedimentos correspondientes a los 220 cm (M3) no mostraron un cambio significativo en el pH de equilibrio durante las experiencias de adsorción. La disminución del pH de equilibrio en M3 es mucho menor que en los otros dos materiales. Esto puede deberse potencialmente a la alta capacidad buffer que presenta. Una capacidad buffer alta significa que el suelo puede adsorber más ácidos o bases sin percibir cambios significativos de pH. Varios componentes del suelo pueden actuar como buffer ante los cambios de pH cuando un ácido o base es añadido. En suelos alcalinos los carbonatos y silicatos son los principales buffers en el sistema (Luo *et al.* 2015). La capacidad buffer de minerales arcillosos se obtiene principalmente mediante el intercambio de H^+ y la unión de los protones en los sitios básicos de Lewis de acuerdo con la siguiente reacción (Trgo y Periaë, 2003):



En los suelos que contienen carbonatos, el proceso de buffering se debe a la presencia de CO_2 disuelto y HCO_3^- . La existencia de ácidos o bases muy débilmente ionizados tienden a mantener casi constante el pH del agua cuando se intenta cambiarlo añadiendo pequeñas cantidades de ácidos o bases fuertes (Custodio y Llamas, 1983). Una solución que contiene ion bicarbonato reacciona ante la adición de H^+ lo que permite mantener el pH:



De todos modos, la influencia de los minerales arcillosos en la capacidad buffer de la solución sería mayor que la producida por el efecto de los bicarbonatos. Como por ejemplo, en la muestra de sedimento M1, que presenta mayor porcentaje de CaCO_3 también es la que acusó la mayor disminución en el pH de equilibrio.

A diferencia de los resultados obtenidos para M1, la otavita no se reconoció como una nueva fase mineral en este suelo tras el tratamiento con una solución de $\text{KNO}_3\text{-Cd}$ (250 mg.L^{-1}) (Fig. 6.2.6.b, ver Anexo Cd en la ZNS). Esto puede deberse a la alta capacidad de adsorción de la montmorillonita, capaz de reducir la concentración de Cd en la solución a un nivel lo suficientemente bajo como para inhibir la formación de otavita (Shirvani *et al.* 2006). Además, los estudios han demostrado que en presencia de materia orgánica disuelta se puede inhibir la precipitación de otavita (Holm *et al.* 1996), siendo M3 el suelo con mayor COT (0,76 %). Esto explica por qué el pH de la solución no mostró un descenso considerable durante el proceso de adsorción. Como el pH de la solución se mantuvo por encima de 7,9 para todos los aportes de carga metálica (Fig. 6.2.6.a), se favorece una mayor captación de Cd ya que las superficies del adsorbente adquirieron una carga neta negativa. Así, la capacidad de retención de M3 puede relacionarse con su capacidad buffer. El suelo M3 demostró tener la mejor capacidad de retención de Cd de todos los suelos analizados. Sin embargo, la información generada en estos experimentos no es suficiente para establecer fehacientemente los mecanismos que controlan la actividad del Cd en la solución del suelo. Es necesario realizar ensayos de desorción sobre los suelos estudiados para verificar la completa inmovilización del Cd en estos materiales. M3 presentó el mayor contenido de hierro de los tres suelos. Es factible que la capacidad de adsorción de la montmorillonita pueda ser mejorada por las asociaciones entre oxi-hidróxidos de Fe y arcillas, tal lo expuesto por Sipos *et al.* (2019). Es probable que los oxi-hidróxidos de Fe no sólo como partículas individuales puras, sino también como recubrimientos de arcilla, contribuyan a mejorar la adsorción de Cd en estos sedimentos.

6.2.7. Caracterización de los procesos de desorción

El proceso de adsorción en el suelo puede dividirse en procesos del tipo no específicos y específicos. Los primeros se generan por la retención de los iones en las superficies cargadas negativamente de los coloides del suelo debido al proceso de atracción electrostática. Este proceso es de carácter débil y los iones originalmente retenidos pueden ser desorbidos fácilmente mediante el intercambio por otro catión que presente mayor carga iónica o un radio iónico menor (Loganathan *et al.* 2012). Al utilizar NaNO_3 para realizar la desorción se puede conocer el Cd cuya absorción se atribuye a fuerzas electrostática (Tong *et al.* 2011). Los metales cuya sorción se debe a atracción electrostática (sorción no específica) pueden ser fácilmente desorbidos por una solución salina neutra. En cambio, los metales cuya sorción se debe a fuerzas no electrostáticas (sorción específica) requieren condiciones ácidas para movilizar los iones de las fracciones intercambiables.

Para analizar el mecanismo de sorción del Cd se realizaron ensayos de cinética de adsorción-desorción, sobre los tres materiales caracterizados en la parcela, de acuerdo con la metodología aplicada por Khan *et al.* (2018). El procedimiento es explicado en detalle en el ítem 2.4.3.3.

Los resultados del ensayo para M1 se indican en la Figura 6.2.7. El proceso de desorción, al igual que la adsorción en este material, se dio de forma instantánea. El equilibrio fue alcanzado durante los primeros minutos del ensayo. El porcentaje de desorción transcurrido el primer lavado se mantuvo en el rango del 48% al 50% del Cd originalmente retenido. Por su parte, las cantidades de Cd liberados durante el segundo lavado fueron insignificantes. Las concentraciones de Cd adsorbidas luego de cada lavado fueron de 1.204 mg.kg^{-1} y 1.219 mg.kg^{-1} , respectivamente. La liberación del metal desde sitios “no específicos” o de fuerza débil se genera de manera rápida y completa durante el lavado inicial. El Cd remanente en la fase sólida se encuentra asociado a las superficies de sorción mediante enlaces químicos de carácter fuerte. El sedimento M1 mostró la colaboración de ambos procesos, específicos y no específicos.

Para M2, el porcentaje de Cd liberado durante el primer lavado alcanzó el 75,9 % del Cd originalmente retenido. La desorción se generó de manera gradual hasta alcanzar el equilibrio. De la misma forma que el caso anterior, durante el segundo lavado la cantidad de cadmio desorbido fue insignificante. La concentración de Cd remanente en el sedimento luego del primer lavado fue de 234 mg.kg⁻¹. Durante el segundo lavado, se observa que el Cd vuelve a adsorberse a las superficies solidas aumentando a 336 mg.kg⁻¹. Este comportamiento podría indicar que, el Cd una vez liberado, ocuparía nuevamente los sitios “no específicos”, generando un proceso continuo de adsorción-desorción. De acuerdo con los resultados, el proceso dominante es la sorción no especifica dada por fuerzas electroestáticas, donde aproximadamente el 76% de la adsorción se genera por este medio. La afinidad del metal con el sedimento fue caracterizada como débil y de baja magnitud, condición asociada a las características fisicoquímicas del material. M2 presentó la mayor cantidad de Cd desorbido mostrando una débil unión entre el Cd y las superficies reactivas del suelo, como se explica anteriormente para los minerales de silicato de aluminio (feldespatos).

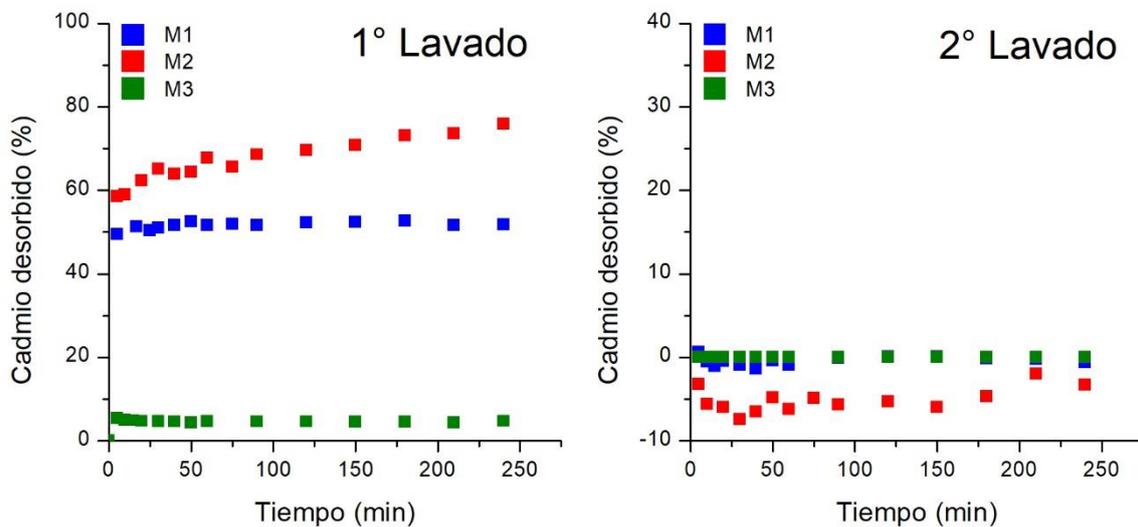


Figura 6.2.7. Porcentaje de Cd desorbido durante los ensayos de desorción para cada lavado realizado con NaNO₃ 1M.

Por último, M3 mostró su calidad para la retención de Cd, siendo el sedimento con mayor capacidad de retención del metal y también el que tiene los sitios de unión más fuertes. La cantidad de Cd desorbido durante el ensayo solo alcanzó el 4,7% del metal pre-adsorbido. Durante, el segundo lavado las

cantidades del metal liberadas fueron nulas, demostrando que la porción de cadmio adsorbido por fuerzas electroestáticas fue liberada durante el lavado inicial. El proceso de quimisorción en este suelo podría explicarse por la interacción del Cd con superficies reactivas como las montmorillonitas (Ec. 1 ítem 6.2.6), óxidos de hierro (Ec. 5 ítem 6.2.6) y materia orgánica (Ec. 7 ítem 6.2.6).

6.3. Simulación numérica del transporte de cadmio

6.3.1. Ámbito físico evaluado

La presencia de Cd en el medio ambiente del área industrial es, en la actualidad, muy reducida. Sus concentraciones son menores a los límites de detección en los informes de monitoreo PIM (CTE) – Municipalidad de Bahía Blanca tanto en efluentes industriales, aguas superficiales y subterráneas del área de estudio. Sin embargo, su presencia fue confirmada en sedimentos y biota del estuario de Bahía Blanca. El monitoreo de las fuentes industriales no permite vincular una actividad concreta a su presencia en el ambiente, además que ninguna planta industrial instalada en la zona utiliza Cd en sus procesos diarios. Concentraciones elevadas de Cd halladas en sedimentos estuarinos pueden relacionarse al hecho, de que este metal es más omnipresente en el medio ambiente debido a la variedad de actividades antropogénicas, que pueden actuar como fuente (Botté *et al.* 2010). Entre las principales se pueden nombrar la deposición atmosférica, descargas urbanas o efluentes de diversa categoría (Emmerson *et al.* 1997).

Al no ser detectadas fuentes puntuales del metal en el ambiente, sino que su presencia se relacionaría a diversas actividades, como caso estudio se decidió considerar como fuente la deposición atmosférica del metal al suelo. Este proceso puede ser uno de los factores que aporta más metales pesados a los suelos en grandes extensiones (Jomolca-Parra *et al.* 2013). Los metales pesados son emitidos a la atmósfera en forma de aerosoles, como resultado de la actividad humana (tráfico vehicular, emisiones gaseosas industriales u hogareñas). Los metales presentes en el aire son eventualmente depositados en la superficie del suelo incrementando las concentraciones de las áreas adyacentes (Sharma *et al.* 2008). La deposición atmosférica puede darse de

forma seca o húmeda. La primera ocurre por la sedimentación gravitacional de las partículas sobre la superficie. En cambio, en la deposición húmeda los aerosoles son disueltos o suspendidos en el agua de lluvia (Soriano *et al.* 2012). En particular, la deposición húmeda suele presentar gran variabilidad de acuerdo con la ocurrencia de precipitaciones y suele ser más importante en áreas costeras (Kim *et al.* 2000).

En particular para el área de estudio, se presentan datos de deposición atmosférica total de metales pesados correspondientes al Programa Integral de Monitoreo (CTE), de acuerdo con el método estándar para la recolección y medición de la precipitación de polvo (Material Particulado Sedimentable), descrito por la Norma ASTM D 1739-98. En la Tabla 6.3.1, se informa la tasa de deposición atmosférica (TDA) de Cd desde el año 2013, fecha de inicio de la medición de TDA. Aunque, el periodo 2014-2017 presentó valores de TDA menores al límite de detección informado, se destaca el valor correspondiente al periodo 2013-2014 de $0,21 \text{ mg.m}^{-2}.\text{año}^{-1}$, evidenciando el aporte de Cd al suelo por sedimentación desde aerosoles.

Tabla 6.3.1. Tasa de deposición atmosférica (TDA) total de cadmio para el área industrial de Bahía Blanca. Tomado de informes CTE (2013, 2014, 2015, 2016, 2017).

Periodo de Monitoreo	Tasa de Deposición Atmosférica ($\text{mg.m}^{-2}.\text{año}^{-1}$)
2013-2014	0,21
2014-2015	<0,06
2015-2016	<0,06
2017	<0,06

Con el objeto de evaluar la movilidad del Cd en la ZNS se aplicó un modelo numérico capaz de simular el transporte del metal ante un evento hipotético de ingreso de Cd por deposición atmosférica. Como base del modelo se utilizó la información hidrodinámica generada en el capítulo 5 de la presente tesis. La movilidad del Cd es evaluada de acuerdo con los diferentes ensayos de laboratorio relacionados al proceso de sorción (adsorción-desorción).

6.3.2. Elaboración del modelo numérico

El transporte de Cadmio en la ZNS fue simulado mediante la aplicación del código HYDRUS 2D/3D (Simunek *et al.* 2018). El transporte del metal fue simulado de acuerdo con las ecuaciones de Richards, para el flujo de agua, y de advección-dispersión, para el transporte de solutos.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right]$$
$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} + \theta \frac{\delta C}{\delta t} = \theta D \frac{\delta^2 C}{\delta^2 z} - J_w \frac{\delta C}{\delta z}$$

donde K es la conductividad hidráulica no saturada, h es la tensión matricial, S es la cantidad de Cd adsorbida, C es la concentración de Cd en la solución del suelo, t es el tiempo, z es la posición en el perfil, ρ es la densidad aparente, θ es la humedad del suelo, D es el coeficiente de dispersión hidrodinámica y J_w es la densidad de flujo volumétrico de agua.

El modelo hidráulico fue descrito según las ecuaciones de van Genuchten-Mualem (van Genuchten, 1980), tal lo descrito en la sección 5.8. Se consideró una sección de 200 cm de largo y 100 cm de ancho, la cual fue discretizada en 2.360 nodos y 5.042 dominios triangulares. El límite superior de la sección se consideró como una condición de borde atmosférica y el inferior, como una condición de borde de presión constante ($h = 0$ cm). Esta condición es representativa de un nivel freático estático, ubicado a 2 m de profundidad. Aunque esta condición no es real, su utilización es aceptable a modo de evaluar la peligrosidad de contaminación del acuífero freático para largos tiempos de simulación, siendo está la profundidad media de oscilación determinada en la parcela experimental. La cantidad y distribución de materiales considerados en el modelo son los descritos para la parcela experimental. Los parámetros hidráulicos de cada capa se informan en la Tabla 6.3.2.a. La curva de retención de humedad para cada capa es la estimada por el método de simulación inversa (ítem 5.8). La conductividad hidráulica corresponde a la determinada en campo, de acuerdo con el método de sondeo inverso (ítem 5.7.3.1.1.).

Tabla 6.3.2.a. Parámetros hidráulicos para los materiales que conforman el perfil de la ZNS.

Capa	Parámetros hidráulicos					
	Prof (cm)	θ_r (-)	θ_s (-)	α (cm ⁻¹)	n	K _s (cm.d ⁻¹)
1	0 - 40	0,098	0,460	0,0109	2,3774	132,8
2	40 – 70	0,028	0,300	0,0048	2,4052	56,8
3	70 – 110	0,023	0,362	0,0159	1,4654	7,65
4	110 - 200	0,027	0,407	0,0262	3,1999	40,0

El tiempo de simulación fue de 100 años (36525 días), con una discretización temporal de 10⁻⁴ días paso inicial de tiempo, 10⁻⁵ días paso mínimo de tiempo y 5 días paso máximo de tiempo. Las variables meteorológicas se basaron en la serie 2001-2020 (20 años), utilizando 5 ciclos temporales sucesivos. Los datos fueron brindados por el SMN (Servicio Meteorológico Nacional) para la ciudad de Bahía Blanca. Con el objeto de evaluar la situación de máxima movilidad del metal, solo fue considerado el flujo de agua en el límite superior mediante precipitaciones, descartándose los efectos de extracción del agua del suelo por acción de raíces y evaporación.

El ingreso de Cd a la ZNS se evaluó desde fuente deposición atmosférica. De acuerdo con la TDA de cadmio en el área de estudio, se decidió tomar el valor máximo registrado de 0,21 mg.m⁻².año⁻¹ (5,75E-4 mg.m⁻².día⁻¹) como un ingreso constante durante los 100 años simulados. Se asume que el metal ingresa al suelo disuelto en el agua de lluvia, particionándose en las fases disueltas y sólidas de acuerdo con las isothermas de sorción obtenidas en laboratorio. La concentración de Cd en la precipitación fue calculada como:

$$C \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{TDA \text{ (mg. m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1})}{Precipitación \text{ (L. m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1})}$$

Las cualidades de transporte de Cd se incorporaron a la simulación de acuerdo con el modelo reactivo de dos sitios, según lo descrito por Mallmann *et al.* (2012) y dos Santos *et al.* (2013). Los fenómenos de adsorción-desorción pueden representarse matemáticamente por modelos cinéticos. El modelo

reactivo de dos sitios asume que los sitios reactivos del suelo pueden clasificarse en dos grupos, (1) uno donde la adsorción es instantánea y en equilibrio y, (2) otros donde los procesos de adsorción y desorción son dependientes del tiempo. De este modo, los sitios de sorción pueden expresarse como:

$$S_T = \beta S_{eq} + (1 - \beta) S_{non}$$

donde S_T es el total de sitios de sorción, S_{eq} son los sitios de sorción instantáneos y en equilibrio y S_{non} es la porción de soluto retenido cinéticamente por el suelo. El parámetro β indica la partición entre los sitios de sorción en equilibrio y no equilibrio.

Para los sitios en equilibrio el enfoque utilizado usualmente consiste en una ecuación matemática que expresa la relación entre las concentraciones del metal en la solución y la fase sólida. Los datos experimentales pueden ser ajustados a diferentes modelos, como Langmuir, Freundlich o lineal (Bradl, 2004). El software HYDRUS utiliza una ecuación genérica que expresa la relación entre las fases disueltas y adsorbidas, de acuerdo con:

$$S_{eq} = \frac{KC^n}{1 + mC^n}$$

donde S_{eq} es la concentración de metal adsorbido en equilibrio, C es la concentración disuelta en la solución del suelo y m y n son parámetros de ajuste. Cuando $m=0$, la ecuación representa el modelo de Freundlich. En cambio, si $n=1$ se representa el modelo de Langmuir. Si $m=0$ y $n=1$, la ecuación se transforma en el modelo de adsorción lineal y K representa el coeficiente de distribución (K_d). Para el modelo lineal, la adsorción en el tiempo para los sitios de sorción en condición de equilibrio resulta en:

$$\frac{\partial S_{eq}}{\partial t} = \beta K_d \frac{\partial C}{\partial t}$$

La representación del modelo cinético puede incorporarse a la ecuación de advección-dispersión según el modelo cinético de primer orden:

$$\rho \frac{\delta S_{non}}{\delta t} = \alpha C \theta - \lambda \rho S_{non}$$

donde α y λ son las constante cinéticas de adsorción y desorción respectivamente. Para el modelo lineal, la sorción en los sitios de no equilibrio puede describirse como:

$$\frac{\partial S_{non}}{\partial t} = [\alpha(1 - \beta)K_d C - S_{non}] - \lambda S_{non}$$

donde K_d puede ser reemplazado por los parámetros de adsorción de los modelos de Langmuir y Freundlich (van Genuchten y Wagenet, 1989; Selim, 1992).

Según Mallmann *et al.* (2012) la primordial dificultad de aplicar el modelo de dos sitios es determinar los parámetros que describen la tasa de sorción de los metales en los sitios cinéticos. Aunque el parámetro β puede determinarse fácilmente en laboratorio, los parámetros cinéticos α y λ requieren de ensayos muy largos, debido al lento proceso de sorción de los metales. El modelo cinético de dos sitios fue descrito por Fangueiro *et al.* (2005), obtenido originalmente en la extracción de metales de sedimentos por técnica EDTA.

$$Q_T = Q_1(1 - e^{-\kappa t}) + Q_2(1 - e^{-\lambda t})$$

donde Q_T es la cantidad de metal extraído en el tiempo t , Q_1 es la fracción de metales menos fácilmente extraíbles, asociados a una constante κ , Q_2 es la fracción de metales más fácilmente extraíbles, asociados a la constante λ . Para el transporte de Cd en el software HYDRUS 2D/3D, la fracción Q_1 fue considerada en equilibrio instantáneo, y el parámetro β resulta de la relación Q_1/Q_T . Mallmann *et al.* (2012) justifica esta elección, ya que la fracción remanente ($Q_T - \beta Q_T$) puede ser desorbida o re-adsorbida durante largos periodos de tiempo en campo. El ajuste de una única constante, λ puede realizarse asumiendo inicialmente que 1 minuto transcurrido en laboratorio es equivalente a 1 día en condiciones de campo, durante los ensayos de extracción. Sin embargo, Mallmann *et al.* (2012) obtiene mejores ajustes utilizando el 1% del valor medido en la simulación del transporte de Ni y Pb tras la calibración con datos de campo para una serie de 105 años.

En base a los ensayos de desorción realizados (ítem 6.2.7) puede asociarse a los sitios de sorción “específica” o quimisorción, a la fracción de Cd adsorbida en equilibrio instantáneo y a los sitios de sorción “no específica” o electroestática a la fracción de Cd que sufrirá procesos de desorción-adsorción de manera cinética de acuerdo con una única constante, λ .

El modelo cinético de pseudo-primer orden puede expresarse como (Wang *et al.* 2009):

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-kt})$$

siendo su forma linearizada:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k}{2,303} t$$

donde Q_e y Q_t son las cantidades de soluto adsorbido en el equilibrio y en el tiempo t , respectivamente (mg.kg^{-1}). k es la constante de pseudo-primer orden para el proceso de desorción (min^{-1}). Al graficar el $\log(Q_e - Q_t)$ vs t es posible obtener el valor de k y Q_e desde la ecuación de la recta ajustada. Si el valor de Q_e es similar al valor de equilibrio obtenido experimentalmente, el modelo representa correctamente el proceso de sorción (adsorción o desorción).

Las curvas de cinética de desorción ajustadas al modelo cinético de 1° orden se incluyen en la Figura 6.3.2. En base al modelo, se determina que la contante cinética λ , que rige los procesos de adsorción-desorción, toma un valor de $1,73 \times 10^{-4} \text{ día}^{-1}$ para el material M1 (30 cm) y de $9,79 \times 10^{-4} \text{ día}^{-1}$ para el material M2 (150 cm). Las concentraciones de Cd desorbido en el suelo tras el lavado con NaNO_3 1M, fueron de 1.215 mg.kg^{-1} y 1.141 mg.kg^{-1} en los materiales M1 y M2. Estas concentraciones son similares al valor de Q_e determinado por el modelo de pseudo-primer orden de 1.200 mg.kg^{-1} y 918 mg.kg^{-1} , respectivamente. Por otro lado, la constante β , toma un valor de 0,51 para el material de relleno superior y de 0,24 para las arenas inferiores (ítem 6.2.7).

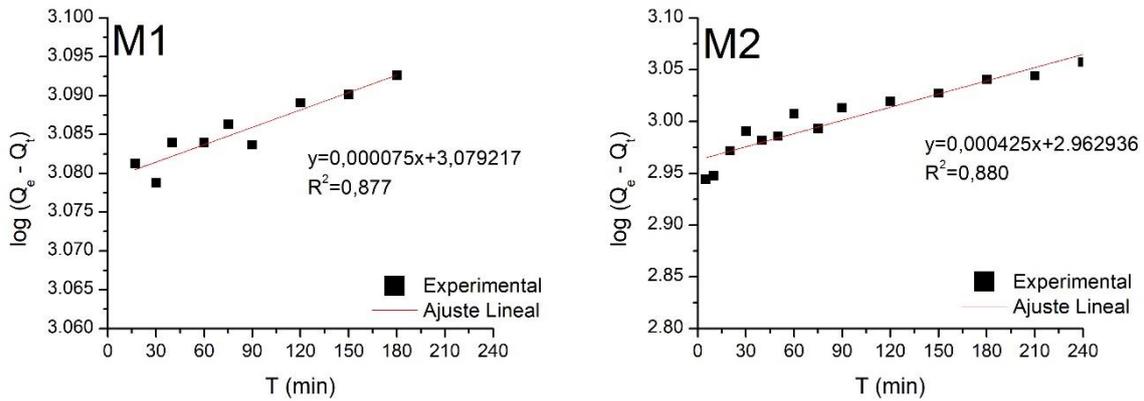


Figura 6.3.2. Cinética de desorción ajustada al modelo de pseudo-primer orden. M1: 30 cm; M2: 150 cm.

La fracción de metal adsorbida en equilibrio fue calculada según las isotermas de adsorción para los modelos Freundlich y Langmuir para el material M1 y M2, respectivamente (Tabla 6.3.2.b) (ver ítem 6.2.5).

Tabla 6.3.2.b. Parámetros de adsorción utilizados en la simulación numérica.

Capa	K_f (L.kg ⁻¹)	n	K_L (L.mg ⁻¹)	Q_{max} (mg.kg ⁻¹)	β	λ (día ⁻¹)
1	524,9	0,48	-	-	0,51	$1,73 \times 10^{-6}$
2	524,9	0,48	-	-	0,51	$1,73 \times 10^{-6}$
3	524,9	0,48	-	-	0,51	$1,73 \times 10^{-6}$
4	-	-	0,059	2394,6	0,24	$9,79 \times 10^{-6}$

K_f y n: Constantes de adsorción de Freundlich para la fracción adsorbida en equilibrio instantáneo; K_L y Q_{max} : Constantes de adsorción de Langmuir para la fracción adsorbida en equilibrio instantáneo; β : Fracción de cadmio adsorbido en equilibrio instantáneo; λ : Constante cinética para la fracción de cadmio adsorbida en equilibrio cinético (1% del valor medido).

6.3.3. Resultados de la simulación numérica

En la Figura 6.3.3.a. se observan las concentraciones simuladas para el transporte de Cd considerando el proceso de deposición atmosférica como fuente de metal al perfil no saturado. La movilidad del metal es muy restringida, concentrándose en la fase sólida del suelo. Tras 100 años de simulación, la masa de metal se ubica en los primeros 2 cm del suelo, alcanzando concentraciones máximas de hasta $0,785 \text{ mg.kg}^{-1}$ al final de la simulación. Las concentraciones en equilibrio en la fase disuelta variaron entre 0,03 a $1,15 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Estos valores son varios órdenes menores que las concentraciones simuladas para la fase adsorbida.

Considerando que el ingreso de soluto por vía de deposición atmosférica fuera constante en el tiempo, se alcanzaría únicamente un total de 21 mg de Cd depositados en una superficie de 1 m² transcurridos 100 años. Aun así, la porción de Cd que efectivamente ingresa al suelo se vincula al agua que infiltra por la superficie. Considerando que la distribución del metal se genera en los 2 cm iniciales del perfil, un volumen de suelo de 20000 cm³ sería equivalente a 28,2 kg de suelo seco (ρ_a de 1,41 g.cm⁻³). La distribución del metal en el perfil generaría concentraciones de Cd de aproximadamente 0,75 mg.kg⁻¹, valor similar al máximo obtenido en la simulación numérica. De este modo, las concentraciones de metal simuladas se relacionan directamente a que la carga de metal generada por deposición atmosférica es sumamente baja.

La escasa movilidad del metal puede explicarse a su vez tomando como referencia el coeficiente de retardo (R) para el transporte de sustancias no conservativas en la ZNS de acuerdo con el modelo de Freundlich (Chang *et al.* 2001):

$$R = 1 + \frac{(nK_f C^{n-1})\rho_a}{\theta}$$

donde K_f y n son los coeficientes de adsorción de Freundlich, ρ_a es la densidad aparente del suelo y θ es el contenido volumétrico de humedad. Para el nivel superior de la ZNS en la parcela experimental se determinó una ρ_a de 1,41 g.cm⁻³ y un contenido volumétrico medio de 0.26 cm³.cm⁻³ y el coeficiente K_f para el Cd fue de 525 L.kg⁻¹ y n igual a 0,48. Las concentraciones simuladas de Cd disueltas en la solución del suelo variaron entre 0,03 a 1,15 µg.L⁻¹, de este modo el factor de retardo (R) toma valores en el rango de 4,7x10⁴ a 3,2x10⁵ en función de la concentración disuelta en los poros de la ZNS (Figura 6.3.3.b).

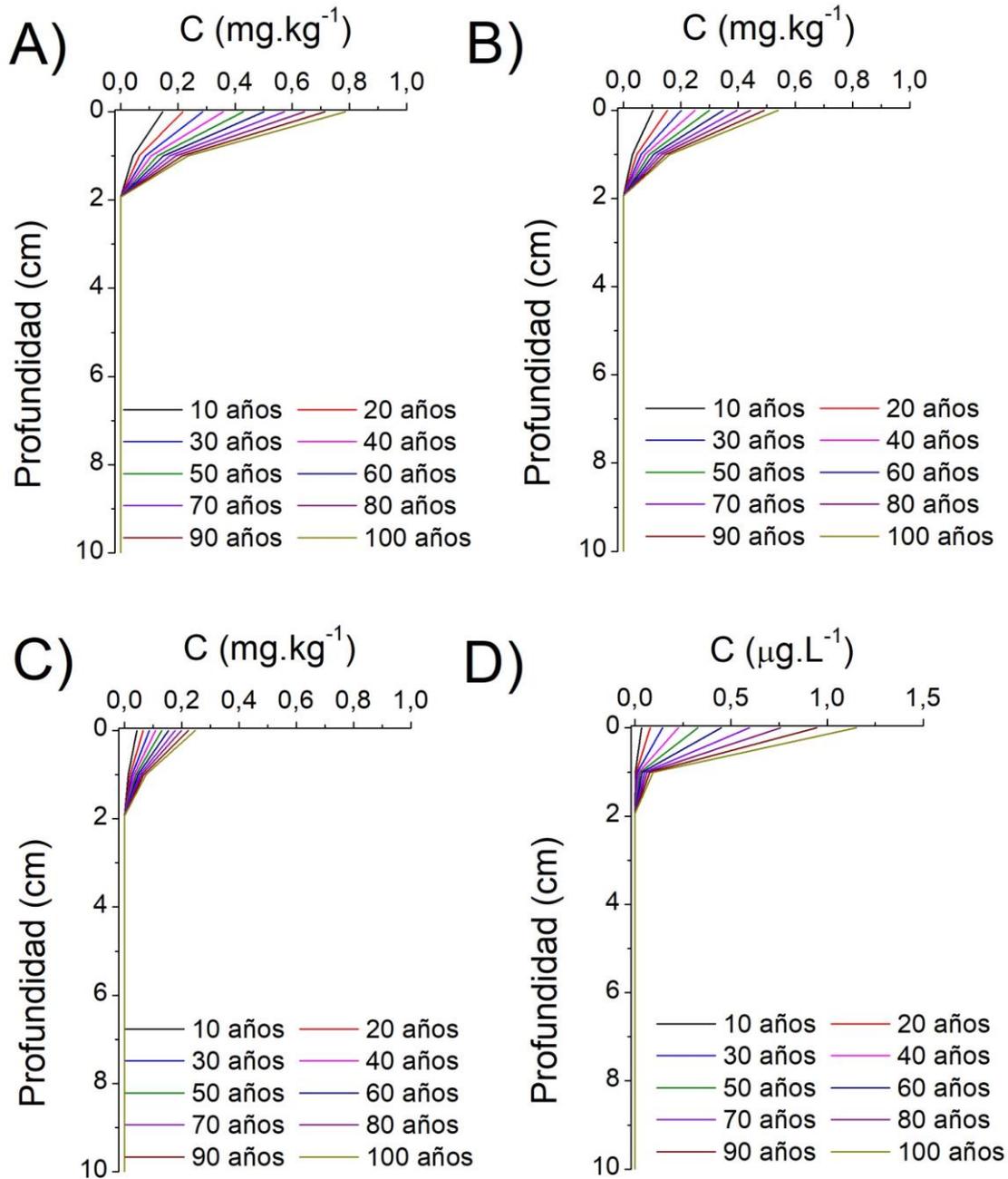


Figura 6.3.3.a. Resultados de la simulación numérica del transporte de Cd a partir de deposición atmosférica. A) Concentración total. B) Concentración adsorbida en equilibrio instantáneo. C) Concentración adsorbida en equilibrio cinético. D) Concentración disuelta en la solución del suelo.

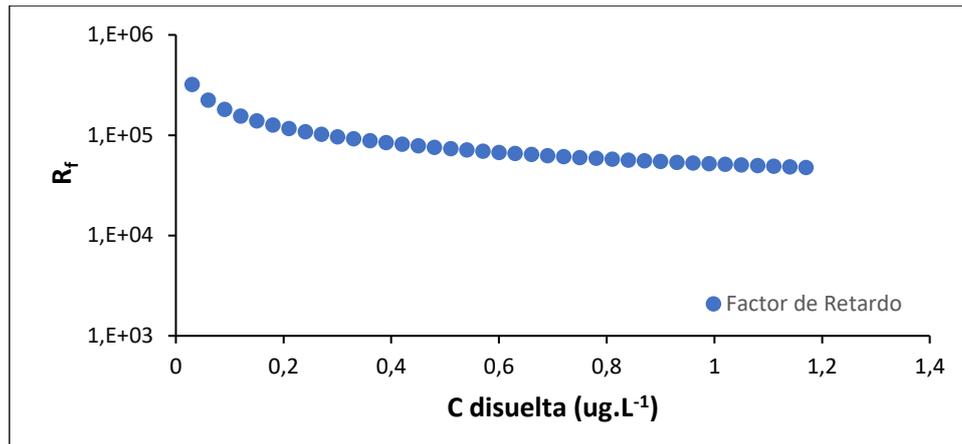


Figura 6.3.3.b. Factor de retardo calculado en función de la concentración de Cd disuelta simulada.

Si consideramos que el flujo se da en condiciones de saturación, la capacidad máxima de transmisión de agua del nivel superficial del suelo es de 132 cm.día^{-1} (K_s). Ante valores de retardo tan elevados para el Cd, el soluto tendrá velocidades de transporte ($V_c = V_a / R$) de entre $4,1 \times 10^{-4}$ a $2,8 \times 10^{-3} \text{ cm.día}^{-1}$. Sin embargo, los contenidos de humedad medios simulados para el nivel superior del suelo fueron de $0,26 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$, siendo la conductividad hidráulica reducida a solo 25 cm.día^{-1} para dicha fracción de saturación según la curva $k(h)$. La velocidad de transporte bajo estas condiciones disminuye a valores entre $7,8 \times 10^{-5}$ a $5,3 \times 10^{-4} \text{ cm.día}^{-1}$. Considerando transporte advectivo y una componente de flujo hídrico descendente de manera permanente durante los 100 años, el centro de masa de la pluma de Cd se ubicaría entre 3 y 20 cm de profundidad. La profundidad de alcance del metal simulada por el modelo numérico es acorde a las condiciones introducidas, ya que flujos hídricos descendentes se generan únicamente tras el ingreso de agua al perfil en los eventos de precipitación, no siendo de carácter permanentes. Aun así, queda demostrada la baja movilidad del metal en condiciones de transporte matricial.

De acuerdo con la acumulación de Cd total simulada en el nivel superficial del suelo del área de estudio, y tomando como referencia el valor de concentración límite de la Ley Nacional 24051, Decreto 831/93 (Tabla 9) para suelos de uso industrial (20 ppm) se establece que la deposición atmosférica del metal bajo las condiciones simuladas no generaría un evento de contaminación. Las características de la ZNS generan un considerable efecto de retardo en el

transporte del metal, impidiendo la generación de lixiviados hacia el acuífero freático.

La información de base relacionada a las condiciones de sorción y transporte del cadmio generadas en el presente capítulo podrán ser utilizadas para evaluar la peligrosidad de las futuras actividades en el área industrial de Bahía Blanca. La capacidad natural de los suelos industriales de retener el metal quedó demostrada. De todos modos, será necesario la correcta caracterización de los efluentes sólidos o líquidos y su carga metálica, ya que variaciones en las concentraciones de ingreso al metal como la modificación del pH alcalino de estos suelos, puede generar grandes cambios en la tasa de movilización del Cd.

7. EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE COMPUESTOS DE NITRÓGENO EN LA ZNS

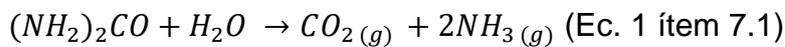
7.1. Marco teórico

La dinámica del nitrógeno (N) en la ZNS es muy compleja y depende de varios factores como temperatura del suelo, pH, contenido de agua, fauna microbiana, textura del suelo y las características de la cubierta vegetal, siendo muy difícil la predicción del movimiento de posibles fuentes contaminantes como urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) o amoníaco (N-NH_3) y sus derivados (N-NH_4 , N-NO_2 , N-NO_3).

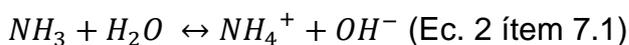
El potencial redox (Eh) cumple un importante rol en el ciclo del N. El nitrógeno sufre diversas transformaciones y se presenta en diferentes estados de valencia que van desde -3 (NH_4^+) a +5 (NO_3^-). Esta variación se debe a condiciones ambientales y es encauzada por medios biológicos (Shafreen *et al.* 2021). El amonio (NH_4^+) se forma a partir del gas N_2 mediante la fijación biológica del mismo. La descomposición de los residuos vegetales da lugar a la conversión de los compuestos orgánicos de N en varias formas inorgánicas, empezando por el NH_4^+ (amonificación), el cual es transformado a NO_2^- y NO_3^- en el proceso de nitrificación llevado a cabo por la actividad biológica (Kissel *et al.* 2008). A partir del NO_3^- se forman varios óxidos de N en condiciones anaeróbicas a partir de los cuales se produce gas N_2 como producto final de la desnitrificación. El gas N_2 retorna a la atmósfera, cerrando así el ciclo del N.

En el área industrial de Bahía Blanca se realiza el proceso de obtención de amoníaco, a partir del N_2 y H_2 gaseosos que se encuentra en la atmósfera. A partir del amoníaco se generan productos de comercialización como urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) y agua amoniacal (NH_4OH). Los compuestos de nitrógeno, al entrar en contacto con el suelo, sufren una serie de reacciones químicas y bioquímicas, las cuales consisten principalmente en la nitrificación, desnitrificación, extracción de amonio y nitrato por las plantas, la adsorción de amonio en la matriz del suelo y la inmovilización por complejos carbono-nitrógeno (Mekala y Nambi, 2016). En relación con la urea, este compuesto previo a los procesos nombrados sufre un proceso de hidrólisis (Ec. 1 ítem 7.1) generando su disociación en amoníaco inorgánico y dióxido de carbono, proceso catalizado por la enzima ureasa. Palma

y Conti (1990), en estudios realizados en suelos del SO de la Provincia de Buenos Aires, determinaron que la actividad ureásica, que representa la tasa de descomposición de la urea, mantiene una estrecha relación con el contenido de carbono orgánico y el nitrógeno total del suelo, sin verse afectada por la dosis de urea utilizada. Por su parte, Moraes *et al.* (2017) obtienen las mayores tasas de hidrólisis, bajo experimentos realizados en condiciones de 35°C y pH 6, cuando las dosis de urea utilizadas son bajas. Con relación a la degradación térmica, la urea se comporta como un compuesto estable en el rango de temperatura ambiente (20°C) hasta su punto de fusión (133° C), sin generarse pérdidas significativas de subproductos volátiles (Wang *et al.* 2017).



El amoníaco que se genera en la reacción puede volatilizarse a la atmósfera o, al contacto con agua, sufre el proceso de protonación en iones de amonio (Ec. 2 ítem 7.1). Una molécula de amoníaco (NH₃) puede combinarse con un protón disponible para formar un ion amonio cargado positivamente.



La hidrólisis de urea da como resultado la transformación de una fuente de nitrógeno que es neutra y lixiviable en NH₄⁺ cuya movilidad es restringida a través del suelo (Fisher *et al.* 2016). El NH₄⁺ se caracteriza por presentar una carga positiva y ser retenido por superficies de carga negativa en el suelo (Xiong *et al.* 2010). La retención del ion NH₄⁺ en el suelo se genera por el proceso de intercambio catiónico como así también por los procesos de adsorción en la fracción arcilla y orgánica del suelo. El pH del suelo es un factor importante en controlar los procesos de retención de NH₄⁺. La adsorción de amonio es baja en una solución ácida (pH = 3) porque los iones H⁺ tienden a competir con el NH₄⁺ por los sitios de intercambio. La cantidad de iones retenidos aumenta con el aumento del pH (pH 4 a 7) porque el NH₄⁺ puede unirse a las superficies de los componentes del suelo cargadas negativamente. Sin embargo, a mayores pH la adsorción se reduce porque cuando el pH es superior a 7, el ion NH₄⁺ se convierte en NH₃ (Latifah *et al.* 2017). Por otro lado, los suelos con contenido orgánico alto son menos eficientes que los suelos minerales con una capacidad

similar de intercambio catiónico (Pacheco Ávila *et al.* 2002). Ante condiciones de altas temperaturas del suelo (>12-15 °C) y pH alcalino, el NH_4^+ del suelo tiende a reaccionar con un oxidrilo para formar NH_3 en solución acuosa (Ec. 2 ítem 7.1). Esta reacción se da cuando el pH del suelo es mayor a 7 y en particular si está seco. El NH_3 se presenta en estado gaseoso bajo las condiciones normales de presión y temperatura del suelo, siendo promovida su volatilización a la atmósfera. Cuando el ion NH_4^+ es retenido en la matriz del suelo queda protegido siendo más dificultosa su volatilización. Fox *et al.* (1986) informaron que es necesario la ocurrencia de una precipitación superior a 10 mm para que la urea sea incorporada en el perfil del suelo e interrumpa el proceso de volatilización. La volatilización de N- NH_3 es influenciada principalmente por cinco factores: contenido de NH_4^+ , pH, temperatura, contenido de humedad del suelo y velocidad del viento (Jayaweera y Mikkelsen, 1990). En condiciones de campo, las máximas pérdidas de N- NH_3 desde la urea ocurren cuando el contenido de humedad del suelo y la temperatura son suficientes para producir una rápida hidrólisis de la urea seguida por un rápido secado del suelo (Volk, 1959). El pH del suelo afecta la magnitud de NH_4^+ que es volatilizado en forma de amoníaco, ambas especies se encuentran en equilibrio a pH cercanos de 9, mientras que en ambiente alcalino la volatilización se incrementa (Fig. 7.1).

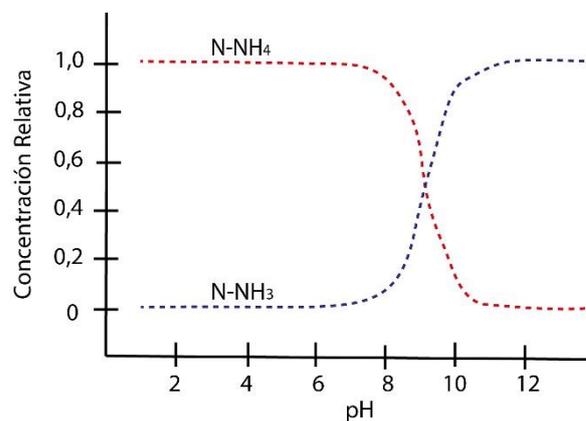
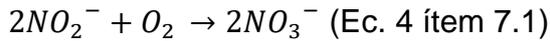
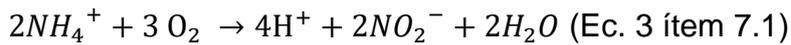


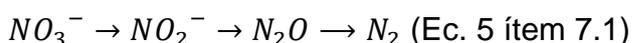
Figura 7.1. Equilibrio químico de ion amoníaco y amoníaco en base al pH. Tomado de Kissel *et al.* (2008).

El proceso de nitrificación se atribuye a bacterias autótrofas y es un proceso aeróbico que implica la producción de nitratos a partir de sales de amonio. El proceso presenta dos etapas: amonio a nitrito (Ec. 3 ítem 7.1) y nitrito a nitrato (Ec. 4 ítem 7.1).



Los nitritos son derivados por Nitrosomonas y el nitrato por Nitrobacter (Alonso y Camargo, 2003). En determinadas circunstancias el proceso también puede deberse a la acción de ciertos hongos (*penicillium*, *aspergillus*) y otras bacterias como (*achromobacter*, *bacillus*, *psdeumonas*, *vibro*). La tasa de nitrificación en los suelos es fuertemente dependiente de la temperatura, el contenido de humedad, el pH y el potencial osmótico del suelo (Cabrera, 2007). La mayor producción de nitratos es a una temperatura de 37 °C, aunque esta varía dependiendo de la ubicación geográfica siendo menor en zonas de clima frío (Grundmann *et al.* 1995). Cabe destacar que los microorganismos involucrados en el proceso clasifican como mesófilos (tolerancias de 1 a 37 °C), siendo las *Nitrobacter* menos tolerantes a las bajas temperaturas (Pacheco Ávila *et al.* 2002). En relación con el contenido de humedad, las condiciones óptimas de oxidación se han encontrado alrededor de 37-60% del espacio poral relleno de agua. Por encima del óptimo de contenido de agua en el suelo, la nitrificación decrece y se incrementa la tasa de desnitrificación. La nitrificación se ve acelerada en suelos de reacción neutra a alcalina (pH 7– 9) y mantiene una relación indirecta con el potencial osmótico, inhibiéndose el proceso dentro del rango de 5 a 50 atm (Tasistro *et al.* 2007). El proceso de nitrificación es una fuente de H⁺ hacia la solución del suelo que va provocando paulatina acidificación. Si los suelos tienen pH alcalino y alto nivel de NH₄⁺, se dificulta la nitratación y se acumula NO₂⁻ (Shen *et al.* 2003).

La desnitrificación (Ec. 5 ítem 7.1) es un proceso bacteriano heterótrofo anaerobio propio de zonas saturadas del suelo y consiste en la conversión de nitratos y nitritos en nitrógeno gaseoso y/u óxido nitroso que retornan a la atmósfera. Los pasos del proceso son los siguientes:



Las principales bacterias desnitrificantes son Pseudomonas, Micrococcus y Bacillus, entre otras. La desnitrificación ocurre normalmente en suelos ricos en

materia orgánica y bajo períodos largos de inundación (mala aireación - poco oxígeno) (Aldape Botello, 1995).

El ion nitrato, especie de mayor estabilidad, no es retenido por las arcillas ni por la fracción orgánica. De este modo es transportado por el frente acuoso y bajo condiciones de alta tasa de flujo puede ser lixiviado hasta grandes profundidades o ascender hacia la ZNS por los efectos de capilaridad cuando el acuífero freático presenta altas concentraciones del compuesto.

7.2. Ensayos de campo en la parcela experimental

Los efectos del uso de fertilizantes nitrogenados sobre el medio ambiente son ampliamente conocidos. El uso extensivo de compuestos, como la urea o el nitrógeno amoniacal han generado un aumento gradual de las concentraciones de N inorgánico en el suelo y las aguas superficiales y subterráneas a nivel global. Sin embargo, la mayoría de los estudios a escala mundial se centran en dosis de fertilizantes para uso agronómico (Xiong *et al.* 2010; Zupanc *et al.* 2011; Wang *et al.* 2019). Por lo que es de suma importancia relevar los efectos que tienen efluentes de urea y N amoniacal en un suelo de uso industrial, donde las concentraciones vertidas son esperablemente mayores. El derrame accidental o pérdidas de estos productos es un evento probable en las industrias de fertilizantes. La principal tarea de campo consistió en monitorear las concentraciones de N inorgánico ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$, NO_2^- , NO_3^-) después del vertido continuo de urea (46% urea-N) y aguas enriquecidas en N amoniacal (NH_4OH) durante dos años en parcelas experimentales dentro del área industrial de Bahía Blanca. Se pretende identificar los procesos que estas sustancias sufren durante su transporte en la ZNS. Este estudio a escala de parcela será útil para evaluar el peligro de contaminación del suelo y el agua subterránea cuando este tipo de efluentes se derrama en la superficie o como pérdidas subterráneas desde cañerías, ductos o tanques de almacenamiento (Scherger *et al.* 2021).

7.2.1. Diseño experimental

Las experiencias de campo se realizaron entre marzo de 2018 y diciembre de 2019. Se descargaron aguas enriquecida en N en parcelas experimentales de 4,8 m² cada una. Las mismas se denominarán P1 para el ingreso de N en

forma de nitrógeno amoniacal ($N-NH_3 + N-NH_4$) y P2 para la forma de urea (46% urea-N). El cronograma de aplicación de los productos y riego en cada parcela se muestra en la Tabla 7.2.1.a. Las concentraciones utilizadas estuvieron en concordancia con la concentración de efluentes líquidos generados en la industria de fertilizantes. Las soluciones aplicadas al suelo fueron alcalinas con valores medios de pH de 9,4 ($\pm 0,2$). Luego de cada aplicación de N, las parcelas fueron regadas durante los siguientes meses, con una lámina de agua de 25 mm en cada oportunidad, según se observa en el cronograma de trabajo (Tabla 7.2.1.a). Esto fue diseñado para simular las condiciones hidrodinámicas dentro de los suelos del predio industrial. En estos sectores, la carga hidráulica contiene una componente antrópica importante que se suma a la natural como es la precipitación. Con anterioridad a la primera aplicación, tanto de urea como de N amoniacal, se realizó un muestreo para caracterizar las concentraciones iniciales de compuestos de N inorgánico en los sedimentos de la parcela experimental (Tabla 7.2.1.b). Las parcelas están situadas a 500 metros de distancia de la actividad industrial, por lo que se supone que no existieron aportes antrópicos previos de N en el lugar. De este modo, las concentraciones de N detectadas en el suelo inicialmente se consideraron condiciones de base. Antes del riego con los productos, cada parcela se niveló para reducir los efectos de la escorrentía superficial. Además, se le construyó un pequeño borde perimetral, con el suelo mismo, con motivo de evitar fuga de material en caso de producirse encharcamientos. Los materiales que componen la zona no saturada en las parcelas experimentales se caracterizan por presentar naturalmente bajos valores tanto de nitrógeno como carbono orgánico y compuestos de N inorgánicos.

El muestreo de suelo (0,5 kg de peso) se realizó mediante muestreo destructivo con un barreno helicoidal de 7,5 cm de diámetro y se tomaron muestras para los siguientes niveles: 0-15 cm, 15-30 cm, 30-60 cm, 60-90 cm, 90-120 cm, 120-150 cm y 150-180 cm. El muestreo se realizó por triplicado para cada parcela. La profundidad de muestreo se incrementó con el tiempo para detectar la migración de compuestos en las capas inferiores del perfil no saturado. Se seleccionaron seis fechas de muestreo para controlar las concentraciones de N en el suelo (marzo de 2018; julio de 2018; diciembre de

2018; mayo de 2019; septiembre de 2019; diciembre de 2019). El primer muestreo se realizó antes del riego con aguas enriquecidas en N y se midieron las concentraciones iniciales de N en el lugar (Tabla 7.2.1.b). Las muestras se refrigeraron inmediatamente y se transportaron al laboratorio para su análisis.

Tabla 7.2.1.a. Cronograma experimental de aplicación de productos de nitrógeno, riego y muestreo.

		Cronograma de trabajo																					
		2018										2019											
		M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	E	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
P1	Ingreso de N-NH ₃ + N-NH ₄ (g.m ⁻²)	34						46						53						31			
P2	Ingreso de urea- N (g.m ⁻²)	167						238						296						301			
Riego (mm)		25		25	25			25	25					25	25	25		25		25		25	
Precipitaciones (mm)		66	48	22	15	54	21	52	60	135	33	36	4	94	9	50	30	3	4	31	70	29	3
Temperatura media del aire (°C)		19	17	12	8	7	9	13	14	18	21	23	22	18	16	11	10	8	9	12	14	19	22
Muestreo		x				x					x					x				x			x

La masa de cada especie de N inorgánico en la parcela experimental se calculó de acuerdo con la densidad aparente para cada capa de la ZNS. La masa de cada compuesto se calculó de acuerdo con la expresión adaptada de Huang *et al.* (2017):

$$Masa N_x = \frac{\sum_i^n C}{n} * \rho_i * S * E_i$$

donde N_x corresponde a cada especie de nitrógeno evaluada, C es la concentración de nitrógeno de cada especie (x) en el intervalo i, n es el número de muestras en el intervalo i, ρ_i es la densidad aparente en el intervalo i, S es la superficie de la parcela experimental (4,8 m²) y E_i es el espesor de cada intervalo i.

Tabla 7.2.1.b. Concentraciones iniciales de nitrógeno orgánico e inorgánico y carbono orgánico total (COT) en la parcela experimental.

Profundidad (cm)	Nitrógeno orgánico total (%)	N-NH ₄ (mg.kg ⁻¹)	N-NO ₂ (mg.kg ⁻¹)	N-NO ₃ (mg.kg ⁻¹)	COT (%)
0-40	0,051	6,8	0	3,4	0,22
40-70	0,032	5,3	0	3,0	0,05
70-110	0,021	4,4	0	4,4	0,02
110-200	0,026	4,1	0	3,2	0,06

La volatilización del amoníaco se midió de acuerdo con el método de captura con esponja y extracción de KCl (Cabrera *et al.* 1994). El método consiste en atrapar el NH₃ por medio de un cilindro de polietileno de 28 cm de diámetro por 45 cm de altura que, en su parte superior, posee dos planchas de poliuretano de 1,5 cm de espesor. Estas fueron embebidas con H₂SO₄ 1N y se colocaron separadas 15 cm entre sí. El NH₃ volatilizado es atrapado por la plancha inferior, mientras que la superior evita que se contamine con NH₃ proveniente de otros lugares. Posteriormente, las planchas fueron lavadas con 1 litro de agua desmineralizada y una alícuota de 25 ml fue analizada en laboratorio. La trampa fue enterrada de 5 a 7 cm dentro del suelo, para evitar escapes hacia la atmósfera. La volatilización de NH₃ se expresó en g.m⁻², considerando la superficie del suelo cubierta por la cámara (615,44 cm²). La pérdida acumulada de NH₃ se calculó sumando el flujo diario volatilizado durante el período de medición. La tasa de volatilización se determinó según la ecuación:

$$T_{volatilización} = \frac{N - NH_3 (g.m^{-2})}{\Delta t (días)}$$

La experiencia se repitió para cada fuente de nitrógeno aplicada al suelo.

7.2.2. Evolución de las concentraciones de nitrógeno inorgánico en la ZNS

El monitoreo de las concentraciones de N inorgánico en el suelo es una herramienta fundamental para comprender los procesos de degradación tanto de la urea como del N amoniacal. Como se explicó previamente, los compuestos

nitrogenados sufren diferentes procesos y transformaciones, que en su conjunto constituyen el ciclo de nitrógeno en el suelo.

Los resultados de los análisis químicos correspondientes a cada campaña de muestreo para ambas parcelas se incluyen en las Tablas 7.2.2.a-b (ver anexo Nitrógeno en la ZNS). Los valores informados posteriormente corresponden a las concentraciones promedio para cada profundidad de interés. En ambas parcelas un incremento progresivo de las concentraciones de N inorgánico fue registrado con el tiempo. En la Figura 7.2.2, se ilustra la evolución de las concentraciones de N-NH₄+N-NH₃, N-NO₂ y N-NO₃ para las profundidades de 0-15 cm, 15-30 cm y 30-60 cm, que corresponden con los niveles que registran aumentos significativos en sus contenidos de N en ambas parcelas.

En P1, el ingreso de N al suelo se realizó en la forma de N amoniacal (N-NH₄+N-NH₃). La carga contaminante N se encontró en el rango de 31 a 53 g.m⁻². Las concentraciones de las soluciones enriquecida en N aplicadas en la parcela fueron equivalentes a las concentraciones que presentaba el acuífero freático en el área de proceso de la planta de fertilizantes. Las concentraciones de N-amoniacal aumentaron desde un valor inicial de 6,8 mg.kg⁻¹ a valores cercanos a 30 mg.kg⁻¹. Incrementos similares de este compuesto se observan en los intervalos de profundidades de 0-15 cm, 15-30 cm y 30-60 cm. Los nitritos no muestran un incremento significativo en ninguna fecha de muestreo, siendo sus concentraciones nulas a mínimas. Por último, las concentraciones de nitratos demuestran un incremento desde valores cercanos a 3 mg.kg⁻¹ a valores de 65 mg.kg⁻¹ (0-15 cm), 46 mg.kg⁻¹ (15-30 cm) y 25 mg.kg⁻¹ (30-60 cm) en el último muestreo (diciembre 2019).

En P2, el ingreso de urea al suelo se llevó a cabo en la forma de urea disuelta. La carga contaminante se encontró en el rango de 167 a 301 g.m⁻². Las concentraciones utilizadas son equivalentes a 1.770-3.010 kg.ha⁻¹, donde el uso del compuesto en la fertilización de cultivos es usualmente menor a 300 kg.ha⁻¹ (Morales-Morales *et al.* 2019). De este modo, la carga de soluto que ingresa al suelo es de entre 5 a 10 veces mayor, representativa de los potenciales eventos contaminantes que pueden generarse en el área industrial.

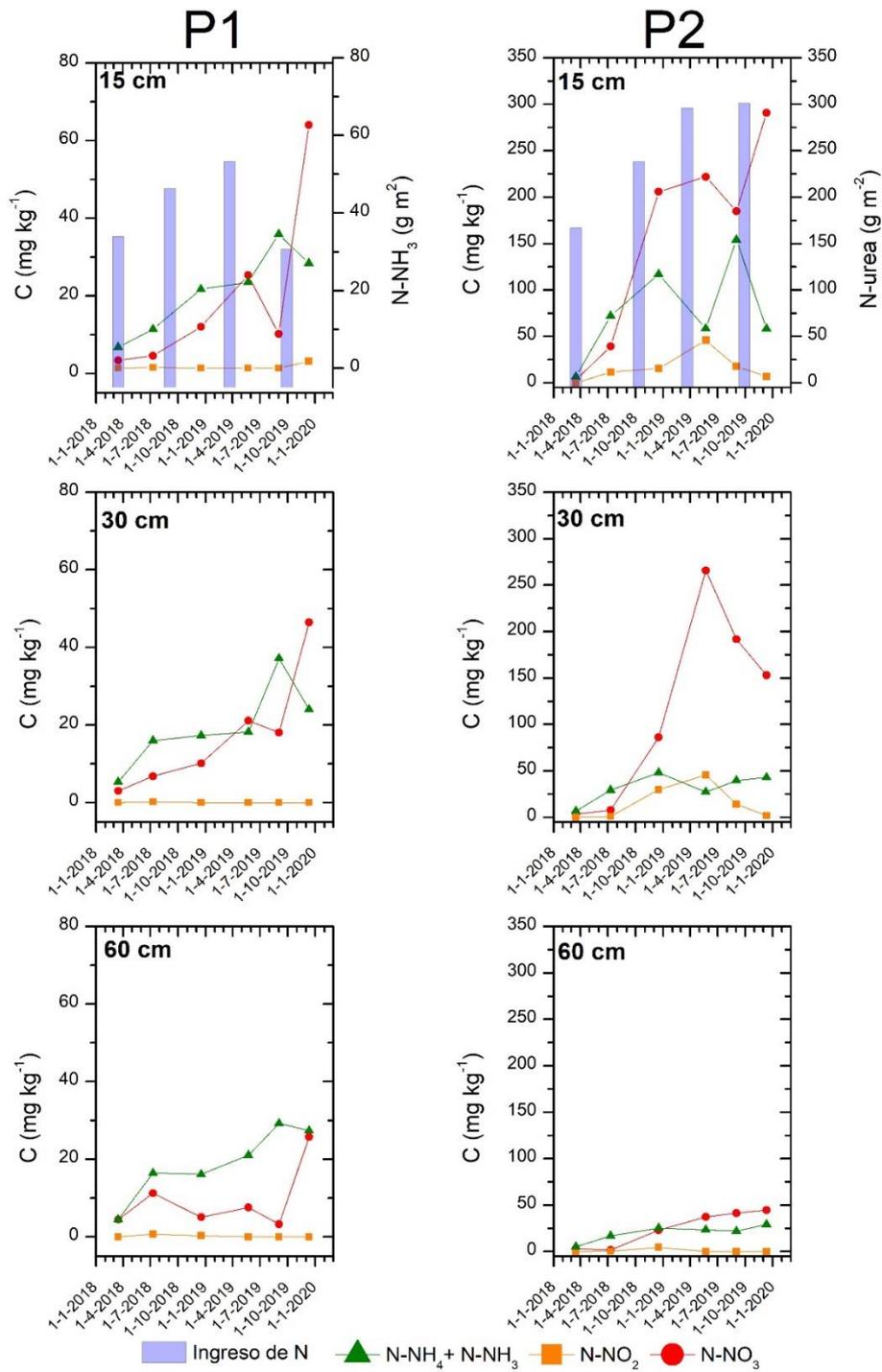


Figura 7.2.2. Concentraciones de compuestos de N inorgánico en el perfil del suelo y aporte de N en cada parcela.

Las concentraciones máximas de N amoniacal se observaron en los 15 cm iniciales del suelo, con valores de entre 50 a 150 mg.kg⁻¹. Al contrario, a mayores profundidades (30 – 60 cm) las concentraciones de N-NH₄+N-NH₃ fueron siempre menores a 50 mg.kg⁻¹. Tal lo observado en la Figura 7.2.2, las

concentraciones de N amoniacal se reducen notablemente a medida que aumenta la profundidad de muestreo. Este efecto puede ser explicado por el proceso de sorción del NH_4^+ en las partículas sólidas del suelo. El proceso de hidrólisis de la urea resulta en la transformación de una fuente de N que es neutral y lixiviable a ion NH_4^+ , que es menos móvil en el suelo (Fisher *et al.* 2016). El ion amonio se caracteriza por presentar una carga positiva y ser retenido por las superficies cargadas negativamente del medio (Xiong *et al.* 2010). De este modo, el proceso de adsorción reduce en gran medida la velocidad de transporte vertical del ion amonio, y por ende su potencialidad de lixiviarse a niveles profundos de la ZNS. Por otro lado, los N-NO_2 demuestran un incremento de valores nulos a concentraciones de hasta 45 mg.kg^{-1} durante el tercer muestreo (mayo 2019). Shen *et al.* (2003) explica que valores altos de pH y altas concentraciones de amonio en el suelo son los principales factores relacionados a la acumulación de nitritos en el perfil de suelo. Posteriormente, las concentraciones de nitritos decrecen nuevamente a valores cercanos a cero al final de la experiencia (diciembre 2019). Generalmente, la oxidación de nitritos es más rápida que la del ion amonio (Li *et al.* 2009). Por ende, este efecto puede relacionarse a que la tercera campaña de muestreo (mayo 2019) se realizó en el periodo más corto desde la aplicación del producto (2 meses), a diferencia del resto que se realizó luego de 4 meses. Durante esta fecha, se observa una disminución generalizada de las concentraciones de N amoniacal acompañado de un aumento de las concentraciones de nitritos, lo que refleja la degradación del primer compuesto. Sin embargo, al incrementar el tiempo entre la aplicación y la detección de los compuestos hay mayores probabilidades para que los nitritos sean transformados a nitratos por el proceso de nitrificación completa. Las concentraciones de nitratos, en comparación al resto de los compuestos de N inorgánico, muestran los mayores incrementos. Como los nitratos son el producto final de la degradación de la urea, este resultado es esperable. En los intervalos de 0-15 y 15-30 cm de profundidad, las concentraciones máximas observadas fueron de 290 mg.kg^{-1} y 265 mg.kg^{-1} , respectivamente. Por su parte, las concentraciones medias de nitratos a los 60 cm de profundidad aumentan hasta 45 mg.kg^{-1} . Concentraciones similares de N-NO_3 en los intervalos de 0-15 y 15-30 cm podrían estar relacionadas tanto con la mayor movilidad de esta

especie de N como con la nitrificación de los iones amonio y nitrito presentes en un intervalo inferior, que actúa como fuente de nitratos.

7.2.3. Distribución de especies de nitrógeno inorgánico en la ZNS

De acuerdo con las concentraciones relevadas en campo se calculó la masa de cada especie inorgánica de N presente en el suelo. El cálculo de masa para cada compuesto y parcela se presentan en las Tablas 7.2.3.a-c (ver anexo Nitrógeno en la ZNS).

La distribución de N en la ZNS presenta variaciones de acuerdo con la fuente y concentración utilizada. En la Figura 7.2.3.a, se ilustran la variación en la masa de N inorgánico total presente en cada parcela experimental conjuntamente al ingreso de solutos.

En P1, se observa un incremento gradual del contenido de N en todos los niveles analizados. Al finalizar la experiencia, las cantidades totales de N inorgánico en el nivel superficial de 0 – 30 cm alcanza un valor máximo de 162 g. Por su parte, se observa que las cantidades de N estimadas en niveles profundos de la ZNS son similares, siendo de 110 g (30-60 cm), 79 g (60-90 cm), 71 g (90-120 cm), 60 g (120-150 cm) y 67 g (150–180 cm).

En P2, la distribución vertical del N en la ZNS es más heterogénea. En el intervalo superficial (0-30 cm) se concentra la mayor parte del N aplicado. Las mayores cantidades de N inorgánico total en este nivel fueron de 877 g durante la tercera campaña de muestreo. Esta fecha, tal lo mencionado anteriormente, corresponde al periodo más estrecho entre la aplicación de los productos y el muestreo de los compuestos en el suelo. Durante los muestreos siguientes se observa una disminución del contenido de N, a valores cercanos a 600 g de N total. Este proceso podría vincularse a la transferencia de los compuestos a niveles más profundos de la ZNS. En comparación a la masa de N almacenada en el nivel superficial, los contenidos de N en niveles profundos son mucho menores. Para el final de la experiencia (diciembre 2019) los contenidos de N inorgánico total fueron de 153 g (30-60 cm), 121 g (60-90 cm), 67 g (90-120 cm), 48 g (120-150 cm) y 91 g (150–180 cm).

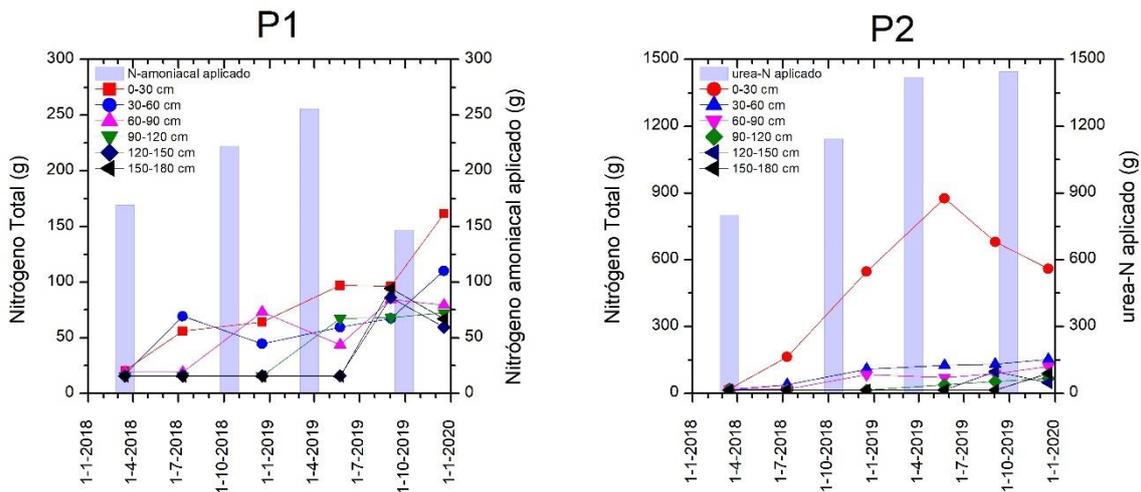


Figura 7.2.3.a. Masa de nitrógeno inorgánico total calculado para cada intervalo de la zona no saturada.

La Figura 7.2.3.b muestra la distribución porcentual (%) de las especies de N inorgánico para cada nivel de suelo y fecha de muestreo. La profundidad de muestreo del suelo fue incrementada con el tiempo. Cada barra muestra la masa total de N inorgánico expresada en gramos (g) en cada nivel de interés. Analizando la distribución de cada especie de N, en P1 se destaca la presencia de N amoniacal y nitratos. El N amoniacal fue la especie predominante con porcentajes que variaron entre el 51% y el 86% del N total. El N-NO₃ osciló entre el 13% y el 49% del N total, y el N-NO₂ fue insignificante. Por el contrario, en P2 la forma de N amoniacal fue predominante (65% del N total) sólo en la primera fecha de muestreo. Después prevaleció el N-NO₃ (50% - 60% del N total) y el N amoniacal disminuyó al 35% - 40% del N total. Este fenómeno, así como la presencia de N-NO₂ en cantidades significativas (3% - 15% del N total), es indicativo de un proceso de nitrificación.

Se encontraron discrepancias en la distribución vertical del N entre las parcelas. En P1, el enriquecimiento en compuestos de N fue ligeramente homogéneo a lo largo del perfil. En diciembre de 2019, la distribución porcentual del N total fue del 30%, 20%, 14%, 13%, 11% y 12% para los seis intervalos de suelo estudiados: 0-30 cm, 30-60 cm, 60-90 cm, 90-120 cm, 120-150 cm y 150-180 cm, respectivamente. En P2 el enriquecimiento en N fue mucho mayor en los primeros 90 cm del perfil. Para la misma fecha e intervalos de suelo, la distribución del N total fue del 54%, 15%, 11%, 6%, 5% y 9%, respectivamente.

La baja cantidad de N lixiviado a profundidades mayores de 90 cm podría estar relacionada con la capa presente entre 70 y 110 cm, caracterizada por una pobre conductividad hidráulica ($K_s < 10 \text{ cm.día}^{-1}$). Sin embargo, surgen dudas sobre si la mayor tasa de transporte observada en P1 que en P2 se debe a vías preferenciales o a la cantidad y tipo de fuente de N aplicada al suelo. Scherger *et al.* (2020) establecieron que la contribución del flujo de los macroporos es aproximadamente del 15,9% para la capa superior del suelo (0 - 40 cm). En este caso el agua no se infiltra de manera uniforme, y podría producirse flujo de agua preferencial debido a la heterogeneidad del suelo, como grietas, canales de raíces, macroporos o poros entre agregados, tal como lo postulan Rivett *et al.* (2011). No obstante, este fenómeno debería detectarse en ambas parcelas.

Las mayores concentraciones de N observadas en P2 que en P1 está directamente relacionada con la cantidad de N aplicada en cada parcela. La movilidad del N amoniacal también podría explicarse por las variaciones en el pH del suelo, ya que el N-NH₃ disuelto en el agua del suelo podría presentar un mayor potencial de lixiviación que el NH₄⁺, pues este ion es normalmente retenido por las partículas del suelo (Xiong *et al.* 2010).

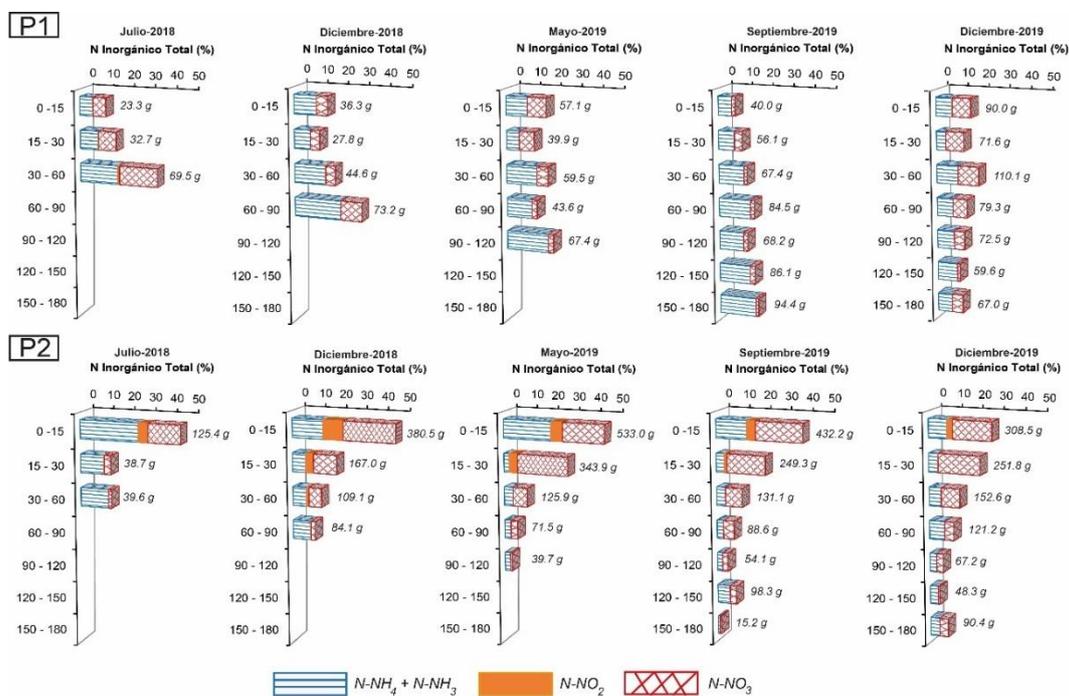


Figura 7.2.3.b. Distribución porcentual de especies de N inorgánico para diferentes niveles de profundidad del suelo y cada fecha de muestreo.

7.2.4. Evolución del pH del suelo durante la experiencia

Además de monitorear las concentraciones de compuestos de N inorgánicos, también se detectaron los efectos en el pH del suelo (Fig. 7.2.4.a). Los suelos son naturalmente alcalinos, con valores de pH superiores a 9. En P1 no se generaron grandes diferencias en el pH del suelo. Durante el experimento, los valores medios de pH variaron entre 9,2 ($\pm 0,15$) a 9,1 ($\pm 0,3$) para el intervalo de suelo de 0 a 90 cm. Por el contrario, en P2 se observó una disminución significativa del pH del suelo para el intervalo 0-15 cm. El valor inicial de 9,2 disminuye a 7,3 en la primera fecha de muestreo. Este efecto se detectó cuatro meses después de la aplicación inicial de urea. El efecto es menor en la capa de 15-30 cm, ya que el valor de pH inicial de 9,6 disminuye a 8,6 al final de la experiencia (diciembre 2019). El proceso de acidificación del suelo podría estar relacionado con la liberación de H^+ en el medio, durante la nitrificación del amonio en nitritos y posteriormente en nitratos (Zhao y Xing, 2009). Como el aporte de N en P2 fue hasta seis veces mayor que en P1, el efecto podría estar relacionado con el amonio disponible en el suelo para los microorganismos nitrificadores. Cuanto mayor sea la cantidad de amonio nitrificado, mayor será la liberación de H^+ . Bouman *et al.* (1995) establecieron que la acidificación del suelo aumenta a medida que se incrementa la tasa de deposición de N, comparando el uso a largo plazo de amoníaco anhidro y urea en tierras de cultivo. Sin embargo, los autores sugieren que el $N-NH_3$ provoca una mayor acidificación que la urea para aportes de N idénticos.

La Figura 7.2.4.b compara las concentraciones de nitrato con el pH del suelo para ambas parcelas. En P1, la distribución de las muestras es aleatoria. Sin embargo, en P2 los valores de pH altos (> 9) estarían relacionados con concentraciones bajas de nitrato ($< 50 \text{ mg.kg}^{-1}$), mientras que los valores de pH neutros a alcalinos (7-9) estarían relacionados con concentraciones de nitrato más altas ($> 50 \text{ mg.kg}^{-1}$). Estos resultados también sugieren que el proceso de nitrificación es más intenso en P2 que en P1. Sin embargo, para confirmar este hecho, las comparaciones deberían realizarse con aportes de N iguales de cada fuente contaminante.

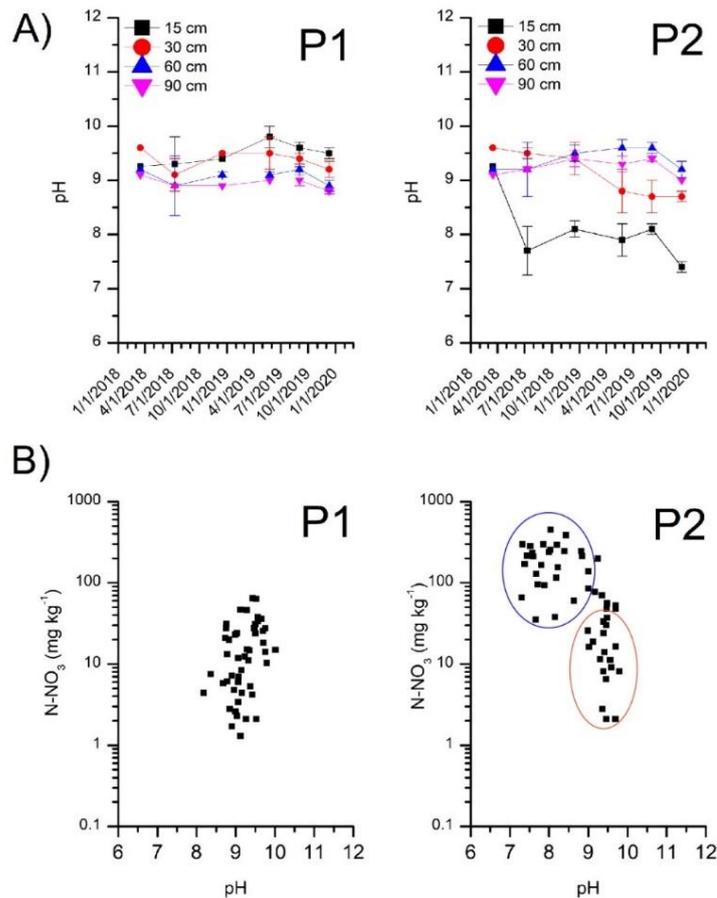


Figura 7.2.4.b. Efectos de la aplicación de urea y nitrógeno amoniacal sobre el pH del suelo. A) Evolución del pH en el tiempo. B) pH del suelo vs concentración de nitratos.

7.2.5. Cuantificación de la volatilización de amoniacal

La volatilización es un proceso dinámico que depende de factores internos del suelo (textura, materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico, pH) (Kissel *et al.* 2008), así como de factores externos (lluvia, velocidad del viento, temperatura, cantidad de N aplicado, profundidad de aplicación, etc.) (Shan *et al.* 2015).

En P1, se midió la volatilización de N-NH₃ durante el cuarto ingreso de N al suelo (31 g.m⁻²) hasta el día 12 después de la aplicación. La cámara recogió 7,2 g.m⁻² N-NH₃ a escala de campo (23,6% del N total aplicado). La mayor parte del soluto se volatilizó en los primeros dos días después de la aplicación. La tasa de volatilización disminuye rápidamente en los días siguientes. De acuerdo con una tasa de disminución de tipo exponencial, $y = 2,656e^{-0,27x}$ ($R^2=0,84$), la

volatilización del N-NH₃ se volvería insignificante después de 20 días (Fig. 7.2.5.a). Las pérdidas finales se estiman en un 24,2% del N total aplicado. La magnitud de la volatilización total está ligada a la naturaleza del amoniaco, una sustancia gaseosa que ingresa al suelo disuelta en el agua de riego. Como se explicó anteriormente, las condiciones alcalinas favorecen la volatilización del NH₃. El riego con aguas alcalinas podría incrementar progresivamente el pH del suelo debido a la protonación de los iones disueltos. Este proceso desplaza el equilibrio químico aún más al extremo del amoníaco, magnificando el proceso de volatilización.

La volatilización de N-NH₃ utilizando urea como fuente se midió durante la tercera aplicación del fertilizante al suelo (296 g.m⁻² N). La cámara recogió un total de 19,5 g.m⁻² N-NH₃ (6,6% del N total aplicado) hasta 14 días después de la aplicación. Según la tasa de volatilización calculada, el proceso alcanzó su velocidad máxima cinco días después de la entrada de urea al suelo (Fig. 7.2.5.a). Este efecto puede estar relacionado con el tiempo de activación necesario para que la urea disuelta en el agua del suelo sufra el proceso de hidrólisis debido a la acción de la proteína ureasa. Según Wali *et al.* (2003) varios factores como el contenido de materia orgánica, el contenido de agua y la temperatura aumentan la tasa de hidrólisis de la urea. Sin embargo, Moraes *et al.* (2017) determinaron bajas tasas de hidrólisis para altas concentraciones de urea en el suelo, tal es el caso del presente estudio. El flujo de N-NH₃ medido en el campo disminuyó según una tasa exponencial, $y = 5,389e^{-0,15x}$ (R²=0,99). Las pérdidas totales previstas alcanzaron el 7,43% del N aplicado y la volatilización se volvería negligente 35 días después de la entrada de urea.

La magnitud de la volatilización está relacionada con la naturaleza de la fuente de N y el pH del suelo. Como se observa en la Figura 7.2.4.a, en P1 los valores de pH del suelo se mantuvieron por encima de 9 a lo largo del tiempo. En estas condiciones de pH, la forma de N amoniacal predominante es el NH₃, en lugar del NH₄⁺ (NH₄⁺ + OH⁻ → NH_{3(g)}↑ + H₂O). Esto podría favorecer la volatilización del NH₃, quedando menos N en el suelo para ser nitrificado. Al contrario, en P2 el pH del suelo en la capa superior presentó valores entre 7 y 8. En estas condiciones de pH, tras la hidrólisis de la urea, el NH₄⁺ es la especie

predominante, reduciendo la formación de $N-NH_3$ y sus pérdidas por volatilización. Aunque, la potencialidad de volatilización del amoniaco desde fuente urea es alta debido a la reacción de hidrólisis y el consiguiente aumento del pH cerca de los gránulos de urea disueltos (Sommer *et al.* 2004), se ha demostrado que en suelos alcalinos este efecto es amortiguado. El aumento del pH debido a la aplicación de urea es menor que la misma cantidad de N en forma de NH_3 anhidro (Kissel *et al.* 1988). Las diferencias en las tasas de volatilización medidas entre parcelas podrían estar relacionadas tanto con las cantidades de N aplicadas a cada parcela como con el tipo de fuente de N utilizada.

En la Figura 7.2.5.b puede observarse las cantidades de $N-NH_3$ volatilizado para cada fuente contaminante en los días posteriores a la aplicación. La cantidad de $N-NH_3$ liberada a la atmósfera fue mayor en P2 (19,5 $g.m^{-2}$) que en P1 (7,2 $g.m^{-2}$). Esto está directamente relacionado con el mayor aporte de N en P2 que en P1. Sin embargo, la pérdida relativa de NH_3 en relación con el aporte total de N fue sustancialmente mayor cuando el suelo se regó con aguas enriquecidas en N amoniacal. Como se ha mencionado anteriormente, esto se explica por la naturaleza de la fuente de N aplicada y las condiciones de pH del suelo en esta parcela.

En base a las mediciones de campo puede reconocerse que el flujo de amoniaco presenta un pico máximo en los días posteriores a la aplicación, y luego la tasa disminuye de acuerdo con una distribución de tipo exponencial hasta hacerse despreciable en ambas fuentes. La cantidad de soluto afectado por la volatilización se encontrará en el rango del 7-8% para fuente urea y del 24-25% para N amoniacal. Los valores considerados podrán cambiar sustancialmente en el caso de que se modifiquen las magnitudes de N aplicado al suelo.

Los valores de volatilización reportados en la literatura son muy variables dependiendo de las condiciones en las que se realizaron las pruebas. Fan *et al.* (2005) indican pérdidas totales de 15-19% de N cuando se suministró 13,5-22,5 $g.m^{-2}$ de N en suelos con un pH cercano a 7. De manera similar, Musa (1968) estimó pérdidas por volatilización del 14-20% del N total aplicado para cantidades similares bajo condiciones de pH de 8,7. En el caso de dosis más

altas, entre 110 y 220 g.m⁻² de N, Fenn *et al.* (1981) reportaron pérdidas por volatilización cercanas al 60% del N total.

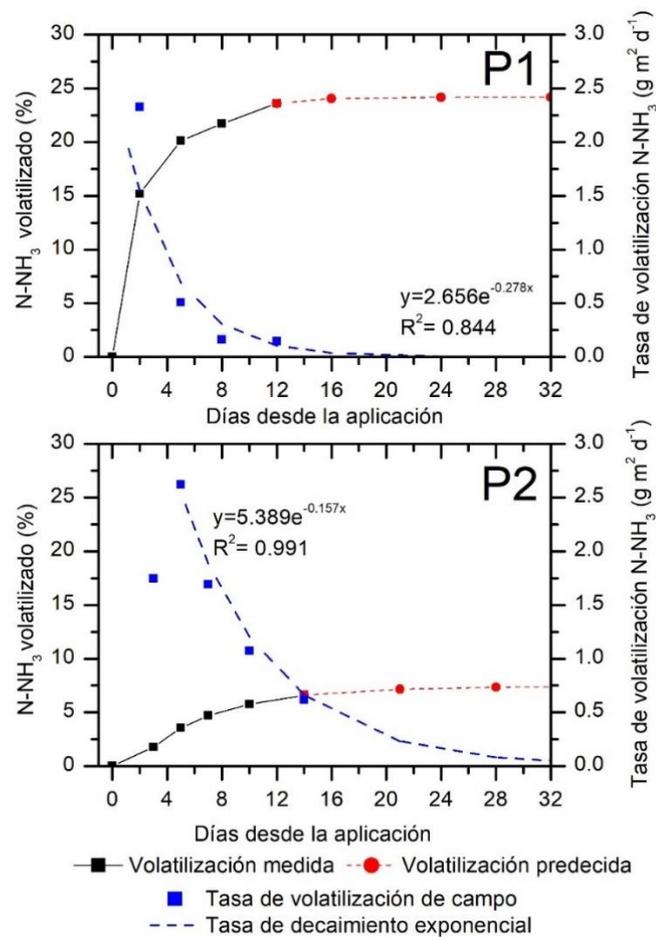


Figura 7.2.5.a. Tasa de volatilización de amoniaco para cada fuente de nitrógeno.

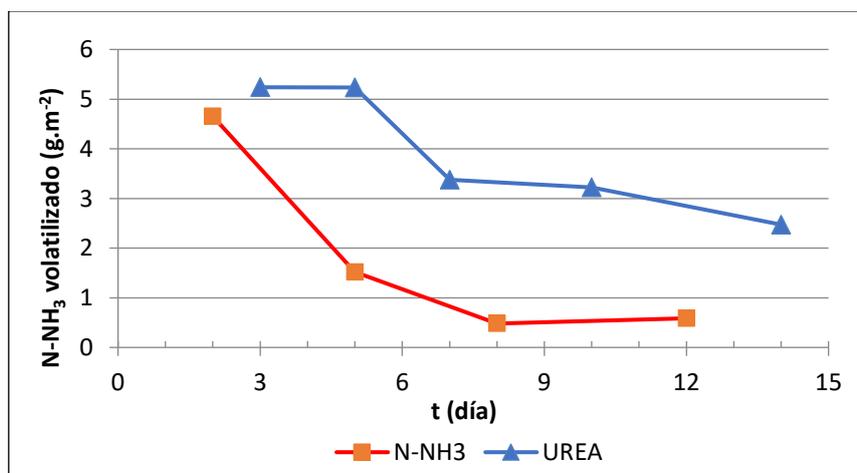
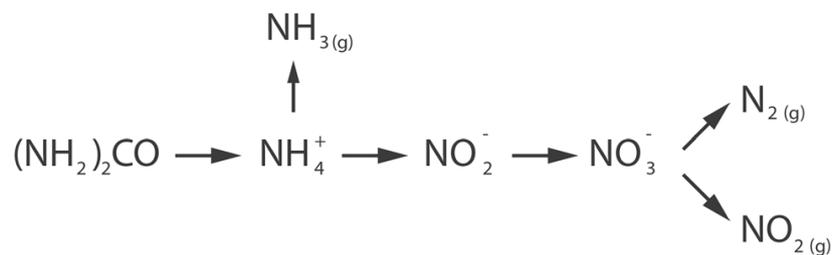


Figura 7.2.5.b. Comparación del flujo de amoniaco volatilizado en cada parcela.

7.3. Simulación numérica del transporte de compuestos de nitrógeno

Se utilizó el código HYDRUS 2D/3D (Simunek *et al.* 2018) para simular las experiencias de transporte de campo. El software es un código matemático, que permite la resolución de la ecuación de Richards modificada para el flujo hídrico en la zona no saturada y la ecuación de advección-dispersión para el transporte de solutos. HYDRUS 2D/3D permite la simulación de múltiples solutos sujetos a reacciones de descomposición de primer orden, como las especies de nitrógeno. La degradación de la urea puede ser descrita como:



En este conjunto de reacciones, la urea es hidrolizada por las bacterias heterótrofas para formar el ion amonio, que posteriormente es nitrificado por las bacterias autótrofas en nitritos y nitratos. Los nitritos son un producto intermedio, y su reacción de formación es generalmente mucho más rápida que la nitrificación del amonio, por lo que ambas reacciones suelen acoplarse en una sola. En este caso, se utilizó la secuencia completa, debido a la particularidad del tipo de suelo y de las concentraciones de urea aplicadas. El amonio también puede presentarse como amoníaco en su forma gaseosa, especialmente bajo pH alcalino, como los suelos estudiados. Finalmente, los nitratos en condiciones anóxicas pueden desnitrificarse para formar nitrógeno elemental u óxido nitroso, ambos en forma gaseosa (Hanson *et al.* 2006). En el caso de que la fuente de N se trate de nitrógeno amoniacal, las mismas reacciones son válidas exceptuando la hidrólisis.

7.3.1. Modelo Numérico

7.3.1.1. Ecuaciones que rigen el flujo hídrico no saturado

El flujo de agua bidimensional en la zona no saturada se resolvió mediante la ecuación de Richards modificada:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K(h) \frac{\partial h}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[K(h) \frac{\partial h}{\partial y} \right] - S$$

donde θ es el contenido volumétrico de agua ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$), h es la tensión matricial (cm), t es el tiempo (día), x e y son las coordenadas espaciales (cm), S es un término de sumidero que representa la extracción de agua por las raíces (cm^{-1}) y $K(h)$ es la conductividad hidráulica no saturada ($\text{cm}.\text{día}^{-1}$). van Genuchten-Mualem (Mualem, 1976; van Genuchten, 1980) propuso el modelo hidráulico utilizado:

$$S_e = \frac{\theta(h) - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = [1 + (\alpha h)^n]^{-m}$$

$$K(h) = K_s S_e^l \left[1 - (1 - S_e^{\frac{1}{m}})^m \right]^2$$

donde S_e es la humedad efectiva, θ_r y θ_s ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$) son los contenidos de humedad residual y saturada, α (cm^{-1}) está relacionado con la inversa del valor de presión de entrada de aire (h_a), n y m (-) son parámetros empíricos dependientes de las propiedades del suelo, donde $m=1-1/n$, y l (-) es la conductividad de los poros, que tiene un valor de 0,5 como media de diferentes suelos (Mualem, 1976).

7.3.1.2. Ecuaciones que rigen el transporte de solutos

El transporte reactivo de compuestos químicos en el medio no saturado como se resuelve a partir de (Simunek *et al.* 2018):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta C_k}{\partial t} + \rho \frac{\partial S_k}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta D_{ij,k} \frac{\partial C_k}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial q_i C_k}{\partial x_i} - \mu_{w,k} \theta c_k - \mu_{s,k} \rho S_k + \mu_{w,k-1} \theta c_{k-1} \\ & + \mu_{s,k-1} \rho S_{k-1} k \varepsilon (2, n_s) \end{aligned}$$

donde C y S son las concentraciones de la fase disuelta ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) y de la fase sólida ($\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$), ρ es la densidad aparente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), X es la coordenada espacial (cm) (x, y, z), D_{ij} es el tensor de dispersión efectivo ($\text{cm}^2\cdot\text{día}^{-1}$), q es la densidad de flujo volumétrico ($\text{cm}\cdot\text{día}^{-1}$), μ_w y μ_s son las constantes de decaimiento de primer orden para la fase líquida y sólida (día^{-1}). Estas constantes están conectadas entre cada especie individual en la cadena, siendo k el número ordinal y n el número de solutos en la cadena.

El código HYDRUS requiere la introducción de parámetros de cada soluto que controlan el transporte y las reacciones o transformaciones que pueden sufrir los solutos (Tabla 7.3.1.2). La dispersión longitudinal (D_L) se estimó como el 10% del espesor de cada capa, mientras que la dispersión transversal (D_t) equivale al 10% de la anterior. Esta regla se puede aplicar para obtener una estimación aproximada de la dispersividad en medios no saturados, aunque se pueden generar sobreestimaciones (Vanderborght y Vereecken, 2007). El coeficiente de difusión molecular en agua se consideró como $1,52 \text{ cm}^2\cdot\text{día}^{-1}$ para la urea-N y N-NH₄ y de $1,64 \text{ cm}^2\cdot\text{día}^{-1}$ para N-NO₂ y el N-NO₃. En el caso del N-NH₄, Li *et al.* (2015) informa un coeficiente molecular de difusión en aire de $18057,6 \text{ cm}^2\cdot\text{día}^{-1}$. En suelos alcalinos, las pérdidas de N generadas por la volatilización del amoníaco pueden alcanzar grandes cantidades. Se consideró que la fase disuelta (C) se encuentra en equilibrio con la fase gaseosa (C_g) según la ley de Henry:

$$C_g = C * K_h$$

El proceso de adsorción de N-NH₄ se considera como un proceso instantáneo entre la solución del suelo y los sitios intercambiables. La isoterma de adsorción se considera de tipo lineal:

$$S = C * K_d$$

donde C y S son la concentración en la fase disuelta y en la fase sólida, respectivamente, y K_d es el coeficiente de partición ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$). Para el resto de los solutos (urea, nitritos y nitratos) se consideró un K_d igual a 0, permaneciendo sólo en la fase disuelta.

Dado que el proceso de desnitrificación es importante en suelos saturados o casi saturados, en condiciones de poca aireación, se consideró que el proceso depende del contenido de agua del suelo según Walker (1974):

$$\mu_{denit}(\theta) = \mu_r(\theta_r) \min \left[1, \left(\frac{\theta}{\theta_{ref}} \right)^{0.7} \right]$$

donde μ_r es la constante de desnitrificación para un contenido de agua de referencia (θ_{ref}) y μ_{denit} es el valor de la constante para el contenido de humedad actual. El contenido de agua de referencia se fijó como capacidad de campo, igual a una tensión de -300 cm y -100 cm para capas limosas o arenosas, respectivamente. No se consideraron los procesos de mineralización y extracción de N por las raíces, por ser insignificantes en los suelos de uso industrial.

Tabla 7.3.1.2. Parámetros de transporte utilizados en el modelo de simulación para cada fuente de nitrógeno aplicada al suelo.

Parámetro	Fuente Urea				Fuente Nitrógeno Amoniacal	
	Urea-N	N-NH ₄ + N-NH ₃	N-NO ₂	N-NO ₃	N-NH ₄ + N-NH ₃	N-NO ₃
$\mu_{hidrolisis}$ (día ⁻¹)	0,1	-	-	-	-	-
$\mu_{nitrificación}$ (día ⁻¹)	-	0,095	0,11	-	0,002	-
$\mu_{denitrificación}$ (día ⁻¹)	-	-	-	0,016	-	0,0016
K_h (-)	-	0,000295 ^a	-	-	0,0006 ^b	-
K_d (L.kg ⁻¹)	-	2,8	-	-	0,1	-

^aTomado de Li *et al.* (2015); ^bTomado de OMS (1990).

7.3.1.3. Dominio de simulación, condiciones iniciales y de borde

Se consideró un dominio rectangular de 240 cm de ancho y 200 cm de profundidad. El dominio se discretizó en una malla con 1262 subdominios triangulares y 675 nodos. La dimensión transversal representa el ancho real de la parcela experimental. La cantidad y distribución de materiales considerados en el modelo son los descriptos para la parcela experimental. La curva de retención de humedad para cada capa es la estimada por el método de simulación inversa (ver ítem 5.8). La conductividad hidráulica corresponde a la determinada en campo (ítem 5.7.3.1.1).

Las condiciones iniciales de tensión matricial y contenido de humedad se midieron en campo (marzo 2018). Las concentraciones iniciales de N-NH₄, N-NO₂ y N-NO₃ son las indicadas en la Tabla 7.2.1.b. El límite superior se consideró como dependiente del tiempo en función de las variables atmosféricas. El ingreso de agua corresponde a las precipitaciones y al riego en cada parcela. La evapotranspiración potencial (ET₀) se determinó por el método Penman-Monteith modificado la FAO (Allen *et al.* 1998). Los datos climatológicos fueron proporcionados por el Servicio Nacional de Meteorología (MNS-ARG). Se utilizaron los promedios mensuales de temperatura, humedad relativa, velocidad del viento y horas de insolación para calcular la ET₀. El límite inferior se consideró como una condición de presión variable, representativa de un nivel freático oscilante. Las profundidades del nivel freático fueron registradas en campo desde marzo de 2018 hasta diciembre de 2019. Para el transporte de solutos, las condiciones de contorno se asumieron como de tipo Cauchy o de tercer tipo. Esta condición se utiliza para prescribir el flujo de concentración a lo largo de un borde la sección (Simunek *et al.* 2018). Los aportes de N se prescribieron en el límite superior, de acuerdo con el programa de campo (Tabla 7.2.1.a).

7.3.1.4. Evaluación del modelo

Los valores simulados de contenido de humedad, las concentraciones de N inorgánico (N-NH₄, N-NO₂ y N-NO₃) en suelo y la emisión de N-NH₃ se compararon con los datos observados. El ajuste entre los datos simulados y los observados se evaluó mediante los estadísticos raíz del error cuadrático medio (RMSE) y el coeficiente de determinación (R²). El RMSE puede expresarse como:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2}{n}}$$

donde P_i y O_i son los valores predichos y medidos, respectivamente, y n es el número de datos de las observaciones. Este estadístico puede expresarse en términos relativos de acuerdo con la relación:

$$rRMSE = \frac{RMSE}{(X_{max} - X_{min})}$$

donde X_{\max} y X_{\min} son los valores extremos en el intervalo de datos observados. El $rRMSE=0$ es indicativo de un ajuste perfecto, aunque se consideran aceptables valores umbrales de 0,2-0,3 (Wallis *et al.* 2011). De acuerdo, a la clasificación propuesta por Wang *et al.* (2021), cuando los valores de $rRMSE$ son $< 0,1$, entre $0,1 - 0,2$, entre $0,2 - 0,3$ y $> 0,3$, el rendimiento de la simulación es excelente, bueno, regular y malo, respectivamente

El R^2 puede calcularse a partir de la siguiente expresión:

$$R^2 = \frac{S_{(xy)}^2}{S_{(xx)} - S_{(yy)}}$$

donde $S_{(xy)}$ es la suma de los cuadrados de los valores medidos (X) y predecidos (Y), $S_{(xx)}$ es la suma de los cuadrados de X y $S_{(yy)}$ es la suma de los cuadrados de Y. Un valor de 1 obtenido a partir de la ecuación indica una correlación perfecta entre los valores simulados y observados.

7.3.2. Comparación de datos de campo y simulados

7.3.2.1. Contenidos de humedad

Los contenidos de humedad medidos y simulados en el perfil no saturado durante las cinco fechas de muestreo se ilustran en la Figura 7.3.2.1. La simulación del flujo hídrico presentó un coeficiente de determinación (R^2) de 0,86 ($n = 79$) y un valor de raíz del error cuadrático medio (RMSE) de $0,035 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$ ($rRMSE = 0,099$). La distribución del contenido de humedad (θ) en el perfil mostró un comportamiento diferencial entre los sedimentos areno-limosos superiores (0-110 cm) y las arenas inferiores (110-200 cm). Las mayores variaciones de θ se registraron en los niveles superiores del suelo (0-60 cm), siendo $\theta_{\text{mínimo}} = 0,06 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$ y $\theta_{\text{máximo}} = 0,31 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$. Los niveles superiores del suelo están influidos por las condiciones atmosféricas y el riego. Esto genera la ocurrencia de eventos cíclicos de humedecimiento y secado. A mayores profundidades, las variaciones de θ se reducen, siendo θ_{medio} a 90 cm de aproximadamente $0,20 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$. De 110 a 200 cm de profundidad, se desarrollan arenas finas a medias, que se caracterizan por su baja capacidad de retención de agua. En esta zona θ está directamente influido por la profundidad del nivel freático, que fluctuó entre

180 y 205 cm de profundidad durante el período monitoreado. Para todos los registros, se observa un aumento progresivo de la humedad volumétrica de 120 a 180 cm relacionado con la proximidad a la franja capilar y zona saturada, respectivamente.

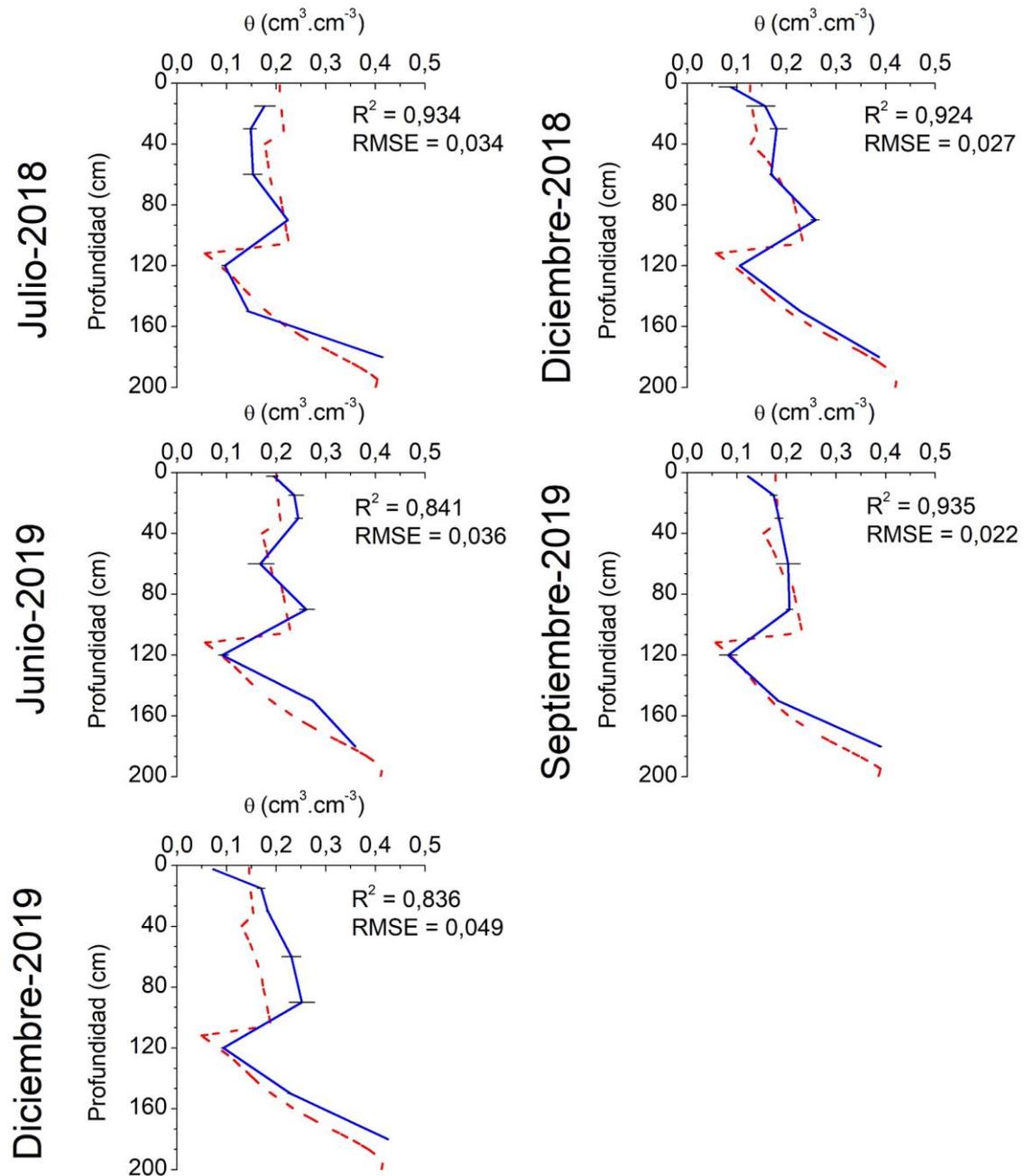


Figura 7.3.2.1. Contenidos de humedad medidos y simulados para las fechas de muestreo de compuestos de nitrógeno.

7.3.2.2. Transporte de solutos

7.3.2.2.1. Fuente urea

Las concentraciones simuladas de especies de nitrógeno inorgánico representan correctamente los valores medidos en el campo. La Figura 7.3.2.2.1.a ilustra los perfiles de concentración simulados y medidos de N-NH₄, N-NO₂ y N-NO₃ para las cinco fechas de muestreo. El modelo presenta un R² general de 0,76 (n = 210) y un valor de RMSE de 0,0435 mg.g⁻¹ (rRMSE = 0,096). Para la simulación de N-NH₄, el valor de R² osciló entre 0,61 y 0,99 y el RMSE fue de 0,051 mg.g⁻¹ (rRMSE = 0,127). En el caso del N-NO₂, el coeficiente R² osciló entre 0,33 y 0,89 y el RMSE fue de 0,0147 mg.g⁻¹ (rRMSE = 0,198). Debido a la dificultad de simular el comportamiento del nitrito, dada su rápida degradación en el ambiente, el ajuste logrado se considera aceptable para el propósito del trabajo. En cuanto al N-NO₃, el valor de R² fue de entre 0,67 y 0,93 y el RMSE fue de 0,0539 mg.g⁻¹ (rRMSE = 0,121).

En campo, la distribución espacial del N mostró una gran variabilidad, especialmente en los niveles superiores del suelo. Los valores simulados se compararon con la concentración media ponderada medida para cada especie de nitrógeno. La variabilidad en el campo podría estar relacionada tanto con las heterogeneidades en el flujo no saturado de agua como a la distribución del producto durante su aplicación al suelo. Aunque la urea se trató de aplicar homogéneamente en la parcela, es posible que suceda una redistribución aleatoria de las concentraciones debido al accionar de agentes climáticos (precipitación o viento), agentes biológicos o error humano.

En relación con el proceso de volatilización se compararon las pérdidas de amoníaco acumuladas simuladas con los valores observados. En campo, se recogieron 93,8 g de N-NH₃ (6,6% de urea-N aplicada) durante el periodo de medición. La volatilización de N-NH₃ simulada es ligeramente superior, ya que las pérdidas totales alcanzaron 124,4 g de N-NH₃ (8,7% de urea-N aplicada) durante el mismo tiempo (Fig. 7.3.2.2.1.b). De todos modos, el proceso es correctamente representado por el modelo (R²=0,995). Para todos los aportes de urea-N, el flujo volatilizado mostró un pico en los primeros días después de la

aplicación, seguido de una disminución progresiva. La volatilización simulada alcanzó 21 g.m⁻² N-NH₃ (12,6% de urea-N aplicada), 18,7 g.m⁻² N-NH₃ (7,9% de urea-N aplicado), 38,6 g.m⁻² N-NH₃ (13% de urea-N aplicada) y 39,9 g.m⁻² N-NH₃ (13,3% de urea-N aplicada) para cada entrada de fertilizante en el suelo.

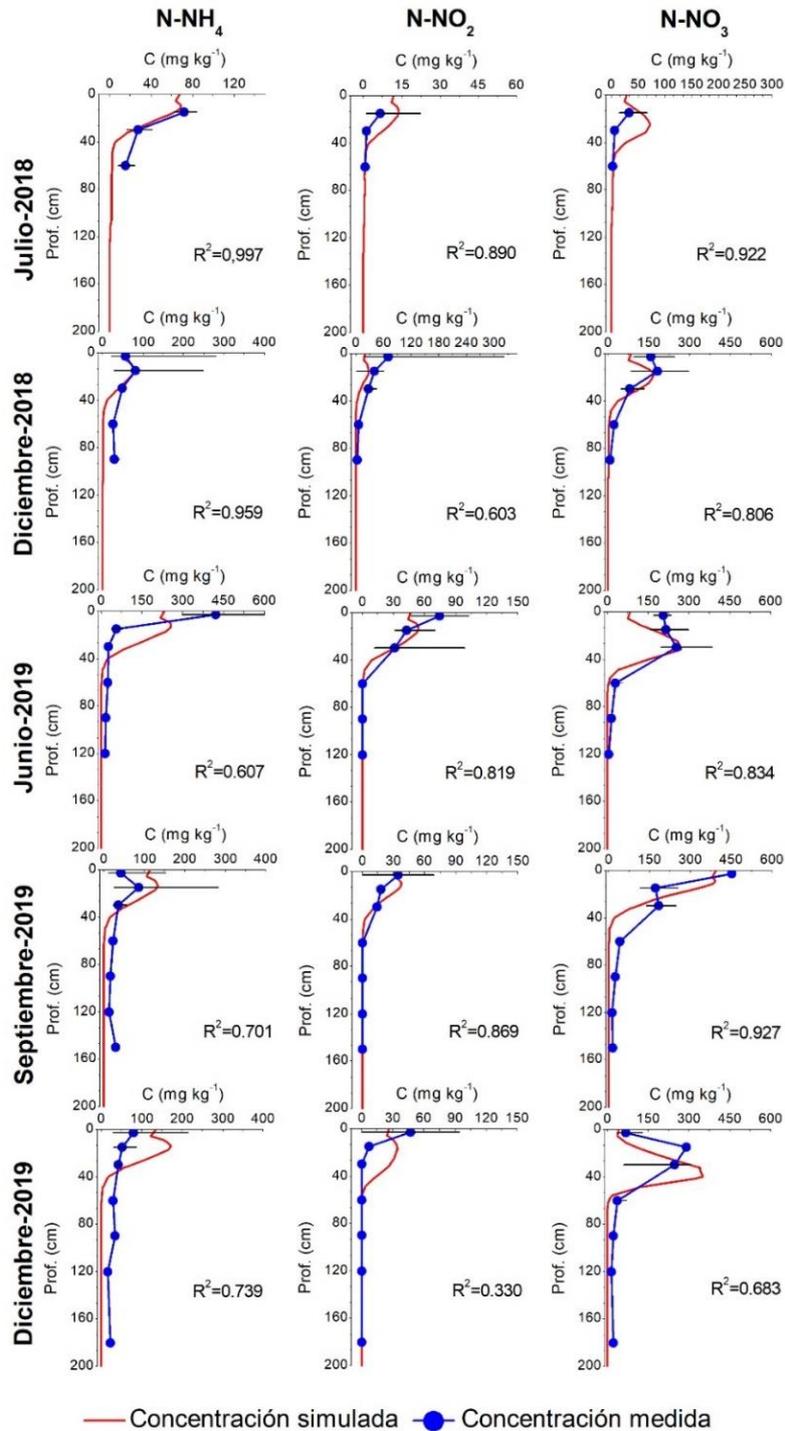


Figura 7.3.2.2.1.a. Concentraciones simuladas y medidas para las fechas de muestreo de compuestos de nitrógeno, fuente urea.

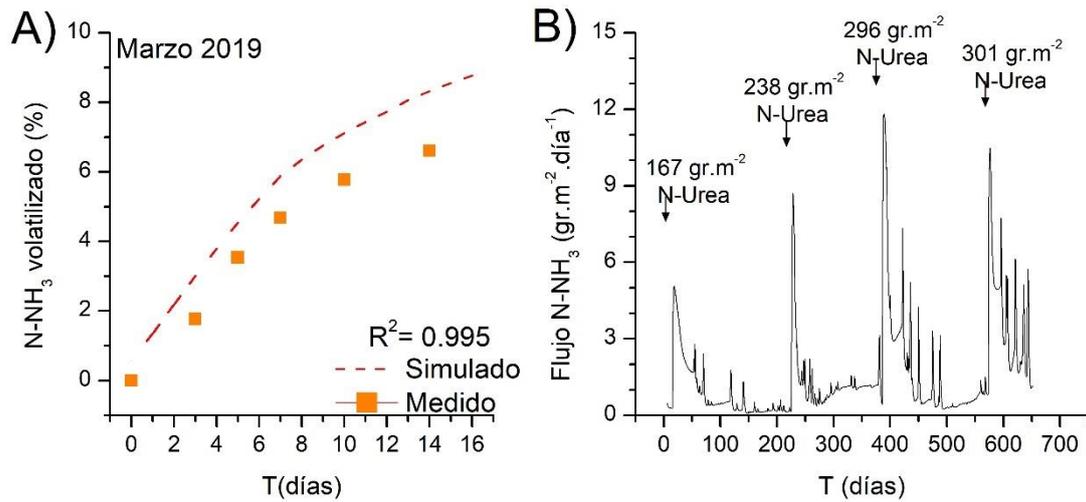


Figura 7.3.2.2.1.b. Simulación del flujo de amoníaco volatilizado, fuente urea. A) Comparación de las pérdidas de N medidas y simuladas por el modelo numérico. B) Simulación del flujo de N-NH₃ volatilizado durante el periodo de estudio, se indica con flecha el momento de ingreso del fertilizante al suelo.

7.3.2.2.2. Fuente nitrógeno amoniacal

Las concentraciones simuladas de especies de nitrógeno para fuente de nitrógeno amoniacal se ilustran en la Figura 7.3.2.2.1.a. En este caso, solo se representan las concentraciones de N-NH₄ y N-NO₃, dado que la presencia de nitritos en esta parcela fue despreciable tal lo observado en el ítem 7.2.3. El modelo numérico presenta un R² general de 0,60 (n=148) y un valor de RMSE de 0,009 mg.g⁻¹ (rRMSE=0,146). Aunque el modelo numérico fue capaz de representar moderadamente el comportamiento de los compuestos de nitrógeno en la ZNS, la gran variabilidad de los datos de campo genera incertidumbres durante el proceso de simulación. El valor de R² calculado para los perfiles de concentración entre los valores simulados y observados de campo vario entre 0,22 y 0,98 para N-NH₄ y entre 0,61 y 0,91 para N-NO₃. En cambio, los valores de RMSE fueron de 0,0095 mg.g⁻¹ (rRMSE=0,175) para N-NH₄ y de 0,0092 mg.g⁻¹ (rRMSE=0,146) para N-NO₃. Dado que el valor de rRMSE fue menor a 0,2 para ambos compuestos, las simulaciones son consideradas válidas.

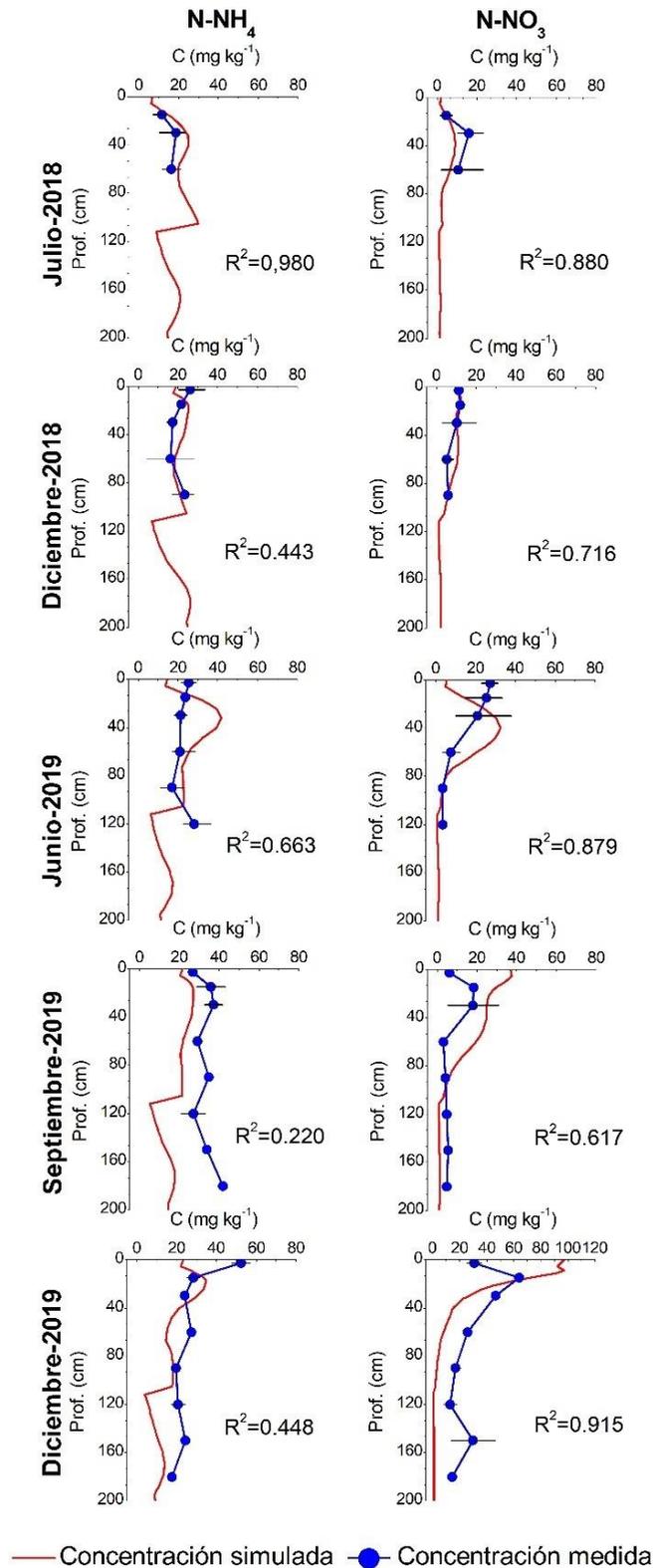


Figura 7.3.2.2.a. Concentraciones simuladas y medidas para las fechas de muestreo de compuestos de nitrógeno, fuente nitrógeno amoniacal.

Además, se compararon las cantidades simuladas de amoniaco volatilizado con los valores observados en campo (Fig. 7.3.2.2.b). Durante el

periodo de medición se recogieron 7,2 g de N-NH₃ (23,6% de N-NH₃ aplicado). Para el mismo lapso temporal, la porción volatilizada simulada por el modelo alcanzó 6,8 g de N-NH₃ (21,9% de N-NH₃ aplicado). El proceso presento un valor de R² de 0,898, siendo un valor aceptable a fines de cuantificar este proceso sumidero. De todos modos, las tasas de volatilización que demostraron tener un comportamiento exponencial en campo difieren de las estimadas por el modelo de simulación siendo en este caso de tipo lineal. Por esta razón, la cuantificación de la volatilización puede generar una sobreestimación para tiempos de simulación largos. La volatilización simulada alcanzó 6,0 g.m⁻² N-NH₃ (17,7% de N-NH₃ aplicado), 7,0 g.m⁻² N-NH₃ (15,3 % de N-NH₃ aplicado), 12,6 g.m⁻² N-NH₃ (23,7% de N-NH₃ aplicado) y 8,0 g.m⁻² N-NH₃ (25,8% de N-NH₃ aplicado) para cada entrada de N amoniacal en el suelo considerando un periodo de volatilización de 21 días luego de la aplicación.

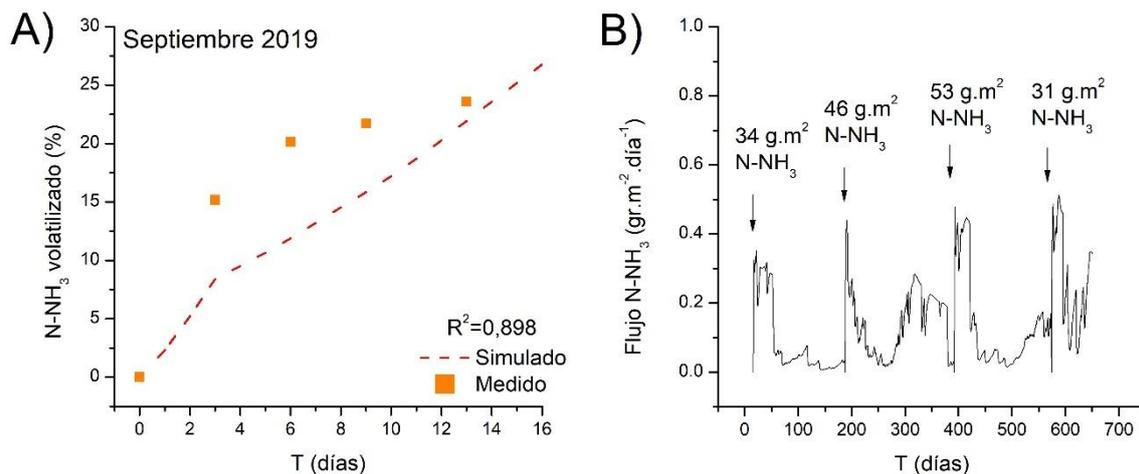


Figura 7.3.2.2.b. Simulación del flujo de amoniaco volatilizado, fuente nitrógeno amoniacal. A) Comparación de las pérdidas de N medidas y simuladas por el modelo numérico. B) Simulación del flujo de N-NH₃ volatilizado durante el periodo de estudio, se indica con flecha el momento de ingreso del producto al suelo.

7.3.3. Balance de masa y cuantificación de los procesos sumidero

7.3.3.1. Fuente urea

Los resultados del balance de masas se presentan en la Tabla 7.3.3.2.a. Como se observa en los perfiles de concentración, la mayor parte de las especies

de N se acumularon en el primer metro de profundidad del suelo. De acuerdo con las mediciones realizados en el mes de julio de 2018, el 100% de las especies de N se concentran en este intervalo. Durante las siguientes fechas de muestreo el porcentaje de nitrógeno total en este nivel disminuyó del 96 al 82%, mostrando el transporte de compuestos a mayor profundidad. Sin embargo, los resultados obtenidos en el modelo de simulación no mostraron esta tendencia. Una posible razón podría estar relacionada con la existencia de vías preferenciales o heterogeneidades en el flujo de agua en el campo, que transportan rápidamente las sustancias hacia mayores profundidades tal como lo plantean Rivett *et al.* (2011). Dado que el modelo, considera únicamente el flujo matricial esta explicación es razonable.

Según la distribución relativa (%) de las especies de N en el perfil, las predominantes son N-NH₄ y N-NO₃. El amonio representó aproximadamente el 71% del N presente durante julio de 2018, un porcentaje que disminuyó hasta el 28-40% para las siguientes fechas de muestreo. Un comportamiento opuesto se describe para los nitratos. Inicialmente los nitratos representaban sólo el 23% del N total en el perfil del suelo. Durante los siguientes muestreos, los nitratos representaron entre el 50 y el 67% del N total. Los nitritos se encontraron siempre en menor proporción respecto al amonio y los nitratos, representando el 4-17% del N total. Los resultados simulados del balance de masas mostraron una distribución similar para las especies de N (R² de 0,71 a 0,98) (Fig. 7.3.3.1.a).

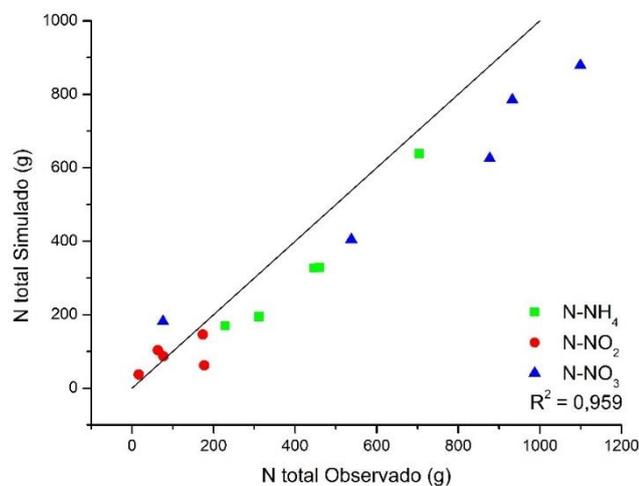


Figura 7.3.3.1.a. Comparación de la masa total de especies de nitrógeno en el perfil de suelo (0-200 cm), fuente urea.

Tabla 7.3.3.1.a. Comparación del balance de masa de compuestos de N para las concentraciones medidas y simuladas, fuente urea.

Balance de masa de nitrógeno (g)								
Fecha	Prof. (cm)	Medido			Simulado			R ²
		N-NH ₄	N-NO ₂	N-NO ₃	N-NH ₄	N-NO ₂	N-NO ₃	
Julio 2018	0- 50	174,1	14,1	69,7	161,4	35,5	172,6	0,71
	51- 100	54,4	2,4	6,4	8,2	1,9	9,2	
	101- 150	-	-	-	0,7	0,1	0,2	
	151 – 200	-	-	-	0,0	0,0	0,0	
Diciembre 2018	0- 50	216,4	160,8	486,5	190,8	61,0	398,1	0,94
	51- 100	94,9	16,5	51,5	3,8	0,9	6,8	
	101- 150	-	-	-	0,5	0,1	0,2	
	151 – 200	-	-	-	0,0	0,0	0,0	
Junio 2019	0- 50	588,5	173,6	785,4	635,8	145,2	621,0	0,96
	51- 100	67,7	0,0	75,8	2,3	0,6	4,4	
	101- 150	48,0	0,0	16,2	0,3	0,0	0,1	
	151 – 200	-	-	-	0,0	0,0	0,0	
Septiembre 2019	0- 50	322,6	77,0	942,4	325,7	86,8	877,2	0,98
	51- 100	65,1	0,0	109,6	1,5	0,3	2,2	
	101- 150	71,7	0,0	47,7	0,2	0,0	0,1	
	151 – 200	-	-	-	0,0	0,0	0,0	
Diciembre 2019	0- 50	202,4	63,1	705,4	325,7	98,0	587,1	0,84
	51- 100	110,3	0,0	99,6	1,5	5,4	198,1	
	101- 150	56,1	0,0	53,6	0,2	0,0	0,1	
	151 – 200	77,4	0,0	74,3	0,0	0,0	0,0	

La simulación numérica permitió estimar los principales procesos y transformaciones que sufren los compuestos de N durante su transporte en el subsuelo (Tabla 7.3.3.1.b). En los ensayos de campo, se aplicó un total de 1.002 g.m⁻² de urea-N al suelo. Según los resultados del modelo numérico, el 92,7% de la urea-N se hidrolizó en nitrógeno amoniacal. Así, 73,5 g.m⁻² del producto permaneció en el suelo. Esto podría estar relacionado con la constante de decaimiento de primer orden de hidrólisis (μ_h) utilizada en el modelo: 0,1 día⁻¹. En diciembre de 2019, no fue posible desintegrar toda la urea aplicada 78 días antes. Bajo estas condiciones, el fertilizante podría tener mayores tiempos de residencia en los suelos estudiados, a diferencia de los suelos típicamente agronómicos donde la constante de hidrólisis suele ser mayor (0,36-0,78 día⁻¹) (Hanson *et al.* 2006; Li *et al.* 2015). En general, se acepta que la urea aplicada

al suelo se hidroliza rápidamente por la enzima ureasa. Sin embargo, los suelos de los terrenos industriales se caracterizan por su escaso contenido en C y N, indicadores que están directamente relacionados con la velocidad del proceso (Fisher *et al.* 2016). En consecuencia, como se ha demostrado anteriormente, la existencia de vías preferentes en el flujo de agua y el ingreso de cantidades considerables de esta sustancia podrían generar potencialmente la lixiviación a grandes profundidades del suelo y/o acuífero freático. Las pérdidas de N-NH₃ por volatilización se estiman en un 11,8% del total de N aplicado. La mayor parte del nitrógeno amoniacal en el suelo (58,7% de N de urea aplicado) es nitrificado en nitritos, y luego se transforma en nitratos (57,8% de urea-N aplicada). Al final del periodo simulado, el 22,1% del N total aplicado se encuentra en forma de N-NH₄, el 0,9% como N-NO₂ y el 52,7% en forma de N-NO₃. El proceso de desnitrificación tuvo una magnitud baja, donde sólo afectó al 5% del total de urea-N. Los contenidos de agua simulados en los niveles superiores del suelo fueron generalmente inferiores a la capacidad de campo. En consecuencia, el proceso de desnitrificación pierde importancia en condiciones de buena aireación en los poros del suelo. Normalmente, el proceso de desnitrificación no se considera en los modelos numéricos a menos que los suelos se inundan periódicamente (Karandish y Šimůnek 2017).

Tabla 7.3.3.1.b. Cuantificación de los procesos fuente-sumidero de acuerdo con el modelo numérico, fuente urea (Periodo marzo 2018 – diciembre 2019).

	Ingreso urea-N (g.m ⁻²)	Hidrólisis (g.m ⁻²)	N-NH ₃ volatilizado (g.m ⁻²)	Nitrificación NH ₄ -NO ₂ (g.m ⁻²)	Nitrificación NO ₂ -NO ₃ (g.m ⁻²)	Desnitrificación (g.m ⁻²)	N lixiviado (g.m ⁻²)
N total	1002	928,41	118,2	588,64	579,19	50,88	0,23
% aplicación	100	92,7	11,8	58,7	57,8	5,1	0,02

Según el modelo numérico, el nitrato fue el único compuesto lixiviado a las aguas subterráneas. Se estimó que la cantidad acumulada de N-NO₃ que llegó al acuífero fue de 0,23 g.m⁻². Ello representa sólo el 0,022% del total de urea aplicada. Esta cantidad reducida puede explicarse por un lado debido a la presencia de la capa entre 70 y 110 cm de profundidad, que presenta una K_s = 7,6 cm.d⁻¹, que condiciona el transporte de solutos a profundidades mayores.

Este efecto puede observarse al comparar las concentraciones de nitrato simuladas para profundidades de 60, 90 y 120 cm (Fig. 7.3.3.1.b). A los 60 cm los nitratos presentaron una concentración mucho mayor que a niveles más profundos. En segundo lugar, el proceso de desnitrificación, aunque demostró tener una intensidad baja podría actuar como sumidero, especialmente en la franja capilar donde los contenidos de humedad son cercanos a saturación. Los resultados del modelo indicaron que aproximadamente el 52% del N aplicado persiste en el perfil del suelo, pudiendo ser transportado al acuífero tras nuevos aportes de agua al suelo. Así, la contaminación del acuífero por nitratos será una consecuencia potencial de los vertidos de urea a largo plazo bajo las condiciones de borde aplicadas en la parcela experimental.

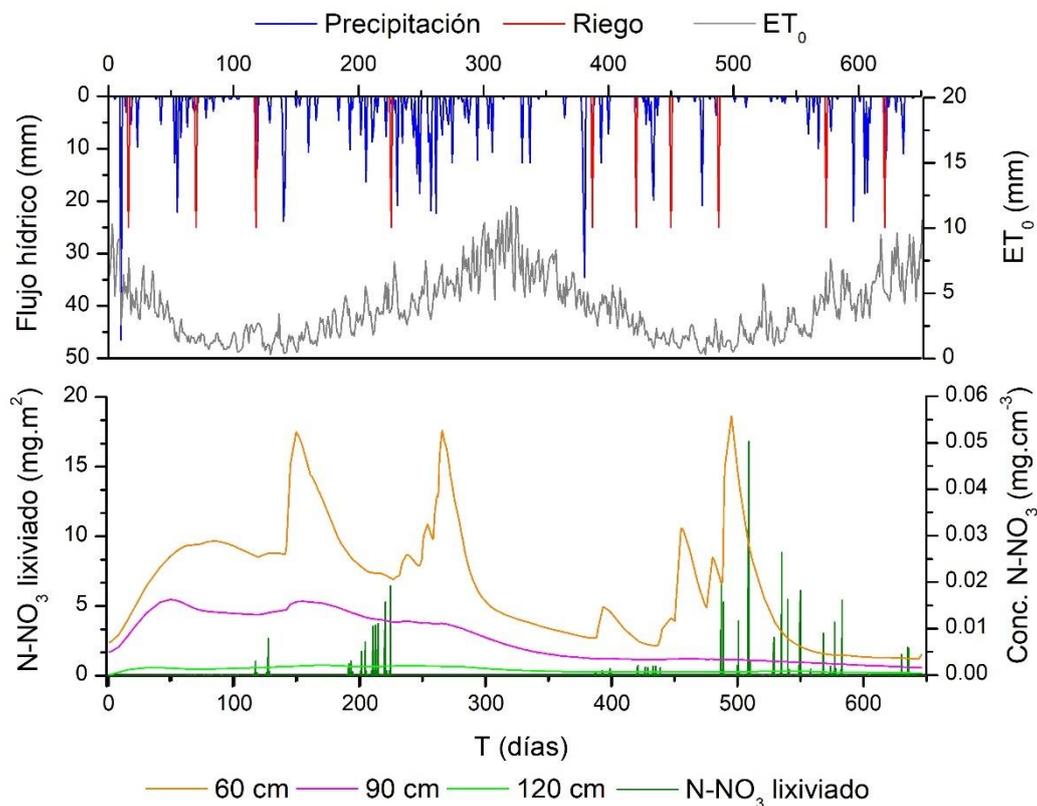


Figura 7.3.3.1.b. Simulación de las concentraciones de nitratos a diferentes profundidades de la ZNS y flujo lixiviado al acuífero freático.

En general, se pueden reconocer dos períodos en los que la lixiviación aumentó (septiembre-noviembre de 2018 y julio-agosto de 2019). El primer periodo corresponde a la estación de primavera. Durante estos meses, la precipitación acumulada fue de 248 mm, y se aplicó por riego una lámina de 25

mm. Aunque, las lluvias continuaron hasta diciembre de 2018, la cantidad de nitratos lixiviados fue nula durante este mes. Esto puede ser debido a que, durante la estación de verano, la demanda de agua por el proceso de evapotranspiración es mayor, disminuyendo el flujo descendente e incrementado el ascendente en el perfil. Durante los meses secos y más calurosos (enero-febrero de 2018), la lixiviación de nitratos continuó siendo nula hasta abril de 2019. El segundo periodo de mayor lixiviación de nitratos correspondió a los meses de invierno. Este período corresponde a una estación seca, donde la evapotranspiración es mínima, favoreciendo el movimiento descendente del agua en la ZNS. Este proceso se relaciona con el aumento del nivel freático registrado durante ese periodo. Además, hubo un importante aporte de agua por precipitación y riego durante los meses anteriores. En la estación de otoño, la precipitación acumulada fue de 112 mm y se realizaron tres riegos de 25 mm cada uno en la parcela durante abril, mayo y junio de 2019, respectivamente. Del mismo modo, al aumentar el tiempo transcurrido desde el primer aporte de urea al suelo, se espera que el lixiviado de solutos al acuífero también aumente. Long y Sun (2012) sugirieron que las precipitaciones mensuales y las pérdidas por lixiviación de nitratos están significativamente correlacionadas.

7.3.3.2. Fuente nitrógeno amoniacal

Los resultados del balance de masa para la simulación del transporte de compuestos de N desde fuente amoniacal se presentan en la Tabla 7.3.3.2.a. La masa de N total simulada en el perfil mostró concordancia con los valores de campo (en general $R^2 = 0,786$) (Fig. 7.3.3.2.a). Según la distribución relativa (%) de las especies de N en campo, la predominante fue siempre el nitrógeno amoniacal (NH_4+NH_3), a excepción del último muestreo realizado en diciembre de 2019, donde los nitratos representaron el 51% del N presente total en el perfil. Los resultados del modelo demuestran concordancia con la distribución de las especies de N en campo, donde únicamente existe una desviación de los valores simulados hacia las dos últimas fechas de medición (septiembre 2019 ($R^2 = 0,70$) y diciembre 2019 ($R^2 = 0,76$)).

Impacto de la zona no saturada en el transporte de metales pesados y compuestos de nitrógeno (amonio, nitritos y nitratos), en el área industrial de Bahía Blanca

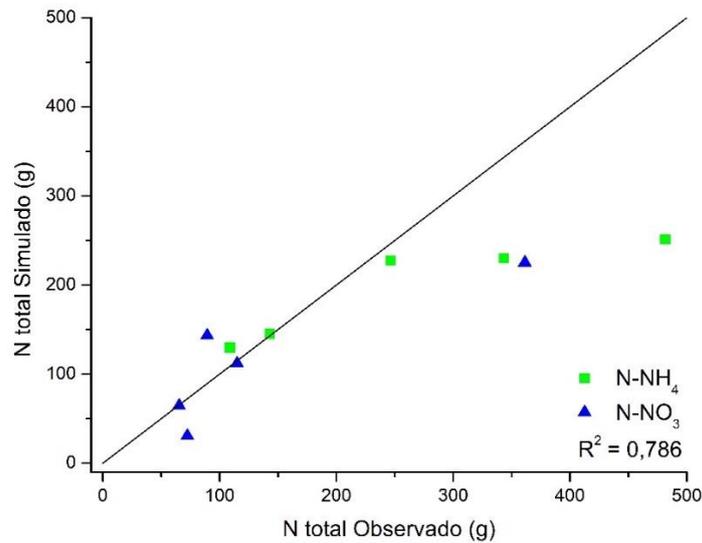


Figura 7.3.3.2.a. Comparación de la masa total de especies de nitrógeno en el perfil de suelo (0-200 cm), fuente nitrógeno amoniacal.

Tabla 7.3.3.2.a. Comparación del balance de masa de compuestos de N para las concentraciones medidas y simuladas, fuente nitrógeno amoniacal.

Balance de masa de nitrógeno (g)						
Fecha	Prof. (cm)	Medido		Simulado		R ²
		N-NH ₄	N-NO ₃	N-NH ₄	N-NO ₃	
Julio 2018	0- 50	51,0	34,7	49,8	16,3	0,854
	51- 100	57,9	37,6	80,1	14,4	
	101- 150	-	-	51,5	4,6	
	151 - 200	-	-	63,2	5,3	
Diciembre 2018	0- 50	73,4	37,7	75,5	36,3	0,996
	51- 100	69,6	27,6	69,5	28,2	
	101- 150	-	-	45,8	5,2	
	151 - 200	-	-	91,1	7,6	
Junio 2019	0- 50	79,1	83,2	106,1	74,0	0,819
	51- 100	66,8	19,4	82,7	34,1	
	101- 150	100,4	12,5	38,4	3,9	
	151 - 200	-	-	51,2	4,3	
Septiembre 2019	0- 50	112,6	41,5	85,0	94,2	0,707
	51- 100	113,2	13,0	75,1	39,7	
	101- 150	109,8	18,5	36,2	4,7	
	151 - 200	146,0	16,4	55,1	4,6	
Diciembre 2019	0- 50	118,0	159,4	97,1	200,5	0,768
	51- 100	82,7	75,4	58,1	18,5	
	101- 150	80,9	76,7	31,7	2,7	
	151 - 200	61,8	49,8	43,0	3,5	

La cuantificación de los procesos sumidero que actúan sobre los compuestos se detallan en la Tabla 7.3.3.2.b. Durante la experiencia de campo se totalizó la aplicación de 164 g.m² N-NH₃ disuelto en agua bajo la forma NH₄OH. El proceso que tiene más relevancia en el destino final del producto es la volatilización, la cual afectó al 33,7% del N aplicado. La mayor parte del nitrógeno amoniacal remanente en el suelo se ve afectado por el proceso de nitrificación (30,9 % del N aplicado). Finalizada la experiencia se ha estimado que el 60% del total de N aplicado a la parcela permanece en el perfil no saturado (31,2% en forma de nitrógeno amoniacal y 29,0% en forma de nitratos). Al igual que la experiencia usando como fuente urea, el proceso de desnitrificación no presentó gran importancia entre los procesos sumidero, solo afectó al 1,6 % del N total aplicado. Por otro lado, la lixiviación de N al acuífero representó el 4,5% del N total aplicado. La mayor parte del N lixiviado se encontró bajo la forma de nitrógeno amoniacal (92 %) en comparación a la lixiviación de nitratos (8%) (Fig. 7.3.3.2.b). Esta situación estaría fundamentada en dos condiciones. La primera sería que el valor de K_d asignado al nitrógeno amoniacal (N-NH₃+N-NH₄) fue de 0,1 L.kg⁻¹. Este valor es sumamente inferior al valor de 2,8 L.kg⁻¹ utilizado en el caso de fuente urea, donde se observó una marcada retención del compuesto NH₄⁺ en los niveles superiores del suelo en la parcela (P2). Este efecto no es reconocido en la parcela donde se aplicaron aguas enriquecidas en N amoniacal (P1). La segunda se trataría de la lenta tasa de nitrificación (0,002 día⁻¹), que provocaría mayores tiempos de residencia del compuesto en el suelo permitiendo su transporte vertical descendente. Dado que la mayor actividad biológica se concentra en los horizontes superficiales, si el nitrógeno amoniacal es transportado a niveles profundos del perfil su degradación puede verse aún más dificultada. Este resultado, permite afirmar lo inferido anteriormente en base a los datos de campo. Bajo pH alcalinos, la forma de N amoniacal predominante es el N-NH₃, compuesto que es fácilmente volatilizado a la atmósfera en forma gaseosa, aunque en forma soluble (NH₄OH) puede presentar gran movilidad en el suelo, debido a la minimización de los efectos de retardo y degradación del compuesto bajo las condiciones de los suelos industriales. Si existieran grandes deposiciones de nitrógeno amoniacal en superficie o aún como pérdidas subterráneas del producto en el subsuelo, la peligrosidad de degradación del acuífero freático es sumamente alta.

Tabla 7.3.3.2.b. Cuantificación de los procesos fuente-sumidero de acuerdo con el modelo numérico, fuente nitrógeno amoniacal (Periodo marzo 2018 – diciembre 2019).

	Ingreso	N-NH ₃ volatilizado	Nitrificación	Desnitrificación	N lixiviado
	N-NH ₃	(g.m ⁻²)	NH ₄ -NO ₃	(g.m ⁻²)	(g.m ⁻²)
	(g.m ⁻²)		(g.m ⁻²)		
N total	164	55,3	50,7	2,6	7,4
% aplicación	100	33,7	30,9	1,6	4,5

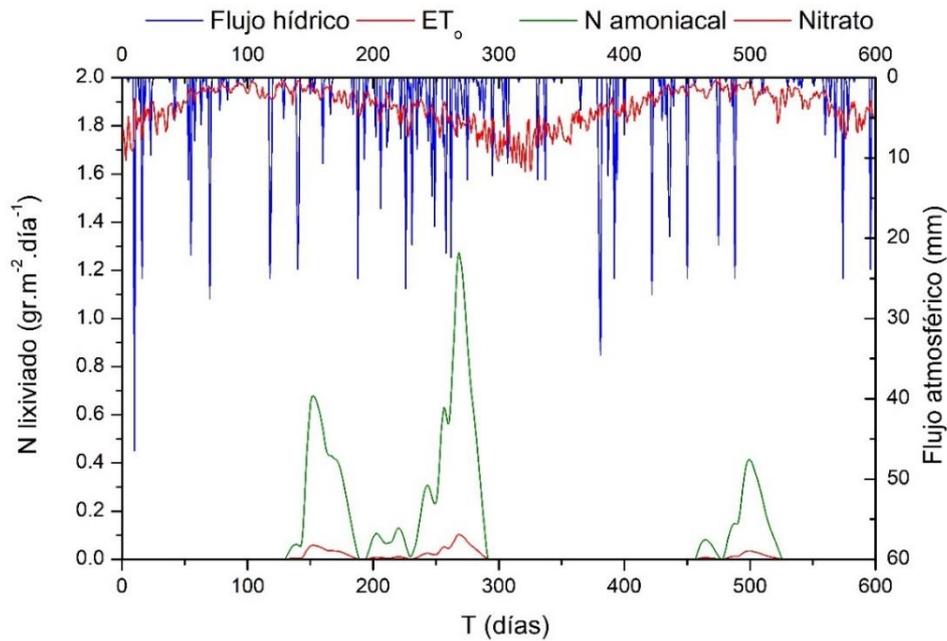


Figura 7.3.3.2.b. Lixiviación de compuestos de N desde fuente nitrógeno amoniacal.

7.3.4. Análisis de sensibilidad

Se realizó un análisis de sensibilidad sistemático para evaluar la contribución de los parámetros a los resultados del modelo numérico (Saltelli, 2002). El análisis de sensibilidad se basó en varias simulaciones realizadas durante el mismo periodo temporal para las experiencias de campo realizadas con fuente urea, siendo este el caso que involucra la mayor cantidad de procesos sumidero. El procedimiento seguido fue presentado por Wallis *et al.* (2011). Las simulaciones se realizaron aumentando y disminuyendo los parámetros individuales en un 20% mientras se fijaban otros parámetros de entrada constantes. La magnitud del cambio de los componentes del balance de masas

se utilizó para determinar la sensibilidad de la salida a las variaciones de cada parámetro. Los parámetros de entrada analizados fueron: los parámetros hidráulicos del suelo (θ_r , θ_s , K_s), los parámetros de transporte de solutos (K_d , μ_h , μ_{nit} , μ_{denit}) y las condiciones de contorno (entrada de N, precipitaciones, riego).

Los resultados del análisis de sensibilidad del modelo numérico se detallan en la Tabla 7.3.4 (ver anexo Nitrógeno en la ZNS). En relación con las propiedades hidráulicas, los parámetros de entrada que fueron más sensibles en los componentes del balance de masas de N son en el orden: $\theta_s > K_s > \theta_r$. Un aumento del 20% en θ_s incrementa un 20% la volatilización de N-NH₃ y un 25% el lixiviado de N-NO₃. En sentido contrario, una reducción del 20% en este parámetro disminuye un 18% y un 19% los procesos mencionados. Los resultados del modelo también son sensibles a los cambios de K_s y θ_r , pero en menor medida. Los cambios en K_s (+20%/-20%) afectan principalmente a la lixiviación de N-NO₃ (+12%/-22%). En relación con los parámetros de transporte, la constante de nitrificación fue la variable de entrada más sensible de los parámetros analizados. La tasa de nitrificación de ambos, N-NH₄ y N-NO₂, afecta en gran medida a los contenidos finales de compuestos de N en el perfil no saturado y a la cuantificación de los procesos. Aunque los resultados de esta tesis demostraron que la simulación numérica es una poderosa herramienta para determinar los parámetros de transporte de solutos, las incertidumbres del modelo relacionadas con la predicción de μ_{nit} podrían reducirse mediante ensayos de laboratorio bajo condiciones controladas (Kumar *et al.* 2007). Los cambios de μ_h y μ_{denit} produjeron ligeras variaciones en las concentraciones residuales de compuestos de N en el suelo. La constante de hidrólisis afectó mayormente a la volatilización de N-NH₃ y, la constante de desnitrificación afectó a la desnitrificación y al lixiviado de N-NO₃. μ_{denit} fue el parámetro menos sensible ya que un aumento o disminución del 20% en esta variable sólo produjo una disminución del 0,2% y un aumento del 0,4% en el contenido final de nitrato en el suelo, respectivamente. En cuanto a las condiciones de borde, el parámetro más sensible fue la entrada de urea-N. El aumento o la disminución de la cantidad de urea vertida al suelo produce cambios de magnitud similar en todos los procesos cuantificados y en los contenidos finales de N en el suelo. El único proceso que no se vio afectado fue la lixiviación de N-NO₃, verificando que en

las condiciones simuladas la carga contaminante continua sin llegar al acuífero. En relación con el flujo hídrico, los cambios en la variable precipitación fueron más sensibles en los resultados del modelo que las variaciones en el riego. Esto se justifica porque la cantidad de agua que ingresó en el suelo durante el periodo simulado por precipitaciones (881 mm) fue mayor que la cantidad suministrada por riego (250 mm). Un aumento del flujo de agua en el suelo por ambas vías, precipitación o riego, producen una disminución de la volatilización de $N-NH_3$ y un aumento de los procesos de nitrificación, desnitrificación y lixiviación de N, y viceversa.

7.3.5. Evaluación teórica de la carga hidráulica en el transporte de solutos

El modelo numérico calibrado se utilizó para evaluar la influencia de la carga contaminante para ambas fuentes de nitrógeno y la presencia de carga hidráulica positiva dentro del sector industrial en un evento de contaminación. La carga contaminante fue considerada como 1, 10 o 100 $gr.m^{-2}día^{-1}$ para un periodo de simulación de 10 años (3650 días). Por su parte, el flujo hídrico fue considerado constante en el tiempo, con una magnitud de 1, 10 o 100 $mm.día^{-1}$. Un esquema representativo de la sección estudio y de las condiciones de borde utilizadas se ilustran en la Figura 7.3.5.a. Bajo estas condiciones de borde, se anula la componente de volatilización, ya que el flujo gaseoso hacia la atmósfera se anula ante la presencia de superficies impermeabilizadas en el área de proceso industrial. Como simplificación, se consideró que la posición del nivel freático se ubicó a los 200 cm de profundidad durante el periodo simulado.

En la Figura 7.3.5.b se exponen los resultados alcanzados para los 18 casos evaluados, resultante de las diferentes condiciones de carga hidráulica y contaminante para cada fuente de nitrógeno. Tal lo observado en el análisis de sensibilidad del modelo numérico (ítem 7.3.4), la porción de N lixiviada al acuífero fue directamente dependiente de la carga contaminante que ingresa al perfil de suelo. El N total lixiviado alcanzó valores máximos de 364 $gr.m^{-2}.año^{-1}$, 3647 $gr.m^{-2}.año^{-1}$ y 36204 $gr.m^{-2}.año^{-1}$ cuando la carga contaminante considerada fue de 1, 10 o 100 $gr.m^{-2}.día^{-1}$, respectivamente.

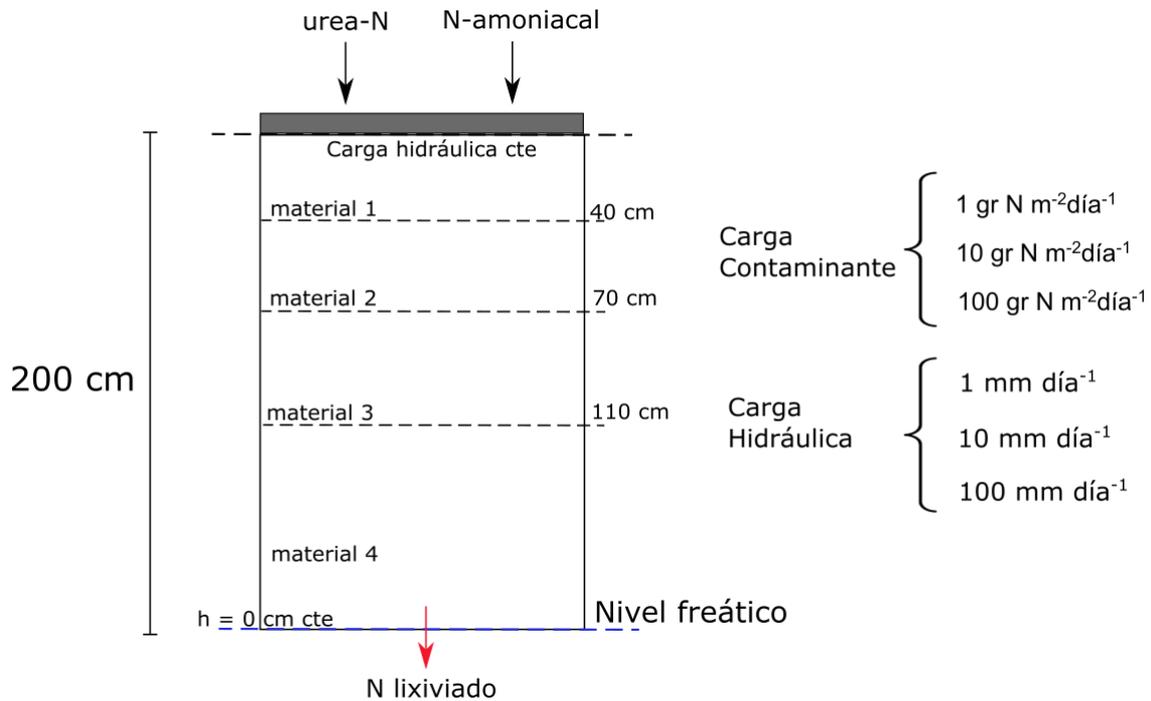


Figura 7.3.5.a. Esquema del dominio de simulación y condiciones de borde utilizados en la simulación de escenarios teóricos de simulación.

Por otro lado, se distingue una variación en las especies de N que llegan al acuífero freático dependiendo de la carga hidráulica impuesta. En el caso de fuente urea, se observa que cuando la carga hidráulica fue mínima (1 mm.día^{-1}) la única forma de N que lixivia al acuífero es el nitrato. Bajo estas condiciones de flujo hídrico, el lixiviado de N alcanza aproximadamente el 82% de la carga contaminante. Cuando la carga hidráulica considerada aumentó a 10 mm.día^{-1} , se detecta la lixiviación de N amoniacal y nitritos en baja proporción sumado a los nitratos. En el último escenario, donde la carga hidráulica fue máxima (100 mm.día^{-1}) el N lixiviado alcanza el 99% de la carga contaminante. Además, la forma de N predominante que llega al acuífero es en el orden: $\text{urea-N} > \text{N-amoniacal} > \text{N-nitrito} > \text{N-nitrato}$.

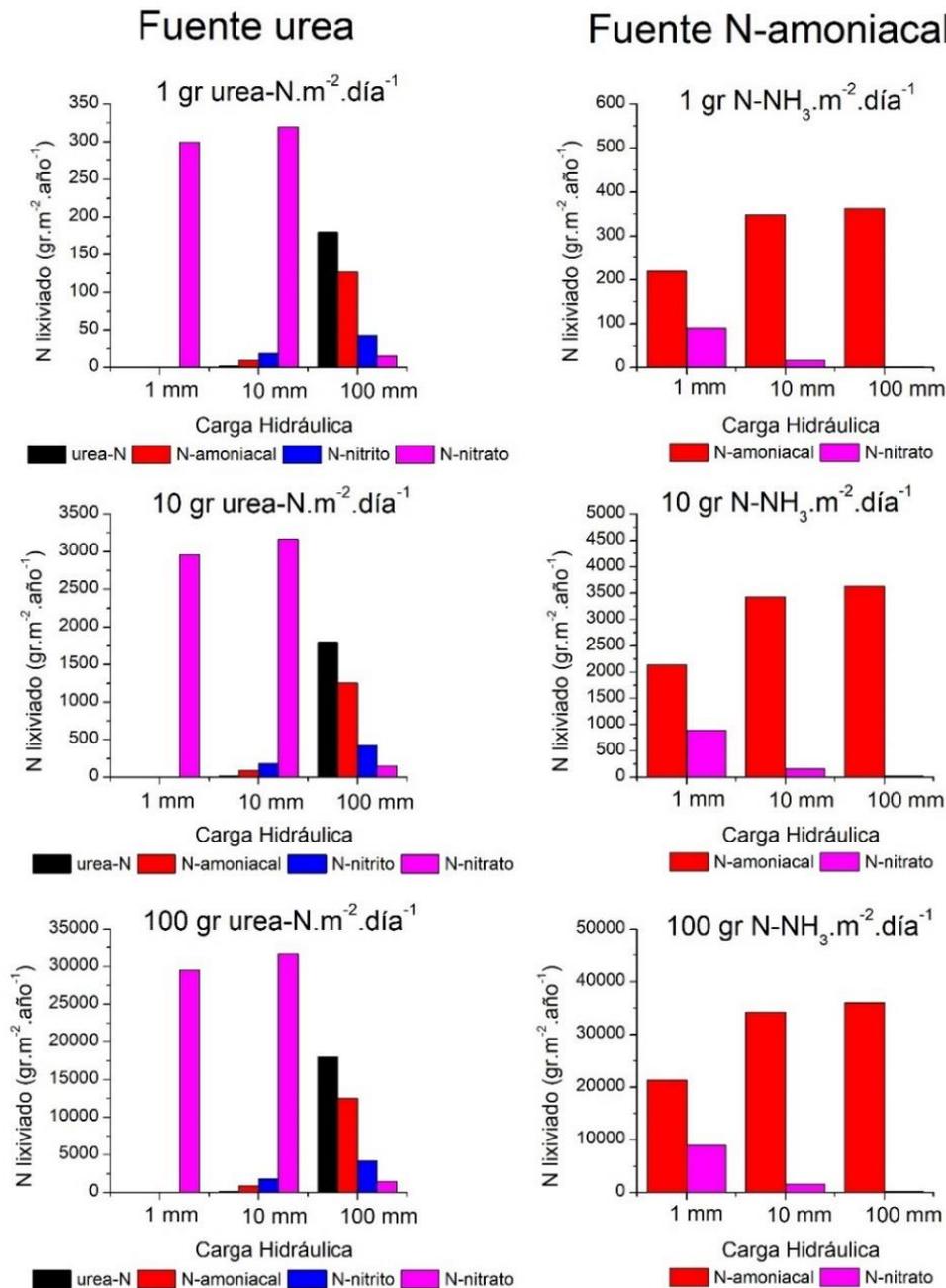


Figura 7.3.5.b. Lixiviación de nitrógeno para diferentes escenarios de carga contaminante y carga hidráulica.

La carga hidráulica genera la preponderancia de flujo descendente en el transporte de solutos, los cuales transitan la zona no saturada en tiempos menores que sus tasas de degradación. Por este motivo, la lixiviación de las sustancias padres (urea o N amoniacal) aumenta en detrimento de los compuestos hijos (nitritos y nitratos). Ante la existencia de tasas de flujo mayores a 10 mm.día⁻¹, la lixiviación de urea es detectada, a diferencia del escenario con menor carga hidráulica (1 mm.día⁻¹). En los escenarios evaluados para el ingreso

de N desde fuente N amoniacal, se observa un comportamiento muy similar, aunque en este caso el N amoniacal fue siempre la forma predominante del N lixiviado. Bajo cargas hidráulicas de 1 mm.día⁻¹, la cantidad de N lixiviada al acuífero fue cercana al 84 % de la carga contaminante, siendo el 59% N amoniacal y 25 % N-NO₃. Cuando la carga hidráulica aumentó, la porción de N amoniacal lixiviado es mayor, disminuyendo los nitratos que alcanzaron el recurso subterráneo. Esto se explica por velocidades de transporte que superan la velocidad de degradación de los compuestos. En la Tabla 7.3.5, se informan los tiempos de residencia máximos calculados para cada sustancia en base a las constantes de degradación de primer orden estimadas por el modelo numérico. Únicamente, será factible la lixiviación de compuestos ante regímenes hídricos que permitan tiempos de tránsito menores que el tiempo de residencia máxima, de manera contraria el compuesto será degradado antes que sea posible su transporte al acuífero.

Tabla 7.3.5. Tiempo de residencia máxima de compuestos de nitrógeno en la ZNS.

Sustancia	Parcela P1	Parcela P2
	Tiempo (días)	Tiempo (días)
Urea-N	-	92
N-NH ₄ +N-NH ₃	4605	96
N-NO ₂	-	83
N-NO ₃	∞	∞

*Tiempo calculados según el modelo de decaimiento de primer orden ($C_2=C_1e^{-at}$) considerando una disminución al 0,01% de la concentración inicial.

De acuerdo con los resultados alcanzados, la degradación del acuífero freático en la zona industrial es un hecho factible ante el ingreso de fuentes de N tales como urea o N amoniacal en la zona no saturada. La presencia de carga hidráulica antrópica aumenta en gran medida la generación de lixiviados, como así también influencia las especies de N que alcanzarían el agua subterránea. Para la gestión de derrames de urea o N amoniacal, será necesario reducir el flujo de agua en la zona no saturada, especialmente los causados por la actividad humana (por ejemplo, el riego, fugas de tuberías o tanques de almacenamiento) que se suman a la presencia natural de las precipitaciones. Por otro lado, la correcta cuantificación de la carga de un evento contaminante será necesaria para estimar la degradación del recurso subterráneo de manera más precisa.

8. RESUMEN Y CONCLUSIONES

El estudio de la hidrodinámica y el transporte de solutos en la ZNS permitió describir el comportamiento de potenciales contaminantes que afecten al suelo o agua subterránea del área industrial de la Ciudad de Bahía Blanca. El conocimiento de los procesos e interacciones que afectan a determinados compuestos al ser transportados a través de la ZNS son fundamentales para definir la peligrosidad de las sustancias potencialmente contaminantes tanto para el recurso suelo y agua superficial o subterránea.

La hidrodinámica natural del sistema no saturado, en la zona industrial, ha sido sustancialmente modificada, por la introducción de material de relleno artificial. La ZNS se compone de sedimentos limo arenosos compactados asimilable a los Sedimentos Pampeanos y arenas provenientes de tareas de dragado del Estuario de Bahía Blanca. Estos dos niveles poseen un comportamiento hidrodinámico muy diferente verificado en la morfología de la curva de retención de humedad de cada material del subsuelo.

La zona no saturada en la parcela experimental presentó un espesor variable de aproximadamente $2 \text{ m} \pm 20 \text{ cm}$ dependiendo de las condiciones hidrodinámicas según la época del año. Los espesores máximos se registraron en el periodo de verano y los mínimos durante el transcurso del invierno y primavera.

Los flujos hídricos verticales en la ZNS son mayormente en sentido ascendente, predominando fuerzas capilares sobre la componente gravitatoria. La presencia de un nivel freático somero permite que se produzca el ascenso de humedad hacia los niveles superiores por los efectos de capilaridad. Estas condiciones son potenciadas durante los meses de verano (diciembre a marzo) o temporadas secas. El flujo se torna descendente únicamente, por el ingreso de agua al perfil por precipitación. A profundidades mayores del metro, los potenciales hidrodinámicos se mantienen mayormente constantes, generando condiciones cuasi estáticas. En este nivel, las condiciones de humedad y presión matricial son controladas por la posición del nivel freático, generando ocasionalmente el fenómeno de evapotranspiración directa de la capa freática.

Las máximas variaciones de tensión matricial se presentaron en el nivel superior areno-limoso, y en particular en los primeros 60 cm del suelo. En esta zona es donde se producen los cambios de humedad más extremos, generándose el intercambio de humedad con la atmósfera mediante los procesos de ingreso (infiltración) y egreso (evapotranspiración) de agua al perfil. Los niveles más profundos, de arenas basales, reflejan escasas variaciones en el potencial matricial, que responden al comportamiento del nivel freático, y en consecuencia de la franja capilar del terreno. Del mismo modo, las máximas variaciones de humedad se reconocen en los niveles superficiales, reduciéndose a medida que la profundidad aumenta. Este comportamiento obedecería a la menor influencia que ejercen las variables atmosféricas sobre los sectores profundos del perfil.

Según los datos de infiltrometría, los mesoporos y los microporos del suelo canalizan la mayor proporción de agua infiltrada. Los macroporos sólo participan en el 15,9% del flujo total de agua. Sin embargo, el flujo preferencial generado debido a la heterogeneidad del suelo, como grietas, canales de raíces o poros entre agregados, representa una vía de rápida movilización para los solutos disueltos en agua.

El balance hidrológico para el área de estudio es deficitario (serie 2010-2019), siendo las precipitaciones promedio registradas de 520 mm y la evapotranspiración potencial calculada de 1204 mm y 1460 mm según los métodos de Hargreaves y Penman Monteith, respectivamente. Sin embargo, los registros piezométricos evidencian la ocurrencia del proceso de recarga durante todo el año. La recarga en el área de estudio es un proceso variable en el espacio y el tiempo, el cual deberá ser analizado en particular para cada año hidrogeológico. El principal condicionante de la cuantía del exceso hídrico en el suelo es la magnitud y distribución de las precipitaciones. Las tasas de recarga se encuentran en el rango del 12% al 18% de las precipitaciones, aunque pueden superar el 20% de las precipitaciones durante años lluviosos o tornarse mínimas en años secos.

La calibración y validación de un modelo numérico (HYDRUS 2D/3D) permitió representar correctamente el comportamiento hidrodinámico de la zona

no saturada. El coeficiente de eficiencia de Nash-Sutcliffe (EF) fue de 0,784 para la humedad y 0,665 para la tensión matricial. Además, la raíz del error medio cuadrático en términos relativos (rRMSE) fue de 0,134 para la humedad y 0,127 para la tensión. La modelización de la hidrodinámica de la ZNS permitió posteriormente evaluar el transporte de las sustancias contaminantes analizadas en la presente tesis.

Se cuantificó la retención de Cadmio (Cd) en tres niveles del subsuelo de la parcela experimental. Según los ensayos de cinética de adsorción, la sorción del Cd fue un proceso rápido, casi instantáneo. Los tres sedimentos ensayados mostraron una menor afinidad por el metal al disminuir el pH de la solución. La afinidad del Cd por los niveles analizados fue en el orden: franco limoso (220 cm) > franco arenoso (30 cm) > arena (150 cm). Aunque los tres modelos de adsorción analizados, Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (DRK), reprodujeron correctamente los datos experimentales, los sedimentos franco arenosos y franco limosos ajustaron mejor al modelo de Freundlich. Por otra parte, los suelos arenosos se ajustaron mejor al modelo de adsorción de Langmuir. La máxima capacidad de retención de Cd fue de 4,95 mg.g⁻¹, 2,39 mg.g⁻¹ y 6,63 mg.g⁻¹ para los sedimentos de 30 cm, 150 cm y 220 cm, respectivamente. Para los últimos, la sorción del metal fue superior al 97,8% para todo el rango de concentración ensayado (0,5 a 460 mg.L⁻¹). Además, los sedimentos franco limosos demostraron la mayor capacidad buffer, posiblemente relacionado con su contenido en arcillas.

Los ensayos de desorción permitieron caracterizar el tipo de proceso de adsorción de Cd en cada nivel ensayado. Tras el tratamiento de los sedimentos con una solución de NaNO₃, la desorción de Cd alcanzó el 52%, 76% y 5% del metal preadsorbido para los sedimentos de 30 cm, 150 cm y 220 cm, respectivamente. Este resultado confirmó la calidad de los sedimentos franco limosos para la retención de Cd, siendo el sedimento con mayor capacidad de retención del metal y también el que tiene los sitios de unión más fuertes. El proceso de quimisorción en este nivel podría explicarse por la interacción del metal con minerales arcillosos como montmorillonita, oxi-hidróxidos de Fe y materia orgánica. Por otra parte, los sedimentos superiores (30 cm) demostraron

la colaboración de ambos procesos, específicos y no específicos. En estos sedimentos, la calcita presenta un papel importancia en la retención del metal, tras reconocerse la presencia de otavita (CdCO_3) luego de la exposición de los sedimentos a una solución enriquecida en Cd. Por último, los sedimentos arenosos (150 cm) presentaron la mayor cantidad de Cd desorbido, revelando una débil unión entre el Cd y las superficies reactivas de estos sedimentos. Esto es explicado por la interacción del metal con minerales aluminosilicatos, los cuales forman complejos de esfera externa por débiles atracciones electrostáticas.

Se aplicó un modelo numérico capaz de simular el transporte de Cd ante un evento hipotético de ingreso del metal por deposición atmosférica. La movilidad del Cd es evaluada de acuerdo con los diferentes ensayos de laboratorio relacionados al proceso de sorción (adsorción-desorción). En base al modelo numérico la carga metálica acumulada en los horizontes superficiales del suelo, no representarían un peligro de contaminación potencial para el agua subterránea, debido a 1) bajos tenores de Cd aportados por deposición atmosférica y 2) las características de la ZNS que generan un considerable efecto de retardo en el transporte del metal, impidiendo la generación de lixiviados hacia el acuífero freático. La capacidad de los sedimentos que componen la zona no saturada del área industrial de retener el metal quedó demostrada. De todos modos, será necesario la correcta caracterización de los efluentes sólidos o líquidos y su carga metálica, ya que variaciones en las concentraciones de ingreso al metal como la modificación del pH alcalino de estos suelos, puede generar grandes cambios en la tasa de movilización del Cd.

Las experiencias de campo de transporte de compuestos de nitrógeno (N) permitió identificar los principales impactos producidos por el vertido de soluciones enriquecidas en N amoniacal y urea. El mayor aporte de N correspondió a la fuente de urea ($167\text{-}301 \text{ g N.m}^{-2}$), mientras que el menor aporte de N se aplicó como N amoniacal ($31 \text{ a } 53 \text{ g N.m}^{-2}$). Variaciones en el destino de los compuestos de N se distinguieron en función de la cantidad de N aplicado y la fuente utilizada. Un mayor aporte de N en forma de urea condujo a una mayor concentración de nitratos y acidificación en la capa superior del suelo. Por otra

parte, la fuente de N amoniacal tuvo mayores pérdidas relativas de amoníaco debido a la volatilización, quedando menos N en el perfil. La cantidad de soluto afectado por la volatilización se encontró en el rango del 7-8% para fuente urea y del 24-25% para N amoniacal. Además, en la parcela donde se regó con agua amoniacal, el N amoniacal predominó sobre el nitrato, a diferencia de los resultados obtenidos desde fuente urea, lo que permite inferir menores tasas de nitrificación en esta parcela.

Se utilizó el código HYDRUS 2D/3D para simular las experiencias de transporte de compuestos de N realizadas en la parcela experimental. En el caso de fuente urea, las concentraciones medidas y simuladas de N-NH₄, N-NO₂ y N-NO₃ presentaron un R² general de 0,76 y un RMSE de 0,0435 mg.g⁻¹ (rRMSE = 0,096). En cambio para fuente N amoniacal, el modelo demostró un ajuste levemente inferior, siendo el R² general de 0,60 y el RMSE de 0,009 mg.g⁻¹ (rRMSE=0,146).

La simulación numérica permitió estimar los principales procesos y transformaciones que sufren los compuestos de N durante su transporte en el subsuelo. Para fuente urea, una vez ocurrido el proceso de hidrólisis, la mayor parte del N amoniacal en el suelo (58,7% de N de urea aplicado) es nitrificado en nitritos, y luego se transforma en nitratos (57,8% de urea-N aplicada). Al final del periodo simulado, el 22,1% del N total aplicado se encuentra en forma de N-NH₄, el 0,9% como N-NO₂ y el 52,7% en forma de N-NO₃. El proceso de desnitrificación tuvo una magnitud baja, donde sólo afectó al 5% del total de urea-N. En el caso de fuente agua amoniacal, el proceso que tiene más relevancia en el destino final del producto es la volatilización, la cual afectó al 33,7% del N aplicado. La mayor parte del N amoniacal remanente en el suelo sufre el proceso de nitrificación (30,9 % del N aplicado). Finalizada la experiencia se estimó que el 60% del total de N aplicado a la parcela permanece en el perfil no saturado (31,2% en forma de nitrógeno amoniacal y 29,0% en forma de nitratos). La lixiviación de N al acuífero representó el 4,5% del N total aplicado.

Bajo pH alcalinos, la forma de N amoniacal predominante es el N-NH₃, compuesto que es fácilmente volatilizado a la atmósfera en forma gaseosa, aunque en forma soluble (NH₄OH) puede presentar gran movilidad en el suelo,

debido a la minimización de los efectos de retardo y degradación del compuesto bajo las condiciones de los suelos industriales. Si existieran grandes deposiciones de nitrógeno amoniacal en superficie o aún como pérdidas subterráneas del producto en el subsuelo, la peligrosidad de degradación del acuífero freático es sumamente alta. Los resultados obtenidos a escala de parcela serán de utilidad a gran escala, para predecir las consecuencias del vertido de este tipo de efluentes en la zona no saturada y la degradación del acuífero freático costero.

El modelo numérico calibrado se utilizó para evaluar la influencia de carga hidráulica positiva dentro del sector industrial en un evento de contaminación para ambas fuentes de nitrógeno. La degradación del acuífero freático en la zona industrial es un hecho factible ante la presencia de fuentes de N, tales como urea o N amoniacal, en la zona no saturada. La condición de carga hidráulica antrópica aumenta en gran medida la generación de lixiviados, como así también influencia en el transporte de las especies de N que alcanzarían el agua subterránea. La carga hidráulica propicia el flujo hídrico descendente, facilitando el movimiento vertical de los solutos. Si compuestos como urea o amoniaco transitan la zona no saturada en tiempos menores que sus tasas de degradación, la lixiviación de estas sustancias aumenta en detrimento de los productos finales de la nitrificación (nitritos y nitratos). La existencia de tasas de flujo elevadas (mayores a 10 mm.día^{-1}) en la zona no saturada permitiría el transporte de urea y N amoniacal antes que sea posible su degradación, siendo posible la presencia de altas concentraciones de estas sustancias en el acuífero.

La identificación y cuantificación de los procesos fuente-sumidero que sufren tanto los metales pesados como los compuestos de nitrógeno, resultan fundamentales en la definición de los lineamientos básicos para la ejecución de medidas de remediación aplicadas al suelo o el agua subterránea del área de estudio.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aiasa, D. y Gorla, N., 2010. Cariotipos de *Liolaemus* Quilmes y *Liolaemus* wiegmanni y comparación con otros taxones del grupo *boulengeri*. *Multequina*, 19:43-52.

Albouy, R., Carrica, J., Lafont, D. y Lexow, C., 2007. Acuífero libre del área industrial costera de Ingeniero White, Provincia de Buenos Aires, Argentina: análisis preliminar de procesos hidrogeoquímicos. V Congreso Argentino de Hidrogeología. Paraná, Entre Ríos.

Albouy, R., Carrica, J., Lexow, C., Lafont, D. y Bonorino, A.G., 2011. Abastecimiento de agua a Bahía Blanca. Ubicación y diseño de la batería de pozos de explotación de agua subterránea. VII Congreso Argentino de Hidrogeología y V Seminario Hispano-Latinoamericano Sobre Temas Actuales de la Hidrología Subterránea. Salta, Argentina.

Aldalur, N.B., 2010. Inundaciones y anegamientos en Ingeniero White. Aplicación de tecnologías de la información geográfica para la planificación y gestión de la hidrología urbana. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca. Inédito.

Aldape Botello, J., 1995. Fertilización nitrogenada y fosfórica de maíz criollo (*Zea mays*) variedad blanco olote colorado en riego y riego limitado, verano 1984, ejido San Rafael, Linares, NL. Tesis Maestro en Ciencias en producción Agrícola, Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Agronomía. 261p. Inédito.

Allen, H.E., Chen, Y.T., Li, Y., Huang, C.P. y Sanders, P.F., 1995. Soil partition coefficients for Cd by column desorption and comparison to batch adsorption measurements. *Environmental Science & Technology*, 29(8):1887-1891.

Allen, R.G., Pereira, L.S., Raes, D. y Smith, M., 1998. Crop evapotranspiration-guidelines for computing crop water requirements-FAO Irrigation and drainage paper 56. FAO, Rome. 300p.

Aller, L., Bennet, T., Lehr, J., Petty, R., y Hackett, G., 1987. DRASTIC: A standardized system for evaluating groundwater pollution potential using hydrogeologic setting. National Water Well Association. Dublin Ohio. EPA, Oklahoma. USA, EPA-600/2-87-035. 622p.

Alloway, B.J. y Jackson, A.P., 1991. The behaviour of heavy metals in sewage sludge-amended soils. *Science of The Total Environment*, 100:151-176.

Alloway, B.J., 1995. Soil processes and the behavior of metals. In: *Heavy Metals in Soils*, 2nd ed. Alloway, B.J. (Ed.), Blackie Academic and Professional, London. pp. 11–37.

Almorox, J., Elisei, V., Aguirre, M.E. y Commegna, M., 2012. Calibración del modelo de Hargreaves para la estimación de la evapotranspiración de referencia en Coronel Dorrego, Argentina. *Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias UNCuyo*, 44(1):101-109.

Alonso, A. y Camargo, J.A., 2003. Short-term toxicity of ammonia, nitrite, and nitrate to the aquatic snail *Potamopyrgus antipodarum* (Hydrobiidae, Mollusca). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 70(5):1006-1012.

Anderson, P. R. y Christensen, T.H., 1988. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils. *Journal of Soil Science*, 39(1):15-22.

Angulo-Jaramillo, R., Vandervaere, J.P., Roulier, S., Thony, J.L., Gaudet, J.P. y Vauclin, M., 2000. Field measurement of soil surface hydraulic properties by disc and ring infiltrometers: A review and recent developments. *Soil and Tillage Research*, 55(1-2):1-29.

Ankeny, M.D., Ahmed, M., Kaspar, T.C. y Horton, R., 1991. Simple field method for determining unsaturated hydraulic conductivity. *Soil Science Society of America Journal*, 55(2):467-470.

APHA, AWWA, WPCF, 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st Edition. American Public Health Association,

American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, DC, USA.

Baun, D.L. y Christensen, T.H., 2004. Speciation of heavy metals in landfill leachate: a review. *Waste Management & Research*, 22(1):3-23.

Blake, G.R. & Hartge, K.H., 1986. Bulk density. In: *Methods of soil analysis, Part 1—Physical and mineralogical methods*. Klute, A. (Ed.), SSSA Book Series, Madison, pp. 363–382.

Bodhinayake, W., Si, B.C. y Noborio, K., 2004. Determination of hydraulic properties in sloping landscapes from tension and double-ring infiltrometers. *Vadose Zone Journal*, 3(3):964-970.

Boekhold, A.E., Temminghoff, E.J.M. y van der Zee, S., 1993. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil. *Journal of Soil Science*, 44:85-96.

Bonorino, A.G. & Sala, J.M., 1983. Capítulo: Geohidrología. Comisión Estudio de Suelos White-Cerri. MOP de la Provincia de Buenos Aires. Informe Final. La Plata. Inédito.

Bonorino, A.G., 1988. Geohidrología del sistema hidrotermal profundo de la región de Bahía Blanca. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina. Inédito.

Bordoni, M., Bittelli, M., Valentino, R., Chersich, S. y Meisina, C., 2017. Improving the estimation of complete field soil water characteristic curves through field monitoring data. *Journal of Hydrology*, 552:283-305.

Botté, S.E., Freije, R.H. y Marcovecchio, J., 2010. Distribution of several heavy metals in tidal flats sediments within Bahía Blanca Estuary (Argentina). *Water, Air & Soil Pollution*, 210:371-388.

Bouman, O.T., Curtin, D., Campbell, C.A., Biederbeck, V.O. y Ukrainetz, H., 1995. Soil acidification from long-term use of anhydrous ammonia and urea. *Soil Science Society of America Journal*, 59(5):1488-1494.

Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1):1-18.

Buckingham, E., 1907. Studies on the movement of soil moisture. United States Department of Agriculture Bureau. *Soils, Bulletin* 38.

Burdine, N., 1953. Relative permeability calculations from pore size distribution data. *Journal of Petroleum Technology*, 5(03):71-78.

Cabrera, A. y Yepes, J., 1960. Mamíferos sudamericanos, 2° edición. EDIAR, Buenos Aires. 2 tomos. 187p.

Cabrera, M.L., Tyson, S.C., Kelley, T.R., Pancorbo, O.C., Merka, W.C. y Thompson, S.A., 1994. Nitrogen mineralization and ammonia volatilization from fractionated poultry litter. *Soil Science Society of America Journal*, 58(2):367-372.

Cabrera, M.L., 2007. Mineralización y nitrificación: procesos claves en el ciclo del nitrógeno. Simposio Fertilidad 2007. IPNI Cono Sur/Fertilizar AC, Rosario, Santa Fe. 18 p.

Caló, J., Fernández, E., Marcos, A. y Sequeira, M., 2004. Medidas de mitigación de los impactos ambientales producidos por lluvias intensas en la ciudad de Bahía Blanca. VIII Simposio de Geología Aplicada a la Ingeniería y al Medioambiente. Córdoba, Argentina.

Campo de Ferreras, A., Capelli de Steffens, A. y Diez, P., 2004. El clima del suroeste bonaerense. Departamento de Geografía y Turismo. Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca. Argentina. 105 p.

Campo, A., Ramos, B. y Zapperi, P., 2009. Análisis de las variaciones anuales de precipitación en el suroeste bonaerense, Argentina. XII Encuentro de Geógrafos de América Latina. Universidad de la República, Montevideo, Uruguay. 12 p.

Capelli de Steffens, A.M. y Campo de Ferreras, A.M., 2004. Climatología. En: Ecosistema del estuario de Bahía Blanca. Piccolo, M.C. y M.S. Hoffmeyer (eds.), Instituto Argentino de Oceanografía, Bahía Blanca, Argentina, pp. 79-88.

Capelli de Steffens, A.M., Piccolo, M.C. y Campo de Ferreras, A.M., 2006. Clima urbano de Bahía Blanca. Revista Universitaria de Geografía, 15(1):183-186.

Carrica, J., 1993. Balshort: Un programa de balance hidrológico diario del suelo aplicado a la región sudoccidental pampeana. XII Congreso Geológico Argentino y II Congreso Exploratorio de Hidrocarburos, Mendoza, Argentina. Tomo 4, pp. 243-246.

Carrica, J., 1998. Hidrogeología de la cuenca del arroyo Napostá Grande, Provincia de Buenos Aires. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina. 215 p y anexos. Inédito.

Carrica, J., Albouy, R. y Bonorino A.G., 2003. Modificaciones hidrodinámicas en el acuífero costero del área industrial de Bahía Blanca. III Congreso Argentino de Hidrogeología, Rosario, Santa Fe. Tomo 1, pp. 113-122.

Carrica, J. y Lexow, C., 2006. Subsistencia en el área costera de Bahía Blanca, Argentina. VIII Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea. Asunción, Paraguay. En CD.

Carrica, J., Lexow, C. y Albouy, R., 2008. Análisis de la recarga en un suelo con relleno artificial. IX Congreso de Hidrogeología Subterránea. Quito. En CD.

Carrica, L., Carrica, J. y Albouy, R., 2020. Estado actual del conocimiento de los acuíferos en el partido de Bahía Blanca, Provincia de Buenos Aires. Revista de Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente, (45):19-31.

Cerqueira, B., Arenas-Lago, D., Andrade, M.L. y Vega, F.A., 2015. Using time of flight secondary ion mass spectrometry and field emission scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy to determine the role of soil components in competitive copper and cadmium migration and fixation in soils. Geoderma, 251:65-77.

Chaar, E., Farinati, E., Aliotta, S. y Tassone, A., 1992. Pleistoceno marino al sur de la ciudad de Bahía Blanca. Terceras Jornadas Geológicas Bonaerences. Actas, La Plata, Argentina. pp. 59-62.

Chang, C.M., Wang, M.K., Chang, T.W., Lin, C. y Chen, Y.R., 2001. Transport modeling of copper and cadmium with linear and nonlinear retardation factors. *Chemosphere*, 43(8):1133-1139.

Comité Técnico Ejecutivo (CTE), 2013, 2014, 2015, 2016, 2017. Programa Integral de Monitoreo: Polo Petroquímico y Área Portuaria del Distrito de Bahía Blanca. Municipalidad de Bahía Blanca. Secretaría de Gestión Ambiental.

Cook, F.J., 2002. The twin-ring method for measuring saturated hydraulic conductivity and sorptivity in the field. In: Soil physical measurement and interpretation for land evaluation. Mc Kenzie, N. Couglan, K. & Resswell, H.C. (eds.). pp 108-118.

Crawford, R.J., Harding, I.H. y Mainwaring, D.E., 1993. Adsorption and coprecipitation of multiple heavy metal ions onto the hydrated oxides of iron and chromium. *Langmuir*, 9:3057-3062.

Custodio, E., 1995. Explotación racional de las aguas subterráneas. *Acta Geológica Hispánica*, 30(3):21-48.

Custodio, E. y Llamas, M.R., 1983. *Hidrología Subterránea* (2 tomos). Omega, Barcelona. 2350 p.

Dane, J.H. y Hopmans, J.W., 2002a. Pressure plate extractor. In: *Methods of soil analysis. Part 4. Physical methods.* Dane, J.H. & Topp, G.C (eds.), SSSA Book Ser. 5. SSSA, Madison, WI. pp. 688–690.

Dane, J.H. y Hopmans, J.W., 2002b. Hanging water column. In: *Methods of soil analysis. Part 4. Physical methods.* Dane, J.H. & Topp, G.C (eds.), SSSA Book Ser. 5. SSSA, Madison, WI. pp. 680–683.

de Vos, J.A., Simunek, J., Raats, P.A.C. y Feddes, R.A., 1999. Identification of the hydraulic characteristics of a layered silty loam. In:

Proceedings of the International Workshop. van Genuchten, M.Th. (ed.), University of California, Riverside, California. pp. 783–798.

Degryse, F., Smolders, E. y Parker, D.R., 2009. Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications—A review. *European Journal of Soil Science*, 60(4):590-612.

Delhey, K. y Petracci, P., 2004. Aves marinas y costeras. En: *Ecosistema del estuario de Bahía Blanca*. Piccolo, M.C. & Hoffmeyer, M.S. (eds.), Instituto Argentino de Oceanografía, Bahía Blanca, Argentina. pp. 203-220.

Demin, P.E., 2004. Calibración de la ecuación de Hargreaves para la determinación de la evapotranspiración de referencia en el Valle Central de Catamarca. *Revista de Climatología*, 14:63-69.

Dietrich, S., 2013. Infiltración y recarga a través del suelo y zona no saturada en áreas de llanura. Caracterización en base a la aplicación de tomografía eléctrica y trazadores. Tesis Doctoral. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Buenos Aires. 187 p. Inédito.

Doorenbos, J. y Pruitt, W.O., 1977. Crop water requirements. FAO irrigation and drainage paper N° 24. Land and Water Development Division, FAO, Rome. 144p.

dos Santos, D.R., Cambier, P., Mallmann, F.J.K., Labanowski, J., Lamy, I., Tessier, D. y van Oort, F., 2013. Prospective modeling with Hydrus-2D of 50 years Zn and Pb movements in low and moderately metal-contaminated agricultural soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 145:54-66.

Dunn, G.H. y Phillips, R.E., 1991. Macroporosity of a well-drained soil under no-till and conventional tillage. *Soil Science Society of America Journal*, 55(3):817-823.

Elbana, T.A., Selim, H.M., Akrami, N., Newman, A., Shaheen, S.M. y Rinklebe, J., 2018. Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics. *Geoderma*, 324:80-88.

Emmerson, R.H.C., O'Reilly-Wiese, S.B., Macleod, C.L. y Lester, J.N., 1997. A multivariate assessment of metal distribution in intertidal sediments of the Blackwater Estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin*, 34(11):960-968.

Eriksson, G., 1979. An algorithm for the computation of aqueous multicomponent, multiphase equilibria. *Analytica Chimica Acta*, 112:375-383.

Fan, X.H., Song, Y.S., Lin, D.X., Yang, L.Z. y Zhou, J.M., 2005. Ammonia volatilization losses from urea applied to wheat on a paddy soil in Taihu Region, China. *Pedosphere*, 15(1):59-65.

Fangueiro, D., Bermond, A., Santos, E., Carapuça, H. y Duarte, A., 2005. Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. *Talanta*, 66(4):844-857.

Farquhar, M.L., 1996. Studies of the interaction of cadmium, copper and lead in aqueous solution with selected aluminosilicate minerals. PhD Thesis. The University of Manchester, United Kingdom. 242p.

Farquhar, M.L., Vaughan, D.J., Hughes, C.R., Charnock, J.M. y England, K.E.R., 1997. Experimental studies of the interaction of aqueous metal cations with mineral substrates: Lead, cadmium, and copper with perthitic feldspar, muscovite, and biotite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61:3051–3064.

Feddes, R.A., Bresler, E. y Neuman, S.P., 1974. Field test of a modified numerical model for water uptake by root systems. *Water Resources Research*, 10(6):1199–1206.

Feddes, R.A., Kowalik, P.J. y Zaradny, H., 1978. Simulation of field water use and crop yield. John Wiley & Sons, New York, NY.

Fenn, L.B., Matocha, J.E. y Wu, E., 1981. A comparison of calcium carbonate precipitation and pH depression on calcium-reduced ammonia loss from surface-applied urea. *Soil Science Society of America Journal*, 45(6):1128-1131.

Ferrer, L., Marcovecchio, J. y Pucci, A., 1996. Geochemical distribution of trace metals in Surface sediments from Bahía Blanca Estuary, in Argentina. In: Environmental geochemistry in tropical countries. Prieto G. & Lesmes L. (eds.), INGEOMINAS, Colombia. pp. 362-364.

Ferrer, L., Andrade, S., Asteasuain, R., Marcovecchio, J. y Pucci, A., 2000. Heavy metals distribution in the estuarine ecosystem of Bahía Blanca, Argentina. In: Heavy metals in the environment. Nriagu, J.O. (ed.), Contrib N°1120, University of Michigan, School of Public Health, Ann Arbor, Michigan, USA. En CD.

Ferrer, L., Andrade, S., Asteasuain, R. y Marcovecchio, J., 2006. Acute toxicities of four metals on the early life stages of the crab *Chasmagnathus granulata* from Bahía Blanca estuary, Argentina. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 65:209-217.

Fidalgo, F., De Francesco, J. y Pascual, R., 1975. Geología superficial de la llanura bonaerense. VI Congreso Geológico Argentino (Bahía Blanca), Buenos Aires. pp. 104-128.

Fidalgo, F., 1983. Geología y Geomorfología del área de White-Cerri y los alrededores de bahía blanca. Comisión Estudio de Suelos White-Cerri. MOP de la Provincia de buenos Aires. Inédito

Fisher, K.A., Meisinger, J.J. y James, B.R., 2016. Urea hydrolysis rate in soil toposequences as influenced by pH, carbon, nitrogen, and soluble metals. *Journal of Environmental Quality*, 45(1):349-359.

Folguera, A., Etcheverría, M.P., Zarate, M. y Escosteguy, L., 2017. Hoja Geológica 3963-II Bahía Blanca. Provincia de Buenos Aires. Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino. Boletín 425, Buenos Aires, 96p.

Foo, K.Y. y Hammed, B.H., 2010. Insights into modelling of isotherm adsorption systems. *Chemical Engineering Journal*, 156:2-10.

Foster, S. y Hirata, R., 1988. Groundwater pollution risk assessment: a methodology using available data. WHO-PAHO/ HPE-CEPIS Technical Manual. Lima, Perú. 88 p.

Fox, R.H., Kern, J.M. y Piekielek, W.P., 1986. Nitrogen fertilizer source, and method and time of application effects on no-till corn yields and nitrogen uptakes. *Agronomy Journal*, 78(4):741-746.

Freeze, R.A. y Cherry, J.A., 1979. *Groundwater*, Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall. 604 p.

Fryklund, B., Marshall, A. y Stevens, J., 1996. Cuenca del Colorado. En: *Geología y Recursos Naturales de la Plataforma Continental Argentina*. Ramos, V.A. y Turic, M.A. (Eds.). 13º Congreso Geológico Argentino y 3º Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Relatorio, Buenos Aires, 8: 135-158.

Fundación Universidad Nacional del Sur (FUNS), 2007. Hidrodinámica del área costera de Ingeniero White (2da Etapa). Informe Final. Convenio UNS-FUNS, 34 p y Anexo. Inédito.

Gallardo, J.M., 1974. *Anfibios de los alrededores de Buenos Aires*. EUDEBA, Buenos Aires. 213 p.

Gallardo, J.M., 1987. *Anfibios argentinos. Guía para su identificación*. Librería Agropecuaria, Buenos Aires. 98 p

Gardner, W.R., 1958. Some steady-state solutions of the unsaturated moisture flow equation with application to evaporation from a water table. *Soil Science*, 85(4):228-232.

Gardner, W.R. y Mayhugh, M.S., 1958. Solutions and tests of the diffusion equation for the movement of water in soil. *Soil Science Society of America Journal*, 22(3):197-201.

Gee, G.W. y Bauder, J.W., 1986. Particle-size analysis. In: *Methods of soil analysis. Part 1 Physical and mineralogical methods*. Klute, A. (ed.), American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison. pp. 383-411.

Gebhard, I., 2005. Geología y aspectos exploratorios de la Cuenca del Colorado. En: Geología y recursos minerales de la Provincia de Buenos Aires. De Barrio, R., Etcheverry, R., Caballé M. y Llambías E. (Eds.), Asociación Geológica Argentina, Buenos Aires. pp. 447–458.

Gerster, R., Welsink, H., Ansa, A. y Raggio, F., 2011. Cuenca de Colorado. Simposio Cuencas Argentinas. VIII Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos (IAPG), Mar del Plata, Buenos Aires. pp. 65-80.

Gomes, P.C., Fontes, M.P.F., da Silva, A.G., Mendonça, E.S. y Netto, A.R., 2001. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Science Society of America Journal*, 65:1115-1121.

Gómez-Tagle, A., Geissert, D. y Enríquez-Fernández, E., 2014. Manual de infiltrometría: Infiltrómetro de tension INDI. Instituto de Ecología, A.C., Xalapa, Veracruz, México. 85 p.

Grecco, L.E., Marcos, A.O., Gómez, E.A., Botté, S.E. y Marcovecchio, J., 2006. Natural and anthropogenic input of heavy metals in sediments from Bahía Blanca Estuary (Argentina). *Journal of Coastal Research*, 39:1021–1025.

Grundmann, G L., Renault, P., Rosso, L. y Bardin, R., 1995. Differential effects of soil water content and temperature on nitrification and aeration. *Soil Science Society of America Journal*, 59(5):1342-1349.

Hamidpour, M, Kalbasi, M, Afyuni, M. y Shariatmadari, H., 2010. Kinetic and isothermal studies of cadmium sorption onto bentonite and zeolite. *International Agrophysics*, 24:253–259.

Hanson, B.R., Simunek, J. y Hopmans, J.W., 2006. Evaluation of urea–ammonium–nitrate fertigation with drip irrigation using numerical modeling. *Agricultural Water Management*, 86(1-2):102-113.

Hargreaves, G.H., 1975. Moisture availability and crop production. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 18(5):980-984.

Hargreaves G.H. y Samani, Z.A., 1985. Reference crop evapotranspiration from temperature. *Applied Engineering in Agriculture*, 1:96-99.

Hargreaves, G.H. y Allen R.G., 2003. History and evaluation of Hargreaves evapotranspiration equation. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 129:53-63.

Healy, R.W. y Cook, P.G., 2002. Using groundwater levels to estimate recharge. *Hydrogeology Journal*, 10(1):91-109.

Hempel, M., Botté, S.E., Negrin, V.L., Chiarello, M.N. y Marcovecchio, J., 2008. The role of the smooth cordgrass *Spartina alterniflora* and associated sediments in the heavy metal biogeochemical cycle within Bahía Blanca estuary salt marshes. *Journal of Soils and Sediments*, 8:289–297.

Hendrickson, L.L. y Corey, R.B., 1981. Effect of equilibrium metal concentrations on apparent selectivity coefficients of soil complexes. *Soil Science*, 131(3):163-171.

Hillel, D., 1998. *Environmental soil physics: Fundamentals, applications, and environmental considerations*. Elsevier. 771p.

Holm, P.E., Andersen, B.B.H. y Christensen, T.H., 1996. Cadmium solubility in aerobic soils. *Soil Science Society of America Journal*:60: 775-780.

Huang, J., Duan, Y.H., Xu, M.G., Zhai, L.M., Zhang, X.B., Wang, B.R., Zhang, Y., Gao, S.D. y Nan, S., 2017. Nitrogen mobility, ammonia volatilization, and estimated leaching loss from long-term manure incorporation in red soil. *Journal of Integrative Agriculture*, 16(9):2082-2092.

Hulsemann, J., 1966. On the routine analysis of carbonates in unconsolidated sediments. *Journal of Sediment Research*, 36(2):622–625.

Hussen, A.A. y Warrick, A.W., 1993. Alternative analyses of hydraulic data from disc tension infiltrometers. *Water Resources Research*, 29(12):4103-4108.

Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), 1989. Mapas de suelos de la Provincia de Buenos Aires. Publicación del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, Buenos Aires. 527 p.

Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), 2022. Cartas de suelos República Argentina - Provincia de Buenos Aires (1.0). [Data set], Zenodo.

Jayaweera, G.R. y Mikkelsen, D.S., 1990. Ammonia volatilization from flooded soil systems: A computer model. I. Theoretical aspects. *Soil Science Society of America Journal*, 54(5):1447-1455.

Jensen, M.E. y Haise, H.R., 1963. Estimation of evapotranspiration from solar radiation. *Journal of Irrigation and Drainage Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers*, 89:15-41.

Jomolca-Parra, Y., Lima-Cazorla, L. y Manduca-Artiles, M., 2013. Determinación de concentraciones y flujos atmosféricos de metales pesados y radionucleidos de interés ambiental en deposiciones atmosféricas totales. *Revista Cubana de Química*, 25(3):345-363.

Kakolowicz, I.N., Sillén, L.G. y Warnqvist, B., 1967. High-speed computers as a supplement to graphical methods - V. HALTAFALL, a general program for calculating the composition of equilibrium mixtures. *Talanta*, 14:1261-1286. Errata: 15(3) (1968) xi-xii.

Karandish, F. y Simunek, J., 2017. Two-dimensional modeling of nitrogen and water dynamics for various N-managed water-saving irrigation strategies using HYDRUS. *Agricultural Water Management*, 193:174-190.

Khan, M.A., Khan, S., Ding, X., Khan, A. y Alam, M., 2018. The effects of biochar and rice husk on adsorption and desorption of cadmium on to soils with different water conditions (upland and saturated). *Chemosphere*, 193:1120-1126.

Khan, T.A., Chaudhry, S.A. y Ali, I., 2015. Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd (II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 202:165-175.

Kim, G., Scudlark J.R. y Church T.M., 2000. Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake and Delaware Bays. *Atmospheric Environment*, 34:3437-3444.

Kissel, D.E., Cabrera, M.L. y Ferguson, R.B., 1988. Reactions of ammonia and urea hydrolysis products with soil. *Soil Science Society of America Journal*, 52(6):1793-1796.

Kissel, D.E., Cabrera, M.L. y Paramasivam, S., 2008. Ammonium, ammonia, and urea reactions in soils. *Nitrogen in Agricultural Systems*, 49:101-155.

Kool, J.B. y Parker, J.C., 1987. Development and evaluation of closed-form expressions for hysteretic soil hydraulic properties. *Water Resources Research*, 23(1):105-114.

Kubier, A., Wilkin, R.T. y Pichler, T., 2019. Cadmium in soils and groundwater: A review, *Applied Geochemistry*, 108:104388.

Kumar, U., Kumar, V. y Singh, J.P., 2007. Effect of different factors on hydrolysis and nitrification of urea in soils. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 53(2):173-182.

Kutilek, M. y Nielsen, D.R., 1994. *Soil hydrology*. Catena Verlag. 370 p.

Lafont, D., 2009. Identificación y caracterización de contaminantes metálicos en el acuífero costero del área industrial de Bahía Blanca. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca. 137p y anexos. Inédito.

Lafont, D., Soulages, O.E., Acebal, S.G. & Bonorino, A.G., 2013. Sorption and desorption of mercury (II) in saline and alkaline soils of Bahía Blanca, Argentina. *Environmental earth sciences*, 70(3):1379-1387.

Lamberto, S.A., Valle A.F., Aramayo E.M. y Andrada A.C., 1997. Manual ilustrado de las plantas silvestres de la región de Bahía Blanca. Departamento de Agronomía (UNS), Bahía Blanca. 548p.

Latifah, O., Ahmed, O.H. y Abdul Majid, N. M., 2017. Enhancing nitrogen availability, ammonium adsorption-desorption, and soil pH buffering capacity using composted paddy husk. *Eurasian soil science*, 50(12):1483-1493.

Legates, D.R. y McCabe G.J., 1999. Evaluating the use of “goodness-of-fit” measures in hydrologic and hydroclimatic model validation. *Water Resources Research*, 35(1):233-241.

Lexow, C., Scherger, L.E., Pera Vallejos, G. y Bauer, E., 2018. Movilidad de sales por ascenso capilar a partir del acuífero freático en el sector sudoeste de la ciudad de Bahía Blanca. *Revista de Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente*, 41:23-31.

Li, P., Lang, M., Wang, X.X. y Zhang, T.L., 2016. Sorption and desorption of copper and cadmium in a contaminated soil affected by soil amendments. *CLEAN Soil Air & Water*, 44 (11):1547-1556.

Li, S., Guo, Q., Jiang, L., Ahmed, Z., Dang, Z. y Wu, P., 2021. The influence mechanism of dissolved organic matter on the adsorption of Cd (II) by calcite. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(28):37120-37129.

Li, Y., Simunek, J., Zhang, Z., Jing, L. y Ni, L., 2015. Evaluation of nitrogen balance in a direct-seeded-rice field experiment using Hydrus-1D. *Agricultural Water Management*, 148:213-222.

Likos, W.J., Lu, N. y Godt, J.W., 2014. Hysteresis and uncertainty in soil water-retention curve parameters. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 140(4):04013050.

Limbozzi, F., Bonorino, G. y Avena, M., 2005. Aspectos geoquímicos de flúor y arsénico en un acuífero loésico, Arroyo Naposta Grande, Bahía Blanca. *IV Congreso Argentino de Hidrogeología, Rio Cuarto, Córdoba. Tomo 2*, pp. 113-123.

Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J. y Naidu, R., 2012. Cadmium sorption and desorption in soils: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(5):489-533.

Logsdon, S.D. y Jaynes, D.B., 1993. Methodology for determining hydraulic conductivity with tension infiltrometers. *Soil Science Society of America Journal*, 57(6):1426-1431.

Londoño-Franco, L.F., Londoño-Muñoz, P.T. y Muñoz-García, F.G., 2016. Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotecnología en el sector agropecuario y agroindustrial*, 14(2):145-153.

Long, G.Q. y Sun, B., 2012. Nitrogen leaching under corn cultivation stabilized after four years application of pig manure to red soil in subtropical China. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 146(1):73-80.

Lothenbach, B., Furrer, G. y Schulin, R., 1997. Immobilization of heavy metals by polynuclear aluminium and montmorillonite compounds. *Environmental Science & Technology*, 31(5):1452-1462.

Luo, W.T., Nelson, P.N., Li, M.H., Cai, J.P., Zhang, Y.Y., Zhang, Y.G., Yang, S., Wang, R.Z., Wang, Z.W., Wu, Y.N., Han, X.G. y Jiang, Y., 2015. Contrasting pH buffering patterns in neutral-alkaline soils along a 3600 km transect in northern China. *Biogeosciences*, 12:7047-7056.

Luxmoore, R.J., 1981. Micro-, meso-, and macroporosity of soil. *Soil Science Society of America Journal*, 45(3):671-672.

Maftoun, M., Rassooli, F., Ali Nejad, Z. y Karimian, N., 2004. Cadmium sorption behavior in some highly calcareous soils of Iran. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 35:1271-1282.

Mallmann, F.J.K., dos Santos, D.R., Cambier, P., Labanowski, J., Lamy, I., Santanna, M.A. y van Oort, F., 2012. Using a two site-reactive model for simulating one century changes of Zn and Pb concentration profiles in soils affected by metallurgical fallout. *Environmental Pollution*, 162:294-302.

Malumián, N., Suriano, J.M. y Cobos, J.C., 1998. La Formación Barranca Final en su localidad tipo. Mioceno, cuenca del Colorado. *Actas 10º Congreso Latinoamericano de Geología y 6º Congreso Nacional de Geología Económica*, Buenos Aires, 1: 125-130.

Marcovecchio, J., Lara, R.J. y Gómez, E., 1986. Total mercury in marine sediments near a sewage outfall. Relation with organic matter. *Environmental Technology Letters*, 7:501–507.

Marcovecchio, J., Moreno, V.J. y Perez, A., 1988. Determination of heavy metal concentrations in biota of Bahía Blanca, Argentina. *Science of the Total Environment*, 75:181–190.

Marcovecchio, J., Moreno, V. y Pérez, A., 1991. Metal accumulation in tissues of sharks from the Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Marine Environmental Research*, 31:263-274.

Marcovecchio, J., Asteasuain, R., Rusansky, C., Ferrer, L., Andrade, S. y Asteasuain, A., 1997. Estudio de la calidad de agua en la ria de Bahía Blanca. Capítulo 1: Química Marina. Technical Report. Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), Bahía Blanca, Argentina. 48 p.

Marcovecchio, J. y Ferrer, L., 2005. Distribution and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Journal of Coastal Research*, 21:826-834.

Marquardt, D.W., 1963. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2):431-441.

Massoia, E., Forasiepi, A. y Teta, P., 2000. Los marsupiales de la Argentina. LOLA, Buenos Aires. 71p.

McBride, M.B., 1980. Chemisorption of Cd²⁺ on calcite surfaces. *Soil Science Society of America Journal*, 44(1):26-28.

Mekala, C. y Nambi, I.M., 2016. Experimental and simulation studies on nitrogen dynamics in unsaturated and saturated soil using HYDRUS-2D. *Procedia Technology*, 25:122-129.

Mo, X.X., Siebecker, M.G., Gou, W.X., Li, L. y Li, W., 2021. A review of cadmium sorption mechanisms on soil mineral surfaces revealed from

synchrotron-based X-ray absorption fine structure spectroscopy: Implications for soil remediation. *Pedosphere*, 31(1):11–27.

Montero, R., 1996. Lista de las localidades de los Anphisbaenidae de la república argentina. *Cuaderno Herpetológico*, 10:25-45.

Moraes, L.E., Burgos, S.A., de Peters, E.J., Zhang, R. y Fadel, J.G., 2017. Urea hydrolysis in dairy cattle manure under different temperature, urea, and pH conditions. *Journal of dairy science*, 100(3):2388-2394.

Morales-Morales, E.J., Rubí-Arriaga, M., López-Sandoval, J.A., Martínez-Campos, Á.R. y Morales-Rosales, E.J., 2019. Urea (NBPT) an alternative in the nitrogen fertilization of annual crops. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 10(8):1875-1886.

Mualem, Y., 1976. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 12(3):513-522.

Musa, M.M., 1968. Nitrogenous fertilizer transformations in the Sudan Gezira soil. *Plant and Soil*, 28(3):413-421.

Naidu, R., Kookana, R.S., Sumner, M.E., Harter, R.D. y Tiller, K.G., 1997. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review. *Journal of Environmental Quality*, 26(3):602-617.

Nash, J.E. y Sutcliffe, J.V., 1970. River flow forecasting through conceptual models. Part I—A discussion of principles. *Journal of hydrology*, 10(3):282-290.

Nebbia, A.J. y Zalba, S.M., 2007. Comunidades Halófilas de la costa de la Bahía Blanca (Argentina): Caracterización, mapeo y cambios durante los últimos cincuenta años. *Boletín de la Sociedad Argentina de Botánica*, 42(3-4):261-271.

Nielsen, D.R., van Genuchten, M.Th. y Biggar, J.W., 1986. Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. *Water Resources Research*, 22 (9S):89S-108S.

Ojha, R.P., Verma, C.L., Denis, D.M., Singh, C.S. y Kumar, M., 2017. Modification of inverse auger hole method for saturated hydraulic conductivity measurement. *Journal of Soil and Water Conservation*, 16(1):47-52.

Olrog, C.C. y Lucero, M.M., 1981. Guía de los mamíferos argentinos. Fundación Miguel Lillo, Tucumán. 151p.

Organización Mundial de la Salud (OMS), 1990. Ammonia health and safety guide-health and safety guide 37. International Programme On Chemical Safety. 30 p.

Obras Sanitarias de la Provincia de Buenos Aires (OSBA), 1991. Polo Petroquímico Bahía Blanca – Monitoreo de agua subterránea. Mapa N° 4. Equipotenciales. La Plata.

Pacheco Avila, J., Canul, R.P. y Sansores, A.C., 2002. Análisis del ciclo del nitrógeno en el medio ambiente con relación al agua subterránea y su efecto en los seres vivos. *Ingeniería*, 6(3):73-81.

Palma, R.M. y Conti, M.E., 1990. Urease activity in Argentine soils: field studies and influence of sample treatment. *Soil Biology and Biochemistry*, 22(1):105-108.

Perroux, K.M. y White, I., 1988. Designs for disc permeameters. *Soil Science Society of America Journal*, 52(5):1205-1215.

Philip, J.R., 1957a. The theory of infiltration: 1. The infiltration equation and its solution. *Soil science*, 83(5):345-358.

Philip, J.R., 1957b. The theory of infiltration: 4. Sorptivity and algebraic infiltration equations. *Soil science*, 84(3):257-264.

Philip, J.R., 1957c. The theory of infiltration: 5. The influence of the initial moisture content. *Soil Science*, 84(4):329-340.

Pucci, A.E., Freije, R.H., Asteasuain, R.O., Zavatti, J.R. y Sericano, J.L., 1979. Evaluación de la contaminación de las aguas y sedimentos de la Bahía

Blanca. Contribución Científica, Instituto Argentino de Oceanografía, Bahía Blanca, Argentina. 52p.

Pucci, A.E., 1988. Heavy metals in water and sediments of the Blanca Bay, Argentina. In: Metals in coastal environments of Latin America. Seeliger, U. de Lacerd, L.D. & Patchineelam, S.R. (Eds.), Berlin, Springer. pp. 9–15.

Ramírez, A., 2002. Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. Anales de la Facultad de Medicina, 63(1):51-64.

Ramos, T.B., Goncalves, M.C., Martins, J.C., van Genuchten, M.Th. y Pires, F.P., 2006. Estimation of soil hydraulic properties from numerical inversion of tension disk infiltrometer data. Vadose Zone Journal, 5(2):684-696.

Rashid, N.S., Askari, M., Tanaka, T., Simunek, J. y van Genuchten, M.Th., 2015. Inverse estimation of soil hydraulic properties under oil palm trees. Geoderma, 241:306-312.

Reddy, M.R. y Dunn, S.J., 1986. Distribution coefficients for nickel and zinc in soils. Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical, 11(4):303-313.

Redford, K.H. y Eisenberg J.F., 1992. Mammals of the Neotropics: The Southern Cone. University of Chicago Press. Chicago. 430p.

Ren, B., Wu, Y., Deng, D., Tang, X. y Li, H., 2020. Effect of multiple factors on the adsorption of Cd in an alluvial soil from Xiba. China. Journal of Contaminant Hydrology, 232:103605.

Reynolds, W.D., Bowman, B.T., Brunke R.R., Drury C. F. y Tan C.S., 2000. Comparison of tension infiltrometer, pressure infiltrometer, and soil core estimates of saturated hydraulic conductivity. Soil Science Society of America Journal, 64(2):478-484.

Richards, L.A., 1931. Capillary conduction of liquids through porous mediums. Physics, 1(5):318-333.

Rinklebe, J. y Shaheen, S.M., 2017. Geochemical distribution of Co, Cu, Ni, and Zn in soil profiles of Fluvisols, Luvisols, Gleysols, and Calcisols originating from Germany and Egypt. *Geoderma*, 307:122-138.

Rivett, M.O., Wealthall, G.P., Dearden, R.A. y McAlary T.A., 2011. Review of unsaturated-zone transport and attenuation of volatile organic compound (VOC) plumes leached from shallow source zones. *Journal of Contaminant Hydrology*, 123(3-4):130-156.

Romano, N., Hopmans, J.W. y Dane, J.H., 2002. Methods of soil analysis. Part 4: Physical methods. In: *Methods of soil analysis*. Dane, J.H. & Topp, G.C. (eds.). SSSA Book Ser. 5. SSSA, Madison, WI. pp. 692–698.

Rossi, P., 1996. Evolución hidrogeoquímica del agua subterránea en la cuenca superior del arroyo Chasicó, Provincia de Buenos Aires. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca. 125p y anexos. Inédito.

Roy, W.R., Krapac, I.G., Chou, S.F.J. y Griffin, R.A., 1991. Technical Resource Document: Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. Office of Solid Waste and Emergency Response, US Environmental Protection Agency. 100 p.

Sala, J.M., Bonorino, A.G. y Carrica, J., 1985. Aspectos hidroquímicos del acuífero libre en los alrededores de Ingeniero White, Provincia de Buenos Aires. *Primeras Jornadas Geológicas Bonaerenses*, Tandil. pp. 505-524.

Saltelli, A., 2002. Sensitivity analysis for importance assessment. *Risk analysis*, 22(3):579-590.

Schaap, M.G., Leij, F.J. y van Genuchten, M.Th., 2001. Rosetta: a computer program for estimating soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions. *Journal of Hydrology*, 251:163-176.

Scherger, L.E., Lexow, C., Zanello, V. y Carbajo Castoldi, M., 2019a. Salinização de solos de textura fina por ascensão capilar a partir do aquífero raso hipersalino (Bahía Blanca, Argentina). *Águas Subterrâneas*, 33(2):159–170.

Scherger, L.E., Zanello, V. y Lexow, C., 2019b. Evaluación de la recarga como vector de flujo para el transporte de solutos, en el área industrial de Bahía Blanca (Argentina). II Jornadas Internacionales de Ambiente y IV Jornadas Nacionales de Ambiente 2018: Libro de resúmenes extendidos - 1a ed. - Tandil: Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Tandil. 680p.

Scherger, L.E., Zanello, V. y Lexow, C., 2020. Comparison of the inverse modeling approach and traditional methods to estimate the unsaturated hydraulic properties in a sandy loam soil. *Águas Subterrâneas*, 34(3):310-324.

Scherger, L.E., Zanello, V. y Lexow, C., 2021. Impact of urea and ammoniacal nitrogen wastewaters on soil: Field study in a fertilizer industry (Bahía Blanca, Argentina). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 107:565-573.

Selim, H.M., 1992. Modeling the transport and retention of inorganics in soils. *Advances in Agronomy*, 47:331-384.

Shafreen, M., Vishwakarma, K., Shrivastava, N. y Kumar, N., 2021. Physiology and distribution of Nitrogen in soils. In: *Soil Nitrogen Ecology*. Cruz, C., Vishwakarma, K., Choudhary, D.K. & Varma, A. (eds.). Springer. pp. 3-31.

Shan, L., He, Y., Chen, J., Huang, Q. y Wang, H., 2015. Ammonia volatilization from a Chinese cabbage field under different nitrogen treatments in the Taihu Lake Basin, China. *Journal of Environmental Sciences*, 38:14-23.

Sharma, R.K., Agrawal, M. y Marshall, F.M., 2008. Atmospheric deposition of heavy metals (Cu, Zn, Cd and Pb) in Varanasi City, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 142:269–278.

Shen, Q.R., Ran, W. y Cao, Z.H., 2003. Mechanisms of nitrite accumulation occurring in soil nitrification. *Chemosphere*, 50(6):747-753.

Shepard, F.P., 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Research*, 24(3):151-158.

Shirvani, M., Kalbasi, M., Shariatmadari, H., Nourbakhsh, F. y Najafi, B., 2006. Sorption–desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: isotherm hysteresis. *Chemosphere*, 65(11):2178-2184.

Silva-Yumi, J., Escudei, M., Gacitua, M. y Pizarro, C., 2018. Kinetics, adsorption and desorption of Cd(II) and Cu(II) on natural allophane: Effect of iron oxide coating. *Geoderma*, 319:70-79.

Simmers, I., 1997. Groundwater recharge principles, problems and developments. In: *Recharge of phreatic aquifers in (Semi-) arid areas*. Simmers, I. (Ed.), Routledge. pp 1-18.

Simonetti, P., Botté, S., Fiori, S. y Marcovecchio, J., 2012. Heavy-metal concentrations in soft tissues of the burrowing crab *Neohelice granulata* in Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 62:243-253.

Simunek, J. y van Genuchten, M.Th., 1997. Estimating unsaturated soil hydraulic properties from multiple tension disc infiltrometer data. *Soil Science*, 162(6):383-398.

Simunek, J., Angulo-Jaramillo, R., Schaap, M.G., Vandervaere, J.P. y van Genuchten, M.Th., 1998. Using an inverse method to estimate the hydraulic properties of crusted soils from tension-disc infiltrometer data. *Geoderma*, 86(1-2):61-81.

Simunek, J. y Hopmans, J.W., 2002. Parameter optimization and nonlinear fitting. In: *Methods of Soil Analysis: Part 4 Physical Methods*. Dane, J.H. & Topp, G.C. (Eds.), SSSA Book Series, Madison, pp.139-157.

Simunek, J., Šejna, M. y van Genuchten, M.Th., 2013. *The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media (v4.17)*. Department of environmental sciences, University of California Riverside. Riverside, California. 308 p.

Simunek, J., van Genuchten, M.Th. y Šejna, M., 2016. Recent developments and applications of the HYDRUS computer software packages. *Vadose Zone Journal*, 15(7):vzj2016.04.0033.

Simunek, J., van Genuchten, M.Th. y Šejna, M., 2018. The HYDRUS software package for simulating the two- and three-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media (v3.0). Department of environmental sciences, University of California Riverside. Riverside, California. 246p.

Sipos, P., Kis, V.K., Balázs, R., Tóth, A., Kovács, I. y Németh, T., 2018. Contribution of individual pure or mixed-phase mineral particles to metal sorption in soils. *Geoderma*, 324:1-8.

Sipos, P., Tóth, A., Kis, V.K., Balázs, R., Kovács, I. y Németh, T., 2019. Partition of Cd, Cu, Pb and Zn among mineral particles during their sorption in soils. *Journal of Soils and Sediments*, 19(4):1775-1787.

Sipos, P., Kis, V.K., Balázs, R., Tóth, A. y Németh, T., 2021. Effect of pedogenic iron-oxyhydroxide removal on the metal sorption by soil clay minerals. *Journal of Soils and Sediments*, 21(4):1785-1799.

Smolders E. y Mertens J., 2013. Cadmium. In: *Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. Alloway, J.B. (ed.), 3 ed. Springer, Dordrecht. pp. 283-299.

Sommer, S.G., Schjoerring, J.K. y Denmead, O.T., 2004. Ammonia emission from mineral fertilizers and fertilized crops. *Advances in Agronomy*, 82:557-622.

Soriano, A., Pallarés, S., Pardo, F., Vicente, A.B., Sanfeliu, T. y Bech, J., 2012. Deposition of heavy metals from particulate settleable matter in soils of an industrialised area. *Journal of Geochemical Exploration*, 113:36-44.

Sposito, G., 1989. *The chemistry of soil*. Oxford University Press. 277p.

Tahervand, S. y Jalali, M., 2017. Sorption and desorption of potentially toxic metals (Cd, Cu, Ni and Zn) by soil amended with bentonite, calcite and zeolite as a function of pH. *Journal of Geochemical Exploration*, 181:148-159.

Tasistro, A.S., Cabrera, M.L., Kissel, D.E. y Ritz, C.W., 2007. Study on the reduction of NH₃ volatilization from broiler litter through the promotion of nitrification. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42(5):549-556.

Teruggi, M., 1957. The nature and origin of the Argentine loess. *Journal of Sedimentary Petrology*, 27(3):322-332.

Thakur, S.K., Tomar, N.K. y Pandeya, S.B., 2006. Influence of phosphate on cadmium sorption by calcium carbonate. *Geoderma*, 30(3-4):240-249.

Thomas, N., Schilling, K.E., Amado, A.A., Streeter, M. y Weber, L., 2017. Inverse modeling of soil hydraulic properties in a two-layer system and comparisons with measured soil conditions. *Vadose Zone Journal*, 16(2):1-14.

Tong, X.J., Li, J.Y., Jiang, J. y Xu, R.K., 2011. Effect of biochars derived from crop straws on Cu(II) adsorption by red soils. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 27(5):37-41.

Trgo, M. y Perić, J., 2003. Interaction of the zeolitic tuff with Zn-containing simulated pollutant solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260:166-175.

United States Department of Agriculture (USDA), 2005. National soil survey handbook. Natural Resources Conservation Service (NRCS), USA.

van Genuchten, M.Th., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil science society of America journal*, 44(5):892-898.

van Genuchten, M.Th. y Nielsen, D.R., 1985. On describing and predicting the hydraulic properties. *Annales Geophysicae*, 3(5):615-628.

van Genuchten, M.Th. y Wagenet, R.J., 1989. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 53(5):1303-1310.

van Genuchten, M.Th., Leij, F.J. y Yates, S.R., 1991. The RETC code for quantifying the hydraulic functions of unsaturated soils. EPA 600/2-91/065. 55 p.

Vanderborght, J. y Vereecken, H., 2007. Review of dispersivities for transport modeling in soils. *Vadose Zone Journal*, 6(1):29-52.

Villamil, C.B. y Scoffield, R., 2003. Evaluación preliminar de la diversidad vegetal en el Partido de Villarino (Pcia. de Buenos Aires). Actas de las II Jornadas Interdisciplinarias del sudoeste bonaerense. Vaquero, M.C. & Cernadas de Buldnes, M. (Eds.), EDIUNS, Bahía Blanca. pp. 221-229.

Visconti, G., De Elorriaga, E.E. y Parras, A., 2003. Sedimentitas marinas de la Formación Barranca Final (Mioceno medio-superior de la cuenca del Colorado), aflorantes en el sureste de la provincia de La Pampa, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 58(2):187-193.

Volk, G.M., 1959. Volatile loss of ammonia following surface application of urea to turf or bare soils. *Agronomy Journal*, 51(12):746-749.

Wali, P., Kumar, V. y Singh, J.P., 2003. Effect of soil type, exchangeable sodium percentage, water content, and organic amendments on urea hydrolysis in some tropical Indian soils. *Soil Research*, 41(6):1171-1176.

Walker, A., 1974. A simulation model for prediction of herbicide persistence American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, 3(4):396-401.

Wallis, K.J., Candela, L., Mateos, R.M. y Tamoh, K., 2011. Simulation of nitrate leaching under potato crops in a Mediterranean area. Influence of frost prevention irrigation on nitrogen transport. *Agricultural Water Management*, 98(10):1629-1640.

Wang, D., Hui, S. y Liu, C., 2017. Mass loss and evolved gas analysis in thermal decomposition of solid urea. *Fuel*, 207:268-273.

Wang, Y., Tang, X.W., Chen, Y.M., Zhan, L.T., Li, Z.Z. y Tang, Q., 2009. Adsorption behavior and mechanism of Cd(II) on loess soil from China. *Journal of Hazardous Materials*, 172:30–37.

Wang, Y., Ying, H., Yin, Y., Zheng, H. y Cui, Z., 2019. Estimating soil nitrate leaching of nitrogen fertilizer from global meta-analysis. *Science of the total Environment*, 657:96-102.

Wang, X., Li, Y., Chen, X., Wang, H., Li, L., Yao, N., Liu, D.L., Biswas, A. y Sun, S., 2021. Projection of the climate change effects on soil water dynamics of summer maize grown in water repellent soils using APSIM and HYDRUS-1D models. *Computers and Electronics in Agriculture*, 185:106142.

Watson, K.W. y Luxmoore, R.J., 1986. Estimating macroporosity in a forest watershed by use of a tension infiltrometer. *Soil Science Society of America Journal*, 50(3):578-582.

Weinzettel, P. y Usunoff, E., 1999. Evaluación del flujo por macroporosidad con un infiltrómetro de tensión. *Actas VII Jornadas Pampeanas de Ciencias Naturales*. pp. 361-368.

Wesseling, J.G., 1991. Meerjarige simulatie van grondwaterstroming voor verschillende bodemprofielen, grondwatertrappen en gewassen met het model SWATRE. *Rapport 152, Staring Centrum, Wageningen*. pp 1–63.

White, I. y Perroux, K.M., 1987. Use of sorptivity to determine field soil hydraulic properties. *Soil Science Society of America Journal*, 51(5):1093-1101.

White, I. y Perroux, K.M., 1989. Estimation of unsaturated hydraulic conductivity from field sorptivity measurements. *Soil Science Society of America Journal*, 53(2):324-329.

Wilson, G.V. y Luxmoore, R.J., 1988. Infiltration, macroporosity, and mesoporosity distributions on two forested watersheds. *Soil Science Society of America Journal*, 52(2):329-335.

Wind, G.P., 1968. Capillary conductivity data estimated by a simple method. In: *Water in the unsaturated zone*. Rijtema, P.E. & Wassink, H. (eds.), Vol. 1. Proc. Wageningen Symp., Wageningen, Netherlands. pp. 181–191.

Wooding, R.A., 1968. Steady infiltration from a shallow circular pond. *Water Resources Research*, 4(6):1259-1273.

Xiong, Z.Q., Huang, T.Q., Yu-Chun, M.A., Guang-Xi, X. y Zhao-Liang, Z.H.U., 2010. Nitrate and ammonium leaching in variable-and permanent-charge paddy soils. *Pedosphere*, 20(2):209-216.

Yakirevich, A., Gish, T.J., Simunek, J., van Genuchten, M.Th., Pachepsky, Y.A., Nicholson, T.J. y Cady, R.E., 2010. Potential impact of a seepage face on solute transport to a pumping well. *Vadose Zone Journal*, 9(3):686-696.

Yee, N., 2001. Experimental studies of adsorption in bacteria–water–rock systems: implications for heavy metal transport in the subsurface, Ph.D. Dissertation, University of Notre Dame, Indiana. 171 p.

Yrigoyen, M.R., 1999. Los depósitos cretácicos y terciarios de las cuencas del Salado y del Colorado. En *Geología Argentina*. Caminos, R. (Ed.). Servicio Geológico Minero Argentino, Instituto de Geología y Recursos Minerales, Buenos Aires. pp. 645-650.

Zambrano, J.J., 1980. Comarca de la cuenca cretácica del Colorado. II Simposio Geológico de Argentina, Bahía Blanca, Argentina. pp. 139-168.

Zhao, X. y Xing, G.X., 2009. Variation in the relationship between nitrification and acidification of subtropical soils as affected by the addition of urea or ammonium sulfate. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(12):2584-2587.

Zhao, X., Jiang, T. y Du, B., 2014. Effect of organic matter and calcium carbonate on behaviors of cadmium adsorption–desorption on/from purple paddy soils. *Chemosphere*, 99:41-48.

Zheng, H., Liu, D., Zheng, Y., Liang, S. y Liu, Z., 2009. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 167:141-147.

Zupanc, V., Šturm, M., Lojen, S., Maršič-Kacjan, N., Adu-Gyamfi, J., Bračič-Železnik, B., Urbanc, J. y Pintar, M., 2011. Nitrate leaching under vegetable field above a shallow aquifer in Slovenia. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 144(1):167-174.

I - ANEXO FOTOGRÁFICO



Foto 2.3.1.1. Muestreo destructivo de la ZNS mediante pala hélix.



Foto 2.3.2.a. Fotografía del sitio experimental, ubicado dentro del predio de la empresa Profertil S.A.

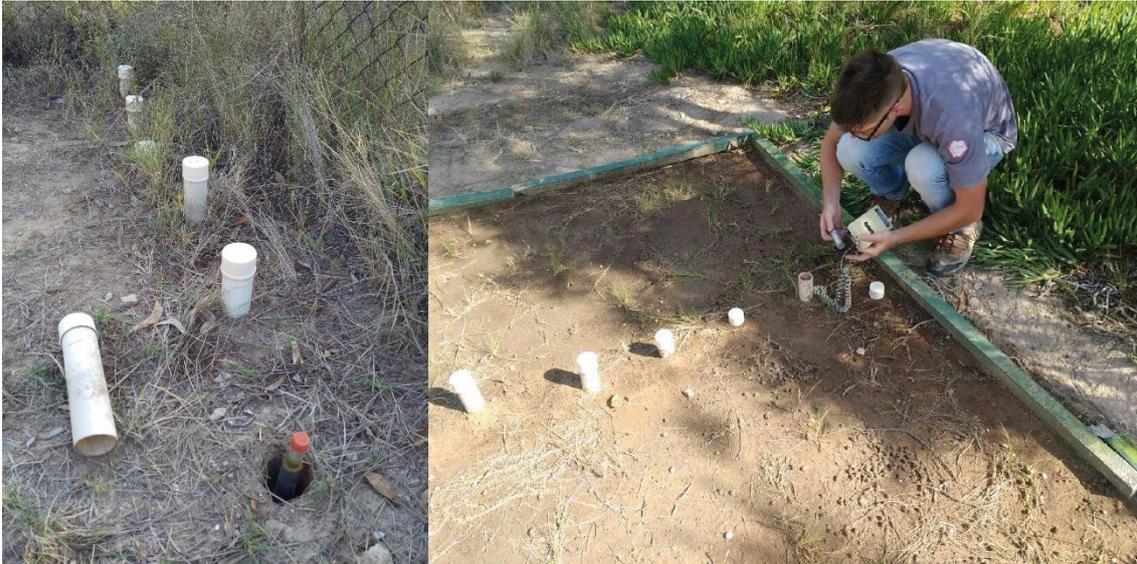


Foto 2.3.2.b. Fotografía de sets de tensiómetros instalado en la parcela experimental.



Foto 2.3.2.c. Fotografía de sonda freaticométrica de registro continuo (LF-10) instalada en pozo freaticométrico en el sitio experimental.

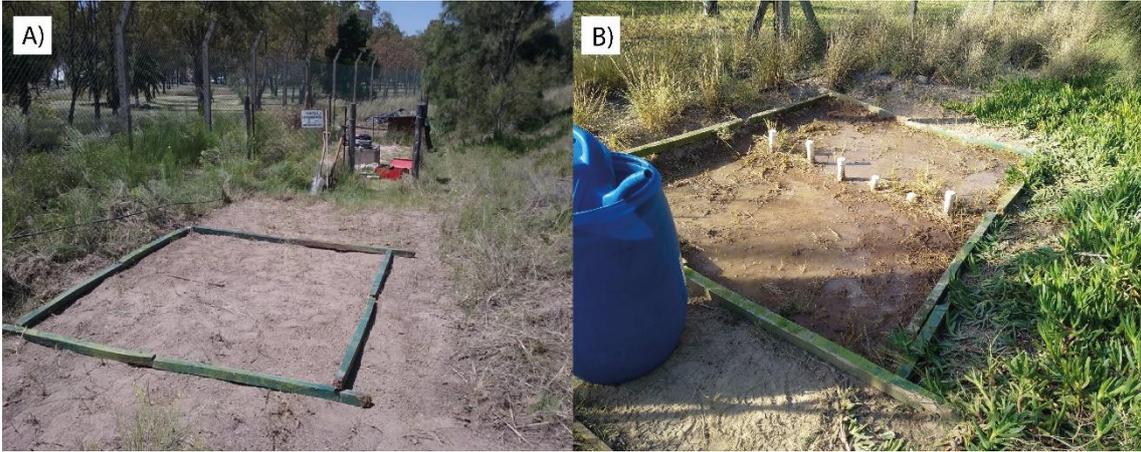


Foto 2.3.2.d. Fotografía de las parcelas experimentales donde se realizó el ensayo de transporte de compuestos de nitrógeno. A) Fuente urea. B) Fuente nitrógeno amoniacal.



Foto 2.3.5.a. Vertido de fuentes de nitrógeno en los ensayos de transporte de campo. A) Fuente urea. B) Fuente nitrógeno amoniacal.

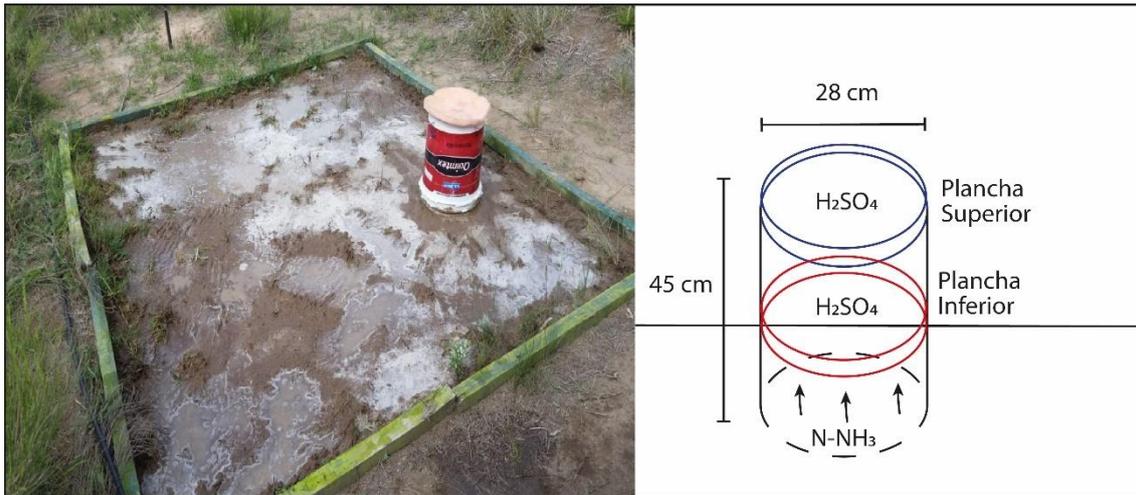


Foto 2.3.5.b. Medición de la volatilización de amoníaco a partir del riego de agua amoniacal. A la derecha se ilustra un esquema de la capsula de captura del gas.

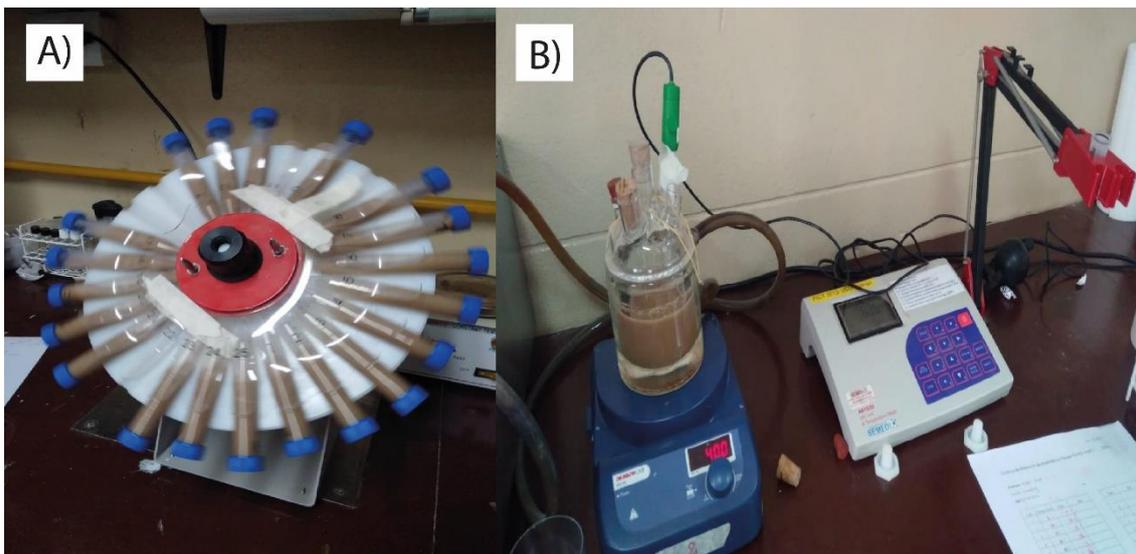


Foto 2.4.3. Ensayos en batch para la adsorción de cadmio en el material sedimentario de la parcela experimental. A) Ensayo de isoterma de adsorción. B) Ensayo de cinética de adsorción.

II - ANEXO HIDROLOGÍA

Tabla 4.3.1. Precipitaciones mensuales para la serie 2010-2019.

Mes	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Enero	20	143	36	17	3	73	123	41	0	37
Febrero	78	52	41	26	52	48	93	99	37	5
Marzo	129	55	57	69	66	44	61	139	66	94
Abril	14	18	7	42	70	61	48	83	49	9
Mayo	5	41	17	2	44	30	130	64	23	50
Junio	14	3	12	4	8	0	21	67	16	30
Julio	8	5	1	37	84	19	21	23	55	3
Agosto	4	6	39	3	39	31	15	61	21	4
Septiembre	34	11	21	51	12	8	8	96	52	31
Octubre	61	40	25	48	155	35	52	45	60	70
Noviembre	60	119	51	19	16	3	47	101	135	33
Diciembre	45	37	89	0	24	0	24	22	34	19
Anual	471	529	395	318	573	353	644	841	548	385

Tabla 4.4.1.1.a. Cálculo del Balance Hidrológico del suelo mediante el programa Balshort V.3 para el año hidrológico 2006.

Balance Hidrológico Diario

2006

Area De Estudio: White				Estación: White														
	ENERO			FEBRERO			MARZO			ABRIL			MAYO			JUNIO		
	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.
1	18	3.0	3.1			0.3			3.6			0.4			0.5			0.1
2			6.1			0.2			3.1			0.3			0.5	3		0.4
3			5.5			0.2			2.6		1	1.5			0.4			0.2
4			4.7	27		2.8			2.1			0.3			0.4			0.2
5	1		3.1			4.1			1.8			0.3	1		0.6	1		0.4
6			3.3			3.3	1		2.2			0.2			0.4			0.2
7			2.6			2.7			1.3			0.2			0.3			0.2
8			2.1	8		2.7	9		2.1			0.2			0.3			0.2
9	2		3.1			3.2			2.1			0.2			0.3			0.2
10			1.5			2.5			1.8			0.2			0.3			0.2
11			1.2			2.1			1.5			0.2			0.2			0.2
12	15		3.1			1.7			1.3		28	1.2			0.2			0.2
13			3.4			1.4			1.1		2	1.2			0.2			0.2
14	2		3.1			1.2			1.0		2	1.2			0.2	1		0.4
15			2.4			1.0			0.8			2.1			0.2			0.2
16			1.9			0.8	3		1.9			1.9			0.2			0.2
17			1.5			0.7			0.8			1.8			0.2			0.2
18			1.3			0.6			0.7			1.6			0.2			0.2
19			1.0			0.5			0.6			1.5			0.2			0.1
20			0.9			0.5			0.6			1.3			0.2			0.1
21	2		3.0	2		2.5			0.5			1.2			0.2			0.1
22			0.6	2		2.5			0.5			1.1			0.1			0.1
23	2		3.0	73	35.6	2.4			0.4			1.0			0.1			0.1
24	4		2.9			4.8	6		1.7			0.9			0.1			0.1
25			0.5			4.5			0.7			0.8			0.1	3		0.4
26			0.5	9		2.4			0.7			0.7			0.1			0.2
27			0.4			4.6			0.6			0.7			0.1			0.2
28			0.4			4.1			0.5			0.6			0.1			0.2
29			0.3						0.5			0.6			0.1			0.2
30			0.3						0.4		1	0.8			0.1			0.2
31			0.3						0.4			0.1			0.1			0.2
	46	3.0	66.9	121	35.6	60.3	19	0.0	40.1	34	0.0	26.0	1	0.0	7.4	8	0.0	5.7
	Reserva:		6.1	Reserva:		31.2	Reserva:		10.1	Reserva:		18.1	Reserva:		11.8	Reserva:		14.1
	JULIO			AGOSTO			SEPTIEMBRE			OCTUBRE			NOVIEMBRE			DICIEMBRE		
	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.
1			0.1			0.8	5		0.9	3		1.6			3.5			0.3
2			0.1			0.8	1		0.9			0.8			3.0			0.3
3			0.1			0.8			1.2			0.7			2.5			0.2
4			0.1			0.8			1.1	19		1.7		8	2.4			0.2
5			0.1			0.8			1.1			2.6			3.1	12		2.9
6			0.1			0.8			1.0			2.3			2.6	9		2.9
7	13		0.3			0.8			1.0			2.1			2.2	25	0.7	2.9
8			0.4			0.8			0.9	1		1.8			1.8			5.8
9			0.4			0.8			0.9			1.8			1.6			5.4
10			0.4			0.8			0.8			1.6			1.3			4.6
11			0.3			0.8			0.8			1.4			1.1			3.8
12			0.3	7		0.5			0.8	7		1.9			1.0			3.0
13			0.3			0.9			0.7	20		1.9			0.9			3.0
14			0.3			0.9			0.7	6	1.7	1.9			2.5	7		3.2
15			0.3			0.9			0.6			3.9		13	2.4			2.6
16			0.3			1.0			0.6			3.8			2.0	8		3.1
17			0.3			1.0			0.6	1		2.0			1.7			3.1
18			0.3			1.0			0.5	1		2.0			1.4	7		3.1
19			0.3	1		0.6			0.5	5		2.0			1.2			3.3
20			0.3			1.1			0.5	2		2.1			1.0			2.6
21			0.3			1.1	1		1.4			3.8			0.9			2.0
22			0.3			1.1	10		1.4			3.4			0.8			1.6
23			0.3			1.1			1.2	3		2.1			0.7			1.3
24			0.3			1.1			1.1	28	12.8	2.1			0.6			1.1
25			0.3			1.1			1.0			4.3			0.5			0.9
26			0.3			1.0			0.9			4.1			0.5	9		3.1
27			0.3			1.0			0.8	19	8.4	2.2			0.4	2		3.1
28	49	23.7	10.1			1.0			0.8	8	5.8	2.2			0.4			1.6
29			0.8			1.0			0.7			4.4			0.4			1.3
30			0.8			0.9			0.7			4.3			0.3			1.1
31			0.8			0.9			0.9			3.9			0.3			0.9
	62	23.7	10.1	8	0.0	28.2	17	0.0	26.2	123	28.7	77.0	21	0.0	44.6	79	0.7	74.4
	Reserva:		42.3	Reserva:		22.1	Reserva:		12.9	Reserva:		30.1	Reserva:		6.6	Reserva:		10.5
TOTALES ANUALES	Precipitación Anual: 539 100.0 %			Exceso Anual: 91.7 17.0 %			Intercepción Anual: 0			Evapotranspiración Real Anual: 466.8 86.6 %								

Capacidad de Campo: 45; Reserva Inicial: 30; Textura: Limosa
Estación de Evapotranspiración: White

Tabla 4.4.1.1.b. Cálculo del Balance Hidrológico del suelo mediante el programa Balshort V.3 para el año hidrológico 2011.

Balance Hidrológico Diario

2011

Area De Estudio: Parcela White						Estación: Parcela																																			
	ENERO			FEBRERO			MARZO			ABRIL			MAYO			JUNIO																									
	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.																							
1			1.9			1.8			1.7			1.4			0.4			0.7																							
2			1.5			1.5			1.4			1.2			0.3			0.6																							
3			1.2			1.2			1.2			1.0			0.3			0.6																							
4	4		3.4			1.0			1.0			0.9			0.3			0.5																							
5	47	14.0	3.4	5		3.2			0.8			0.8			0.3			0.5																							
6	25	21.6	3.4			1.1			0.7			0.7	4		1.2			0.5																							
7	1		3.4			0.9			0.6			0.6			0.4			0.4																							
8	1		3.4			0.8			0.6			0.6			0.4			0.4																							
9	8		3.4			0.7			0.5			0.5			0.4			0.4																							
10			6.7			0.6			0.4			0.5			0.3			0.4																							
11			5.9			0.5	5		2.4			0.4			0.3			0.3																							
12			4.8	10		3.1	27		2.4			0.4			0.3	1		0.9																							
13	13		3.4			1.5			4.3	1		1.6	37	2.2	1.1			0.3																							
14			5.8			1.2			3.7			0.3			2.2			0.3																							
15	10		3.4			1.0			3.1			0.3			2.1			0.3																							
16	2		3.4	1		3.1			2.6			0.3			2.1			0.3																							
17			5.6	1		3.0	1		2.3	11		1.5			2.0			0.3																							
18	1		3.4			0.3			1.9			1.0			1.9			0.3																							
19	1		3.4	1		3.0			1.6			0.9			1.8			0.2																							
20			3.4			0.1			1.4			0.8			1.7			0.2																							
21	1		3.3			0.1	1		2.2			0.7			1.6			0.2																							
22			2.1	25		2.9			1.0			0.7			1.4			0.2																							
23			1.6	5		2.9			0.9			0.6			1.3	1		0.8																							
24			1.3	4		2.9			0.7			0.5			1.2			0.2																							
25	19		3.3			4.2			0.7			0.5			1.1			0.2																							
26			4.5			3.4	21		2.1			0.5			1.1			0.2																							
27	1		3.3			2.7			3.0	1		1.4			1.0			0.2																							
28	4		3.3			2.1			2.6	2		1.3			0.9			0.2																							
29			3.1			2.2			2.2	1		1.3			0.8	1		0.8																							
30	3		3.3			1.9			1.9			0.4			0.8			0.2																							
31	1		3.2			1.6			1.6			0.7			0.7																										
142			35.6	106.3			52			0.0	50.9			55			0.0	53.6			16			0.0	23.5			41			2.2	31.7			3			0.0	11.6		
Reserva:			16.1			Reserva:			17.2			Reserva:			18.6			Reserva:			11.0			Reserva:			18.2			Reserva:			9.6								
	JULIO			AGOSTO			SEPTIEMBRE			OCTUBRE			NOVIEMBRE			DICIEMBRE																									
	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.																							
1			0.2			0.1	1		1.4	3		1.8			0.6			3.4																							
2			0.2			0.1			0.1	2		1.8			0.5			2.7																							
3			0.2			0.1			0.1			0.2	9		2.5			3.2																							
4			0.2			0.1			0.1			0.2			1.3		21	3.2																							
5			0.1			0.1			0.1			0.2			1.1		2	3.2																							
6			0.1	2		1.0			0.1	4		1.9			1.0			5.4																							
7			0.1			0.2			0.1			0.3	1		2.7			4.4																							
8			0.1			0.2			0.1	3		1.9	56	21.2	2.7			3.4																							
9			0.1			0.1	1		1.5	1		1.9	8	5.3	2.7	1		3.3																							
10			0.1			0.1			0.0	1		1.9			5.4	6		3.3																							
11			0.1			0.1			0.0	1		2.0			5.1			2.8																							
12			0.1	1		1.1			0.0	15		2.0			4.5			2.2																							
13			0.1			0.1			0.0	1		2.0			3.7			1.7																							
14			0.1			0.1			0.0			1.4			3.1			1.4																							
15	3		0.8			0.1	6		1.6			1.2			2.5			1.1																							
16			0.2			0.1			0.2			1.1			2.0			1.0																							
17			0.2			0.1			0.2			0.9			1.6			0.8																							
18			0.2	1		1.2			0.2	2		2.1	11		2.9			0.7																							
19	1		0.8			0.1			0.2			0.8	1		2.9			0.6																							
20			0.2			0.1			0.2			0.7			2.5			0.5																							
21			0.2			0.1			0.2	1		2.2			2.0			0.5																							
22			0.2			0.1			0.2			0.6			1.7			0.4																							
23			0.2			0.1			0.2			0.5	2		3.0			0.4																							
24			0.2			0.1			0.2	3		2.3			1.2			0.3																							
25			0.2			0.1			0.1			0.5			1.0			0.3																							
26			0.2			0.1			0.1			0.5	2		3.1			0.3																							
27			0.2			0.1	1		1.8			0.5	29		3.1			0.2																							
28			0.1			0.1	2		1.8	6		2.4			5.6			0.2																							
29			0.1			0.1			0.1			0.8	1		3.1	1		3.4																							
30			0.1	1		1.4			0.1			0.7			4.3	4		3.4																							
31			0.1			0.1			0.1			0.6			0.1			0.1																							
4			0.0	5.9			5			0.0	7.9			11			0.0	10.9			43			0.0	37.9			120			26.5	79.6			37			0.0	57.7		
Reserva:			7.6			Reserva:			4.8			Reserva:			4.8			Reserva:			10.0			Reserva:			23.8			Reserva:			3.1								
TOTALES ANUALES																		Precipitación Anual: 529			100.0 %			Exceso Anual: 64.3			12.1 %			Intercepción Anual: 0			Evapotranspiración Real Anual: 477.6			90.3 %					
Capacidad de Campo: 45; Reserva Inicial: 16; Textura: Limosa																		Estación de Evapotranspiración: Parcela																							

Tabla 4.4.1.1.c. Cálculo del Balance Hidrológico del suelo mediante el programa Balshort V.3 para el año hidrológico 2012.

Balance Hidrológico Diario
2012

Area De Estudio: Parcela White						Estación: Parcela											
ENERO			FEBRERO			MARZO			ABRIL			MAYO			JUNIO		
P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.
1		0.1			0.4			1.1			0.5			0.1	3	0.9	
2		0.1			0.3			0.9			0.4			0.1	2	0.9	
3		0.1			0.3			0.8			0.4			0.1		0.3	
4		0.1	1		3.2			0.7			0.3			0.1		0.3	
5		0.1			0.1	5		2.6			0.3			0.1		0.3	
6		0.1			0.1			0.9			0.3	1		1.2		0.3	
7		0.1	2		3.2	9		2.5			0.3	8		1.2		0.3	
8		0.1			0.0			1.7			0.2	2		1.2		0.2	
9		0.1			0.0	22		2.5			0.2			0.4		0.2	
10	14	3.4			0.0			4.4	1		1.7	1		1.1		0.2	
11		1.3			0.0	16	2.4	2.4			0.2			0.4		0.2	
12		1.1			0.0			4.8			0.2			0.4		0.2	
13		0.9	5		3.1			4.4	2		1.6			0.3		0.2	
14		0.8			0.1			4.0			0.2			0.3		0.2	
15		0.6	1		3.1			3.4			0.2	1		1.1		0.2	
16		0.6	2		3.1			2.8			0.1	1		1.1		0.2	
17		0.5			0.0			2.4			0.1			0.3	2	0.8	
18		0.4			0.0			2.0			0.1			0.3		0.2	
19		0.4	1		1.0	1		2.2			0.1			0.3		0.2	
20		0.3			0.0			1.5			0.1			0.2		0.2	
21	8	3.3			0.0			1.2			0.1			0.2		0.2	
22		0.9	10		2.9			1.1			0.1			0.2		0.2	
23	4	3.3			0.4			0.9			0.1			0.2	1	0.8	
24	3	3.3			0.4			0.8			0.1	2		1.0		0.2	
25		0.8	16		2.8			0.7	2		1.4	1		1.0		0.2	
26		0.7			2.3	4		2.0			0.1	1		1.0		0.2	
27		0.6	2		2.8			0.8			0.1			0.2		0.2	
28	5	3.3			1.7			0.7	2		1.3			0.2		0.1	
29	1	3.3	1		2.7			0.6			0.1			0.2	3	0.8	
30		0.5			0.0			0.6			0.1			0.2		0.2	
31		0.4			0.0			0.5			0.1			0.2		0.2	
35 0.0 31.2			41 0.0 34.3			57 2.4 58.0			7 0.0 11.1			18 0.0 15.0			11 0.0 9.5		
Reserva: 6.8			Reserva: 13.5			Reserva: 10.2			Reserva: 6.1			Reserva: 9.1			Reserva: 10.6		
JULIO			AGOSTO			SEPTIEMBRE			OCTUBRE			NOVIEMBRE			DICIEMBRE		
P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.
1	1	0.8			0.1			0.8			0.2			0.1		0.9	
2		0.2			0.1			0.7			0.2			0.1		0.7	
3		0.2			0.1	17		1.4			0.2			0.1		0.6	
4		0.2			0.1	1		1.5	2		1.9			0.1		0.6	
5		0.2			0.1			2.1	12		1.9			0.1	11	3.2	
6		0.2			0.1			2.0			1.1			0.1	14	3.2	
7		0.2	6		1.0			1.8	6		1.9			0.1		4.2	
8		0.2	11		1.1			1.6			1.5	23		2.7		3.2	
9		0.2	1		1.1			1.5			1.3	1		2.7		2.5	
10		0.2			1.0			1.3			1.1			2.7		2.0	
11		0.2			0.9			1.2			1.0			2.2		1.6	
12		0.1			0.8			1.1	1		2.0			1.8		1.3	
13		0.1			0.8			1.0			0.8			1.5		1.1	
14		0.1			0.7			0.9			0.7			1.2		0.9	
15		0.1			0.7	1		1.6	1		2.0			1.1		0.8	
16		0.1			0.7			0.7	1		2.1			0.9	3	3.4	
17		0.1	6		1.2			0.7			0.5	13		2.9		0.6	
18		0.1	8		1.2			0.6			0.4	4		2.9		0.5	
19		0.1	6		1.2			0.6			0.4			2.8	8	3.4	
20		0.1			2.0			0.5			0.4			2.3		1.1	
21		0.1			1.8			0.5			0.3	6		3.0		1.0	
22		0.1			1.7			0.5	1		2.2			2.4		0.8	
23		0.1			1.6			0.4			0.2			1.9		0.7	
24		0.1			1.5			0.4	1		2.3			1.6	31	3.4	
25		0.1			1.4			0.4			0.1			1.3	12	3.2	
26		0.1			1.3			0.3			0.1			1.1		6.7	
27		0.1			1.2			0.3			0.1			0.9	9	3.4	
28	1	0.9			1.1			0.3			0.1			0.8		6.6	
29		0.1			1.0	1		1.8			0.1			0.7		5.8	
30		0.1			0.9	1		1.8			0.1	5		3.1		4.7	
31		0.1			0.8			0.8			0.1			0.1		4.7	
2 0.0 5.9			38 0.0 29.1			21 0.0 30.3			25 0.0 27.3			52 0.0 45.2			88 3.2 72.1		
Reserva: 6.7			Reserva: 15.6			Reserva: 6.4			Reserva: 4.0			Reserva: 10.8			Reserva: 23.5		
TOALES ANUALES						Precipitación Anual: 395 100.0 %						Exceso Anual: 5.6 1.4 %					
						Interceptación Anual: 0						Evapotranspiración Real Anual: 368.9 93.4 %					

Capacidad de Campo: 45; Reserva Inicial: 3; Textura: Limosa
Estación de Evapotranspiración: Parcela

Tabla 4.4.1.1.d. Cálculo del Balance Hidrológico del suelo mediante el programa Balshort V.3 para el año hidrológico 2013.

Balance Hidrológico Diario

2013

Area De Estudio: Parcela White						Estación: Parcela															
	ENERO			FEBRERO			MARZO			ABRIL			MAYO			JUNIO					
	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.			
1			3.7			0.2	24	2.1	2.7	20	3.9	1.9			1.1	2		0.9			
2			2.9			0.2		5	2.3	2.7	1			1.0				0.2			
3			2.2			0.2				5.3	1			0.9				0.2			
4			1.7			0.2				4.9			1	1.3				0.2			
5	6		3.4			0.1				4.2			1	0.8		1		0.9			
6			1.9			0.1				3.5			1	1.2				0.2			
7			1.5			0.1	6			2.6				0.7				0.2			
8			1.2			0.1				3.4				0.6				0.2			
9			1.0			0.1				2.8				0.6				0.1			
10			0.9			0.1				2.3			1	1.7				0.5			
11			0.7			0.1				1.9	4			0.5				0.1			
12	1		3.4			0.1				1.6				0.5				0.1			
13			0.3			0.1				1.3				0.4				0.1			
14			0.3			0.1				1.1				0.4				0.1			
15			0.3			0.1	1			2.3			1	1.1				0.1			
16			0.2			0.1	1			2.3				0.4				0.1			
17			0.2			0.1				0.6				1.0				0.3			
18			0.2			0.1				0.5				0.9				0.1			
19			0.2			0.1				0.5				0.8				0.1			
20			0.2			0.1				0.4				0.3				0.1			
21			0.2			0.1				0.4				0.3				0.1			
22			0.1			0.1				0.3				0.2				0.1			
23	1		3.3	1		2.9				0.3				0.2				0.1			
24			0.0	1		1.0	13			2.1				0.2				0.1			
25			0.0			0.0				1.5				0.2				0.1			
26			0.0			0.0				1.3				0.2				0.1			
27			0.0			0.0				1.1	2			0.2				0.1			
28			0.0	25		2.7				1.0	13			0.2				0.1			
29	7		3.3							0.8				0.2				0.1			
30			0.2				19			2.0				0.2				0.1			
31			0.2				1			1.9				0.2				0.1			
	15	0.0	34.0	27	0.0	9.0	70	4.3	59.8	42	3.9	46.3	3	0.0	15.5	3	0.0	5.1			
	Reserva:		5.0	Reserva:		23.1	Reserva:		28.9	Reserva:		20.7	Reserva:		8.2	Reserva:		6.1			
JULIO						AGOSTO			SEPTIEMBRE			OCTUBRE			NOVIEMBRE			DICIEMBRE			
P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	
1					0.1			0.8			0.2			3.2	1		2.5			0.1	
2					0.1			0.8			0.2			2.9			2.9			0.1	
3					0.1			0.7			0.2	5		1.9			2.4			0.1	
4				1		1.0					0.2			2.9			2.0			0.1	
5	18		0.8	2		1.0					0.2			2.6			1.7			0.1	
6	2		0.8			0.8	2			1.5				2.3	6		2.6			0.1	
7			0.9			0.7	3			1.5				2.0			2.0			0.1	
8			0.8			0.7				0.3				1.8			1.7			0.1	
9	9		0.8			0.6				0.3	2			1.9	6		2.7			0.1	
10			1.2			0.6				0.3				1.6			2.0			0.1	
11			1.1			0.6				0.2				1.4			1.6			0.1	
12			1.1			0.5			6		1.6			1.2			1.4			0.1	
13			1.0			0.5				0.6				1.1			1.2			0.1	
14			1.0			0.5				0.5				0.9			2.9			0.0	
15			0.9			0.5	1			1.6				0.8	1		2.9			0.0	
16			0.9			0.4	3			1.6		9		2.0			0.5			0.0	
17	2		0.8			0.4				0.6				1.7			0.5			0.0	
18	1		0.8			0.4				0.5		2		2.1			0.4			0.0	
19			1.0			0.4				0.5				1.5			0.4			0.0	
20			0.9			0.4	1			1.7	1			2.2			0.3			0.0	
21	1		0.8			0.3	2			1.7	1			2.2			0.3			0.0	
22			0.9	1		1.2				0.4	1			2.2			0.3			0.0	
23			0.9			0.3				0.4				0.8	3		3.0			0.0	
24			0.8			0.3				0.4				0.8	1		3.0			0.0	
25			0.8			0.3				0.3				0.7			0.1			0.0	
26			0.7			0.3				0.3				0.6			0.1			0.0	
27			0.7			0.3				0.3				0.5			0.1			0.0	
28			0.7			0.3	18			1.8	6			2.4			0.1			0.0	
29			0.6			0.2	15			1.8	11			2.4			0.1			0.0	
30	5		0.9			0.2				3.4				2.3			0.1			0.0	
31			0.9			0.2					9			2.5			0.2			0.0	
	38	0.0	23.8	4	0.0	16.3	51	0.0	24.9	47	0.0	55.2	19	0.0	41.6	0	0.0	1.5			
	Reserva:		20.3	Reserva:		8.0	Reserva:		34.1	Reserva:		25.9	Reserva:		3.3	Reserva:		1.8			
TOTALES ANUALES		Precipitación Anual: 319 100.0 %						Exceso Anual: 8.2 2.6 %						Intercepción Anual: 0 Evapotranspiración Real Anual: 333.0 104.4 %							
Capacidad de Campo: 45; Reserva Inicial: 24; Textura: Limosa																					
Estación de Evapotranspiración: Parcela																					

Tabla 4.4.1.1.e. Cálculo del Balance Hidrológico del suelo mediante el programa Balshort V.3 para el año hidrológico 2014.

Balance Hidrológico Diario

2014

Area De Estudio: Parcela White										Estación: Parcela																			
	ENERO			FEBRERO			MARZO			ABRIL			MAYO			JUNIO													
	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.											
1			0.0			0.0			0.9			3.7	1		1.3			1.0											
2			0.0			0.0			0.8	2		1.9	8		1.3			0.9											
3			0.0			0.0	2		2.7	1		1.9			1.5			0.9											
4			0.0			0.0			0.6	11	0.8	1.8			1.3			0.8											
5			0.0	14		3.2			0.5	1		1.8			1.2			0.7											
6			0.0			1.1			0.4			3.5			1.1	2		0.9											
7			0.0			0.9			0.4	43	36.8	1.8	3		1.2	1		0.9											
8			0.0			0.8			0.4	1		1.7			1.1			0.8											
9			0.0			0.7			0.3			3.4			1.0			0.7											
10			0.0			0.6			0.3			3.2	7		1.2	5		0.9											
11			0.0			0.5			0.3			3.0	2		1.1			0.9											
12			0.0			0.4	4		2.4	2		1.6	1		1.1	1		0.9											
13			0.0			0.4	10		2.4			2.7	8		1.1			0.8											
14			0.0			0.3			1.3			2.4	1		1.1			0.8											
15			0.0			0.3			1.1			2.2	1		1.1			0.7											
16			0.0	1		3.1	2		2.3			1.9	7		1.1			0.7											
17			0.0		10	3.0			0.9			1.7		2.0				0.6											
18	1		1.0			0.9			0.8			1.5	1		1.1			0.6											
19			0.0		20	3.0			0.7			1.3		1.9				0.6											
20	1		1.0		6	3.0	1		2.2			1.2	7		1.0			0.5											
21	1		1.0			4.4	1		2.2			1.0		2.0				0.5											
22			0.0			3.6			0.4			0.9		2.0				0.5											
23			0.0			2.8			0.3			0.8		1.9	1			0.8											
24			0.0	1		2.9	11		2.1			0.8		1.8				0.5											
25			0.0			1.9	2		2.1			0.7		1.7				0.4											
26			0.0			1.5			1.2			0.6		1.6				0.4											
27			0.0			1.2			1.0	9		1.4		1.5				0.4											
28			0.0			1.0			0.9	1		1.3		1.4				0.4											
29			0.0				1		2.0			1.2		1.3				0.4											
30			0.0				33	0.3	2.0			1.1		1.2				0.3											
31			0.0						3.8					1.1															
3			0.0	3.7	52			0.0	41.5	67			0.3	39.4	71			37.6	53.9	47			0.0	42.1	10			0.0	20.2
Reserva:			1.3		Reserva:			11.9			Reserva:			39.2			Reserva:			18.6			Reserva:			23.5			
7					14					21					28					35					42				
Reserva:					Reserva:					Reserva:					Reserva:					Reserva:					Reserva:				
1					2					3					4					5					6				
Reserva:					Reserva:					Reserva:					Reserva:					Reserva:					Reserva:				
18			0.9		25					32					39					46					53				
Reserva:			22.2		Reserva:			29.5			Reserva:			8.3			Reserva:			25.7			Reserva:			2.9			
83			37.8	36.3	40			1.0	31.7	6			0.0	27.2	155			51.0	86.6	16			0.0	38.8	23			0.0	19.6
Reserva:			22.2		Reserva:			29.5			Reserva:			8.3			Reserva:			25.7			Reserva:			2.9			
TOTALES ANUALES										Precipitación Anual: 573 100.0 % Exceso Anual: 127.7 22.3 %																			
										Interceptación Anual: 0 Evapotranspiración Real Anual: 440.9 76.9 %																			
Capacidad de Campo: 45; Reserva Inicial: 2; Textura: Limosa										Estación de Evapotranspiración: Parcela																			

Tabla 4.4.1.1.f. Cálculo del Balance Hidrológico del suelo mediante el programa Balshort V.3 para el año hidrológico 2015.

Balance Hidrológico Diario

2015

Area De Estudio: Parcela White						Estación: Parcela																
	ENERO			FEBRERO			MARZO			ABRIL			MAYO			JUNIO						
	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.				
1	1		3.4			1.5			0.4			0.5	3		1.3			0.7				
2			0.1			1.2			0.3			0.5	19	6.0	1.3			0.7				
3			0.1		4	3.2		4	2.7			0.4			2.5			0.6				
4			0.1		13	3.2			0.4			0.4			2.5			0.6				
5	2		3.4		1	3.2			0.4			0.3	1		1.2			0.5				
6			0.0		3	3.2			0.3			0.3			2.3			0.5				
7	3		3.4			2.6			0.3	4		1.8			2.2			0.5				
8			0.0		10	3.2		7	2.5			0.4			2.0			0.4				
9			0.0			3.5		3	2.5			0.4			1.9		1	0.9				
10			0.0			2.7			0.8			0.4			1.7			0.4				
11			0.0			2.1			0.7			0.3			1.6			0.4				
12			0.0			1.7		17	2.4			0.3			1.5			0.4				
13			0.0			1.4			2.8	1		1.6			1.3			0.3				
14			0.0			1.1			2.3			0.2			1.2			0.3				
15			0.0			0.9			1.9			1.6			1.1			0.3				
16			0.0		1	3.1			1.6	30		1.5			1.0			0.3				
17			0.0		4	3.0		3	2.3	5		1.5			0.9			0.3				
18	31		3.4		11	3.0		1	2.3			3.0			0.9			0.3				
19			4.8			1.9		7	2.2			2.9			0.8			0.3				
20			3.7			1.6			1.9			2.7			0.7			0.2				
21			2.9			1.3			1.6			2.5			0.7			0.2				
22	17		3.3			1.1			1.4			2.3			0.6			0.2				
23	6		3.3			0.9			1.2			2.1			0.6			0.2				
24			5.7			0.8			1.0			1.9			0.5			0.2				
25			4.6			0.7			0.9			1.7			0.5			0.2				
26	11		3.3			0.6			0.8			1.5			0.5			0.2				
27			5.2			0.5			0.7			1.4			0.4			0.2				
28			4.1			0.4			0.6	15		1.3	8		1.0			0.2				
29			3.2						0.5			2.3			0.8			0.2				
30			2.4					3	2.0			2.2	1		1.0			0.2				
31			1.9						0.6						0.8							
71	0.0	62.5		47	0.0	53.8		45	0.0	42.1		60	0.0	40.4		32	6.0	37.3		1	0.0	10.9
Reserva: 14.5			Reserva: 7.8			Reserva: 10.6			Reserva: 30.3			Reserva: 19.0			Reserva: 9.1							
	JULIO			AGOSTO			SEPTIEMBRE			OCTUBRE			NOVIEMBRE			DICIEMBRE						
	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.	P	EXC.	E.R.				
1	1		0.8			0.8			0.8	15		1.8			0.1			0.0				
2			0.2			0.8			0.8	1		1.8			0.1			0.0				
3			0.2			0.7			0.7			1.4			0.1			0.0				
4			0.2			0.7			0.6			1.2			0.1			0.0				
5			0.1		7	1.0			0.6	7		1.9			0.1			0.0				
6			0.1		8	1.0			0.6	1		1.9			0.1			0.0				
7			0.1			1.6		4	1.5			1.6			0.1			0.0				
8			0.1		2	1.0			0.7			1.4			0.1			0.0				
9			0.1		1	1.1			0.7			1.3	1		2.7			0.0				
10			0.1			1.6			0.6			1.1			0.0			0.0				
11	2		0.8			1.5			0.6			1.0			0.0			0.0				
12	4		0.8			1.4			0.5			0.9			0.0			0.0				
13			0.3			1.3			0.5			0.8			0.0			0.0				
14			0.3			1.2			0.5	4		2.0			0.0			0.0				
15			0.3			1.1			0.4	1		2.0			0.0			0.0				
16			0.2			1.0			0.4			0.8			0.0			0.0				
17			0.2			1.0			0.4			0.7	1		1.0			0.0				
18			0.2			0.9			0.4			0.7			0.0			0.0				
19			0.2			0.9			0.3			0.6			0.0			0.0				
20			0.2			0.8			0.3	1		2.2			0.0			0.0				
21			0.2			0.7		2	1.7			0.5			0.0			0.0				
22			0.2		13	1.2			0.3	2		2.2			0.0			0.0				
23			0.2			1.7		1	1.7			0.4			0.0			0.0				
24			0.2			1.6			0.2	1		2.3			0.0			0.0				
25			0.2			1.5		2	1.7	1		2.3			0.0			0.0				
26			0.2			1.3			0.3	1		2.3			0.0			0.0				
27			0.2			1.2			0.2			0.1			0.0			0.0				
28			0.2			1.1			0.2			0.1			0.0			0.0				
29			0.2			1.0			0.2			0.1			0.0			0.0				
30	13		0.9			1.0			0.2			0.1			0.0			0.0				
31			0.8			0.9						0.1			0.0			0.0				
20	0.0	9.2		31	0.0	34.6		9	0.0	18.7		35	0.0	37.7		2	0.0	4.7		0	0.0	0.3
Reserva: 20.0			Reserva: 16.4			Reserva: 6.6			Reserva: 3.9			Reserva: 1.2			Reserva: 0.9							
TOTALES ANUALES		Precipitación Anual: 353		100.0 %		Exceso Anual: 6.0		1.7 %		Interceptación Anual: 0		Evapotranspiración Real Anual: 352.1		99.7 %								
Capacidad de Campo: 45;		Reserva Inicial: 6;		Textura: Limosa																		
Estación de Evapotranspiración: Parcela																						

Tabla 4.4.1.2.a. Cálculo del Balance Hidrológico del suelo mediante el software HYDRUS 1D. Componentes del balance hídrico del suelo obtenidos durante el periodo de calibración (año 2006).

Año 2006							
Time	sum(rTop)	sum(rRoot)	sum(vTop)	sum(vRoot)	sum(vBot)	sum(Infil)	sum(Evap)
[T]	[L]	[L]	[L]	[L]	[L]	[L]	[L]
30	-4,67E+00	1,84E+01	-4,64E+00	5,87E+00	-5,62E-01	4,66E+00	1,99E-02
60	-1,67E+01	3,45E+01	-1,66E+01	1,25E+01	-4,19E+00	1,67E+01	3,89E-02
90	-1,86E+01	4,63E+01	-1,86E+01	1,53E+01	-4,22E+00	1,86E+01	5,47E-02
120	-2,18E+01	5,33E+01	-2,17E+01	1,77E+01	-4,52E+00	2,18E+01	6,39E-02
150	-2,19E+01	5,57E+01	-2,19E+01	1,81E+01	-4,52E+00	2,19E+01	6,61E-02
180	-2,27E+01	5,82E+01	-2,26E+01	1,88E+01	-4,53E+00	2,27E+01	6,99E-02
210	-2,89E+01	5,99E+01	-2,89E+01	1,98E+01	-6,14E+00	2,89E+01	7,12E-02
240	-2,97E+01	6,28E+01	-2,97E+01	2,24E+01	-7,40E+00	2,97E+01	7,41E-02
270	-3,16E+01	6,96E+01	-3,15E+01	2,42E+01	-7,41E+00	3,16E+01	8,16E-02
300	-4,29E+01	8,08E+01	-4,28E+01	3,14E+01	-8,14E+00	4,29E+01	9,57E-02
330	-4,59E+01	9,57E+01	-4,58E+01	3,62E+01	-9,02E+00	4,59E+01	1,16E-01
360	-5,37E+01	1,14E+02	-5,36E+01	4,27E+01	-9,28E+00	5,37E+01	1,40E-01
365	-5,39E+01	1,17E+02	-5,37E+01	4,31E+01	-9,28E+00	5,39E+01	1,42E-01

Tabla 4.4.1.2.b. Cálculo del Balance Hidrológico del suelo mediante el software HYDRUS 1D. Componentes del balance hídrico del suelo obtenidos durante el periodo de simulación (año 2011-2015).

Año 2011-2015							
Time	sum(rTop)	sum(rRoot)	sum(vTop)	sum(vRoot)	sum(vBot)	sum(Infil)	sum(Evap)
[T]	[L]	[L]	[L]	[L]	[L]	[L]	[L]
30	-1.42E+01	2.03E+01	-1.42E+01	1.23E+01	-3.40E+00	1.42E+01	2.21E-02
60	-1.95E+01	3.90E+01	-1.94E+01	1.71E+01	-3.49E+00	1.95E+01	3.26E-02
90	-2.50E+01	5.30E+01	-2.49E+01	2.21E+01	-3.68E+00	2.50E+01	4.22E-02
120	-2.68E+01	6.23E+01	-2.67E+01	2.40E+01	-3.69E+00	2.67E+01	4.63E-02
150	-3.09E+01	6.88E+01	-3.08E+01	2.72E+01	-4.46E+00	3.09E+01	5.36E-02
180	-3.12E+01	7.38E+01	-3.11E+01	2.77E+01	-4.46E+00	3.11E+01	5.53E-02
210	-3.17E+01	7.84E+01	-3.16E+01	2.82E+01	-4.46E+00	3.16E+01	5.79E-02
240	-3.21E+01	8.50E+01	-3.20E+01	2.86E+01	-4.46E+00	3.21E+01	6.10E-02
270	-3.31E+01	9.44E+01	-3.30E+01	2.95E+01	-4.46E+00	3.30E+01	6.44E-02
300	-3.68E+01	1.06E+02	-3.67E+01	3.28E+01	-4.47E+00	3.67E+01	7.21E-02
330	-4.62E+01	1.23E+02	-4.61E+01	3.94E+01	-6.62E+00	4.61E+01	8.88E-02
360	-5.24E+01	1.43E+02	-5.23E+01	4.54E+01	-6.81E+00	5.24E+01	9.98E-02
390	-5.59E+01	1.63E+02	-5.58E+01	4.86E+01	-6.81E+00	5.59E+01	1.06E-01
420	-5.87E+01	1.82E+02	-5.85E+01	5.12E+01	-6.81E+00	5.86E+01	1.13E-01
450	-6.59E+01	1.97E+02	-6.58E+01	5.79E+01	-7.10E+00	6.59E+01	1.27E-01
480	-6.65E+01	2.07E+02	-6.63E+01	5.86E+01	-7.10E+00	6.65E+01	1.30E-01
510	-6.83E+01	2.14E+02	-6.81E+01	6.02E+01	-7.11E+00	6.83E+01	1.35E-01

540	-6.94E+01	2.19E+02	-6.92E+01	6.13E+01	-7.11E+00	6.94E+01	1.38E-01
570	-6.99E+01	2.24E+02	-6.97E+01	6.18E+01	-7.11E+00	6.99E+01	1.41E-01
600	-7.39E+01	2.30E+02	-7.37E+01	6.45E+01	-7.18E+00	7.39E+01	1.49E-01
630	-7.58E+01	2.39E+02	-7.56E+01	6.70E+01	-7.24E+00	7.57E+01	1.57E-01
660	-7.83E+01	2.50E+02	-7.81E+01	6.94E+01	-7.25E+00	7.82E+01	1.60E-01
690	-8.25E+01	2.66E+02	-8.23E+01	7.30E+01	-7.28E+00	8.25E+01	1.68E-01
720	-8.72E+01	2.85E+02	-8.70E+01	7.77E+01	-7.30E+00	8.71E+01	1.79E-01
750	-9.32E+01	3.06E+02	-9.30E+01	8.31E+01	-7.77E+00	9.32E+01	1.87E-01
780	-9.42E+01	3.25E+02	-9.39E+01	8.41E+01	-7.77E+00	9.41E+01	1.89E-01
810	-1.00E+02	3.40E+02	-1.00E+02	8.89E+01	-8.80E+00	1.00E+02	1.98E-01
840	-1.06E+02	3.51E+02	-1.06E+02	9.39E+01	-9.35E+00	1.06E+02	2.07E-01
870	-1.08E+02	3.59E+02	-1.08E+02	9.57E+01	-9.37E+00	1.08E+02	2.13E-01
900	-1.08E+02	3.64E+02	-1.08E+02	9.62E+01	-9.37E+00	1.08E+02	2.15E-01
930	-1.12E+02	3.69E+02	-1.11E+02	9.82E+01	-9.51E+00	1.12E+02	2.15E-01
960	-1.12E+02	3.75E+02	-1.12E+02	9.98E+01	-9.52E+00	1.12E+02	2.21E-01
990	-1.14E+02	3.83E+02	-1.14E+02	1.01E+02	-9.52E+00	1.14E+02	2.24E-01
1020	-1.19E+02	3.94E+02	-1.19E+02	1.06E+02	-9.72E+00	1.19E+02	2.31E-01
1050	-1.24E+02	4.09E+02	-1.24E+02	1.10E+02	-9.74E+00	1.24E+02	2.42E-01
1080	-1.24E+02	4.28E+02	-1.24E+02	1.11E+02	-9.74E+00	1.24E+02	2.44E-01
1110	-1.24E+02	4.48E+02	-1.24E+02	1.11E+02	-9.74E+00	1.24E+02	2.45E-01
1140	-1.26E+02	4.68E+02	-1.26E+02	1.12E+02	-9.74E+00	1.26E+02	2.48E-01
1170	-1.31E+02	4.84E+02	-1.31E+02	1.17E+02	-9.79E+00	1.31E+02	2.59E-01
1200	-1.42E+02	4.96E+02	-1.42E+02	1.24E+02	-1.31E+01	1.42E+02	2.65E-01
1230	-1.46E+02	5.04E+02	-1.46E+02	1.28E+02	-1.31E+01	1.46E+02	2.76E-01
1260	-1.48E+02	5.09E+02	-1.48E+02	1.31E+02	-1.32E+01	1.48E+02	2.84E-01
1290	-1.55E+02	5.14E+02	-1.55E+02	1.33E+02	-1.41E+01	1.55E+02	2.88E-01
1320	-1.57E+02	5.20E+02	-1.57E+02	1.35E+02	-1.68E+01	1.57E+02	2.94E-01
1350	-1.62E+02	5.28E+02	-1.61E+02	1.39E+02	-1.76E+01	1.61E+02	3.00E-01
1380	-1.71E+02	5.38E+02	-1.71E+02	1.44E+02	-2.10E+01	1.71E+02	3.05E-01
1410	-1.79E+02	5.52E+02	-1.79E+02	1.51E+02	-2.22E+01	1.79E+02	3.20E-01
1440	-1.80E+02	5.71E+02	-1.79E+02	1.52E+02	-2.22E+01	1.80E+02	3.23E-01
1470	-1.82E+02	5.91E+02	-1.82E+02	1.55E+02	-2.22E+01	1.82E+02	3.32E-01
1500	-1.92E+02	6.11E+02	-1.91E+02	1.63E+02	-2.24E+01	1.92E+02	3.47E-01
1530	-1.95E+02	6.28E+02	-1.95E+02	1.66E+02	-2.24E+01	1.95E+02	3.55E-01
1560	-1.99E+02	6.40E+02	-1.98E+02	1.70E+02	-2.24E+01	1.98E+02	3.63E-01
1590	-2.06E+02	6.49E+02	-2.06E+02	1.75E+02	-2.34E+01	2.06E+02	3.72E-01
1620	-2.07E+02	6.55E+02	-2.07E+02	1.77E+02	-2.34E+01	2.07E+02	3.79E-01
1650	-2.07E+02	6.60E+02	-2.07E+02	1.77E+02	-2.34E+01	2.07E+02	3.79E-01
1680	-2.11E+02	6.65E+02	-2.10E+02	1.79E+02	-2.35E+01	2.11E+02	3.84E-01
1710	-2.12E+02	6.72E+02	-2.12E+02	1.82E+02	-2.35E+01	2.12E+02	3.94E-01
1740	-2.15E+02	6.82E+02	-2.15E+02	1.84E+02	-2.35E+01	2.15E+02	3.99E-01
1770	-2.16E+02	6.96E+02	-2.16E+02	1.86E+02	-2.35E+01	2.16E+02	4.02E-01
1800	-2.17E+02	7.13E+02	-2.16E+02	1.86E+02	-2.35E+01	2.17E+02	4.06E-01
1824	-2.17E+02	7.30E+02	-2.16E+02	1.86E+02	-2.35E+01	2.17E+02	4.06E-01

III - ANEXO CARACTERIZACIÓN ZNS

Tabla 5.2.1. Clasificación textural de los sedimentos que componen la zona no saturada en la parcela experimental.

Z (cm)	Muestra	% arena	% limo	% arcilla	Clasificación de USDA	Clasificación Shepard (1954)
30	a	56,9	37,0	6,1	Franco arenoso	Arena limosa
	b	53,4	37,7	8,9	Franco arenoso	Arena limosa
60	a	72,7	24,4	1,9	Franco arenoso	Arena limosa
	b	46,1	50,1	3,8	Franco limoso	Limo arenoso
90	a	53,6	42,7	3,7	Franco arenoso	Arena limosa
	b	40,0	55,2	4,8	Franco limoso	Limo arenoso
120	a	97,0	2,1	0,9	Arena	Arena
	b	94,8	4,5	0,7	Arena	Arena
150	a	98,0	1,3	0,7	Arena	Arena
	b	87,8	10,5	1,7	Arena	Arena
180	a	97,0	2,5	0,5	Arena	Arena
	b	89,2	9,2	1,6	Arena	Arena

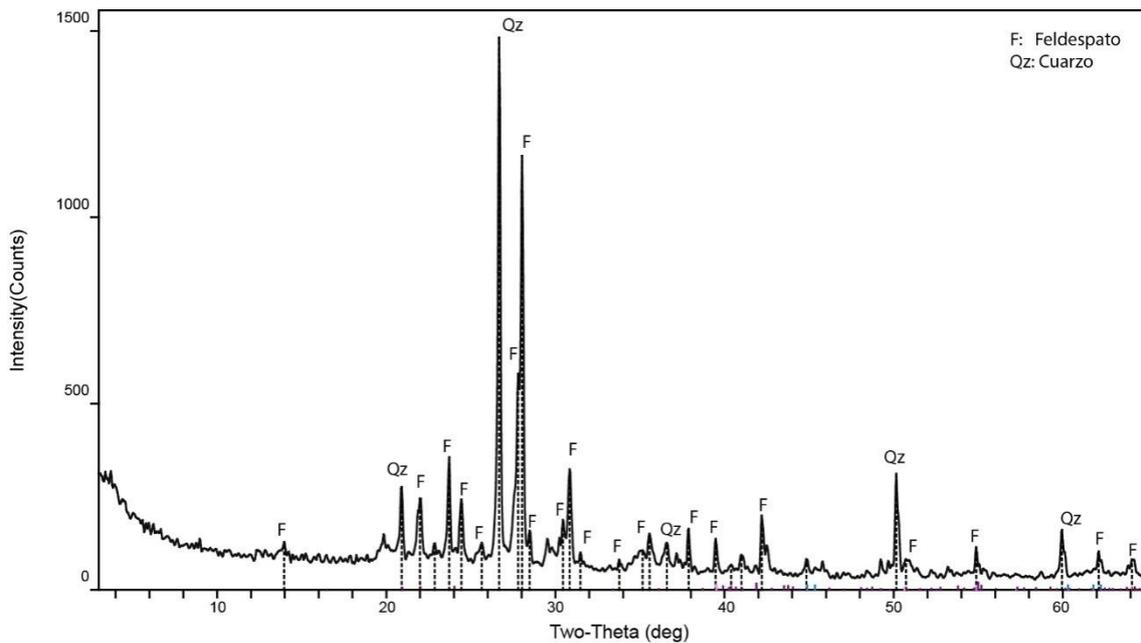


Figura 5.2.2.a. Difractograma de rayos x para el nivel de 30 cm, fracción gruesa (>63µm).

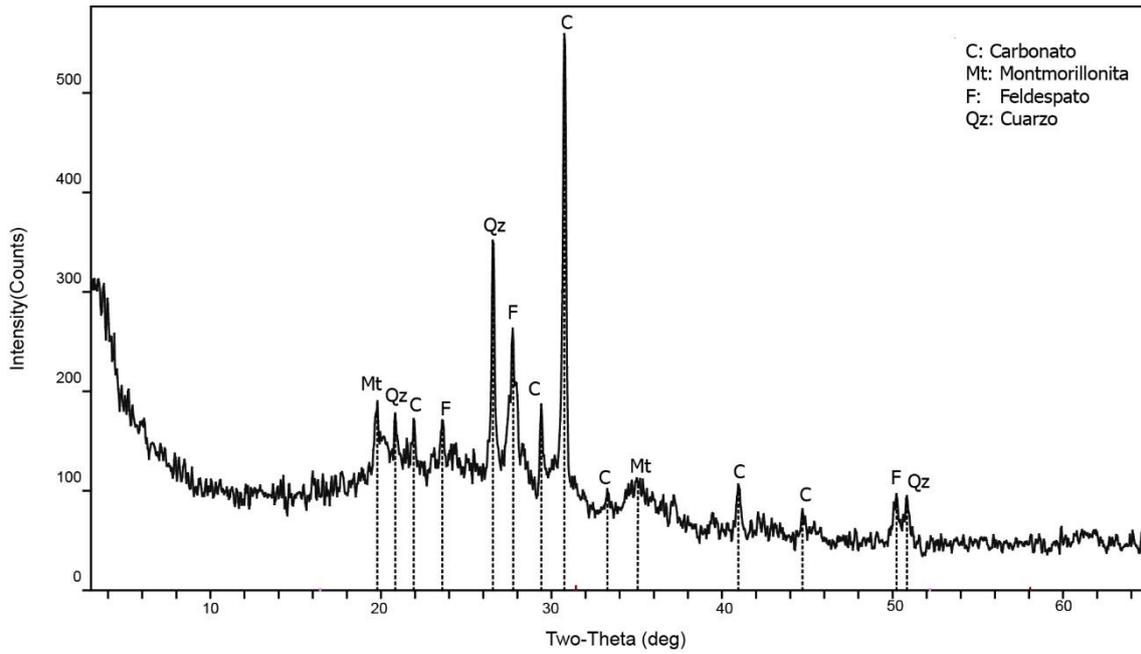


Figura 5.2.2.b. Difractograma de rayos x para el nivel de 30 cm, fracción fina (<63µm).

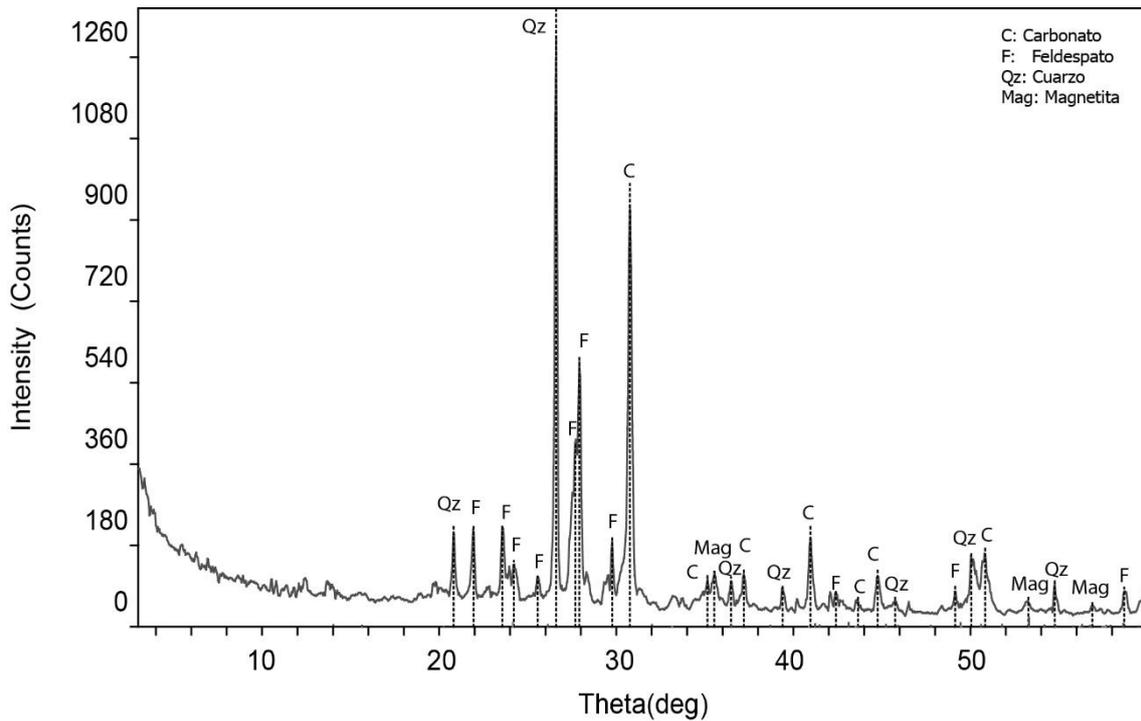


Figura 5.2.2.c. Difractograma de rayos x para el nivel de 60 cm, fracción gruesa (>63µm).

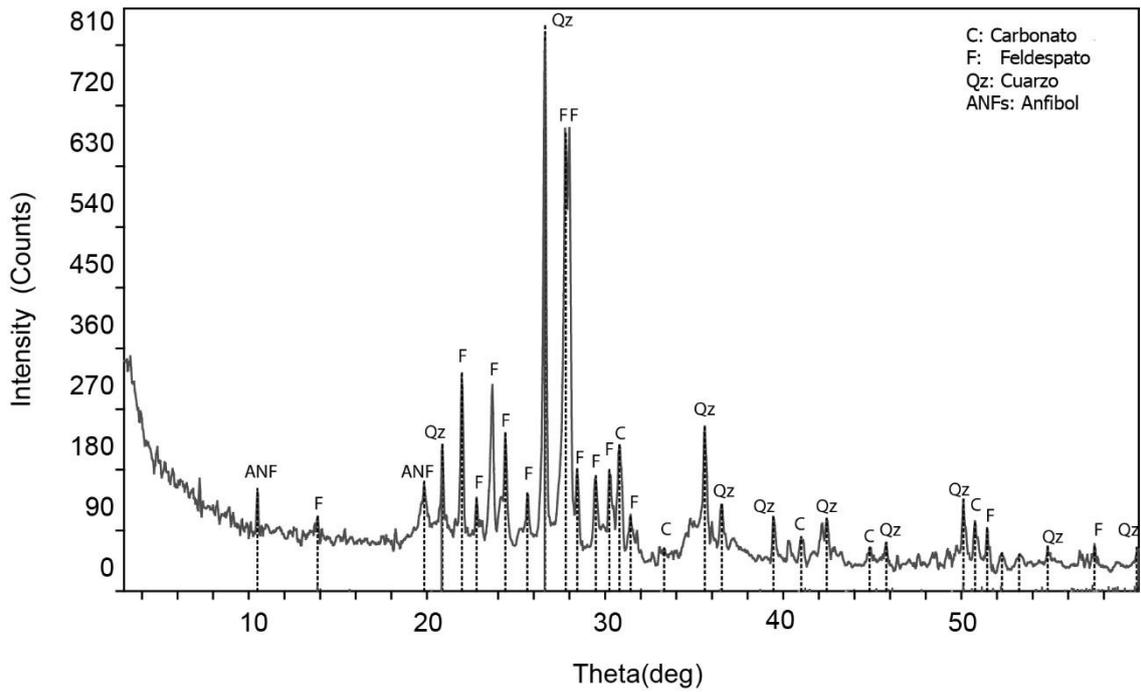


Figura 5.2.2.d. Difractograma de rayos x para el nivel de 60 cm, fracción fina (<63µm).

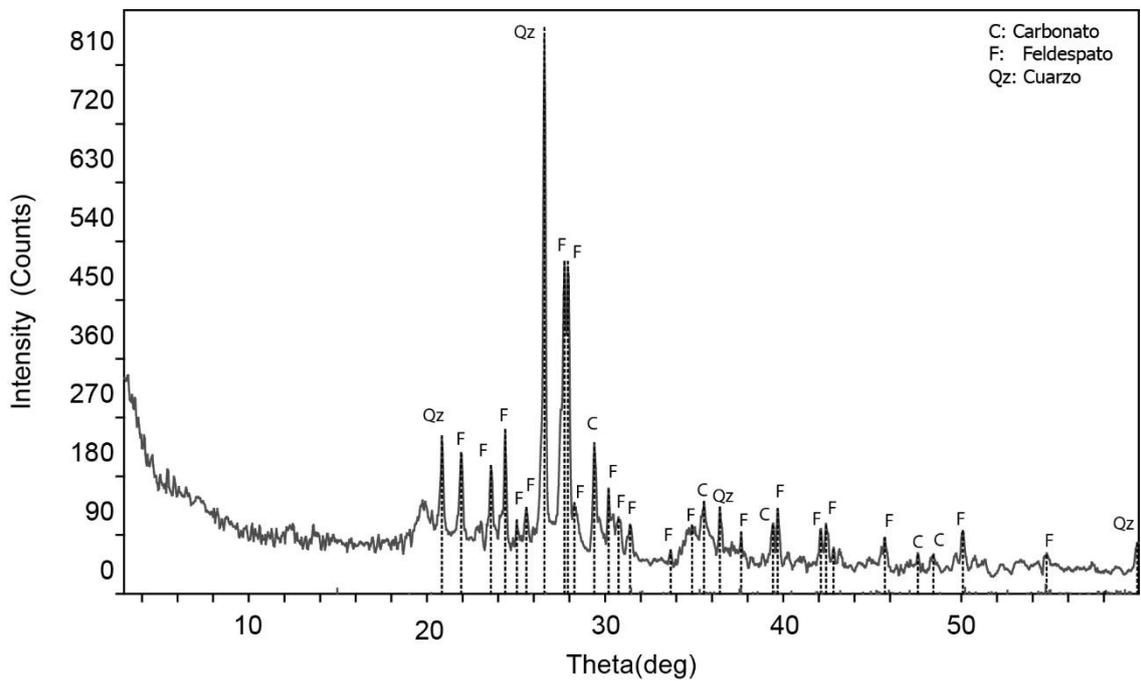


Figura 5.2.2.e. Difractograma de rayos x para el nivel de 90 cm, fracción gruesa (>63µm).

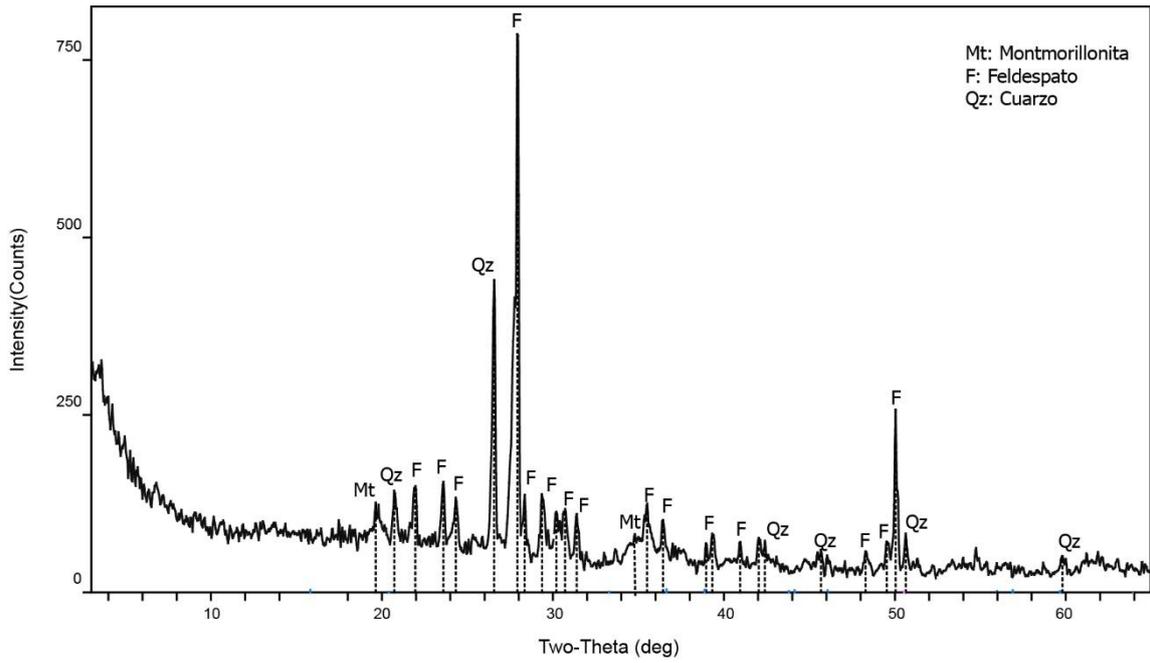


Figura 5.2.2.f. Difractograma de rayos x para el nivel de 90 cm, fracción fina (<63µm).

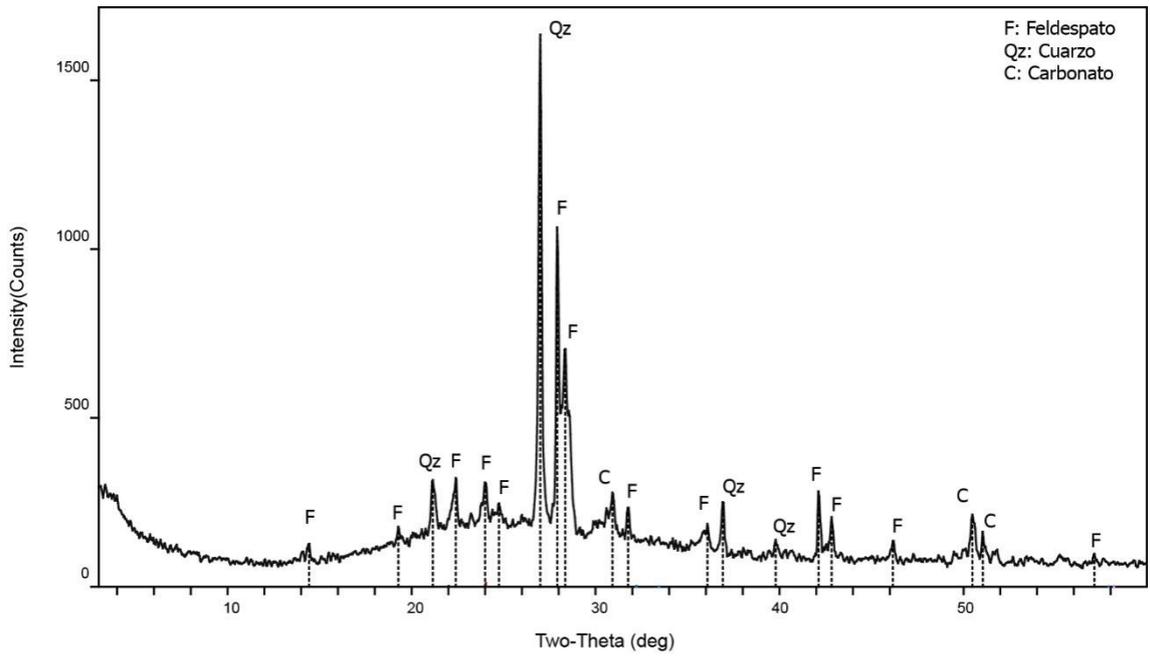


Figura 5.2.2.g. Difractograma de rayos x para el nivel de 120 cm, fracción gruesa (>63µm).

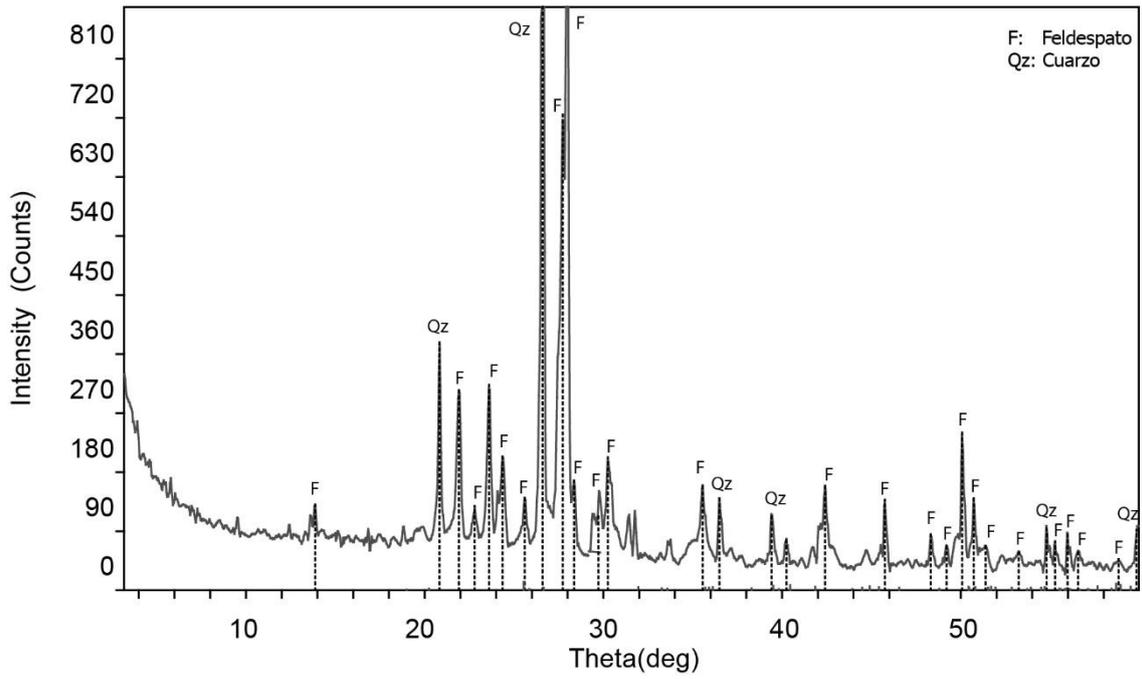


Figura 5.2.2.h. Difractograma de rayos x para el nivel de 150 cm, fracción gruesa (>63µm).

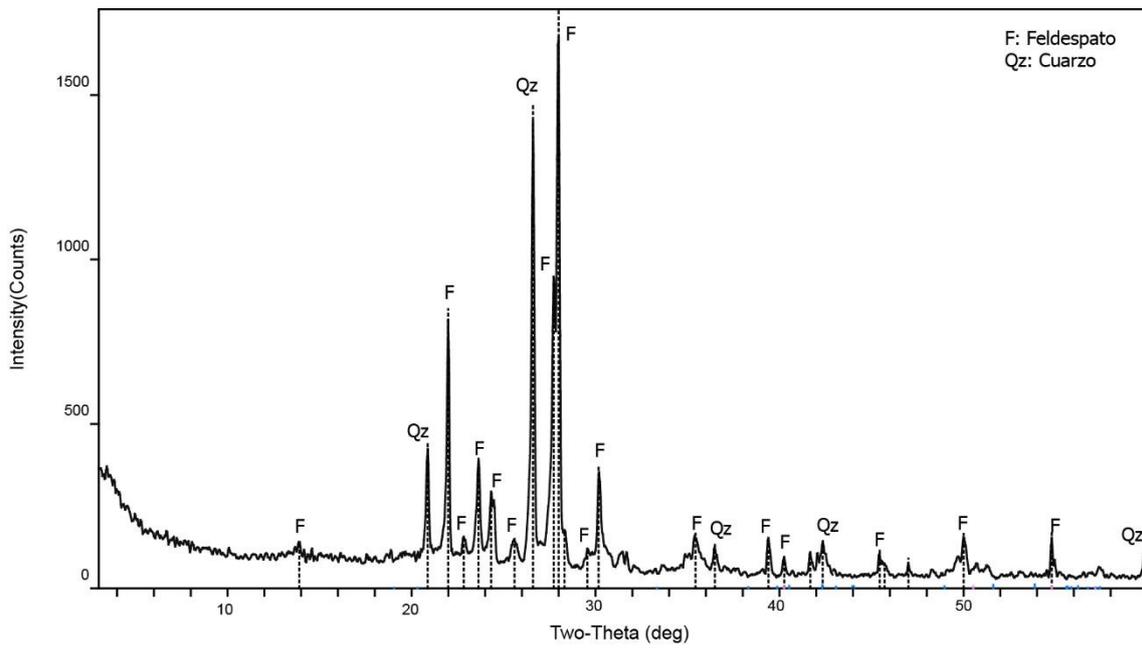


Figura 5.2.2.i. Difractograma de rayos x para el nivel de 180 cm, fracción gruesa (>63µm).

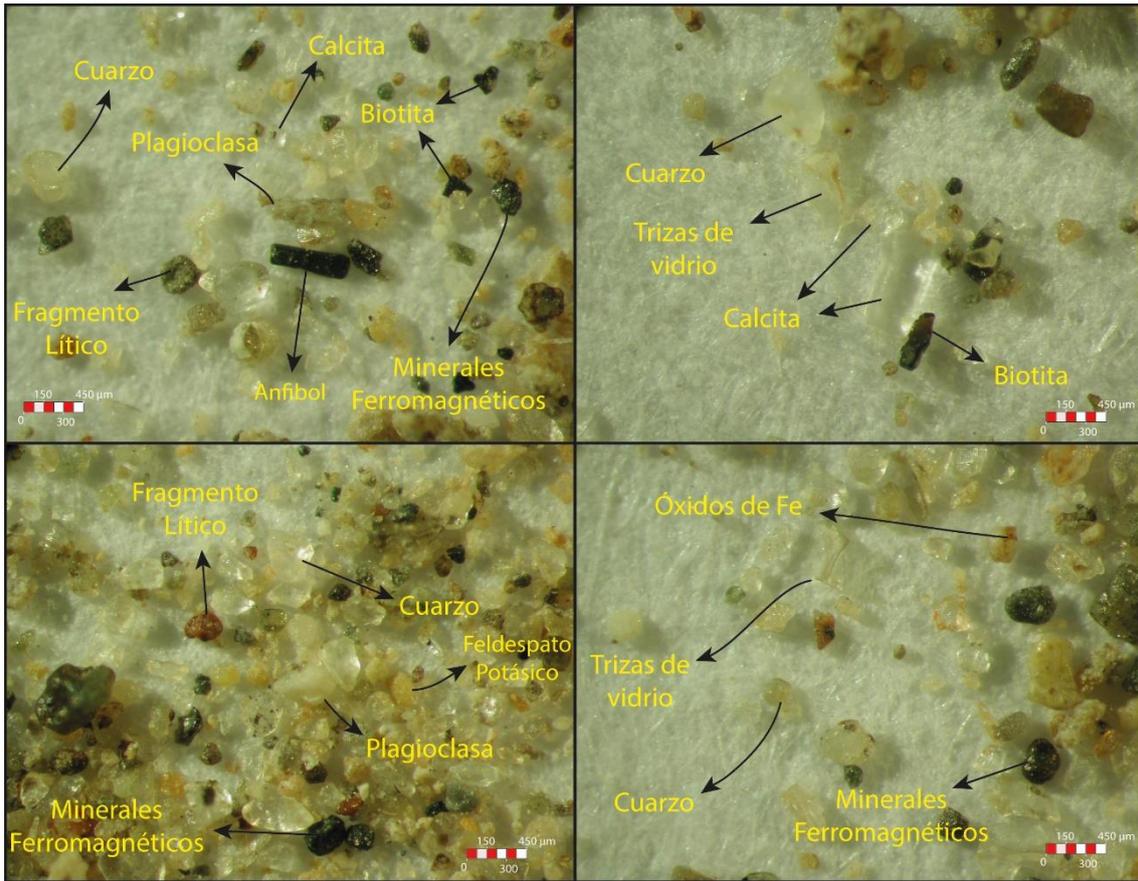


Figura 5.2.2.j. Mineralogía del material de relleno superior de la parcela experimental.

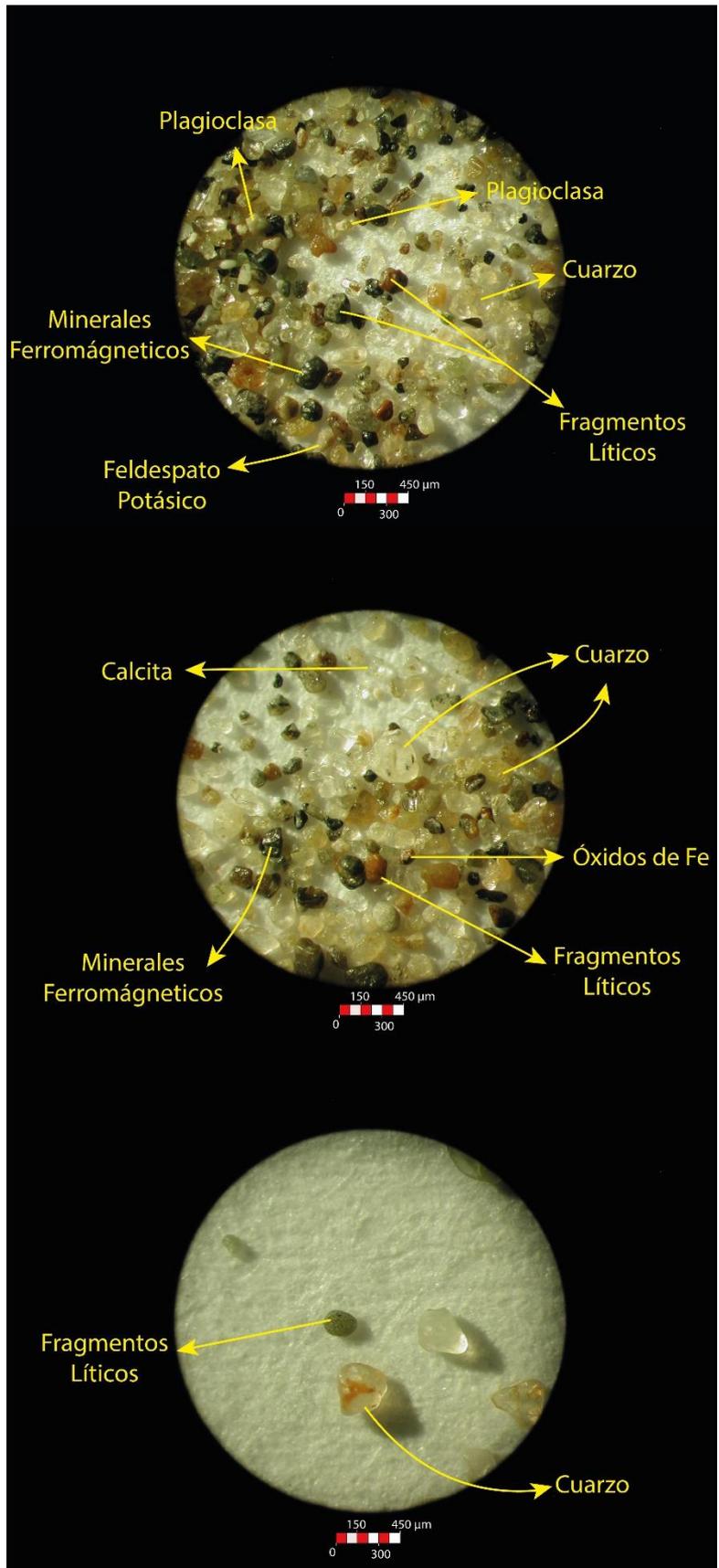


Figura 5.2.2.k. Mineralogía del material de relleno inferior de la parcela experimental.

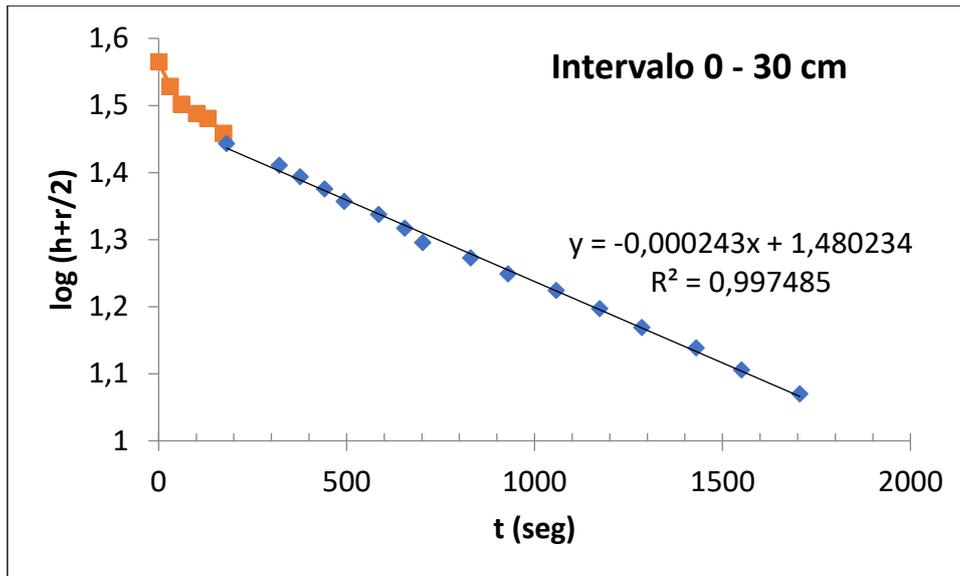


Figura 5.7.2.1.1.a. Gráfica de $(h(t_i)+r/2)$ vs t para el intervalo 0 – 30 cm.

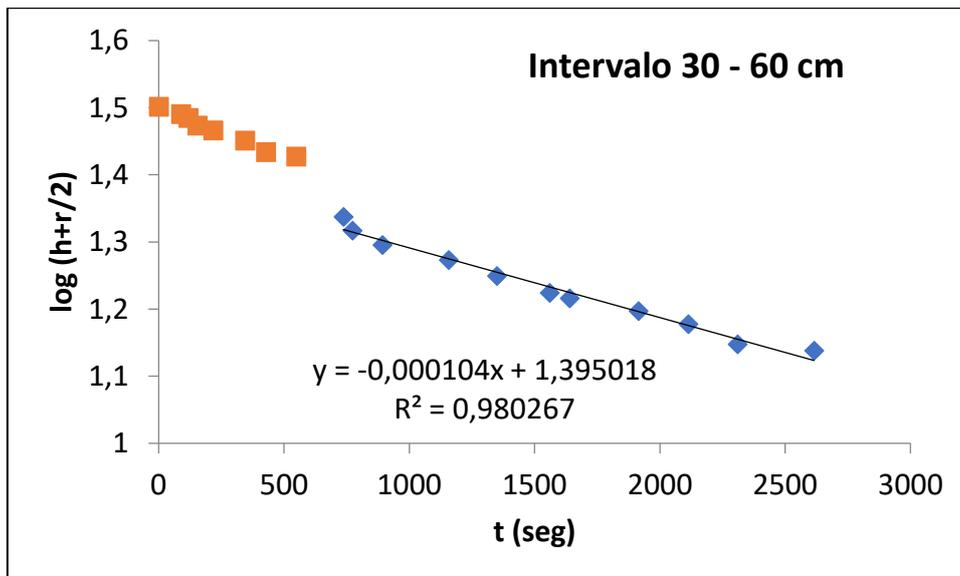


Figura 5.7.2.1.1.b. Gráfica de $(h(t_i)+r/2)$ vs t para el intervalo 30 – 60 cm.

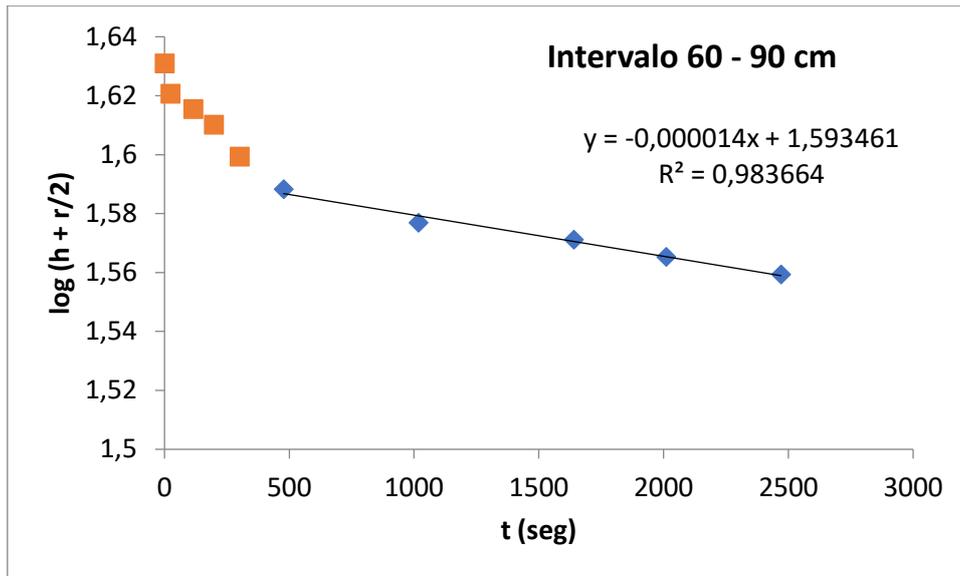


Figura 5.7.2.1.1.c. Gráfica de $(h(t_i)+r/2)$ vs t para el intervalo 60 – 90 cm.

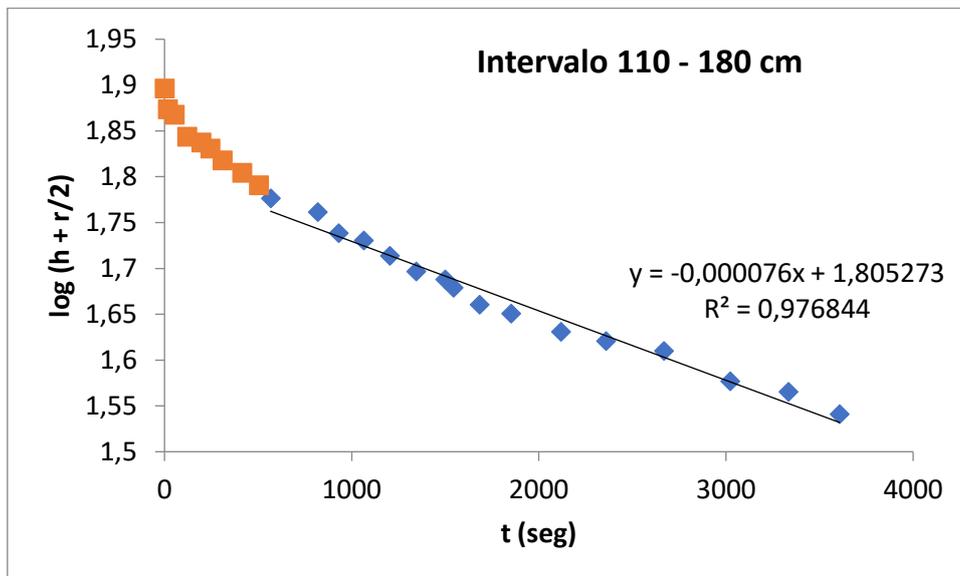


Figura 5.7.2.1.1.d. Gráfica de $(h(t_i)+r/2)$ vs t para el intervalo 110 – 180 cm.

IV - ANEXO CADMIO EN LA ZNS

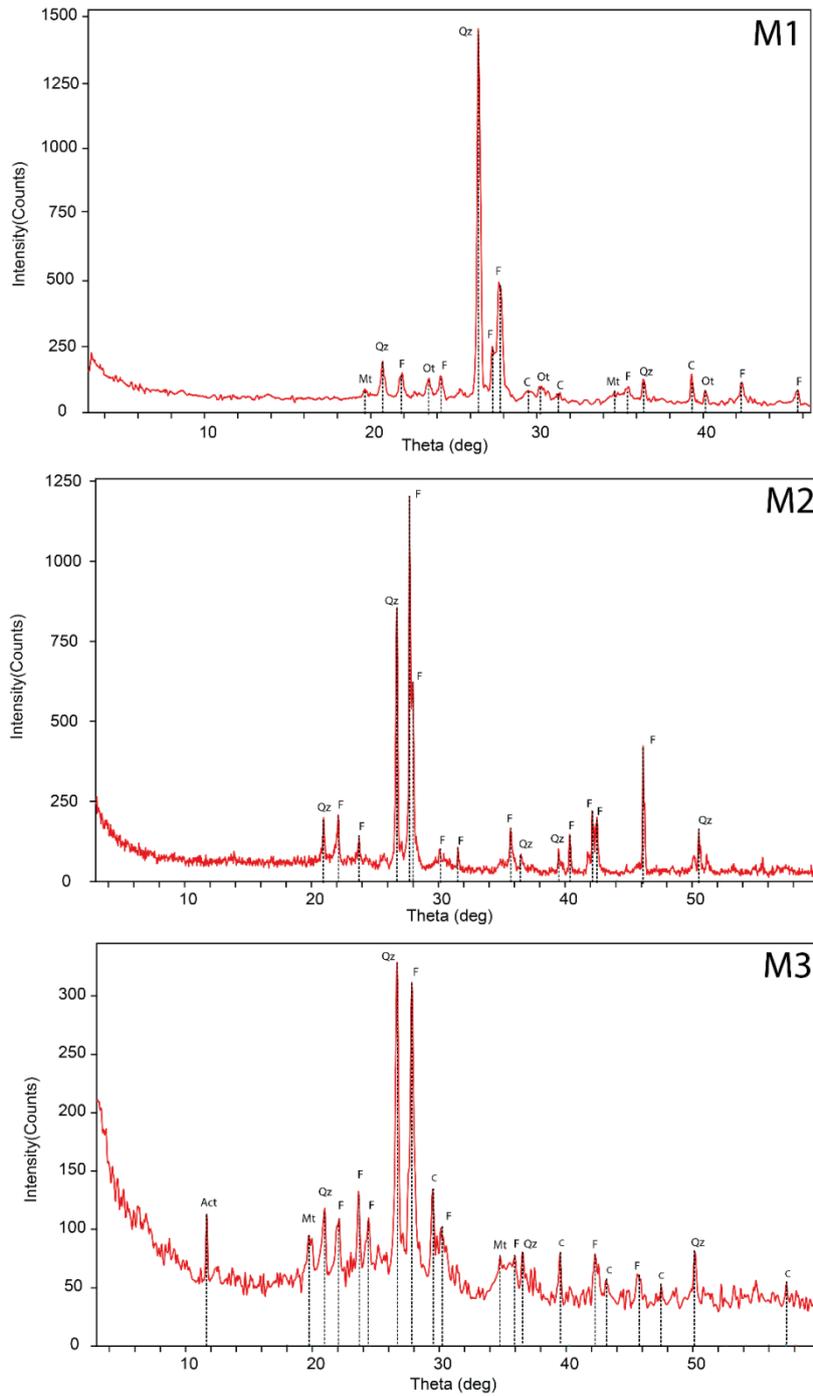


Figura 6.2.6.b. Diagramas de difracción de rayos X para los tres suelos analizados tratados con una solución de $\text{KNO}_3\text{-Cd}$ (250 mg.l^{-1}). Qz: Cuarzo; F: Feldespato; C: Calcita; Act: Actinolita; Mt: Montmorillonita; Ot: Otavita. M1: franco arenoso; M2: arena; M3: franco limoso.

V - ANEXO NITRÓGENO EN LA ZNS

Tabla 7.2.2.a. Concentraciones de nitrógeno parcela P1 (fuente N amoniacal).

MUESTREO	1°	FECHA	10/7/2018														
Z (cm)	N-NH ₄ +N-NH ₃ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₂ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₃ (mg.kg ⁻¹)						
	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E		
15	7	13,3	14	11,4	3,9	0,54	0	0	0,2	0,3	7,5	1,3	4,9	4,6	3,1		
30	10,5	23,1	14,3	16,0	6,5	0,63	0	0	0,2	0,4	10,5	23,1	14,3	16,0	6,5		
60	21,1	16,2	11,9	16,4	4,6	2,11	0	0	0,7	1,2	23	7	2	10,7	11,0		
MUESTREO	2°	FECHA	17/12/2018														
Z (cm)	N-NH ₄ +N-NH ₃ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₂ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₃ (mg.kg ⁻¹)						
	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E		
2,5	20,3	33,6	24,5	26,1	6,8	0	1,5	0	0,5	0,9	11,8	10,2	11,8	11,3	0,9		
15	21,7	20,3	23,1	21,7	1,4	0	0	0	0,0	0,0	10,9	14,1	11,1	12,0	1,8		
30	14,7	18,9	18,2	17,3	2,3	0	0	0	0,0	0,0	3,2	7,2	19,9	10,1	8,7		
60	4,2	28	16,1	16,1	11,9	0	0	0,8	0,3	0,5	2,6	8,4	4,2	5,1	3,0		
90	25,2	16,8	28	23,3	5,8	0	0	0	0,0	0,0	20,5	6,9	4,4	10,6	8,7		
MUESTREO	3°	FECHA	23/5/2019														
Z (cm)	N-NH ₄ +N-NH ₃ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₂ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₃ (mg.kg ⁻¹)						
	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E		
2,5	21,5	29	58,2	36,2	19,4	0	0	0	0,0	0,0	31,2	23,1	27,6	27,3	4,1		
15	22,6	24,4	23,6	23,5	0,9	0	0	0	0,0	0,0	33,6	27,5	15	25,4	9,5		
30	18,3	24,4	11,9	18,2	6,3	0	0	0	0,0	0,0	15,1	37,9	10,3	21,1	14,7		
60	17,6	28,7	16,9	21,1	6,6	0	0	0	0,0	0,0	7	12,3	3,4	7,6	4,5		
90	11,1	23,4	15,9	16,8	6,2	0	0	0	0,0	0,0	6	2,6	1,7	3,4	2,3		
120	36,5	22,5	24,7	27,9	7,5	0	0	0	0,0	0,0	3	2,2	5,2	3,5	1,6		
MUESTREO	4°	FECHA	2/9/2019														
Z (cm)	N-NH ₄ +N-NH ₃ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₂ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₃ (mg.kg ⁻¹)						
	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E		
2,5	27,2	26,4		26,8	0,6	0	0		0,0	6,1	6,1	5,8		6,0	0,2		
15	28,8	43		35,9	10,0	0	0		0,0	18,2	18,2	2,1		10,2	11,4		
30	41,6	32,7		37,2	6,3	0	0		0,0	30,8	30,8	5,3		18,1	18,0		
60	31,5	26,9		29,2	3,3	0	0		0,0	2,1	2,1	4,4		3,3	1,6		
90	33,1	36,8		35,0	2,6	0	0		0,0	3,4	3,4	4,8		4,1	1,0		
120	21	33,1		27,1	8,6	0	0		0,0	3,7	3,7	5,7		4,7	1,4		
150	35,3	32,6		34,0	1,9	0	0		0,0	7,7	7,7	3,5		5,6	3,0		
180	50,5	33,4		42,0	12,1	0	0		0,0	8,7	6	3,4		4,7	1,8		
MUESTREO	5°	FECHA	18/12/2019														
Z (cm)	N-NH ₄ +N-NH ₃ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₂ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₃ (mg.kg ⁻¹)						
	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E		
2,5	47,8	56,6		52,2	6,2	0	0		0,0	0,0	36,2	25,4		30,8	7,6		
15	31,3	25,5		28,4	4,1	1,2	2,3		1,8	0,8	64,8	63,4		64,1	1,0		
30	23,4	24,6		24,0	0,8	0	0		0,0	0,0	46,1	46,8		46,5	0,5		
60	26,4	28,3		27,4	1,3	0	0		0,0	0,0	23,9	27,5		25,7	2,5		
90	17,4	21,7		19,6	3,0	0	0		0,0	0,0	13,2	20,9		17,1	5,4		
120	17,1	24,4		20,8	5,2	0	0		0,0	0,0	8,2	17,7		13,0	6,7		
150	23,4	25,0		24,2	1,1	0	0		0,0	0,0	46	13,3		29,7	23,1		
180	17,5	18,0		17,8	0,4	0	0		0,0	0,0	15,8	12,8		14,3	2,1		

Tabla 7.2.2.b. Concentraciones de nitrógeno parcela P2 (fuente urea).

MUESTREO	1°	FECHA	10/7/2018														
Z (cm)	N-NH ₄ +N-NH ₃ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₂ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₃ (mg.kg ⁻¹)						
	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E		
15	62,3	84	70,7	72,3	10,9	22,4	1,14	11,92	11,8	10,6	65,8	37,8	14,7	39,4	25,6		
30	30,8	40,6	16,8	29,4	12,0	0,71	0	2,41	1,0	1,2	11,2	9,1	2,8	7,7	4,4		
60	24,5	18,2	8,4	17,0	8,1	0,69	0	0	0,2	0,4	2,1	2,1	1,4	1,9	0,4		
MUESTREO	2°	FECHA	17/12/2018														
Z (cm)	N-NH ₄ +N-NH ₃ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₂ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₃ (mg.kg ⁻¹)						
	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E		
2,5	279,3	22,4	28	109,9	146,7	321,4	60,7	17,8	133,3	164,3	165,2	243,6	94,9	167,9	74,4		
15	248,5	73,5	29,4	117,1	115,9	40,2	5,5	1,5	15,7	21,3	238,2	294	84,8	205,7	108,3		
30	46,2	55,3	43,4	48,3	6,2	29,1	16,8	44	30,0	13,6	48,3	133,5	76,9	86,2	43,4		
60	25,9	21	28,7	25,2	3,9	9,4	4	0	4,5	4,7	16,4	19,1	33,3	22,9	9,1		
90	21	41,3	28,7	30,3	10,2	0	3,3	0	1,1	1,9	6,5	5,7	11,5	7,9	3,1		
MUESTREO	3°	FECHA	23/5/2019														
Z (cm)	N-NH ₄ +N-NH ₃ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₂ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₃ (mg.kg ⁻¹)						
	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E		
2,5	605,8	297,5	413,9	439,1	155,7	85,4	46,9	102,3	78,2	28,4	215,1	169,9	233,6	206,2	32,8		
15	80,5	57,2	38,6	58,8	21,0	31,5	69,8	36,1	45,8	20,9	155,9	211,6	298,6	222,0	71,9		
30	33,7	19,4	29,1	27,4	7,3	26,7	98,3	11,8	45,6	46,2	198,7	385,7	213,1	265,8	104,1		
60	16,2	27,1	26,8	23,4	6,2	0	0	0	0,0	0,0	8,1	55,7	48,2	37,3	25,6		
90	13,9	13,7	21,1	16,2	4,2	0	0	0	0,0	0,0	24	8,1	18,7	16,9	8,1		
120	15,5	13,9	11,9	13,8	1,8	0	0	0	0,0	0,0	5,9	3,7	4,5	4,7	1,1		
MUESTREO	4°	FECHA	2/9/2019														
Z (cm)	N-NH ₄ +N-NH ₃ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₂ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₃ (mg.kg ⁻¹)						
	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E		
2,5	153,2	-		153,2	0,0	68,7	-		68,7	0,0	451,5	93,8		272,7	252,9		
15	282,6	25,7		154,2	181,7	15,6	19,9		17,8	3,0	254,1	115,5		184,8	98,0		
30	56,5	22,9		39,7	23,8	12,8	15,3		14,1	1,8	245,7	137,9		191,8	76,2		
60	23,5	20,3		21,9	2,3	0	0		0,0	0,0	52,5	30,1		41,3	15,8		
90	16,7	14		15,4	1,9	0	0		0,0	0,0	37,1	14		25,6	16,3		
120	11,8	13,3		12,6	1,1	0	0		0,0	0,0	9,8	15,4		12,6	4,0		
150	20,8	38,8		29,8	12,7	0	0		0,0	0,0	18,9	11,8		15,4	5,0		
MUESTREO	5°	FECHA	17/12/2019														
Z (cm)	N-NH ₄ +N-NH ₃ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₂ (mg.kg ⁻¹)					N-NO ₃ (mg.kg ⁻¹)						
	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E	1	2	3	MEDIA	D.E		
2,5	214,60	29,40		122,0	131,0	94,40	0		47,2	66,8	129,10	35,30		82,2	66,3		
15	86,40	30,60		58,5	39,5	6,00	7,80		6,9	1,3	297,80	283,90		290,9	9,8		
30	50,40	35,80		43,1	10,3	3,80	0		1,9	2,7	245,70	160,20		203,0	60,5		
60	29,50	28,70		29,1	0,6	0	0		0,0	0,0	70,10	18,90		44,5	36,2		
90	44,20	25,90		35,1	12,9	0	0		0,0	0,0	25,70	16,30		21,0	6,6		
120	-	16,00		16,0	-	0	0		0,0	0,0	-	15,30		15,3	-		
150																	
180	-	22,10		22,1	-	0	0		0,0	0,0	-	21,20		21,2	-		

Tabla 7.2.3.a. Cálculo de masa de suelo en cada intervalo de la parcela experimental.

	z (cm)	Área (m²)	Espesor (m)	Volumen (m³)	Densidad ap. (tn.m⁻³)	Masa (Tn)
Subdivisión 1	0-15	4,8	0,15	0,72	1,41	1,015
Subdivisión 2	15-30	4,8	0,15	0,72	1,41	1,015
Subdivisión 3	30-60	4,8	0,3	1,44	1,44	2,074
Subdivisión 4	60-90	4,8	0,3	1,44	1,5	2,160
Subdivisión 5	90-120	4,8	0,3	1,44	1,49	2,146
Subdivisión 6	120-150	4,8	0,3	1,44	1,51	2,174
Subdivisión 7	150-180	4,8	0,3	1,44	1,45	2,088

Tabla 7.2.3.b. Cálculo de masa de nitrógeno inorgánico en P1 (fuente nitrógeno amoniacal).

MUESTREO	1°	FECHA	7/10/2018									
Z (cm)	N-NH ₄ +N-NH ₃				N-NO ₂				N-NO ₃			
	C media (mg.kg ⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg ⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg ⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)
0 -15	11,4	1,0	11,6	6,1	0,2	1,0	0,2	0,1	11,4	1,0	11,6	6,1
15 - 30	16,0	1,0	16,2	8,5	0,2	1,0	0,2	0,1	16,0	1,0	16,2	8,5
30 - 60	16,4	2,1	34,0	17,8	0,7	2,1	1,5	0,8	16,4	2,1	34,0	17,8
60 - 90	4,4	2,2	9,5	5,0	0,0	2,2	0,0	0,0	4,4	2,2	9,5	5,0
90 - 120	4,1	2,1	8,8	4,6	0,0	2,1	0,0	0,0	3,2	2,1	6,9	3,6
120 - 150	4,1	2,2	8,9	4,7	0,0	2,2	0,0	0,0	3,2	2,2	7,0	3,6
150 - 180	4,1	2,1	8,6	4,5	0,0	2,1	0,0	0,0	3,2	2,1	6,7	3,5
MUESTREO	2°	FECHA	17/12/2018									
Z (cm)	N-NH ₄ +N-NH ₃				N-NO ₂				N-NO ₃			
	C media (mg.kg ⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg ⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg ⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)
0 -15	23,9	1,0	24,3	10,6	0,3	1,0	0,3	0,1	11,7	1,0	11,8	5,2
15 - 30	17,3	1,0	17,6	7,7	0,0	1,0	0,0	0,0	10,1	1,0	10,3	4,5
30 - 60	16,1	2,1	33,4	14,6	0,3	2,1	0,6	0,3	5,1	2,1	10,6	4,6
60 - 90	23,3	2,2	50,3	22,0	0,0	2,2	0,0	0,0	10,6	2,2	22,9	10,0
90 - 120	4,1	2,1	8,8	3,8	0,0	2,1	0,0	0,0	3,2	2,1	6,9	3,0
120 - 150	4,1	2,2	8,9	3,9	0,0	2,2	0,0	0,0	3,2	2,2	7,0	3,0
150 - 180	4,1	2,1	8,6	3,7	0,0	2,1	0,0	0,0	3,2	2,1	6,7	2,9
MUESTREO	3°	FECHA	23/05/2019									
Z (cm)	N-NH ₄ +N-NH ₃				N-NO ₂				N-NO ₃			
	C media (mg.kg ⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg ⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg ⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)
0 -15	29,9	1,0	30,3	10,1	0,0	1,0	0,0	0,0	26,4	1,0	26,8	9,0
15 - 30	18,2	1,0	18,5	6,2	0,0	1,0	0,0	0,0	21,1	1,0	21,4	7,2
30 - 60	21,1	2,1	43,8	14,7	0,0	2,1	0,0	0,0	7,6	2,1	15,8	5,3

60 - 90	16,8	2,2	36,3	12,2	0,0	2,2	0,0	0,0	3,4	2,2	7,3	2,5
90 - 120	27,9	2,1	59,9	20,0	0,0	2,1	0,0	0,0	3,5	2,1	7,5	2,5
120 - 150	4,1	2,2	8,9	3,0	0,0	2,2	0,0	0,0	3,2	2,2	7,0	2,3
150 - 180	4,1	2,1	8,6	2,9	0,0	2,1	0,0	0,0	3,2	2,1	6,7	2,2
MUESTREO	4°	FECHA	2/09/2019									
Z (cm)	N-NH₄+N-NH₃				N-NO₂				N-NO₃			
	C media (mg.kg⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)
0 - 15	31,4	1,0	31,8	6,4	0,0	1,0	0,0	0,0	8,1	1,0	8,2	1,7
15 - 30	37,2	1,0	37,8	7,6	0,0	1,0	0,0	0,0	18,1	1,0	18,4	3,7
30 - 60	29,2	2,1	60,5	12,2	0,0	2,1	0,0	0,0	3,3	2,1	6,8	1,4
60 - 90	35,0	2,2	75,6	15,2	0,0	2,2	0,0	0,0	4,1	2,2	8,9	1,8
90 - 120	27,1	2,1	58,1	11,7	0,0	2,1	0,0	0,0	4,7	2,1	10,1	2,0
120 - 150	34,0	2,2	73,9	14,9	0,0	2,2	0,0	0,0	5,6	2,2	12,2	2,5
150 - 180	42,0	2,1	87,7	17,7	0,0	2,1	0,0	0,0	4,7	2,1	6,7	1,3
MUESTREO	5°	FECHA	17/12/2019									
Z (cm)	N-NH₄+N-NH₃				N-NO₂				N-NO₃			
	C media (mg.kg⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)
0 - 15	40,3	1,0	40,9	7,4	0,9	1,0	0,9	0,2	47,5	1,0	48,2	8,8
15 - 30	24,0	1,0	24,4	4,4	0,0	1,0	0,0	0,0	46,5	1,0	47,2	8,6
30 - 60	27,4	2,1	56,8	10,3	0,0	2,1	0,0	0,0	25,7	2,1	53,3	9,7
60 - 90	19,6	2,2	42,3	7,7	0,0	2,2	0,0	0,0	17,1	2,2	36,9	6,7
90 - 120	20,8	2,1	44,6	8,1	0,0	2,1	0,0	0,0	13,0	2,1	27,9	5,1
120 - 150	24,2	2,2	52,6	9,6	0,0	2,2	0,0	0,0	29,7	2,2	7,0	1,3
150 - 180	17,8	2,1	37,2	6,8	0,0	2,1	0,0	0,0	14,3	2,1	29,9	5,4

Tabla 7.2.3.c. Cálculo de masa de nitrógeno inorgánico en P2 (fuente urea).

MUESTREO	1°	FECHA	7/10/2018									
Z (cm)	N-NH ₄ +N-NH ₃				N-NO ₂				N-NO ₃			
	C media (mg.kg ⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg ⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg ⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)
0 -15	72,3	1,0	73,4	27,2	11,8	1,0	12,0	4,4	39,4	1,0	40,0	14,8
15 - 30	29,4	1,0	29,8	11,1	1,0	1,0	1,0	0,4	7,7	1,0	7,8	2,9
30 - 60	17,0	2,1	35,3	13,1	0,2	2,1	0,4	0,2	1,9	2,1	3,9	1,5
60 - 90	4,4	2,2	9,5	3,5	0,0	2,2	0,0	0,0	4,4	2,2	9,5	3,5
90 - 120	4,1	2,1	8,8	3,3	0,0	2,1	0,0	0,0	3,2	2,1	6,9	2,5
120 - 150	4,1	2,2	8,9	3,3	0,0	2,2	0,0	0,0	3,2	2,2	7,0	2,6
150 - 180	4,1	2,1	8,6	3,2	0,0	2,1	0,0	0,0	3,2	2,1	6,7	2,5
MUESTREO	2°	FECHA	17/12/2018									
Z (cm)	N-NH ₄ +N-NH ₃				N-NO ₂				N-NO ₃			
	C media (mg.kg ⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg ⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg ⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)
0 -15	113,5	1,0	115,2	14,6	74,5	1,0	75,6	9,6	186,8	1,0	189,6	24,1
15 - 30	48,3	1,0	49,0	6,2	30,0	1,0	30,5	3,9	86,2	1,0	87,5	11,1
30 - 60	25,2	2,1	52,3	6,6	4,5	2,1	9,3	1,2	22,9	2,1	47,5	6,0
60 - 90	30,3	2,2	65,4	8,3	1,1	2,2	2,4	0,3	7,9	2,2	17,1	2,2
90 - 120	4,1	2,1	8,8	1,1	0,0	2,1	0,0	0,0	3,2	2,1	6,9	0,9
120 - 150	4,1	2,2	8,9	1,1	0,0	2,2	0,0	0,0	3,2	2,2	7,0	0,9
150 - 180	4,1	2,1	8,6	1,1	0,0	2,1	0,0	0,0	3,2	2,1	6,7	0,8
MUESTREO	3°	FECHA	23/05/2019									
Z (cm)	N-NH ₄ +N-NH ₃				N-NO ₂				N-NO ₃			
	C media (mg.kg ⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg ⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg ⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)
0 -15	249,0	1,0	252,7	22,1	62,0	1,0	62,9	5,5	214,1	1,0	217,4	19,0
15 - 30	27,4	1,0	27,8	2,4	45,6	1,0	46,3	4,0	265,8	1,0	269,8	23,6
30 - 60	23,4	2,1	48,5	4,2	0,0	2,1	0,0	0,0	37,3	2,1	77,3	6,8

60 - 90	16,2	2,2	35,0	3,1	0,0	2,2	0,0	0,0	16,9	2,2	36,5	3,2
90 - 120	13,8	2,1	29,6	2,6	0,0	2,1	0,0	0,0	4,7	2,1	10,1	0,9
120 - 150	4,1	2,2	8,9	0,8	0,0	2,2	0,0	0,0	3,2	2,2	7,0	0,6
150 - 180	4,1	2,1	8,6	0,7	0,0	2,1	0,0	0,0	3,2	2,1	6,7	0,6
MUESTREO	4°	FECHA	2/09/2019									
Z (cm)	N-NH₄+N-NH₃				N-NO₂				N-NO₃			
	C media (mg.kg⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)
0 -15	153,7	1,0	156,0	14,6	43,3	1,0	43,9	4,1	228,8	1,0	232,2	21,7
15 - 30	39,7	1,0	40,3	3,8	14,1	1,0	14,3	1,3	191,8	1,0	194,7	18,2
30 - 60	21,9	2,1	45,4	4,2	0,0	2,1	0,0	0,0	41,3	2,1	85,6	8,0
60 - 90	15,4	2,2	33,3	3,1	0,0	2,2	0,0	0,0	25,6	2,2	55,3	5,2
90 - 120	12,6	2,1	27,0	2,5	0,0	2,1	0,0	0,0	12,6	2,1	27,0	2,5
120 - 150	29,8	2,2	64,8	6,1	0,0	2,2	0,0	0,0	15,4	2,2	33,5	3,1
150 - 180	4,1	2,1	8,6	0,8	0,0	2,1	0,0	0,0	3,2	2,1	6,7	0,6
MUESTREO	5°	FECHA	17/12/2019									
Z (cm)	N-NH₄+N-NH₃				N-NO₂				N-NO₃			
	C media (mg.kg⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)	C media (mg.kg⁻¹)	masa (Tn)	masa de N (g)	N (%)
0 -15	90,3	1,0	91,6	8,8	27,1	1,0	27,5	2,6	186,6	1,0	189,4	18,2
15 - 30	43,1	1,0	43,8	4,2	1,9	1,0	1,9	0,2	203,0	1,0	206,1	19,8
30 - 60	29,1	2,1	60,3	5,8	0,0	2,1	0,0	0,0	44,5	2,1	92,3	8,9
60 - 90	35,1	2,2	75,8	7,3	0,0	2,2	0,0	0,0	21,0	2,2	45,4	4,4
90 - 120	16,0	2,1	34,3	3,3	0,0	2,1	0,0	0,0	15,3	2,1	32,8	3,2
120 - 150	19,0	2,2	41,3	4,0	0,0	2,2	0,0	0,0	18,0	2,2	7,0	0,7
150 - 180	22,1	2,1	46,1	4,4	0,0	2,1	0,0	0,0	21,2	2,1	44,3	4,3

Tabla 7.3.4. Análisis de sensibilidad para el modelo numérico de transporte de compuestos de nitrógeno.

Parámetro		Hidrolisis Δ (%)	Volatilización N-NH ₃ Δ (%)	Nitrificación NH ₄ -NO ₂ Δ (%)	Nitrificación NO ₂ -NO ₃ Δ (%)	Desnitrificación Δ (%)	N lixiviado Δ (%)	Contenido final de N (g.m ⁻²)			
								urea-N Δ (%)	N-NH ₄ Δ (%)	N-NO ₂ Δ (%)	N-NO ₃ Δ (%)
θ_r	+20%	0	-2	1	1	1	-6	0	-2	3	1
	-20%	0	2	-1	-1	-1	7	-1	3	-1	-1
θ_s	+20%	0	20	5	5	5	25	0	-24	7	5
	-20%	0	-18	-8	-8	-7	-19	2	30	-6	-8
K_s	+20%	0	-4	4	4	5	12	1	-9	0	4
	-20%	0	4	-5	-5	-6	-22	-1	13	1	-5
K_d	+20%	0	-4	-7	-7	6	-1	0	21	-4	-8
	-20%	0	5	8	8	9	-5	0	-24	5	8
μ_h	+20%	0	2	0	0	0	0	0	-2	-1	0
	-20%	0	-4	0	0	-1	0	0	3	1	0
μ_{nit}	+20%	0	-7	8	9	9	3	0	-18	-11	8
	-20%	0	9	-11	-11	-12	-1	0	23	13	-11
μ_{denit}	+20%	0	0	0	0	2	-3	0	0	0	-0.2
	-20%	0	0	0	0	-4	5	0	0	0	0.4
Aplicación urea-N	+20%	20	19	19	19	18	0	19	24	20	19
	-20%	-20	-19	-19	-19	-19	0	-21	-24	-20	-19
Precipitaciones	+20%	0	-12	6	6	7	2	0	-10	21	6
	-20%	0	16	-8	-8	-8	-4	0	12	-23	-8
Riego	+20%	0	-2	2	2	2	1	0	-4	4	2
	-20%	0	3	-2	-2	-2	-2	0	5	-3	-2