



Facultad de
Ciencias Agrarias
y Forestales



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA



VARIACIÓN TEMPORAL DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL SUELO Y SU IMPACTO EN LA DINÁMICA DEL GLIFOSATO EN SUELOS BAJO SIEMBRA DIRECTA Y LABRANZA CONVENCIONAL

Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias Agrarias y Forestales, UNLP

Rafael Villarreal
Ing. Agr. UNLP. 2018

Director:

Dr. C. Germán Soracco

Co-Director:

Dr. Luis A. Lozano

*“You ask an impertinent question
and you're on your way to a pertinent answer.*

This is the essence of science”

Fox Mulder.

Dedicada a mis hermanos

Agradecimientos

A Germán Soracco y Luis Lozano, mis directores, por confiar en mí. Por su ayuda y enseñanzas constantes, académicas y no tanto.

Al Dr. Roberto Filgueira y al Prof. Guillermo Sarli, por abrirme las puertas de la investigación y la docencia, por su buena predisposición y consejos.

Al Dr. Esteban Melani por la enorme ayuda y apoyo a lo largo de toda la tesis.

A los evaluadores, por su tiempo y dedicación.

A la Universidad pública y gratuita, que me brindó la posibilidad de estudiar.

A la Facultad de Cs Agrarias y Forestales de la UNLP y a todos sus integrantes.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, por el apoyo económico a través de una beca doctoral.

A Herminda y Gladys, junto con todo el personal No Docente de la Facultad de Cs Agrarias de la UNLP, por todo el trabajo que hacen día a día.

A Paz Salazar, Florencia Otero, Franco Pidone, Erica Laoretani y a todo el grupo de investigación del Laboratorio de Física de Suelos del CISSAF, por la ayuda constante y la energía de todos los días.

A los Ing. Agr. Víctor Merani, Luciano Larrieu, Daniel Ferro y Guillermo Millán, junto con todo el grupo de Edafología del CISSAF, por la ayuda constante en el laboratorio y en la obtención de parte de los resultados de esta tesis.

Al Dr. Damián Marino y al Lic. Santiago Vittori, junto con todo el grupo del CIMA de la Facultad de Cs Exactas de la UNLP, por las determinaciones de glifosato y AMPA.

Al Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), estaciones Chascomús, Anguil y Pergamino, por el acceso a los ensayos. Especialmente a los Ing. Agr. Agustín Oderiz y Alicia Irizar.

Al Dr. Javier Valdés-Abellán y a la Dra. Lucila Candela, de las universidades de Alicante y Politécnica de Catalunya, por recibirme y ayudarme durante mi estancia en España y en la obtención de parte de los resultados de esta tesis.

A Giuli, por acompañarme y aguantarme en el día a día, sobre todo en los momentos difíciles. A Franca, por ser el amigo que uno siempre necesita. A Cuqui y Julia, por su compañía incondicional.

A mis viejos, por hacerme llegar a donde estoy.

Publicaciones derivadas de la tesis

Revistas

Villarreal, R., Lozano, L.A., Melani, E.M., Salazar, M.P., Otero, M.F. Soracco, C.G., 2019. Diffusivity and sorptivity determination at different soil water contents from horizontal infiltration. *Geoderma*. 338, 88-96.

Soracco, C.G., **Villarreal, R.**, Melani E.M., Irizar, A.B., Oderiz, J.A., Salazar, M.P., Otero, M.F., Lozano, L.A., 2019. Hydraulic conductivity and pore connectivity. Effects of conventional and no-till systems determined using a simple laboratory device. *Geoderma*. 337, 1236-1244.

Soracco, C. G., **Villarreal, R.**, Lozano, L.A., Vittori, S.; Melani, E.M., Marino, D.J.G. 2018. Glyphosate dynamics in a soil under conventional and no-till systems during a soybean growing season. *Geoderma*, 323, 13 – 21.

Soracco, C. G., Lozano, L.A., **Villarreal, R.**, Melani, E.M., Sarli, G.O. 2018. Temporal Variation of Soil Physical Quality under Conventional and NoTill Systems. *R. Bras. Ci. Solo*. 42.

Villarreal, R., Soracco, C.G., Lozano, L.A., Melani, E.M., Sarli, G.O. 2017. Temporal variation of soil sorptivity under conventional and no-till systems determined by a simple laboratory method. *Soil and Tillage Research*, 168, 92-98.

Lozano L.A., Soracco C.G., **Villarreal, R.**, Filgueira, R.R., Sarli, G.O. 2017. Difusividad del agua en el suelo: un método simple de laboratorio para su determinación. *Ciencia del Suelo*. 35, 11-19.

Congresos

Villarreal, R., Soracco, C.G., Lozano, L.A., Soracco, C.G., Vittori, S.; Melani, E.M., Marino, Damián. Dinámica temporal del Glifosato en un suelo bajo Siembra Directa y Labranza Convencional. XXVI Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Tucumán, Argentina. 2018.

Villarreal, R., Laoretani E.A., Vittori, S., Lozano, L.A., Soracco, C.G. Dinámica del glifosato y AMPA en suelos bajo siembra directa y labranza convencional. Jornadas de Jóvenes Investigadores – CISaV – Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales – UNLP. Junio de 2017.

Villarreal, R., Laoretani E.A., Vittori, S. Influencia de la configuración del sistema poroso en la lixiviación de glifosato y AMPA. XXIV Jornadas de Jóvenes Investigadores. Sao Paulo, Brasil. 2016.

Villarreal, Rafael; Lozano L.A.; Soracco C.G.; Trabocchi, O; Filgueira, Roberto Raul; Sarli, Guillermo Oliverio. Determinación de la difusividad y sortividad del suelo y su variación durante un ciclo de cultivo. XXV Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Río Cuarto, Argentina. 2016.

Villarreal, Rafael; Soracco C.G.; Lozano L.A.; Laoretani, E.A.; Trabocchi, O; Filgueira, Roberto Raul; Sarli, Guillermo Oliverio. Variación temporal de la sortividad

del suelo y su relación con el sistema poroso. XXV Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Río Cuarto, Argentina. 2016.

Lozano L.A.; Soracco C.G.; **Villarreal**, Rafael; Melani, E.; Filgueira, Roberto Raul; Sarli, Guillermo Oliverio. Variación temporal de la configuración del sistema poroso del suelo y del flujo de agua bajo siembra directa y labranza convencional. XXV Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Río Cuarto, Argentina. 2016.

Soracco C.G.; Lozano L.A.; **Villarreal**, Rafael; Laoretani, E.A.; Vittori, S.; Filgueira, Roberto Raul; Sarli, Guillermo Oliverio. Influencia de la configuración del sistema poroso en la lixiviación de glifosato y AMPA. XXV Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Río Cuarto, Argentina. 2016.

Villarreal, R., Lozano, L.A., Soracco, C.G., Sarli, G.O. 2015. Soil management system effects on soil water movement under non-saturated conditions. 3rd BRAZILIAN SOIL PHYSICS MEETING. Curitiba, Brasil, 2015. Trabajo aceptado con referato.

Villarreal, R.; Lozano, L.A.; Soracco, C. G.; Sarli, G. O. Efectos del potencial mátrico en el movimiento del agua en el suelo bajo distintos sistemas de manejo. Jornadas de Jóvenes Investigadores – CISaV – Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales – UNLP. Marzo de 2015.

RESUMEN

La Siembra Directa (SD) es el principal sistema de manejo de suelos en la Argentina, y en particular en la Región Pampeana. Su masiva adopción causó cambios en las propiedades físicas y químicas de los suelos, alterando especialmente la configuración del sistema poroso y las propiedades hidráulicas derivadas en comparación con sistemas de Labranza Convencional (LC). Estos efectos de la SD no han sido determinados en forma concluyente, especialmente cómo estas propiedades pueden variar durante el ciclo de cultivo, encontrándose resultados contradictorios en la bibliografía. A su vez, acompañado a la adopción de la SD y la utilización de cultivos transgénicos, la utilización de diferentes agroquímicos ha crecido notablemente en los últimos años. Dentro del amplio espectro de herbicidas, el Glifosato (GLY) es el que mayor importancia tiene, debido a que es el más utilizado en la actualidad en los sistemas agroproductivos. Se ha reportado su presencia en distintas matrices ambientales, incluyendo el suelo, donde se reportó su potencial transporte vertical y acumulación. En este contexto, las propiedades hidráulicas que describen el movimiento y la retención del agua en el suelo, especialmente en condiciones de flujo no saturado, junto con la configuración del sistema poroso y su variación durante el ciclo de cultivo, tendrán una gran influencia en la dinámica de GLY y su metabolito de degradación, AMPA. Los objetivos principales de la tesis fueron: i- determinar la variación temporal de distintas propiedades físicas e hidráulicas del suelo en tres sitios bajo SD y Labranza Convencional (LC); ii- desarrollar metodologías robustas de laboratorio que permitan obtener de manera sencilla y rápida variables físicas que describan el flujo

de agua en el suelo en condiciones no saturadas; iii- analizar la dinámica temporal y en profundidad del contenido de glifosato y AMPA y su relación con la variación temporal de las distintas propiedades del suelo, bajo SD y LC; iv- determinar la relación entre las propiedades físicas e hidráulicas a lo largo del ciclo de cultivo y la dinámica de glifosato y AMPA, bajo SD y LC; v- predecir el riesgo de acumulación y contaminación de glifosato en suelos de la Región Pampeana. Para cumplir estos objetivos, se determinaron distintas propiedades hidráulicas, incluyendo la conductividad hidráulica a distintas tensiones, la macroporosidad total, la macroporosidad conductora de agua y la conectividad de las distintas familias de poros a lo largo del ciclo de cultivo en tres sitios de la Región Pampeana (Chascomús, Argiudol abruptico; Pergamino, Argiudol típico; Dorila, Haplustol éntico). Se observó que suelos bajo LC presentaron en general mayores valores de estas propiedades, especialmente durante el periodo de primavera verano, asociado a una mayor actividad biológica. A su vez, las metodologías de laboratorio propuestas, permitieron determinar la dinámica hídrica en condiciones de flujo no saturado de los tres suelos estudiados de manera simple y de bajo costo, observando que suelos arenosos presentan una mayor facilidad intrínseca para el movimiento del agua. Se determinó en el sitio Chascomús el contenido de GLY y AMPA a lo largo del ciclo de cultivo, observándose en general una fuerte retención en la superficie del suelo. Sin embargo, los resultados indican que es posible la ocurrencia de transporte vertical. Valores elevados de conductividad hidráulica saturada y macroporosidad conductora de agua pueden derivar en una menor retención de GLY y AMPA, favorecieron el transporte vertical. A su vez, se observó una acumulación de GLY durante el ciclo de cultivo tanto bajo SD como bajo LC,

derivado de las altas tasas de aplicación. Finalmente, la utilización del código HYDRUS 1-D permitió simular la dinámica de GLY y AMPA durante el ciclo de cultivo en Chascomús, mostrando que la inclusión de la variabilidad temporal de las propiedades hidráulicas mejora la eficiencia del modelo; estos datos permitieron predecir el riesgo de migración de estos compuestos en Pergamino y Dorila. A partir de dicha modelización, junto con la utilización de índices de riesgo de lixiviación, se determinó que suelos arenosos muestran mayor transporte vertical que suelos francos, debido a una menor adsorción y mayores valores de conductividad hidráulica. Los resultados obtenidos en la presente tesis, muestran la importancia de incluir la variabilidad temporal a lo largo del ciclo de cultivo a la hora de analizar el impacto de la SD sobre la configuración del sistema poroso. A su vez, la variación de dichas propiedades hidráulicas determinará la dinámica del GLY y AMPA en el suelo, tanto su movilidad como acumulación.

Palabras clave: *infiltración, conductividad hidráulica, lixiviación, conectividad de poros, sortividad.*

ABSTRACT

No-tillage (NT) is the main soil management practice in Argentina, particularly in the Pampas Region. However, its impact on soil pore configuration and related hydraulic properties shows contradictory results, including the temporal variation of these properties during the crop cycle. In Argentina three-quarters of agricultural land is cultivated with transgenic crops, where chemical control is the most common practice for weed control, especially under NT. In this sense, the broad-spectrum herbicide glyphosate (GLY) is the most commonly used herbicide in the country. Several studies reported the presence of GLY in different environmental matrices, including the soil, where it has been reported vertical transport and accumulation. In this context, soil hydraulic properties which describe water retention and dynamic, especially under non-saturated conditions, will have a great impact on GLY dynamics. The objectives of this thesis were: i- to determine the temporal variation during the crop cycle of hydraulic properties in three different soils under no-tillage and conventional tillage; ii- to propose a simple method to determine soil water movement under non-saturated conditions; iii- to determine the temporal variation of GLY and AMPA content at different soil depths during the crop cycle, under no tillage and conventional tillage, and its relationship with temporal variation of soil hydraulic properties; iv- to determine the relationship between soil hydraulics properties and GLY and AMPA vertical transport and accumulation; v- to predict the risk of GLY accumulation in soils of Argentina Pampas Region. To achieve these objectives, soil hydraulic conductivity, total and conducting macroporosity and soil pore connectivity were determined in three different soils (Chascomús, abruptic Argiudoll; Pergamino,

typical Argiudoll; Dorila, entic Haplustol), under no-tillage and conventional tillage; the results show that conventional tillage presented higher values of hydraulic conductivity and water conducting macroporosity, especially between spring and summer, related to higher biological activity. The proposed methodologies allowed to determine the water dynamic under non-saturated conditions in a simple and inexpensive way in the three studied soils, showing that loam sandy soil has higher capacity to move water under unsaturated conditions. In Chascomús, GLY and AMPA content were determined during the crop cycle; the results shows that both compounds are high retained in soil surface. However, vertical transport was detected, especially when high precipitations occurred near the application. Temporal variation during the crop cycle of soil hydraulic properties determined the GLY and AMPA dynamics. High values of hydraulic conductivity and water conducting macroporosity may lead to lower retention of GLY and AMPA in the top soil, favoring vertical transport to deeper soil layers. GLY accumulation during the crop cycle under both tillage systems was observed due to high rates of GLY applications. Finally, the HYDRUS 1-D code allowed to describe the GLY and AMPA dynamics during the crop cycle in Chascomús, showing that the inclusion of the temporal variation of hydraulic properties improves the model efficiency. These data allow to predict the GLY and AMPA lixiviation risk in Pergamino and Dorila. From the transport of GLY and AMPA prediction, coupled with the determination of risk lixiviation indexes, it was observed that sandy soils have higher vertical transport due to lower adsorption and higher hydraulic conductivity. The obtained results in the current thesis show that the inclusion of temporal variation during the crop cycle is important in order to study the impact of no-tillage on soil pore configuration. In

addition, these temporal changes will determine GLY dynamics, both vertical transport and accumulation.

Key words: *infiltration, hydraulic conductivity, lixiviation, soil pore connectivity, sorptivity.*

Contenido

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. Antecedentes generales	9
1.2. Movimiento del agua y solutos en el suelo	12
1.2.1. Flujo saturado	13
1.2.2. Flujo no saturado	15
1.2.3. Movimiento de solutos en el suelo	21
1.3. Siembra Directa. Origen, evolución y su efecto sobre las propiedades físicas del suelo.	24
1.3.1. Efecto de la Siembra Directa sobre las propiedades del suelo	27
1.3.2. Variación temporal de las propiedades físicas e hidráulicas del suelo	31
1.4. Glifosato	34
1.4.1. Glifosato. Características generales	34
1.4.2. Controversias sobre el Glifosato. Toxicidad e impacto en el ambiente	42
1.4.3. Dinámica del Glifosato y AMPA en el suelo	46
1.5. Hipótesis	59
1.6. Objetivos	60
1.7. Sitios de estudio. Descripción General	61
1.8. Cronograma de muestreos	66
Capítulo 2 - DINÁMICA TEMPORAL DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL SUELO DURANTE EL CICLO DE CULTIVO BAJO LABRANZA CONVENCIONAL Y SIEMBRA DIRECTA	69
2.1. Introducción	69
2.2. Marco teórico	77
2.2.1. Infiltración del agua en el suelo	77
2.3. Materiales y métodos	81
2.3.1. Análisis estadístico	85
2.4. Resultados y discusión	85
2.4.1. Distribución de tamaño de poros y densidad aparente	85
2.4.2. Conductividad hidráulica y conectividad de poros	88
2.4.3. Relación entre las distintas propiedades hidráulicas	95
2.5. Conclusiones	100
Capítulo 3 - CARACTERIZACIÓN DEL FLUJO DE AGUA EN CONDICIONES NO SATURADAS	102

3.1. Introducción.....	102
3.2. Marco teórico.....	111
3.3. Materiales y métodos	114
3.3.1. Ensayos de infiltración horizontal para la caracterización del flujo de agua en condiciones no saturadas.....	114
3.3.2. Determinación de la Sortividad en muestras no disturbadas de suelo....	117
3.3.3. Análisis estadístico	121
3.4. Resultados y discusión	122
3.4.1. Difusividad del agua en el suelo a distintos contenidos de humedad.	122
3.4.2. Sortividad del agua en el suelo a distintos contenidos de humedad.	127
3.4.3. Variación temporal de la sortividad durante el ciclo de cultivo.	129
3.5. Conclusiones.....	132
Capítulo 4 - DINÁMICA TEMPORAL Y EN PROFUNDIDAD DEL CONTENIDO DE GLIFOSATO Y AMPA BAJO SIEMBRA DIRECTA Y LABRANZA CONVENCIONAL Y SU RELACIÓN CON LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL SUELO.	133
4.1. Introducción.....	133
4.2. Materiales y métodos	139
4.2.1. Determinación de glifosato y AMPA	140
4.2.2. Propiedades físicas y químicas de los sitios de estudio	141
4.2.3. Análisis estadístico	142
4.3. Resultados	143
4.3.1 Propiedades químicas	143
4.3.2. Variación temporal del contenido de glifosato y AMPA.	145
4.3.3. Acumulación de GLY durante el ciclo de cultivo y su relación con las propiedades del suelo.....	149
4.4. Discusión.....	150
4.5. Conclusiones.....	155
Capítulo 5 - MODELIZACIÓN Y PREDICCIÓN DE LA DINÁMICA VERTICAL Y TEMPORAL DEL GLIFOSATO A PARTIR DE LAS PROPIEDADES HIDRÁULICAS DEL SUELO.....	156
5.1. Introducción.....	156
5.2. Materiales y métodos	160
5.3. Simulación numérica.....	162
5.3.1. Discretización espacio-temporal.....	163
5.3.2. Condiciones de contorno iniciales	163

5.3.3. Parámetros hidráulicos y de transporte de solutos	164
5.4. Índice de riesgo de lixiviación	168
5.5. Evaluación de la eficiencia del HYDRUS 1-D	170
5.6. Resultados y discusión	172
5.6.1. Predicción de la movilidad y acumulación de Glifosato y AMPA	172
5.6.2. Dinámica del GLY y AMPA.....	177
5.7. Conclusiones.....	185
Capítulo 6 – CONCLUSIONES GENERALES	186
REFERENCIAS	189
ANEXO.....	219

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Saturación relativa en función del potencial mátrico. Adaptada de Jong van Lier y Pinheiro (2018).	13
Figura 1.2. Principio de continuidad: volumen de un elemento de suelo ganando o perdiendo agua de acuerdo con la divergencia del flujo. Extraído de Hillel, 1998.	18
Figura 1.3. Evolución de la Siembra Directa (SD) en Argentina (extraído de Manetti, 2015).	26
Figura 1.4. Molécula de glifosato.	34
Figura 1.5. Usos del Glifosato en la producción agrícola argentina (CONICET, 2009). Extraído de Okada (2014).	40
Figura 1.6. Cantidad de herbicida aplicado por hectárea sembrada para cada país según datos de la FAO 2015. Extraído de Aparicio et al. (2015).	42
Figura 1.7. Principales vías de degradación del glifosato. Extraído de Okada (2014).	47
Figura 1.8. Sitios de estudio	62
Figura 2.1. Relación entre la conductividad hidráulica (K) y la carga de presión del agua del suelo (h). Adaptado de Ankeny et al. (1991).	79
Figura 2.2. Esquema del infiltrómetro de disco a tensión (Extraído de Lozano, 2014).	82
Figura 2.3 Valores de Densidad aparente, DAP (a, b, c); Porosidad Total, PT (d, e, f) durante los períodos estudiados para los distintos sitios (Chascomús, primera columna; Pergamino, segunda columna; Dorila, tercera columna) y sistemas de labranza (Siembra Directa, SD, líneas llena; Labranza Convencional, LC, líneas punteadas). * indica diferencias significativas ($p < 0,05$) entre labranzas para un mismo momento de muestreo. Las flechas indican el momento de labranza para el tratamiento LC.	86
Figura 2.4. Distribución de tamaño de poros (macroporosidad, θ_{ma} (a, b, c); mesoporosidad, θ_{me} (d, e, f)) durante los períodos estudiados para los distintos sitios (Chascomús, primera columna; Pergamino, segunda columna; Dorila, tercera columna) y sistemas de labranza (Siembra Directa, SD, líneas llena; Labranza Convencional, LC, líneas punteadas). * indica diferencias significativas ($p < 0,05$) entre labranzas para un mismo momento de muestreo. Las flechas indican el momento de labranza para el tratamiento LC.	87
Figura 2.5. Propiedades hidráulicas (Conductividad hidráulica saturada, K_0 (a, b, c); conductividad hidráulica a -3 cm de carga hidráulica, K_3 (d, e, f); macroporosidad efectiva, ϵ_{ma} (g, h, i); mesoporosidad efectiva, ϵ_{me} (j, k, l) durante los períodos de tiempo estudiados para los distintos sitios (Chascomús, primera columna; Pergamino, segunda columna; Dorila, tercera columna) y sistemas de labranza (Siembra Directa, SD, líneas llenas; Labranza Convencional, LC, líneas punteadas). * indica diferencias significativas ($p < 0,05$) entre labranzas para una misma fecha de muestreo. Las flechas indican el momento de labranza para el tratamiento LC.	91
Figura 2.6. Conectividad de las distintas familias de poros, Cw_{PT} (a, b, c), Cw_{ma} (d, e, f) y Cw_{me} (g, h, i)) durante los períodos de tiempo estudiados para los distintos sitios (Chascomús, primera columna; Pergamino, segunda columna; Dorila, tercera columna) y sistemas de labranza (Siembra Directa, SD, líneas llenas; Labranza Convencional, LC, líneas punteadas). * indica diferencias significativas ($p < 0,05$) entre labranzas para una misma fecha de muestreo. Las flechas indican el momento de labranza para el tratamiento LC.	94

Figura 3.1. Columnas horizontales de suelo utilizadas para la determinación de la $D(\theta)$ y $S(\theta)$	115
Figura 3.2. Microinfiltrómetro utilizado para la determinación de la Sortividad en muestras indisturbadas de suelo.....	118
Figura 3.3. Diferencia entre el contenido de humedad final (θ) e inicial (θ_i) durante el proceso de mini-infiltración versus la porosidad total (PT). La línea recta representa la relación 1:1.....	121
Figura 3.4. Difusividad del agua en el suelo (D) en función del contenido de humedad (θ) para una columna representativa de cada sitio (Chascomús, a; Pergamino, b; Dorila, c).	124
Figura 3.5. Perfiles de humedecimiento observados y predichos por HYDRUS 1-D a diferentes distancias de la fuente de agua durante los experimentos de infiltración horizontal. Se muestra una columna representativa de cada sitio (Chascomús, a; Pergamino, b; Dorila, c).....	125
Figura 3.6. Velocidad del frente de humedecimiento en función de la distancia de infiltración para una columna representativa de cada sitio (Chascomús, CHA; Pergamino, PER; Dorila, DOR).	126
Figura 3.7. Infiltración (I_{inf}) en función de la raíz cuadrada del tiempo ($t^{1/2}$) para una columna representativa de cada sitio de estudio (Chascomús, a; Pergamino, b; Dorila, c). Las líneas rectas corresponden al ajuste lineal.....	127
Figura 3.8. Valores de Sortividad (S) en función del contenido de humedad (θ) para una columna representativa de cada sitio (Chascomús, a; Pergamino, b; Dorila, c).....	128
Figura 3.9. Valores de Sortividad (S) durante los períodos de tiempo estudiados para los distintos sitios (Chascomús, CHA; Pergamino, PER; Dorila, DOR) y sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC). Letras distintas indican diferencias significativas en un mismo sitio (Test LSD Fisher, $p < 0,05$).....	131
Figura 4.1. Valores medios observados durante los ciclos de cultivo estudiados de carbono orgánico (CO), pH, capacidad de intercambio catiónico (CIC) y superficie específica (SE) para los distintos sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC) y profundidades.	145
Figura 4.2. Precipitación (mm) (a) y contenido de glifosato (GLY) y AMPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de suelo) para: siembra directa (SD) y labranza convencional (LC), a diferentes profundidades (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) y distintos momentos de muestreo (b, c, d, e), durante el ciclo de cultivo. Líneas punteadas verticales indica las aplicaciones de GLY. * GLY detectado por debajo del límite de cuantificación (LQ).....	146
Figura 5.1. Precipitaciones y temperatura media registradas durante los periodos estudiados para los tres sitios de estudio (Chascomús, CHA; Pergamino, PER; Dorila, DOR).	161
Figura 5.2. Curvas de paso correspondientes a los ensayos del trazador Bromuro para los distintos sitios de estudio (Chascomús, CHA; Pergamino, PER; Dorila, DOR). Las distintos colores indican las distintas repeticiones realizadas	168
Figura 5.3. Valores de glifosato (GLY) observados (Obs) y predichos (Pred) a partir de los parámetros hidráulicos fijos (Fijo) y variables (Var) para los distintos sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC) para los distintos momentos de muestreo.....	173

Figura 5.4. Valores de AMPA observados (Obs) y predichos (Pred) a partir de los parámetros hidráulicos fijos (Fijo) y variables (Var) para los distintos sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC) para los distintos momentos de muestreo	174
Figura 5.5. Precipitaciones (mm) y contenido de glifosato (GLY) y AMPA ($\mu\text{g cm}^{-3}$ de suelo) para: siembra directa (SD) y labranza convencional (LC), a diferentes profundidades (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm), durante el ciclo de cultivo estudiado en el sitio Pergamino. Líneas punteadas verticales indica las aplicaciones de GLY.....	178
Figura 5.6. Precipitaciones (mm) y contenido de glifosato (GLY) y AMPA ($\mu\text{g cm}^{-3}$ de suelo) para: siembra directa (SD) y labranza convencional (LC), a diferentes profundidades (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm), durante el ciclo de cultivo estudiado en el sitio Dorila. Líneas punteadas verticales indica las aplicaciones de GLY.	179
Figura 5.7. Valores de glifosato (GLY) y AMPA para los distintos sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC) y momentos de muestreo en el sitio Pergamino.	180
Figura 5.8. Valores de glifosato (GLY) y AMPA para los distintos sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC) y momentos de muestreo en el sitio Dorila.	181

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Principales características del glifosato (CONICET, 2009).	35
Tabla 1.2. Principales características de los tres sitios de estudio, bajo los distintos sistemas de labranza (SD: Siembra Directa; LC: Labranza Convencional).	62
Tabla 1.3. Labores realizadas durante el periodo de estudio en el sitio Chascomús.	63
Tabla 1.4. Labores realizadas durante el periodo de estudio en el sitio Pergamino.	64
Tabla 1.5. Labores realizadas durante el periodo de estudio en el sitio Dorila.	66
Tabla 1.6. Determinaciones realizadas durante el ciclo de cultivo para el sitio Chascomús: Presiembra (Junio 2015, luego de la cosecha del maíz anterior; y Octubre 2015, una semana antes de la siembra); Cultivo (Diciembre 2015, soja V2; Enero 2016, soja R1; Marzo 2016, soja R5) y Poscosecha (Agosto 2016, un mes después de la cosecha).	67
Tabla 1.7. Determinaciones realizadas durante el ciclo de cultivo para el sitio Pergamino: Presiembra (Noviembre 2015, previo cosecha de trigo); Cultivo (Enero 2017, soja V2; Febrero 2017, soja V6; Mayo 2017, soja R5) y Poscosecha (Julio 2017, un mes después de la cosecha).....	68
Tabla 1.8. Determinaciones realizadas durante el ciclo de cultivo para el sitio Dorila: Presiembra (Mayo 2016, previo siembra trigo); Poscosecha trigo (Enero 2017) y Cultivo cobertura (Julio 2017).	68
Tabla 2.1. Coeficientes de correlación entre las distintas variables estudiadas (Macroporosidad, θ_{ma} , Mesoporosidad, θ_{ma} ; Conductividad hidráulica saturada, K_0 ; conductividad hidráulica a -3 cm de carga hidráulica, K_3 ; macroporosidad efectiva, ϵ_{ma} ; mesoporosidad efectiva, ϵ_{me} ; conectividad de la porosidad total, Cw_{PT} ; conectividad de la macroporosidad grande, Cw_{ma}), para el sitio Chascomús, CHA.	96
Tabla 2.2. Coeficientes de correlación entre las distintas variables estudiadas (Macroporosidad, θ_{ma} , Mesoporosidad, θ_{ma} ; Conductividad hidráulica saturada, K_0 ; conductividad hidráulica a -3 cm de carga hidráulica, K_3 ; macroporosidad efectiva, ϵ_{ma} ; mesoporosidad efectiva, ϵ_{me} ; conectividad de la porosidad total, Cw_{PT} ; conectividad de la macroporosidad grande, Cw_{ma}), para el sitio Pergamino, PER.	97
Tabla 2.3. Coeficientes de correlación entre las distintas variables estudiadas (Macroporosidad, θ_{ma} , Mesoporosidad, θ_{ma} ; Conductividad hidráulica saturada, K_0 ; conductividad hidráulica a -3 cm de carga hidráulica, K_3 ; macroporosidad efectiva, ϵ_{ma} ; mesoporosidad efectiva, ϵ_{me} ; conectividad de la porosidad total, Cw_{PT} ; conectividad de la macroporosidad grande, Cw_{ma}), para el sitio Dorila, DOR).	98
Tabla 3.1. Valores de Sortividad ($cm\ s^{-1/2}$) obtenidos a través del método propuesto, del método estándar de infiltración horizontal, del método single test y del método original de Leeds-Harrison para dos materiales porosos (suelo tamizado por 2 mm; arena calibrada (75-100 μm)). N: número de repeticiones, CV: coeficiente de variación, DE: desvío estándar.	120
Tabla 3.2. Valores medios de los parámetros calculados a partir de los ensayos de infiltración horizontal (Densidad aparente, DAP; contenido de humedad de saturación, θ_s ; conductividad hidráulica saturada, K_0 ; Difusividad del agua en el suelo a saturación, D_0 ; Sortividad total, S_0) para los distintos sitios de estudio (Chascomús, CHA; Pergamino, PER; Dorila, DOR).	122
Tabla 3.3. Análisis de regresión de la Difusividad del agua en el suelo y el contenido de humedad según la ecuación 3.26 para los distintos sitios de estudio (Chascomús, CHA; Pergamino, PER; Dorila, DOR).	123

Tabla 4.1. Valores medios de carbono orgánico (CO), pH, capacidad de intercambio catiónico (CIC), superficie específica (SE) y contenido de arcilla, durante el ciclo de cultivo para los distintos sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC) y profundidades, en el sitio Chascomús (CHA).	143
Tabla 5.1. Parámetros hidráulicos (contenido hídrico a saturación, θ_s ; parámetros de van Genuchten, α y n ; conductividad hidráulica saturada, K_0) y de transporte (coeficiente de adsorción, K_d ; dispersividad, λ) utilizados en las distintas simulaciones para los distintos sitios (Chascomús, CHA; Pergamino, PER; Dorila, DOR) y sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC).	165
Tabla 5.2. Valores de los indicadores estadísticos de eficiencia de predicción del movimiento de glifosato (GLY) y AMPA a través del uso del código HYDRUS 1-D.	175
Tabla 5.3. Riesgo de lixiviación de glifosato, estimado por el índice GWPM para los tres sitios de estudio (Chascomús, CHA; Pergamino, PER; Dorila, DOR) y los distintos sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC).	183

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes generales

La producción mundial de granos ha tenido un notable incremento en las últimas décadas. Entre 1970 y 2014 creció de 1192,5 a 2818,5 millones de toneladas, lo que significa un incremento del 136 % a nivel mundial (FAO, 2017). Para dicho periodo, en América Latina la producción de alimentos se incrementó en 200 %, en África 140 % y en Asia 280 %. Un caso particular es China, que solo durante las décadas del 80 y 90 quintuplicó su producción agrícola. Estados Unidos duplicó su producción en los últimos 40 años y en Europa occidental creció el 68 % para igual periodo (March, 2014). Este incremento en la producción de alimentos estuvo impulsado principalmente por el avance de la frontera agrícola, la adopción de nuevas tecnologías de producción como el uso de nuevas variedades de cereales y oleaginosas (trigo, maíz, arroz, soja, girasol) (Oerke, 2006) y nuevos sistemas de labranzas, entre ellos la Siembra Directa (SD), cuya adopción fue masiva en las últimas décadas, tanto a nivel mundial como en Argentina (Derspach et al., 2010). Este sistema de labranza consiste básicamente en una sola pasada de sembradora, eliminando todas las labores previas de preparación de la cama de siembra. La adopción de este sistema ha generado cambios en la configuración del sistema poroso del suelo, modificando las propiedades hidráulicas (Lozano, 2014). Estos cambios generalmente se observan en la fracción correspondiente a los poros más grandes, teniendo un impacto importante en la dinámica hídrica del suelo (Imhoff et al., 2010). Es por esto que la determinación de estas propiedades hidráulicas, junto con la cuantificación de la macroporosidad conductora de agua es

importante tanto para la comprensión del comportamiento físico del suelo, como para la predicción del impacto ambiental de la producción agrícola. A su vez, la predicción del flujo de agua y solutos dependerá en gran medida de la exactitud y la precisión de la determinación de estas propiedades hidráulicas del suelo (Wang et al., 2004), especialmente en condiciones de flujo no saturado, lo cual resulta más representativo de las condiciones reales de campo. Se ha reportado en nuestro país un impacto negativo de la SD sobre las propiedades físicas e hidráulicas del suelo, especialmente en suelos finos, encontrándose menores tasas de infiltración, desarrollo de estructura laminar y disminución de la porosidad total (Lozano, 2014). Sin embargo, se encuentra a lo largo de la bibliografía resultados contradictorios, posiblemente debido a que existen factores, como la variabilidad temporal durante el ciclo de cultivo, que muchas veces no son tenidos en cuenta (Schwen et al., 2011a). Es por esto que el estudio de las distintas propiedades hidráulicas en diferentes sitios de la Región Pampeana y en distintos momentos del cultivo, permitirá profundizar el conocimiento de los efectos de este sistema de labranza en el comportamiento hídrico del suelo.

Por otro lado, el control de malezas en planteos de SD se realiza principalmente a través del uso de diferentes herbicidas, lo que ha llevado a un incremento notable en su consumo. La producción de agroquímicos a nivel mundial pasó de aproximadamente medio millón de toneladas en el año 1955 a casi 6 millones de toneladas en el año 2005 (Carvalho, 2006). Según datos de la FAO en la década comprendida entre 1990 y 2000, países como Brasil, Estados Unidos y Argentina triplicaron el uso de agroquímicos. Dentro del amplio espectro de

herbicidas utilizados en la producción agrícola, el Glifosato (GLY) es el que mayor relevancia cobra debido a que es actualmente el herbicida más utilizado en el mundo (Benbrook, 2016). En Argentina, el GLY representa alrededor del 60 % del total de agroquímicos comercializados (Aparicio et al., 2015), lo que ha llevado a que su destino ambiental sea una preocupación vigente debido a su elevado uso. Numerosos trabajos de investigación han reportado su presencia en distintas matrices ambientales tanto a nivel mundial (Al-Rajab et al., 2008, Candela et al., 2010, Imfeld et al., 2013) como a nivel local (Peruzzo et al., 2008, Ronco et al., 2008, Aparicio et al., 2013, Sasal et al., 2015, Ronco et al., 2016, Etchegoyen et al., 2017, Primost et al., 2017). Junto con esto comenzó a surgir literatura científica sobre el posible impacto que el GLY puede tener sobre la flora y la fauna en las distintas matrices ambientales cercanas a su aplicación (Springett y Gray, 1992, Relyea, 2005, Vera et al., 2010, Sandrini et al., 2013, Cuhra et al., 2013) e incluso en la salud humana (Benedetti et al., 2004, Larsen et al., 2014, Seralini et al., 2014, Guyton et al., 2015, Mesnage et al., 2015). A pesar de su alta adsorción y afinidad con la matriz del suelo (Okada et al., 2016), se ha reportado que el GLY puede potencialmente migrar a través del perfil, implicando un serio riesgo ambiental (Lupi et al., 2015). En este sentido, las propiedades químicas que definen su adsorción no explicarían totalmente su dinámica a través del perfil de suelo. Es por esto que, en la presente tesis, se tratarán de dilucidar los mecanismos que influyen en la dinámica temporal y en profundidad del GLY en el suelo, a través del análisis de la variación temporal de distintas propiedades físicas que describen la configuración del sistema poroso y la dinámica hídrica en suelos bajo SD. Por otro lado, se evaluará la importancia de la variación temporal de las propiedades hidráulicas en la predicción del riesgo

de movimiento y acumulación de GLY a través de la modelización, junto con la estimación de índices de riesgo de lixiviación.

1.2. Movimiento del agua y solutos en el suelo

El movimiento del agua en el suelo puede explicarse como el resultado de diferencias de potenciales hidráulicos (ψ_H) entre los distintos puntos considerados, moviéndose de puntos de mayor potencial a puntos de menor potencial (Koorevaar, 1983). Se entiende como potencial hidráulico al estado energético del agua en el suelo en un punto determinado, producto de las fuerzas a la que está sometida. En dicho estado energético influyen distintas fuerzas: las derivadas del campo gravitatorio (posición), las derivadas del peso de una columna hidrostática, las derivadas de la matriz del suelo y las derivadas de los iones en solución. Estas distintas fuerzas definen los distintos componentes del potencial hidráulico, teniendo así un potencial gravitatorio ψ_g (dependiente de la posición), un potencial de presión ψ_p (dependiente de la presión hidrostática), un potencial mátrico ψ_m (dependiente de las fuerzas de capilaridad y de adsorción generadas por la matriz del suelo) y un potencial osmótico ψ_o (dependiente de la concentración de iones). Así el potencial hidráulico queda definido como la suma de sus distintos componentes:

$$\psi_H = \psi_g + \psi_p + \psi_m + \psi_o \quad (1.1)$$

El ψ_H puede expresarse por unidad de masa, de volumen, o de peso. Cuando la energía se expresa por unidad de masa de agua la dimensión del ψ_H es $[L^2T^{-2}]$. Si la energía está expresada por unidad de volumen de agua, la dimensión del potencial coincide con la de presión, y es $[ML^{-1}T^{-2}]$. También se puede expresar la

energía por unidad de peso, en este caso la dimensión del potencial es lineal [L]. Así, es común encontrar expresado el potencial hidráulico en unidades de presión, o de longitud, pero debe recordarse que no se trata de presión o longitud desde el punto de vista físico.

En general, el potencial osmótico puede despreciarse en suelos no salinos (Hillel, 1998), quedando el potencial hidráulico definido de la siguiente manera:

$$\psi_H = \psi_g + \psi_p + \psi_m \quad (1.2)$$

A su vez, el peso relativo de los diferentes componentes del potencial hidráulico variará conforme cambie el contenido de agua en el suelo. En estado de saturación, el potencial mátrico desaparece (Figura 1.1).

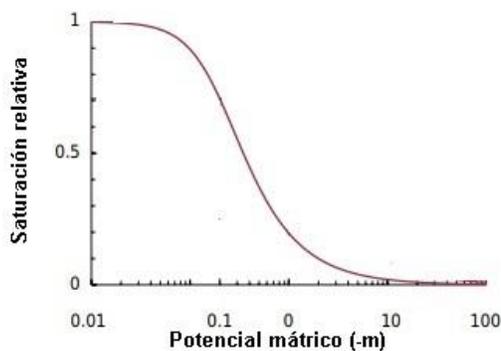


Figura 1.1. Saturación relativa en función del potencial mátrico. Adaptada de Jong van Lier y Pinheiro (2018).

El flujo de agua en el suelo puede darse en condiciones de saturación, es decir cuando todos los espacios porosos se encuentran llenos de agua, o como flujo no saturado, encontrándose el volumen de poros parcialmente llenos de agua.

1.2.1. Flujo saturado

Experimentalmente se ha mostrado que el caudal, Q [L^3T^{-1}], que fluye a través de una columna de un material poroso saturado, es directamente

proporcional al área transversal, $A [L^2]$, a la diferencia de carga hidráulica, $\Delta H [L]$, e inversamente proporcional a la longitud de la columna, $L [L]$:

$$Q \sim A \Delta H / L \quad (1.3)$$

Usualmente, ΔH es determinado midiendo la carga hidráulica en el punto de entrada de agua, H_i , y en el punto de descarga, H_o . Entonces la diferencia de carga hidráulica es definida como

$$\Delta H = H_i - H_o \quad (1.4)$$

La diferencia de carga hidráulica por unidad de distancia en la dirección del flujo ($\Delta H/L$) es conocido como el gradiente hidráulico, siendo la fuerza motora del movimiento del agua en el suelo. A su vez, se define el flujo, $q [LT^{-1}]$ como el cociente entre el Q que atraviesa una sección transversal a la dirección de dicho flujo y el área de la misma; la ecuación (1.3) queda de la siguiente forma

$$q \sim \Delta H / L \quad (1.5)$$

La constante de proporcionalidad K es la conductividad hidráulica

$$q = -K \Delta H / L \quad (1.6)$$

La ecuación 1.6 es conocida como la ley de Darcy, en honor a su descubridor, el ingeniero francés Henri Darcy. El signo negativo indica que el flujo de agua se mueve en el sentido de potenciales decrecientes.

Cuando el flujo de agua no es estacionario (i.e., el flujo cambia con el tiempo) o el suelo no es uniforme, puede darse la situación que la carga hidráulica no cambie linealmente en la dirección del flujo, teniendo que considerarse en estos casos el gradiente instantáneo

$$q = -K dH/dL \quad (1.7)$$

Slichter (1899) generalizó la ley de Darcy para un medio poroso saturado en las tres dimensiones a través de la siguiente ecuación diferencial

$$q = -K \nabla H \quad (1.8)$$

Donde ∇ es un operador diferencial vectorial, siendo ∇H es el gradiente de carga hidráulica en el espacio tridimensional. Para el caso de flujo unidireccional, la ecuación 1.8 quedará

$$q = -K dH/dx \quad (1.9)$$

1.2.2. Flujo no saturado

La zona no saturada del suelo es aquella que se encuentra con un contenido de humedad menor a su porosidad, o en un sentido más formal, es donde el potencial mátrico del suelo es negativo (Nielsen et al., 1986). La gran importancia de la zona no saturada del suelo es ampliamente reconocida debido a que la gran mayoría de los procesos que involucran interacciones suelo-agua (e.g. infiltración, absorción de agua por las raíces, transporte de nutrientes y solutos) se realizan a contenidos de agua menores a saturación (Hillel, 1998). El flujo no saturado es complejo de estudiar y de describirlo cuantitativamente dado que implica cambios en el estado y el contenido de agua en el suelo durante el proceso, requiriendo un aparato matemático complejo para su abordaje.

El movimiento del agua en el suelo se debe a un gradiente de potenciales, siendo este la fuerza motriz del flujo. En condiciones no saturadas, el gradiente de potencial tiene un origen más complejo en comparación con el flujo saturado debido a la existencia de interfases sólido-líquido-gas en los poros del suelo, que da como

resultado el fenómeno de capilaridad dando lugar a la expresión del potencial mátrico.

Teniendo en cuenta que al secarse el suelo los poros de mayor tamaño son los primeros en vaciarse, el caudal se verá profundamente afectado, haciendo que la conductividad hidráulica no saturada ($K(h)$) disminuya varios órdenes de magnitud a medida que el contenido de humedad del suelo disminuye (Koorevaar et al., 1983). La ley de Darcy (ecuación 1.6) es también válida para suelos no saturados, quedando el flujo definido como

$$q = -K(h)dH/dL \quad (1.10)$$

y para el análisis general en las tres dimensiones del espacio

$$q = -K(h)\nabla H \quad (1.11)$$

A medida que un suelo se seca, además de disminuir el área conductora de agua, se acentúan los efectos de tortuosidad y ocurren cambios en la viscosidad del agua. Esta suma de factores hace que sea complicada la determinación de la función $K(h)$.

En este sentido, varios autores han tratado de abordar esta problemática a través de métodos determinísticos, asumiendo que el suelo contiene poros de diferentes tamaños distribuidos de manera aleatoria en el espacio, que los poros son capilares sin tortuosidad, ni adsorción y que se encuentran o completamente llenos o vacíos. La conductividad del flujo de agua dependerá del número de superposiciones de áreas entre los distintos planos que entran en contacto, relacionando esa cantidad de poros para cada clase de tamaño con la ley de Poiseuille (Childs y Collis-George, 1950, Marshall, 1958, Millington y Quirk, 1961, Kunze et al., 1968, Green y Corey, 1971, Jackson, 1972). Al basarse en el concepto

de capilaridad, este tipo de enfoque es más aplicable a suelos de texturas medias que a suelos de texturas finas, donde procesos como la adsorción y el flujo en poros parcialmente llenos son significativos. Por el contrario, van Genuchten (1980) y Mualem (1976 y 1986) desarrollaron un modelo semi-analítico, basándose en la curva de retención hídrica (CRH), obteniendo buenas predicciones de la conductividad hidráulica a distintas tensiones. La compleja naturaleza de este fenómeno hace que el enfoque desde un punto de vista empírico sea atractivo. Son varios los investigadores que optaron por este enfoque (Wind, 1955, Gardner, 1958, Gardner y Mayhuhg, 1958, Brooks y Corey, 1966). Entre ellos, una de las ecuaciones que ha sido ampliamente utilizada en la física de suelos es la propuesta por Gardner (1958):

$$K(h) = K_{fs} e^{\alpha h} \quad (1.12)$$

Donde K_{fs} es la conductividad hidráulica saturada a campo, h es la tensión y α [L^{-1}] es un coeficiente empírico que está relacionado con la textura del suelo. La discusión del uso de estos modelos y su aplicación a los distintos tipos de suelo, será retomada en los siguientes capítulos.

La ecuación 1.11 es solamente aplicable al flujo en régimen estacionario, es decir cuando $\nabla q = 0$, $dq/dt = 0$ y $d\theta/dt = 0$. En la mayoría de las situaciones prácticas, el flujo de agua en el suelo es no estacionario, es decir que $d\theta/dt \neq 0$. Para el análisis del flujo no saturado y no estacionario, se necesitan dos ecuaciones para describir el movimiento del agua en el suelo: la ecuación de Darcy para flujo no saturado y la ecuación de continuidad de Richards, que describe la tasa de cambio del contenido de humedad en el suelo en función del tiempo. Esta última ecuación se basa en la

ley de conservación de la masa, aplicada al agua en el suelo, estableciendo que dicha sustancia no puede ni crearse ni destruirse. Por lo tanto la cantidad de agua que entra menos la cantidad de agua que sale en un cuerpo de suelo determinado, es igual al cambio del contenido hídrico (Kutilek y Nielsen, 1994).

Consideremos un elemento del suelo prismático en el espacio, definido por las coordenadas x, y, z , de lados $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ y volumen $\Delta x \Delta y \Delta z$, en el cual solo existe, momentáneamente, flujo neto en la dirección del eje x (Figura 1.2).

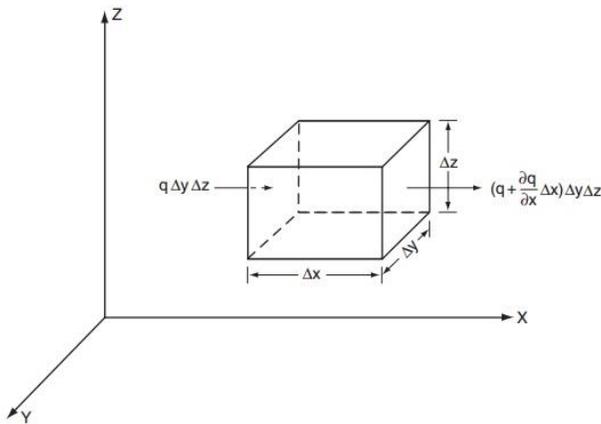


Figura 1.2. Principio de continuidad: volumen de un elemento de suelo ganando o perdiendo agua de acuerdo con la divergencia del flujo. Extraído de Hillel, 1998.

Si el flujo de agua que emerge por el lado derecho excede al flujo que entra por el lado izquierdo $(\partial q/\partial x)\Delta x$, la diferencia en el caudal (volumen de agua por unidad de tiempo) que fluye por ambas caras deberá ser igual a:

$$\text{Cambio en el caudal} = q\Delta y\Delta z - [q + \left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)\Delta x]\Delta y\Delta z \quad (1.13)$$

La variación neta de tasa será igual a la variación de agua en el volumen de suelo definido, por unidad de tiempo, la cual estará dado por:

$$\text{Variación neta de tasa} = -\left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)\Delta x\Delta y\Delta z \quad (1.14)$$

El caudal de entrada neto de agua en el elemento de suelo puede expresarse también en términos de cambio de contenido hídrico en el tiempo, multiplicado por dicho volumen:

$$\text{Variación neta de tasa} = \frac{\partial \theta}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z \quad (1.15)$$

Igualando las ecuaciones 1.14 y 1.15, se obtiene

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z = -\left(\frac{\partial q}{\partial x}\right) \Delta x \Delta y \Delta z \quad (1.16)$$

O también

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial x} \quad (1.17)$$

Si se consideran los flujos en las direcciones y y z , se obtiene la ecuación de continuidad en las tres dimensiones

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z}\right) \quad (1.18)$$

En una notación matemática abreviada, la ecuación anterior puede definirse de la siguiente manera

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\nabla q \quad (1.19)$$

En última instancia, si se combina la ecuación 1.19 con la ley de Darcy para flujo no saturado en las tres direcciones (ecuación 1.11), se obtiene finalmente la ecuación de continuidad de Richards:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla [K(h) \nabla H] \quad (1.20)$$

Donde K es la conductividad hidráulica del suelo. Asimismo, en un sistema donde solo existe flujo horizontal en la dirección x , la ecuación 1.20, toma la forma de:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \partial / \partial x [K(h) \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)] \quad (1.21)$$

De la ecuación anterior, es posible relacionar el gradiente de potencial con el contenido de humedad, aplicando la regla de la cadena de la siguiente manera:

$$\frac{\partial h}{\partial x} = \frac{dh}{d\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad (1.22)$$

Donde $\partial\theta/\partial x$ es el gradiente de humedad y $dh/d\theta$ es la recíproca de la capacidad de humedad específica del suelo, $C(\theta)$:

$$C(\theta) = \frac{d\theta}{dh} \quad (1.23)$$

la cual es la pendiente de la curva de retención hídrica característica para cada suelo, a cada contenido de humedad particular θ .

Combinando la ecuación 1.21 con la ecuación 1.23, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \partial \left[\left(\frac{K(\theta)}{C(\theta)} \right) \partial \theta / \partial x \right] / \partial x \quad (1.24)$$

Childs y Collings (1950) introdujeron el término difusividad del agua en el suelo, D [L^2T^{-1}]:

$$D(\theta) = \frac{K(\theta)}{C(\theta)} \quad (1.25)$$

Introduciendo la ecuación 1.25 en la ecuación 1.24, se obtiene una solución a la ecuación de Richards, dependiente de la Difusividad, para el caso de flujo horizontal, donde el componente gravitatorio del potencial es despreciado:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} [D(\theta) \partial \theta / \partial x] \quad (1.26)$$

La ecuación 1.26 es una solución utilizada en el intento de simplificar matemáticamente el flujo no saturado de agua. En el capítulo 3 se abordará en detalle, analizando posibles soluciones y su utilidad para determinar la dinámica hídrica en el suelo.

1.2.3. Movimiento de solutos en el suelo.

El agua presente en el suelo nunca es químicamente pura. En primer lugar, el agua que infiltra en el suelo, ya sea proveniente de la lluvia o del riego, es una solución en sí misma. Además, en el suelo, el agua tiende a disolver otros solutos minerales u orgánicos como fertilizantes y pesticidas (Vereecken, 2005). A medida que se mueve en el suelo, el agua arrastra consigo los distintos solutos disueltos en solución, dejando algunos atrás en la medida en que se adsorben a las partículas de suelo, son tomados por las plantas y/o precipitan (Hillel, 1998). Sin embargo, los solutos no se mueven solo con el agua en el suelo, también pueden moverse dentro de la misma solución debido a gradientes de concentración. Al mismo tiempo, los distintos solutos interactúan entre sí y con la matriz del suelo, estando sometidos continuamente a distintos procesos tanto físicos como químicos (Kutilek y Nielsen, 1994).

En un principio, el abordaje de esta temática se hacía desde la óptica puramente de la disciplina química, estando la física del suelo totalmente fuera de este campo de estudio. Hoy en día, es un hecho que estas dos disciplinas tradicionales se complementan, permitiendo una mejor comprensión de este fenómeno en el ambiente (Hillel, 1998).

Existen dos tipos de procesos que intervienen en el transporte de solutos: la convección y la dispersión hidrodinámica (Selim, 2014). El proceso de convección consiste básicamente en el transporte de solutos a través de flujo másico. Es decir que el agua en el suelo experimenta un flujo convectivo de solutos J_c [$MT^{-1}L^{-2}$] proporcional a su concentración, c [ML^{-3}]. Entonces para el caso de transporte

unidimensional, el flujo de solutos debido solo a los procesos de convección J_c puede expresarse como

$$J_c = qc \quad (1.27)$$

Donde q es la tasa de flujo, obtenida a partir de la ley de Darcy (ecuación 1.9). Para estimar la distancia recorrida por el soluto por unidad de tiempo, se puede considerar la velocidad promedio aparente v [LT^{-1}] como

$$v = q/\theta \quad (1.28)$$

Donde θ es el contenido de humedad volumétrico. Entonces el flujo convectivo puede expresarse como

$$J_c = v\theta c \quad (1.29)$$

Otro proceso de gran importancia que interviene en el transporte de solutos es la dispersión hidrodinámica. Dicho proceso se debe a una combinación de los efectos de dispersión mecánica y de dispersión físico-química (también llamada difusión). La dispersión físico-química ocurre comúnmente en la fase líquida como resultado de un gradiente de concentración, cuyo efecto final es una tendencia a igualar la distribución espacial de los solutos. Por otro lado, el movimiento de cualquier solución no homogénea está sujeto a la dispersión mecánica, que difiere del proceso de difusión, pero tiende a producir un efecto análogo. Este proceso, que muchas veces predomina sobre la difusión, resulta de la desuniformidad en las velocidades microscópicas de los poros conductores del suelo (Kutilek y Nielsen, 1994). Entonces, el flujo de dispersión hidrodinámica, para el caso de una dimensión, puede expresarse como

$$J_H = -D_s \frac{dc}{dx} \quad (1.30)$$

donde D_s [L^2T^{-1}] es el coeficiente de dispersión hidrodinámico, dado por unidad de área y por unidad de tiempo. El signo negativo en el término del lado derecho de la ecuación indica que el flujo es en sentido inverso al gradiente de concentración.

Combinando las ecuaciones 1.27 y 1.30, se puede determinar el flujo total,

J_T

$$J_T = J_c + J_H = qc - D_s \frac{dC}{dx} \quad (1.31)$$

Llevando ahora el proceso al estado transitorio, donde el flujo y la concentración de soluto varían con el tiempo y el espacio, y teniendo en cuenta la condición de continuidad, el transporte de solutos puede escribirse de la siguiente manera (Hillel, 1998)

$$\frac{\partial(c\theta)}{\partial t} = -\frac{\partial J_T}{\partial x} \quad (1.32)$$

Combinando la ecuación 1.31 y 1.32 se establece que

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D_s \frac{\partial C}{\partial x} + qC \right) \quad (1.33)$$

Si consideramos el flujo en estado estacionario ($\theta =$ constante, $D_s =$ constante, $q =$ constante), la ecuación 1.33 se puede escribir de la siguiente manera

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - q \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.34)$$

Dividiendo ambos miembros de la ecuación por el contenido volumétrico de agua y teniendo en cuenta la ecuación 1.28, se llega a la siguiente expresión conocida como ecuación de convección-dispersión para transporte de solutos no reactivos

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_s}{\theta} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.35)$$

El análisis anteriormente presentado evidencia que, en el transporte de solutos en el suelo, la dinámica hídrica dada por las distintas propiedades de cada suelo será fundamental para el abordaje del riesgo de migración de contaminantes.

1.3. Siembra Directa. Origen, evolución y su efecto sobre las propiedades físicas del suelo.

La SD es un tipo de labranza conservacionista que consiste básicamente en una sola pasada de sembradora, en la cual el suelo y los residuos superficiales son mínimamente disturbados. En este sistema se eliminan todas las preparaciones previas de la cama de siembra habitualmente hechas bajo Labranza Convencional (LC) a excepción de la apertura de un surco delgado, u hoyos, para colocar las semillas, y lograr un adecuado contacto semilla-suelo.

En un principio, en Europa del Siglo XVIII, la LC fue uno de los factores que permitió una mayor producción de alimentos ya que propiciaba una buena cama de siembra y controlaba la competencia de malezas con el cultivo (Triplett y Dick, 2008). Con la migración europea a todo el continente americano, la utilización de este sistema se generalizó, debido a la elevada productividad de las nuevas tierras y a que su degradación no era una preocupación, a diferencia de los suelos “gastados” en el viejo continente (Manetti, 2015).

Sin embargo, la intensificación de la agricultura ocasionó en los agroecosistemas un número considerable de problemas. Luego de ciertos eventos en la historia de la agricultura como la voladura de los campos en Estados Unidos o los problemas serios de erosión en Australia, comenzaron a plantearse alternativas en los sistemas de producción como los planteos de labranza reducida. Es así como la SD se desarrolló en Estados Unidos durante la década de 1960

como alternativa a la LC debido a los problemas que aparejaba este tipo de labranza como la disminución de la materia orgánica (MO) del suelo debido a un incremento en la tasa de mineralización, reducción de la calidad estructural del suelo, incremento de la susceptibilidad a la erosión hídrica y eólica, la compactación y el encostramiento. También el ahorro de combustible, maquinaria y mano de obra, junto con el aumento de la oportunidad de siembra, se convirtieron en factores de inducción importantes para que los agricultores optaran por la adopción de la SD. Sin embargo, uno de los principales problemas que presentaba este novedoso sistema de manejo era el control de malezas, que eran anteriormente controladas a través de la labranza. A partir de la aparición de los herbicidas 2,4-D, y el Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo (paraquat) en la década de 1960 y el GLY en la década del 1970, la SD comienza su notable desarrollo (CONICET, 2009). Adicionalmente, aparecen en el mercado durante la década de 1990 herbicidas más eficientes y de menor costo, lo que permitió que la SD se vuelva más fácil de implementar, conjuntamente con el desarrollo de mejores y más diversas sembradoras.

En nuestro país la primera experiencia en SD se llevó a cabo en el año 1964 y a medida que fueron superándose los distintos inconvenientes (e.g. control de malezas a través de herbicidas más eficientes, mejores sembradoras), el área manejada bajo SD en el país creció exponencialmente hasta el año 2000. A partir de este año el área continuó incrementándose, pero de forma más paulatina (Figura 1.3). Entre el año 1990 y el 2000 la SD aumentó más del 1000 %, mientras que entre 2002 y 2012 pasó de 15 a 28 Mha (un incremento de 100 %). Su crecimiento estuvo fuertemente asociado a la extensión del cultivo de soja, ya que el paquete tecnológico de SD, que incluye variedades adaptadas, resistentes a GLY (RG), fue

en primer lugar desarrollado para esta especie (Lozano, 2014). A su vez, se ha postulado frecuentemente que la rápida adopción de la soja RG fue impulsada por la gran aceptación que tuvieron los sistemas de SD en los cultivos de soja (Brookes y Barfoot, 2006, Cerdeira y Duke, 2006, Cerdeira et al., 2007, Christoffoleti et al., 2008). El vínculo entre SD y soja RG en nuestro país es evidenciado por los datos de una encuesta realizada en 2001, en la cual el 42 % de los productores que cultivaban soja no RG lo hacían utilizando las prácticas de SD, mientras que el 80% de los productores de soja RG lo hacían bajo este sistema (Qaim y Traxler, 2005, CONICET, 2009).

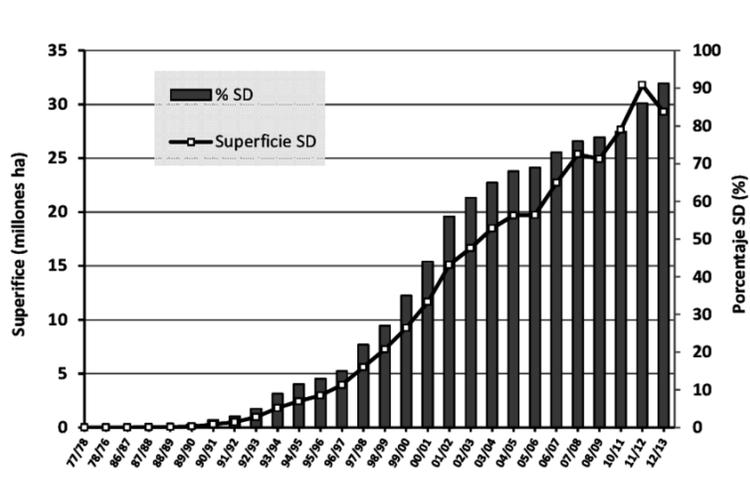


Figura 1.3. Evolución de la Siembra Directa (SD) en Argentina (extraído de Manetti, 2015).

Ante esta realidad, son varios los investigadores, que han hecho foco en los efectos de la adopción de la SD sobre las distintas propiedades de los suelos. Los resultados encontrados son disímiles y muchas veces contradictorios. Sin embargo, se encuentran algunas tendencias generales sobre el efecto de este sistema con respecto a sistemas de LC.

1.3.1. Efecto de la Siembra Directa sobre las propiedades del suelo

En general, se ha demostrado que la SD produce un aumento del carbono orgánico (CO), especialmente en los primeros 10 cm del suelo, lo que trae aparejado una mayor estabilidad estructural bajo este tipo de sistema (Chagas et al., 1995, Lal, 1997, Carof, 2008, Strudley et al., 2008, Álvarez y Steinbach, 2009). El contenido de CO en el suelo es un factor importante que afecta tanto su calidad como productividad, debido a que determina e influye en numerosos procesos como el reciclado de nutrientes, la retención hídrica de suelo y la estabilidad estructural (Lal, 1997). A su vez, el suelo representa el 3,5 % de las reservas de carbono a nivel global, en comparación con el 1,7 % que se encuentra en la atmósfera y el 1 % en la biota. En este sentido, el suelo puede funcionar como un sumidero de CO₂ en el ciclo de carbono a través de un manejo apropiado de los cultivos (Lal, 1995). Sin embargo, este aumento en el CO, por lo general lleva a una acidificación en la parte superior del suelo debido a la prevalencia de ácidos húmicos, disminuyendo así el pH (Logan et al., 1991, Thomas et al., 2007).

En cuanto a las propiedades físicas, se ha reportado que la SD puede conducir a una disminución de la porosidad total (PT) en la superficie del suelo en comparación con un suelo labrado. Varios estudios bajo diversas condiciones edáficas y climáticas han encontrado un aumento en la densidad aparente (DAP) en los primeros centímetros del suelo en sistemas de SD comparado con LC (Carof, 2008; Strudley et al., 2008; Álvarez y Steinbach, 2009). Generalmente, los estudios de la Región Pampeana que reportan un aumento de la DAP bajo SD, son aquellos en que los suelos presentan textura fina (Álvarez y Steinbach, 2009). Estos tipos de

suelos, con alto contenido de limo son considerados problemáticos en términos de susceptibilidad a la degradación, particularmente a la compactación (Taboada et al., 2008). A su vez, varios autores reportan un fuerte efecto de la SD sobre la distribución de tamaño de poros (DTPo). La macroporosidad del suelo juega un rol sumamente importante en la infiltración del agua, incluso cuando representa una pequeña fracción de la PT (Cameira et al., 2003, Holden, 2009). Diferentes estudios han demostrado que macroporosidades menores al 0,1 % pueden ser responsables de entre 70 y 80 % del flujo de agua observado a campo (Watson y Luxmoore, 1986, Wilson y Luxmoore, 1988, Holden, 2009). Strudley (2008) menciona que suelos bajo SD tienen generalmente una mayor conectividad de macroporos, que muchas veces es inconsistente con los valores de DAP y PT encontrados. La formación de dichos macroporos bajo SD se debe a procesos biológicos como el crecimiento de raíces o a la actividad de distintos animales, mientras que bajo LC, la macroporosidad se debe básicamente al efecto de la labranza (Zhang et al., 2015). En este sentido, diferentes investigadores reportaron una mayor conectividad vertical de la macroporosidad en suelos bajo SD en comparación con suelos labrados (Bodhinayake y Si 2004, Coquet et al. 2005, Moret y Arrúe 2007, Álvarez y Steinbach, 2009). Por el contrario, varios trabajos mencionan una mayor conectividad horizontal de la porosidad en suelos bajo SD. El desarrollo de este tipo de estructura está asociada a la presencia de estructura laminar superficial, particularmente en los casos de suelos de texturas franco limosas a limosas con ausencia de características vérticas (Lozano, 2014). Son varios los autores que en los últimos años han reportado el desarrollo de estructura laminar en la Región Pampeana Argentina asociada a la SD (Sasal et al., 2006, Soracco et al., 2010,

Lozano et al., 2013, Álvarez et al., 2014, Sasal et al., 2017, Behrends Kraemer et al., 2017).

Clásicamente, la DTPO es obtenida de la curva de retención hídrica (CRH) del suelo, que es definida como la relación entre el contenido de humedad volumétrico del suelo (θ) y el potencial agua del suelo (h). Esta función del suelo, junto con la función $K(h)$, es una de las principales propiedades que determinan el flujo de agua en la zona no saturada del suelo (Moret-Fernández et al., 2017). Como ya fue mencionado en el apartado 1.2.2, una de las funciones más comunes que describen la CRH es la ecuación de van Genuchten (1980), en la cual θ es relacionada con h a través de una ecuación empírica, con tres parámetros de ajustes: m , n y α . Algunos autores han encontrado que suelos bajo SD mostraron una reducción más gradual del contenido hídrico a medida que la tensión se incrementaba, en comparación con LC (Evelt et al., 1999, Schwartz et al., 2003, Peña-Sancho et al., 2017). Daraghmeh et al. (2008) encontraron que suelos bajo labranza reducida presentaron mayores valores de θ a cualquier tensión. En este sentido, varios autores han reportado una mayor retención hídrica en SD (Mahboubi et al., 1993, Ferreras et al., 2000, Fabrizzi et al., 2005, Strudley et al., 2008), lo cual se atribuyó a un aumento proporcional de los poros conductores de agua en este proceso (microporos) y al aumento en el contenido de MO. Por el contrario, Lozano et al. (2016) encontraron mayores valores de agua útil para la planta en suelos bajo LC en comparación con SD, en un cultivo de soja en la Región Pampeana.

Estos cambios en la configuración del sistema poroso en suelos bajo SD comparados con suelos labrados tienen un gran impacto en las propiedades

hidráulicas (Green et al., 2003). Por un lado, se ha reportado un aumento en la capacidad de infiltración de los suelos bajo sistemas conservacionistas (Shipitalo y Edwards, 1993, Ankeny et al., 1995, Stone y Schlegel, 2010, Presley et al., 2012), relacionado a la creación de bioporos conectados verticalmente y a una mayor estabilidad estructural. Sin embargo, varios autores reportaron una disminución de las tasas de infiltración bajo SD, en comparación con suelos bajo LC (Messing y Jarvis, 1993, Sasal et al., 2006, Alvarez et al., 2009, Lozano et al., 2014). En Argentina, varios autores han encontrado en un rango amplio de texturas, menores tasas de infiltración bajo SD en comparación con suelos labrados, especialmente en suelos limosos con desarrollo de estructura laminar superficial (Ferrerías et al., 2000, Sasal et al., 2006, Alvarez et al., 2009, Soracco et al., 2010, Lozano et al., 2014). Bajo LC, algunos estudios reportan un aumento de la conductividad hidráulica saturada (K_0), la macroporosidad y la Sortividad (S) en distintos tipos de suelos luego de la labranza, que progresivamente disminuye durante el ciclo de cultivo (Angulo-Jaramillo et al., 1997, Azevedo et al., 1998, Bormann y Klaassen, 2008). Lozano et al. (2013) desarrollaron un índice de conectividad de poros basado en el flujo de agua (C_w) que relaciona la conductividad hidráulica con la porosidad, para cada familia de poros. Este índice resulta útil a la hora de estudiar el efecto de los distintos sistemas de labranza sobre la configuración del sistema poroso y su conectividad. Usando este indicador, Lozano et al. (2016) encontraron valores mayores de K_0 , relacionados con una mayor conectividad de poros en suelos que fueron descompactados, en comparación con SD.

1.3.2. Variación temporal de las propiedades físicas e hidráulicas del suelo

Los resultados del efecto de los sistemas de labranza sobre las propiedades físicas del suelo no siempre son consistentes entre los distintos sitios de estudio, tipos de suelo y diseños experimentales. La gran mayoría de estas propiedades anteriormente mencionadas son altamente variables tanto en el tiempo como en el espacio, haciendo que la escala de observación pueda afectar la importancia relativa de su determinación (Strudley, 2008). Varios estudios se han enfocado en determinar cuantitativamente y modelar la variabilidad espacial de las propiedades hidráulicas, en relación con los distintos tipos de suelo (Bormann et al., 1999, Iqbal et al., 2005, Herbst et al., 2006, Alesso et al., 2017). La dinámica temporal de las características hidráulicas del suelo muchas veces no es tomada en cuenta, principalmente debido a que su determinación es costosa y demandante de tiempo (Angulo-Jaramillo et al., 1997, Hu et al., 2009). Dicha variabilidad temporal está sujeta a los cambios que puede sufrir la estructura del suelo durante el ciclo de cultivo (Strudley, 2008). En general estos cambios se deben a la consolidación de los suelos (producto de presiones externas o lluvias), la actividad biofísica de las raíces y los ciclos de humedecimiento y secado (Jirku et al., 2013).

Se ha reportado que suelos bajo LC presentan un incremento de la PT y una disminución de la DAP, en comparación con SD, inmediatamente luego de realizada la labor; sin embargo, estas diferencias decrecen paulatinamente durante el ciclo de cultivo hasta la cosecha (Somaratne y Smetten, 1993, Green et al., 2003, Daraghmech et al., 2008, Alletto y Coquet, 2009). Por el contrario, algunos reportes mencionan que el aumento de la porosidad causado por el efecto de la labranza

persiste hacia el final del ciclo de cultivo (Carter, 1988, Álvarez et al., 2009). Así también, se ha reportado una disminución de la macroporosidad del suelo durante la temporada de crecimiento del cultivo bajo SD (Josa y Hereter, 2005). En cuanto a la retención hídrica del suelo, Dao (1993, 1996) menciona un incremento bajo SD durante el periodo vegetativo; mientras que bajo LC otros reportaron una disminución durante el ciclo del cultivo de la retención hídrica luego de realizada la labranza (Soracco et al., 2018). En cuanto a la variabilidad temporal en el proceso de infiltración y sus propiedades hidráulicas relacionadas, por lo general la bibliografía muestra para un amplio rango de texturas que, acompañando a este aumento temporario de la macroporosidad, suelos bajo LC presentan un aumento de la K_0 y la S que paulatinamente descienden hacia la cosecha (Angulo-Jaramillo et al., 1997, Azevedo et al., 1998, Moret y Arrúe, 2007, Alletto y Coquet, 2009, Schwen et al., 2011a, Soracco et al., 2018). En este sentido, algunos autores han reportado una disminución de la K_0 durante la temporada de crecimiento del cultivo luego de la labranza, debido al efecto del sellado producto de las lluvias (Messing y Jarvis, 1993, Murphy et al., 1993, Suwardji y Eberbach, 1998). Por otro lado, Bormann y Klaasen (2008) encontraron en dos suelos arenosos un aumento en la K_0 y la macroporosidad del suelo durante el ciclo de crecimiento, atribuido a una mayor agregación de los suelos producto del crecimiento radical y otras actividades biológicas. Schwen et al. (2011 a,b) mostraron en un suelo franco limoso que la K_0 disminuyó fuertemente luego de la labranza durante el invierno, asociado al sellado producido por las precipitaciones. Esta disminución fue seguida de un incremento gradual durante la primavera debida principalmente a la actividad biológica. A su vez, estos autores encontraron que la variabilidad temporal de la K_0 fue menor en

SD comparado con LC, pero sin mostrar una dinámica sistemática a lo largo de diferentes ciclos de cultivo. Asimismo, otros autores reportaron el incremento de la K_0 durante el ciclo de cultivo, acompañada con un aumento en la macroporosidad y una disminución en la DAP del suelo (Zeinalzadeh et al., 2011). Los incrementos en estas propiedades hidráulicas pueden estar asociados al crecimiento radical y una mayor actividad biológica en el suelo (Jirku et al., 2013). Sin embargo, la resiliencia de los suelos compactados bajo SD se ve limitada en suelos con elevado contenido de limo (Kraemer et al., 2018). En la Región Pampeana se ha reportado que la baja macroporosidad, junto con una baja estabilidad estructural, fueron debidas a la inhabilidad de los suelos limosos para contrarrestar los efectos de la compactación en condiciones de escasa actividad biológica (Taboada et al. 1998; Sasal et al. 2017, Kraemer et al., 2018). Así también, existe el concepto relativamente generalizado de la estabilización de las distintas propiedades físicas bajo SD luego de un periodo de 5 años, reportado por varios autores (Wander y Bollero, 1999, Rhoton, 2000, Álvarez et al., 2009). Recientemente en este sentido, Sasal et al. (2017) reportó que en suelos limosos de la Región Pampeana existe una tendencia hacia el desarrollo de estructura laminar bajo SD durante los primeros 15 años, que luego decrece. Sin embargo se ha demostrado que pueden existir variaciones temporales en el corto plazo, dentro de un mismo ciclo de cultivo (Strudley, 2008).

Ante los resultados disímiles, y a veces contradictorios, analizar la dinámica temporal de las distintas propiedades físicas e hidráulicas del suelo dentro del ciclo de crecimiento del cultivo, y su relación con los distintos sistemas de labranza y el tipo de suelo, se vuelve fundamental. A su vez, los distintos modelos de transporte de agua y solutos por lo general asumen como constantes a las características del

suelo, pero como se vio anteriormente, muchas veces están sujetas a cambios temporales, por lo que se los debe tener en cuenta (Schwen et al., 2011b). En el capítulo 2, se retomará esta temática, analizando la dinámica temporal de las distintas propiedades físicas e hidráulicas en los distintos sitios de estudio bajo SD y LC.

1.4. Glifosato.

1.4.1. Glifosato. Características generales.

El GLY es un ácido orgánico débil que posee un grupo glicina y un grupo fosfometilo (Figura 1.4), con propiedades herbicidas utilizado ampliamente en diversas producciones agrícolas y forestales.

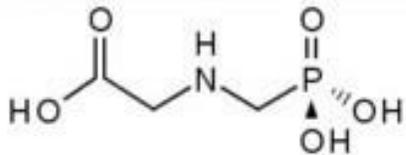


Figura 1.0.4. Molécula de glifosato.

El nombre químico del GLY es N-(fosfometil) glicina de acuerdo a la nomenclatura de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por su sigla en inglés). En la tabla 1.1 se enumeran sus principales características físico-químicas.

Tabla 1.1. Principales características del glifosato (CONICET, 2009).

Fórmula molecular	C ₃ H ₈ NO ₅ P
Densidad	1,7 g/cm ³
Punto de Fusión	458 K
Punto de ebullición	460 K
Solubilidad en agua	1,01 g/100ml (20 °C)
Presión de vapor	<10 ⁻⁵ Pa a 25 °C (insignificante)
Coefficiente de partición (log K _{ow})	-4,59 - 1,70
Coefficiente de partición agua-sedimento/suelo	9 – 600000 l/kg

La molécula de GLY está formada por tres grupos funcionales: el grupo carboxilo [-COOH] que combina el grupo carbonilo y el hidroxilo para formar una unidad funcional con gran capacidad como dador de protones; el grupo amino [-NH₂]; y el grupo fosfonato [-PO₃H]. La naturaleza de los grupos funcionales define la habilidad de ser adsorbido al suelo, determinando a su vez los mecanismos de acumulación, persistencia y movimiento en el suelo, lo cual será discutido más adelante.

Para su aplicación a campo, el GLY es generalmente formulado como soluciones acuosas concentradas en forma de sales monobásicas más solubles (isopropilamina, sodio, potasio, trimetilsulfonio o amonio) (Dill et al., 2010). La mayoría de las formulaciones comerciales contienen coadyuvantes cuyo objetivo es mejorar la eficiencia de aplicación. Dentro de ellos se pueden encontrar surfactantes catiónicos, antiespumantes, antideriva y compuestos que actúan como solventes y humectantes capaces de aumentar la permeabilidad y atravesar la barrera cuticular vegetal (CONICET, 2009).

Como herbicida el GLY actúa inhibiendo la enzima 5-enolpiruvil-siquimato-3-fosfato sintetasa (EPSPS) de la vía del ácido siquímico de las plantas (Steinrucken y Amrhein, 1980). Dicha enzima es precursora de aminoácidos esenciales como el triptófano, fenilalanina y tirosina. La enzima EPSPS se encuentra al principio de la vía del ácido siquímico, que convierte a los carbohidratos simples derivados de la glucólisis y la vía de la pentosa fosfato en aminoácidos aromáticos y otros metabolitos importantes en la planta. La enzima normalmente se encuentra dentro de los cloroplastos, donde cataliza la reacción de shiquimato-3-fosfato (S3P) y fosfoenolpiruvato para formar 5-enolpiruvilsiquimato-3-fosfato (ESP). La ESP es un precursor de aminoácidos aromáticos y, en última instancia, de proteínas, hormonas, vitaminas y otros metabolitos esenciales de las plantas. El sitio activo de la enzima EPSPS en las plantas superiores está altamente conservado (CaJacob et al., 2003). Las similitudes estructurales con el fosfoenolpiruvato permiten al GLY unirse al lugar de unión de sustrato de EPSPS para inhibir su actividad y bloquear su integración al cloroplasto (Franz et al., 1997). No se han reportado otros mecanismos de acción, incluso en dosis muy altas aplicadas a cultivos resistentes de soja y canola (Nandula et al., 2007).

La EPSPS de todas las plantas superiores pareciera ser inhibida por el GLY, lo que lo transforma en un herbicida no selectivo. A su vez, solo el GLY es reportado como un excelente inhibidor de la EPSPS. Esta suma de factores lo ha transformado en un herbicida muy efectivo (Duke y Powels, 2008).

Una vez aplicado sobre el objetivo, el GLY es absorbido rápidamente a través de la superficie de la planta (Kirkwood et al., 2000). El modo de penetración a través de la cutícula de la planta es principalmente por mecanismos de difusión. Las

características químicas del GLY le permiten ser translocado desde la hoja vía floema a los mismos tejidos que son sumideros de la sacarosa (Siehl, 2007). Esto hace que se alcancen y acumulen niveles tóxicos de GLY en meristemas, raíces jóvenes, hojas y cualquier tejido en actividad. En resumen, la buena absorción, la excelente translocación dentro de la planta hacia sitios en crecimiento, nula o limitada degradación y su lento modo de acción, son las principales razones por las cuales se considera al GLY con una excelente eficacia (Duke y Powels, 2008).

En cuanto a su origen en el mercado, el GLY como sustancia fue descubierto por el químico suizo Henri Martin de la empresa farmacéutica *Cilag* en 1950. La molécula no presentaba aplicaciones farmacéuticas y no fue reportada en la literatura. En 1959 *Cilag* fue adquirida por *Johnson & Johnson*, quien vendió sus muestras de investigación, incluido el GLY, a *Aldrich Chemical*. Esta última vendió pequeñas cantidades del compuesto a varias empresas sin un propósito específico, pero no se reportó actividad biológica alguna (Dill et al., 2010). Por otro lado, el área de inorgánicos de la compañía *Monsanto* se encontraba desarrollando compuestos como potenciales descalcificadores del agua y alrededor de 100 compuestos análogos al ácido aminometilfosfónico (AMPA) fueron sintetizados. Cuando el Dr. Phil Hamm probó estos compuestos como potenciales herbicidas, solo dos de ellos mostraron actividad, aunque demasiado baja como para ser comercializados. Fue así como el Dr. Hamm encargó al Dr. John Franz, químico de la misma compañía, generar a partir de estos compuestos algo más fuerte (Halter, 2007). En mayo de 1970 finalmente el Dr. Franz sintetizó la molécula de GLY y en julio de ese mismo año fue testeado exitosamente como herbicida en ensayos en invernadero. Finalmente fue patentado bajo la marca de Roundup® (Baird et al., 1971). Su

introducción en el mercado fue en el año 1974 como un herbicida de amplio espectro para control de rastrojos en general, extendiéndose en los siguientes años para incluir la aplicación previa a la cosecha en cereales y oleaginosas, especialmente en sistemas de SD como ya se mencionó. A partir de allí su uso ha sido ampliamente extendido en todo el mundo, convirtiéndose en uno de los herbicidas más populares. Por su gran impacto en la producción agrícola, su creador John Franz obtuvo la medalla Nacional de Tecnología de los EEUU en el año 1987. Por otro lado, la compañía Monsanto introduce al mercado estadounidense en el año 1996 la tecnología “Roundup Ready®” (RR) que consistió en una variedad de soja genéticamente modificada (GM) para ser RG. Básicamente la resistencia a GLY se obtiene al insertarle a la planta el gen CP4 extraído de la bacteria *Agrobacterium tumefaciens*, que codifica una forma resistente de la EPSPS (Padgett et al., 1996). Al cultivo de soja le siguieron la introducción en el mercado de Estados Unidos los cultivos RG de canola en 1996, algodón en 1997 y maíz en 1998. Desde entonces, la superficie cultivada con especies GM ha evolucionado notoriamente, principalmente en países en vías de desarrollo como Argentina, Brasil, China e India (FAO, 2017). Actualmente, la superficie cultivada en el mundo con cultivos GM ronda los 180 millones de hectáreas, sobre un total de 1400 millones de hectáreas de superficie cultivable (ISAAA, 2017). El 50 % de las hectáreas actualmente sembradas con cultivos GM corresponden a soja, el 30 % a maíz, el 14 % a algodón y el 5 % a canola. Estas superficies significaron el 83 %, 29 %, 75 % y 24 % de las áreas totales de cada uno de esos cultivos, respectivamente (ISAAA, 2017). El hito tecnológico de los cultivos GM resistentes a GLY permitió que este herbicida se transforme en uno de amplio espectro y postemergente, que puede usarse durante

un amplio período dentro del ciclo de producción. Así fue como la cantidad de GLY aplicado a nivel mundial creció 15 veces desde la introducción de los cultivos RG, con un promedio actual de aplicación de 0,53 kg ha⁻¹ por cultivo por año (Benbrook, 2016).

A partir de la caducidad de su patente en el año 2000, una gran cantidad de empresas alrededor del mundo lo comenzaron a comercializar bajo distintas marcas, transformándose en el herbicida más utilizado en el mundo (Sasal et al., 2015). Actualmente el consumo mundial de GLY ronda los 800 millones de kg de ingrediente activo anuales (Benbrook, 2016).

En Argentina el uso de GLY, al igual que en el resto del mundo, se vuelve significativo principalmente a partir de la introducción en el país de las variedades de soja RG, ya antes mencionada. Antes de esto su uso era destinado, al igual que todos los herbicidas de amplio espectro, para el control de malezas en preemergencia o pre-siembra del cultivo, durante el barbecho (CONICET, 2009). Su uso no era masivo, en parte debido al alto precio. Luego del vencimiento de la patente, su precio cayó de unos 10 dólares por litro a comienzos de la década del 1990 a menos de 3 dólares por litro en 2001 (Vara, 2004). El paulatino crecimiento del uso de GLY en nuestro país se ve acelerado con la introducción de la soja RG en el año 1996. Cabe aclarar que el cultivo de soja fue introducido en el país a comienzo de los años '70, y su producción fue creciendo paulatinamente, para luego en los años '90 expandirse significativamente de manera exponencial (Vara, 2004). Desde su introducción, resultó ser un cultivo apto para la llamada "siembra de segunda", siguiendo a la cosecha de trigo. A su vez, en esa segunda siembra resultaba apropiada la técnica de SD. En la Figura 1.5 se muestran los principales

usos del GLY en las distintas tareas o cultivos agrícolas; se puede observar que la mayor utilización recae sobre el barbecho y en la producción de soja (CONICET, 2009).

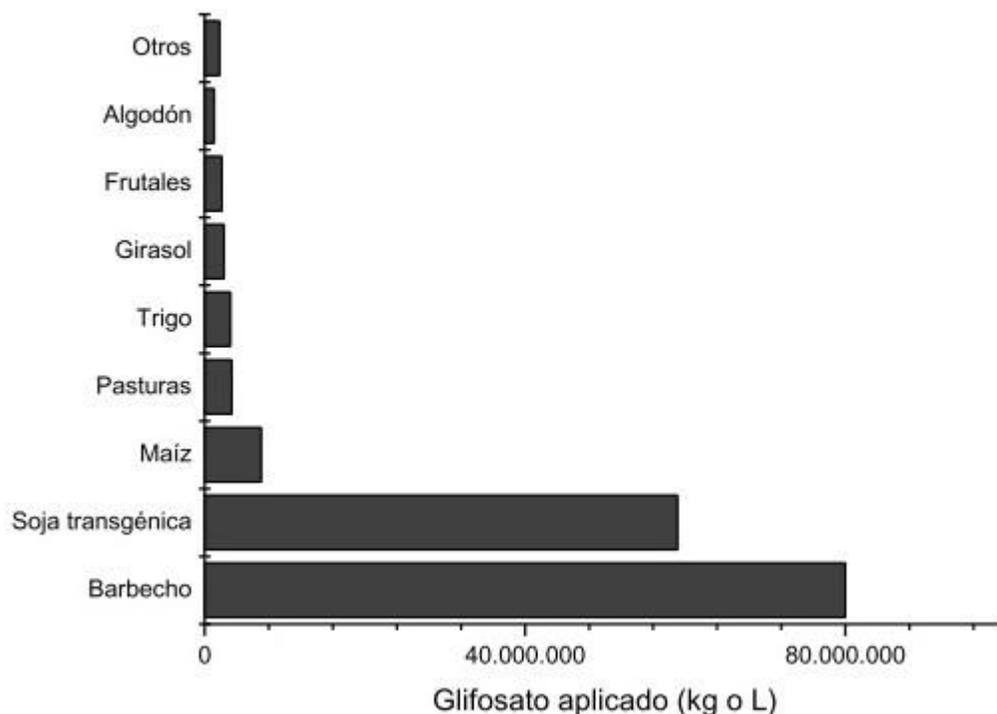


Figura 1.5. Usos del Glifosato en la producción agrícola argentina (CONICET, 2009). Extraído de Okada (2014).

Para el año 1997, la superficie sembrada con soja RG era aproximadamente de 50.000 hectáreas (0,7 % de la superficie cultivada con soja). Un año después, la soja RG ya representaba el 80 % de este cultivo, con 5.600.000 ha (Vara, 2004). Para el año 2001, la superficie destinada a soja RG alcanzaba las 8.500.000 ha, lo que representaba entre el 85% y el 90%. Hoy en día, la soja GM en Argentina representa prácticamente el 100% de la superficie sembrada con este cultivo. A la

introducción de la soja RG, le siguieron los cultivos de maíz y algodón RG en el año 2000. Actualmente, Argentina es el tercer país con mayor superficie con cultivos GM (24,5 millones de ha), luego de Estados Unidos y Brasil, lo que significa el 14 % del área total cultivada con cultivos GM a nivel mundial (ISAAA, 2017). Según estimaciones de la bolsa de comercio de Rosario, en la campaña 2015/16 se sembraron 20,2 millones de hectáreas de soja y 4,5 millones de ha de maíz, de un total de 29 millones de ha agrícolas, donde los cultivos GM representaron el 100 % y el 96 % respectivamente (ISAAA, 2017).

Esta suma de factores ha llevado a que hoy en día en Argentina la aplicación de GLY ronde los 200 millones de litros por año (Aparicio et al., 2013). El promedio de aplicaciones es de cuatro veces por cultivo, con casos que llegan hasta siete, siendo uno de los países con más aplicaciones a nivel mundial (Ferraro y Ghera, 2013). Herbicidas cuyo principio activo es el GLY, representan el 65 % del volumen de plaguicidas comercializados en Argentina (Aparicio, 2015). El modelo agropecuario predominante en nuestro país ha llevado a que se ubique en el segundo lugar de utilización de herbicida por hectárea (Figura 1.6) (Aparicio, 2015).

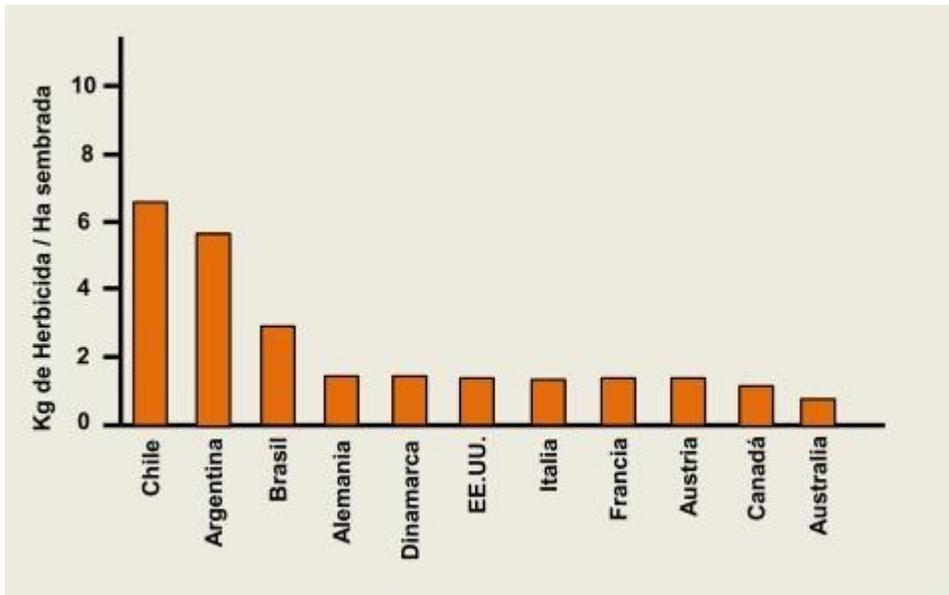


Figura 1.6. Cantidad de herbicida aplicado por hectárea sembrada para cada país según datos de la FAO 2015. Extraído de Aparicio et al. (2015).

1.4.2. Controversias sobre el Glifosato. Toxicidad e impacto en el ambiente.

Los altos niveles de utilización de GLY han hecho que su destino ambiental sea una preocupación en vigencia. A continuación se hará mención a como ha ido creciendo esta problemática a nivel mundial y en particular en Argentina.

1.4.2.1. En el mundo

Inicialmente, varios estudios han demostrado la baja toxicidad del GLY en aves, peces, mamíferos e invertebrados (Grossbard y Atkinson, 1985, Freedman, 1991, Henry et al., 1994). Kovach et al. (2008) desarrollaron un indicador (EIQ) para medir el impacto ambiental de diversos agroquímicos. Este indicador es ampliamente utilizado para evaluar y comparar el impacto ambiental de la aplicación de fitosanitarios. Estos autores a partir de la medición de dicho indicador en 130 herbicidas ubicaron al GLY en el lugar 110, lo que indica que su impacto ambiental

es bajo por unidad de ingrediente activo. Esto se debe a que es un inhibidor altamente selectivo de la enzima EPSPS (la cual no se expresa en los animales) que interviene en la biosíntesis de aminoácidos aromáticos en las plantas, como ya se mencionó en apartados anteriores. Es así como la mayor parte de la literatura científica indica que la toxicidad del GLY aplicado en dosis recomendadas, es baja o irrelevante sobre los distintos organismos que no sean plantas (Giesy et al. 2000, Peterson y Hulting, 2004, Dill et al. 2010, Cerdeira y Duke, 2010), o incluso en dosis entre diez o cien veces más altas (Solomon y Thompson, 2003). Es por esto que diferentes órganos de control lo han clasificado como un herbicida de toxicidad relativamente baja para invertebrados, aves y peces (US EPA, 1996, FAO, 2001, EC, 2002). Sin embargo, varios estudios reportaron que formulaciones basadas en GLY afectan la comunidad acuática, modificando su estructura y calidad, pudiendo afectar la supervivencia de los anfibios (Relyea, 2005). Por otro lado se ha mencionado que puede afectar el crecimiento de lombrices en el suelo (Springett y Gray, 1992, Relyea, 2005, Vera et al., 2010, Sandrini et al., 2013, Cuhra et al., 2013).

En cuanto a su toxicidad en mamíferos, la dosis letal 50 (DL₅₀) oral aguda para ratas hizo que el glifosato fuera calificado inicialmente como “relativamente no tóxico”. La DL₅₀ se estableció en aproximadamente 5,6 g de droga/kg de animal, según lo reportara el grupo Monsanto en 1989 ratificando un estudio previo de Street et al. (1979), desarrollado por el mismo grupo en oportunidad de tramitar el registro de la marca comercial Roundup® (CONICET, 2009). Estudios recientes lo han considerado como seguro para mamíferos, y por lo tanto para humanos, basándose en el mecanismo de acción del GLY (Williams et al., 2012). En una exhaustiva

revisión de la bibliografía científica de alto impacto, Kier y Kirkland (2013) encontraron una preponderancia de resultados negativos en cuanto a la genotoxicidad del GLY en mamíferos. Los mismos autores indican que los resultados positivos encontrados, correspondían a dosis extremadamente altas, por encima de los niveles tóxicos. La Organización Mundial de la Salud (OMS) en su revisión del 2000, clasificó a los herbicidas basados en GLY como de baja toxicidad (Clase III); concluyó que *“en las condiciones de uso presente y esperado, no hay posible riesgo de que el GLY ponga la salud de los seres humanos en riesgo”*.

Sin embargo, otros trabajos científicos mencionan efectos nocivos del GLY sobre mamíferos. Se ha reportado que, en dosis no tóxicas, el GLY puede causar disrupción en la producción de estrógeno, disrupción endócrina, disrupción del eje hipotálamo-hipófisis-tiroides (Richard et al., 2005, Benachour et al., 2007, De Souza et al., 2016) o daño hepatorenal (Benedetti et al., 2004, Larsen et al., 2014, Seralini et al., 2014, Mesnage et al., 2015). También existen trabajos que mencionan una relación entre el grado de exposición a distintos herbicidas, entre ellos el GLY, y el desarrollo de melanoma (Dennis et al., 2010) o cáncer de colon (Lee et al., 2007).

En este sentido, en marzo de 2015, la Organización Mundial de la Salud (OMS) realizó un informe a través de estudios llevados adelante por la Agencia Internacional de Investigación para el Cáncer (IARC, Lyon, Francia). En este informe se concluye que el glifosato es *“posiblemente cancerígeno en humanos”*, y considera que existen suficientes evidencias científicas sobre este herbicida como precursor del cáncer (Guyton et al., 2015).

1.4.2.2. En Argentina

A partir del uso masivo y extendido del herbicida GLY, se creó en Argentina una comisión *ad-hoc* para estudiar su efecto y el de sus formulados sobre la salud humana y el ambiente, dentro del marco de la Comisión Nacional de Investigaciones sobre Agroquímicos creada por decreto presidencial en el año 2009. Dicha comisión, formada por un grupo interdisciplinario de investigadores, creó un informe exhaustivo a partir de la revisión de trabajos locales y de distintas partes del mundo. Dentro de las principales conclusiones se encuentra que la contaminación de aguas subsuperficiales *“resulta poco probable”*; su efecto sobre mamíferos no humanos, estudiados en laboratorio, demuestran efectos adversos a dosis relativamente muy altas y que por lo tanto *“bajo condiciones controladas y aplicación responsable basada en buenas prácticas, el glifosato y sus formulados comerciales son sustancias de bajo riesgo para mamíferos no humanos”*. En cuanto a la salud humana, este informe concluye que *“los estudios epidemiológicos revisados no demuestran correlación entre exposición al herbicida e incidencia en el cáncer, efectos adversos sobre la gestación, o déficit de atención o hiperactividad en niños. Tampoco se ha demostrado que el glifosato favorezca o provoque el desarrollo de la enfermedad de Parkinson”*. Sin embargo, Paganelli et al. (2010) mencionan la implicancia del GLY sobre la posibilidad de producir malformaciones neuronales, intestinales y cardíacas en embriones humanos.

A su vez, se comenzó a reportar la presencia de GLY en diversas matrices ambientales en nuestro país, como cursos de agua superficiales (Aparicio et al., 2013, Sasal et al., 2015, Peruzzo et al., 2008, Ronco et al., 2008, Ronco et al., 2016, Etchegoyen et al., 2017), en suelos (Aparicio et al., 2013, Lupi et al., 2015) e incluso

se lo comenzó a detectar en el agua de precipitaciones (Alonso et al., 2018). Más adelante se desarrollará la problemática del GLY en el ambiente en nuestro país. Cabe mencionar que, a diferencia de otros países, en Argentina no hay límites en cuanto las concentraciones máximas permitidas en agua subterránea, mientras que para consumo humano el límite permitido es de $280 \mu\text{g l}^{-1}$. Además de las publicaciones científicas al respecto, en nuestro país esta problemática es también abordada por diversas ONGs y grupos ambientalistas.

Por todo lo anteriormente mencionado, la problemática acerca del GLY, radicada en su alto nivel de consumo y aplicación y sus posibles efectos en distintos destinos ambientales, es una preocupación creciente, y las investigaciones al respecto pueden aportar información relevante sobre esta problemática.

1.4.3. Dinámica del Glifosato y AMPA en el suelo.

Una vez aplicado el GLY puede tener tres destinos principales: la maleza y/o el cultivo, puede verse afectado por la deriva, o puede alcanzar el suelo. La presente tesis analizará la dinámica del GLY en el suelo y su relación con las propiedades físicas, físico-químicas, hidráulicas y con los distintos tipos de labranza. Es por eso que se hará foco en qué sucede una vez que este herbicida alcanza el suelo.

Se ha demostrado que el GLY posee una vida media relativamente corta debido a la degradación microbiana, que varía desde unos pocos días (Mamy, 2004, Okada, 2014) a meses (Smith y Aubin, 1993, Mamy, 2004). Esto depende fundamentalmente del tipo de suelo. Esta variación puede deberse a diferencias en la biomasa microbiana presente en los suelos, o al grado de biodisponibilidad del glifosato para su degradación, existiendo gran variedad de microorganismos del

suelo que son capaces de degradarlo (Okada, 2014). Existen dos vías principales de degradación en el suelo. Una deriva en la formación de sarcosina y fósforo inorgánico a través de la C-P liasa. La unión C-P del GLY puede también romperse no enzimáticamente en la presencia de óxido de manganeso o a través de enzimas lignolíticas. La otra vía de degradación es a través de la glifosato-óxidoreductasa (GOX), que rompe el enlace C-N del GLY para producir ácido aminometilfosfónico (AMPA) y glicoxilato. El AMPA es usualmente reportado como el principal metabolito de degradación del GLY, debido a que la sarcosina es un residuo de una amplia variedad de procesos de degradación en el suelo (Duke, 2011). Entre los microorganismos presentes en el suelo se pueden mencionar como encargados de la degradación del GLY a las *Pseudomonas spp.*, *Rhizobium spp.*, *Streptomcyces spp.*, (vía C-P liasa) y *Arthrobacter atrocyaneus* (vía C-P liasa) (Duke, 2011). En la Figura 1.7 se muestran las distintas vías de degradación.

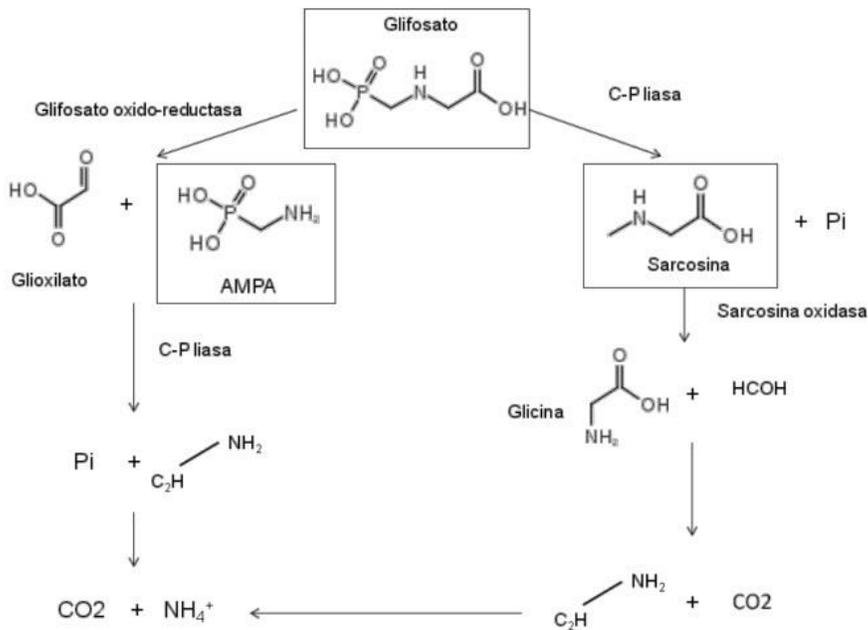


Figura 1.7. Principales vías de degradación del glifosato. Extraído de Okada (2014).

La adsorción del GLY al suelo es uno de los procesos de mayor importancia a la hora de caracterizar su dinámica en el sistema del suelo. Uno de los primeros en estudiar este proceso fue Sprankle et al. (1975), quienes encontraron que el GLY presentaba mayor adsorción en suelos arcillosos en comparación con suelos arenosos, y que el agregado de diferentes cationes (Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} y Al^{3+}) al suelo aumentaba la adsorción de GLY, reduciendo su degradación. Melo (1996) reportó varios mecanismos que influyen en la adsorción del GLY al suelo (Melo, 1996):

- Intercambio aniónico: la disociación de los grupos carboxilos provee la principal fuente de cargas negativas en el rango de pH más común en los suelos. Sin embargo, este tipo de proceso es poco reportado, probablemente debido a la falta de cargas positivas en los sitios de intercambio de los suelos a pH relativamente neutros.
- Intercambio catiónico: este proceso puede darse a través del grupo amino que puede encontrarse en su forma catiónica a pH ácidos. A pesar de que este tipo de proceso es más común en el suelo dado por una mayor proporción de sitios cargados negativamente en arcillas y en la MO, no es común para el GLY debido a la falta de cargas positivas en su molécula en el rango normal de pH del suelo.
- Puentes de hidrógeno: este proceso se refiere a las interacciones electroestáticas entre hidrógenos electropositivos unidos covalentemente a un átomo electronegativo (comúnmente oxígeno) y a otro átomo electronegativo o grupo de una molécula diferente. En la mayoría de los

casos las uniones son del tipo -OH-O- y -OH-N-, o también -NH-O-, -NH-N-, pudiendo ocurrir intra- o inter-molecularmente. Aparentemente este proceso es mucho más importante y significativo en la adsorción de compuestos orgánicos al suelo debido a la prevalencia de grupos funcionales apropiados. En el caso del GLY, sus tres grupos funcionales (amino, carboxilo y fosfonato) le permiten actuar como dador o aceptor en el proceso de puentes de hidrógeno.

- Sustitución asociativa: se trata de un complejo formado a partir del reemplazo de un grupo hidroxilo o una molécula de agua de un ion metálico (Fe^{+3} , Al^{+3}) de la superficie del mineral, por un grupo carboxilo o hidroxilo de un compuesto orgánico.

La mayor parte de la literatura reporta que los principales procesos que influyen en la fuerte adsorción del GLY al suelo son la formación de puentes de hidrógeno y la formación de complejos a través de la sustitución asociativa (Melo, 1996, Yu y Zhou, 2005). Subramaniam y Hoggard (1988) mostraron que el GLY es generalmente coordinado a través del grupo amino, el oxígeno del carboxilato y los oxígenos del grupo fosfonato, formando un ligando tri- o incluso tetra-dentado, en caso de que el grupo fosfonato coordine a través de dos oxígenos. La habilidad de los distintos cationes para formar compuestos coordinados o complejos es un factor determinante en la adsorción del GLY al complejo de arcillas saturadas con diferentes tipos de cationes.

Otras características del suelo, como pH, CIC y superficie específica (SE), juegan un rol sumamente importante. de Jonge y de Jonge (1999) mencionan que el aumento del pH en la solución del suelo causó una fuerte reducción en la

adsorción del GLY. La disminución del pH hace que la carga neta del GLY se vuelva más positiva, favoreciendo así los procesos de adsorción (Sprankle et al., 1975, Nicholls y Evans, 1991, de Jonge y de Jonge, 1999). Por esto, varios autores han encontrado una relación negativa de la adsorción del GLY con el pH del suelo (Morillo et al., 2000, Mamy y Barriuso 2005, Wang et al., 2006, Okada, 2014). Por otro lado, la presencia de cationes en la solución del suelo aumenta la adsorción del GLY ya que puede resultar en un aumento en la formación de complejos en la superficie de intercambio de cationes multivalentes, mecanismo que se mencionó anteriormente (Sprankle, 1975, McConnel y Hossner, 1989, Albers et al., 2009). Otra propiedad determinante en la adsorción del GLY es la SE del suelo (Melo, 1996). Por ejemplo, McConnell y Hossner (1985) concluyen que la SE fue la principal causa en la diferencia de adsorción de GLY entre la montmorillonita y la nontronita bajo la misma saturación de cationes y pH. Petersen et al. (1996) mencionan que a mayor SE, hay más sitios disponibles para el proceso de adsorción. En cuanto a la influencia de la MO, varios autores mostraron que el GLY presenta un gran potencial de ser adsorbido por los ácidos húmicos (Miano et al., 1992, Piccolo y Celano, 1994, Piccolo et al., 1995, 1996). De estos estudios se desprende que el GLY es capaz de formar puentes de hidrógeno entre los $-O^-$ y los $-OH$ del grupo fosfonato y los grupos fenólicos de los ácidos húmicos (Albers et al., 2009). Por otro lado se ha reportado una relación negativa entre el contenido de P y la capacidad de adsorción del suelo. Sasal et al. (2015) estudiaron el efecto de la fertilización fosforada sobre el escurrimiento superficial de GLY y AMPA en un suelo franco arcillo-limoso. Los resultados obtenidos por estos autores muestran una fuerte influencia de la fertilización fosforada, siendo la cantidad de GLY escurrida aproximadamente un 30

% mayor en los tratamientos donde la aplicación del herbicida se hizo junto a la fertilización, debido a la fuerte competencia entre el GLY y el fósforo por los sitios de adsorción.

Varios autores reportan alta retención de glifosato en el suelo, lo que podría sugerir una muy baja movilidad (Sprankle et al. 1975, Roy et al., 1989, Newton et al., 1994, Calderón et al., 2005, Sorensen et al., 2006, Barriuso et al., 2008, Okada et al., 2016). Por eso, originalmente se consideró al GLY como un compuesto inmóvil en el suelo. Esto radica en su estructura molecular, que consiste en tres grupos polares funcionales que le permiten ser adsorbido fuertemente. Debido a esto, el abordaje del movimiento del GLY en el suelo se desarrolló a través del estudio de su capacidad de adsorción, ya que su movilidad y el consecuente riesgo de migración estarían relacionados con una baja adsorción (Vereecken, 2005, Bergström et al., 2011). En laboratorio, Sprankle et al. (1975) estudiaron la capacidad de adsorción de GLY en suelos franco arcillosos y franco arenosos a diferentes pH, infiriendo una limitada movilidad en las distintas condiciones. Calderón et al. (2005) estudiaron la lixiviación de GLY en columnas disturbadas de un suelo arcilloso bajo LC y SD, concluyendo que el porcentaje lixiviado fue muy bajo, atribuyéndoselo a la alta capacidad de adsorción, y así sugiriendo baja movilidad de este herbicida. Barriuso et al. (2008), mencionaron que en experimentos realizados en columnas de suelo, el GLY y otros agroquímicos se concentraron principalmente en la parte superior de la columna, lo cual indicaría una baja capacidad de lixiviación. Siguiendo el mismo enfoque, pero en investigaciones realizadas a campo, Roy et al. (1989) estudiaron la capacidad de adsorción de GLY en un suelo arenoso y otro arcilloso, observando que más del 95 % del herbicida

aplicado quedó retenido en la parte superior del suelo. Newton et al. (1994) estudiaron a campo el residuo de GLY en tres suelos forestales de textura franco arcillosa y franco arenosa, encontrando que más allá de los 15 cm de profundidad la concentración del herbicida era despreciable. Sorensen et al. (2006), estudiaron la lixiviación de GLY en dos suelos de textura contrastantes. Concluyeron que tanto en el suelo arcilloso como en el arenoso existe una muy baja probabilidad de lixiviación, debido a la alta capacidad de adsorción que presentó el GLY en la parte superior de los suelos. En estudios recientes realizados en Argentina, Okada et al. (2016) encontraron muy baja movilidad de GLY en suelos franco arcillo limosos y franco limosos. Los resultados encontrados por estos autores fueron correlacionados con altos coeficientes de adsorción de la parte superior de los suelos, en especial en el suelo arcilloso.

Sin embargo, componentes de alta capacidad de adsorción, como el GLY, pueden potencialmente migrar grandes distancias a través del suelo (Bergström et al., 2011), lo que indica que no es completamente correcto inferir movilidad solo a través de la capacidad de adsorción. En los últimos años, numerosos estudios a campo reportaron la presencia de GLY en horizontes subsuperficiales (Veiga et al., 2001, Petersen et al., 2003, Kjær et al., 2005, Landry et al., 2005, Candela et al., 2010) y en cursos de agua cercanos al lugar de aplicación (Vereecken, 2005, Coupe et al., 2012, Sanchís et al., 2012). En Argentina, Peruzzo et al. (2008) estudiaron en la Región Pampeana Norte la concentración de GLY en suelos agrícolas bajo SD y en cursos de agua, encontrando un incremento en el suelo luego de su aplicación, y un aumento en los cursos de agua adyacentes luego de una precipitación. En el sudeste bonaerense Aparicio et al. (2013) encontraron presencia de GLY y AMPA

en ambas matrices ambientales. Sasal et al. (2015) estudiaron el efecto de la fertilización fosforada sobre el escurrimiento superficial de GLY y AMPA en un suelo franco arcillo-limoso. Los resultados obtenidos por estos autores muestran una fuerte influencia de la fertilización fosforada, siendo la cantidad de GLY escurrida aproximadamente un 30 % mayor en los tratamientos donde la aplicación del herbicida se hizo junto a la fertilización, debido a la fuerte competencia entre el GLY y el fósforo por los sitios de adsorción. Lupi et al. (2015) trabajaron en la Región Pampeana Sur, estudiando la concentración de GLY y AMPA a distintas profundidades en dos lotes agrícolas de textura franco arenosa y con similares contenidos de MO. Observaron que más del 90 % de la dosis de GLY aplicada quedó retenida en los primeros 10 cm del suelo, atribuyéndoselo a la ausencia de macroporos que permitirían el flujo preferencial. Sin embargo, estos autores remarcan la presencia de GLY y AMPA hasta 35 cm de profundidad, lo que indica un posible riesgo de migración de dicho herbicida.

Ante la problemática, numerosos autores han trabajado en la descripción de la dinámica del GLY en el suelo a través del uso de técnicas de desplazamiento miscible, en columnas de suelo en laboratorio, obteniendo información dinámica del proceso de migración de contaminantes (Beltrán et al., 1998, de Jonge et al., 2000; Candela et al., 2007, Zhao et al., 2009, Okada et al., 2014). El uso de este enfoque permitió determinar que la falta de equilibrio en la distribución de GLY causa un incremento en la lixiviación de hasta el 50 % comparado con ensayos en condiciones de equilibrio, poniendo en evidencia la importancia de la difusión en el proceso (Beltrán et al., 1998). de Jonge et al. (2000) encontraron una rápida lixiviación del GLY en ensayos en columnas de suelo no disturbadas,

atribuyéndoselo al flujo preferencial de agua. Candela et al. (2007) encontraron lixiviación de GLY con los mismos tipos de ensayos en suelos arenosos. Estos autores observaron una temprana llegada del herbicida al efluente de la columna, especialmente a alta velocidad de flujo, demostrando que la movilidad de GLY depende fuertemente del mismo e inversamente del tiempo de residencia en la columna de suelo. Zhou et al. (2010) trabajaron con columnas de suelo arenosos no disturbadas y hallaron en el efluente un 16 % del glifosato aplicado, lo que indica un riesgo de lixiviación en suelos arenosos debido a su baja capacidad de adsorción. Bergström et al. (2011) estudiaron la lixiviación de GLY y AMPA en columnas de suelo en campo, encontrando en suelos arcillosos un arribo tanto de GLY como de AMPA significativamente más temprano que en suelos arenosos. Esto lo atribuyeron al flujo preferencial que se genera en suelos de textura arcillosa, fenómeno que se vería limitado en los suelos arenosos, en concordancia con lo mencionado por otros autores (Bergström, 1995, Djodjic et al., 1999). Por el contrario, con el uso de columnas de suelo disturbado en laboratorio, se observó que suelos arenosos son más propensos a la lixiviación de GLY que suelos con altos contenido de arcilla, debido a su baja capacidad de adsorción, verificada a través de experimentos con suspensiones de suelos (Zhao et al., 2009). Las técnicas de desplazamiento miscible resultan sumamente útiles a la hora de caracterizar la degradación y adsorción de contaminantes en el suelo (Zhou et al., 2010), pero muchas veces son poco representativas de la situación real de campo debido a que se llevan adelante en condiciones de flujo saturado y en la mayoría de los casos con suelo disturbado (Candela et al., 2007).

Por otro lado, a pesar del gran uso del GLY en los sistemas agroproductivos, raramente se estima su persistencia (Bento et al., 2016). Algunos autores reportaron que la mayor persistencia de algunos agroquímicos se debió a su fuerte adsorción en la superficie del suelo relacionado con mayores contenidos de MO (Mazzoncini et al., 1998, Zablotowicz et al., 2000). En este sentido, la fuerte adsorción del GLY al suelo puede causar un efecto de persistencia y acumulación, debido a la disminución en la disponibilidad para los microorganismos del suelo y su degradación (Veiga et al., 2001, Aslam et al., 2015). Varios autores han mencionado que la acumulación de GLY y AMPA puede darse en suelos o en los fondos de los cursos de agua, implicando un serio riesgo ambiental (Aparicio et al., 2013, Imfeld et al., 2013, Napoli et al., 2016). Simonsen et al. (2008) estudiaron la degradación y posible lixiviación de GLY en suelos arenosos de Dinamarca. Los autores reportaron su acumulación al encontrar residuos de GLY y AMPA 21 meses después de su aplicación. Bento et al. (2016) estudiaron el efecto de la temperatura y la humedad del suelo en la disipación de GLY y AMPA en suelos loésicos, similares a los de nuestro país. Estos autores mencionan que el GLY persiste 30 veces más en condiciones de frío y poca humedad, comparado con suelos húmedos y temperaturas cálidas; mencionan a su vez que repetidas aplicaciones en los períodos de barbecho en zonas con inviernos fríos y secos puede incrementar el riesgo de contaminación debido a la acumulación de GLY y AMPA. Primost et al. (2017) reportaron en un estudio realizado en la Región Pampeana que el GLY se comporta como un contaminante “pseudo-persistente” debido sus altas tasas de aplicación. Estos autores encontraron una correlación positiva entre el contenido de GLY en los primeros 5 cm del suelo y el número total de aplicaciones previas,

reportando un incremento de 1 mg kg^{-1} de suelo cada 5 aplicaciones. Contrariamente, otros autores han mencionado que el riesgo de acumulación de GLY es muy bajo, debido a su rápida degradación en el suelo (Roy et al., 1989, Yang et al., 2015).

Como se mencionó anteriormente, la dinámica de GLY en el suelo (tanto su movilidad como acumulación) es afectada por diversas variables debido a la complejidad que tiene la matriz del suelo que involucra numerosos procesos que pueden minimizar el efecto de la adsorción (Bergström et al., 2011). Sin embargo, son pocos los trabajos que reflejan esta complejidad (Al-Rajab et al., 2008). La estructura del suelo y la DTPo son factores que influyen en el transporte de GLY y de solutos en general (Larsbo et al., 2014). De Jonge et al. (2000) concluyeron que el transporte preferencial a través de los macroporos causó la percolación de GLY. Kjær et al. (2005) observaron que suelos arenosos y con baja macroporosidad parecieron prevenir la lixiviación de GLY y AMPA, contrariamente a lo encontrado en suelos arcillosos con presencia de flujo preferencial a través de los macroporos en los cuales sí se observó lixiviación. Borggaard y Gimsing (2008), mencionan que suelos con un elevado volumen de macroporos son susceptibles a la lixiviación de GLY pero solo cuando grandes precipitaciones suceden luego de su aplicación. Varios autores reportan que en suelos sin macroporos continuos el transporte de GLY a horizontes subsuperficiales no ocurre debido a que no se genera un flujo *bypass* (De Jonge et al., 2000; Fomsgaard et al., 2003; Strange-Hansen et al., 2004; Stone y Wilson, 2006).

Los estudios que toman en cuenta las propiedades hidráulicas del suelo y el movimiento de GLY en condiciones de flujo no saturado son poco comunes en la

literatura (Candela et al., 2010). Jacobsen et al. (2008) estudiaron la relación entre la lixiviación de GLY (estimada a través de modelizaciones) y parámetros hidráulicos como la K_0 y la capacidad de retención hídrica en suelos arenosos, concluyendo que las diferencias encontradas en la lixiviación de GLY entre tratamientos, se debió a parámetros de adsorción y degradación y no a las propiedades hidráulicas. Por el contrario, otros autores mencionan que el transporte preferencial de solutos se ve limitado en suelos con alta K_0 , relacionada con alta macroporosidad y conectividad de poros (Ghafoor et al., 2013, Larsbo et al., 2014). Estos autores atribuyen este efecto a que una elevada macroporosidad favorece el intercambio de flujo por difusión con la matriz del suelo, debido a la alta superficie que presentan dichos poros.

Por otro lado, a pesar de que los estudios a campo aportan información confiable en cuanto a la movilidad y destino de distintos agroquímicos, los resultados obtenidos no pueden generalizarse a otros tipos de suelo, son demandantes en tiempo y generalmente costosos (Baer y Calvin, 1999). En este sentido, el uso de diferentes modelos puede ser una herramienta útil para la predicción de la dinámica de distintos agroquímicos en diversas condiciones climáticas, edáficas y de manejo (Mamy et al., 2008). Diferentes autores evaluaron el uso de distintos modelos para la predicción de la dinámica de un amplio rango de agroquímicos como piretroides, cianazina, metribuzina, triazina, atrazina, isoproturón, entre otros (Sadeghi et al., 1995, Ahuja et al., 2000, Bayless et al., 2008, Luo et al., 2011, Filipovic et al., 2016). En cuanto a la modelización de GLY y AMPA, Mamy et al. (2008) evaluaron su lixiviación en condiciones de campo y compararon los datos experimentales obtenidos con las predicciones realizadas a través del

modelo *pesticida en la zona radical* (PRZM, por sus siglas en inglés). Estos autores encontraron que la movilidad del GLY fue correctamente predicha, mientras que para AMPA se observó una subestimación, probablemente debido a que el programa ignora los mecanismos de flujo preferencial. Klier et al. (2008) simularon el comportamiento del GLY en suelos arenosos a través del modelo LEACHP, y lo compararon con los valores reales obtenidos en lisímetros, indicando que los resultados predichos a partir de las simulaciones fueron correctos. Estos autores reportaron que el riesgo de lixiviación de GLY puede ser considerado bajo, debido a la alta adsorción a la matriz del suelo y a su rápida degradación. En Argentina, Peruzzo et al. (2008) utilizaron el modelo multimedia SoilFug para predecir la distribución de GLY en un suelo de Pergamino, encontrando una elevada correlación con los datos observados a campo.

El código HYDRUS (Simunek et al., 2008) ha sido utilizado exitosamente en los últimos años para simular y predecir el movimiento de agua y de diferentes solutos en diferentes situaciones (Coquet et al., 2005, Valdés-Abellán et al., 2014, Alleto et al., 2015). Usando este código, Kodesova et al. (2008) estudiaron el transporte del herbicida clortolurón en tres tipos de suelos, reportando una alta correlación entre las concentraciones medidas a campo y los valores simulados cuando se utilizó un modelo numérico de permeabilidad dual capaz de incluir el flujo preferencial. Khöne et al. (2006) trabajaron sobre el movimiento de isoproturón y terbutilazina (herbicidas sistémicos) encontrando presencia de flujo preferencial, que fue correctamente predicho a través de la modelización con HYDRUS 1-D. Dousset et al. (2007) reportaron un correcto modelado de la lixiviación de isoproturón en columnas de suelo indisturbado, donde también se observó flujo

preferencial de este herbicida, debido a la heterogeneidad de la estructura del suelo y a la presencia de bioporos. Filipovic et al. (2014) estudiaron también la dinámica de isoproturón en el suelo durante un periodo de 6 años. Estos autores mencionan que el modelo utilizado fue capaz de simular correctamente la lixiviación del herbicida, excepto en los eventos donde se detectó flujo preferencial. A pesar de su amplia extensión en la simulación de la dinámica hídrica y el transporte de solutos inertes y agroquímicos, el código HYDRUS no se ha aplicado extensivamente en la evaluación de la dinámica de GLY en condiciones reales de campo. En este sentido, viendo su potencialidad, la predicción del movimiento de GLY y su comparación con valores reales de la Región Pampeana, puede ser una herramienta útil a la hora de evaluar la posibilidad de usar HYDRUS para determinar el riesgo ambiental del uso de este herbicida en nuestro país.

En la presente tesis se estudiará la relación entre la variabilidad temporal de distintas propiedades físicas e hidráulicas del suelo con la dinámica de GLY para aportar al entendimiento de esta problemática. El estudio de las modificaciones generadas en el sistema poroso del suelo, producto de los sistemas de labranza, particularmente en suelos productivos de la Región Pampeana y su influencia en las propiedades hidráulicas, permitirá obtener información sobre la dinámica del GLY.

1.5. Hipótesis

I - Las propiedades hidráulicas y la configuración del sistema poroso del suelo presentan variación temporal durante el ciclo de cultivo, mostrando menores valores en suelos bajo SD en comparación con sistemas de LC, especialmente en suelos con alto contenido de limo.

II - Es posible determinar de manera rápida y sencilla en laboratorio propiedades hidráulicas que describen el flujo de agua en el suelo en condiciones no saturadas.

III - La dinámica del glifosato y AMPA a través del perfil durante el ciclo de cultivo estudiada en un Argiudol abruptico de la Región Pampeña, es condicionada por las propiedades hidráulicas que describen la entrada y movimiento del agua en el suelo y por su dinámica temporal.

IV - La dinámica de glifosato y AMPA puede modelizarse a partir de la utilización del código HYDRUS 1-D, permitiendo predecir el riesgo de contaminación.

V - La incorporación de la variabilidad temporal de las propiedades físicas en la modelización de glifosato y AMPA a través del código HYDRUS 1-D, mejoran la capacidad de predicción de su dinámica en el suelo bajo distintos sistemas de labranza.

1.6. Objetivos

General

Aportar conocimientos sobre la dinámica hídrica y su relación con la dinámica de solutos en suelos y su riesgo de contaminación en los agroecosistemas.

Específicos

I - Determinar la variación temporal de distintas propiedades físicas e hidráulicas del suelo en tres sitios de textura contrastante de la Región Pampeña bajo SD y LC.

II - Desarrollar metodologías robustas de laboratorio que permitan obtener de manera sencilla y rápida variables físicas que describan el flujo de agua en el suelo en condiciones no saturadas.

III - Analizar la dinámica temporal y en profundidad del contenido de glifosato y AMPA en un Argiudol abruptico de la Región Pampeana y su relación con la variación temporal de las distintas propiedades del suelo, bajo SD y LC.

IV - Determinar la relación entre las propiedades físicas e hidráulicas a lo largo del ciclo de cultivo y la dinámica de glifosato y AMPA, bajo SD y LC.

V - Evaluar la capacidad predictiva del modelo HYDRUS 1-D en la dinámica del glifosato en la Región Pampeana y evaluar la importancia relativa de incorporar la variabilidad temporal de las propiedades hidráulicas.

VI – Predecir el riesgo de acumulación y contaminación de glifosato en suelos de la Región Pampeana.

1.7. Sitios de estudio. Descripción General.

Los ensayos de la presente tesis se realizaron en tres sitios de la Región Pampeana Argentina, con suelos contrastantes en cuanto a sus características edáficas y climáticas. Los tres sitios pertenecen a ensayos de labranza de larga duración del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), ubicados en Chascomús, Pergamino (Provincia de Buenos Aires) y Dorila (Provincia de La Pampa) (Figura 1.8). En la tabla 1.2 se detallan las principales características de cada sitio.

Tabla 1.2. Principales características de los tres sitios de estudio, bajo los distintos sistemas de labranza (SD: Siembra Directa; LC: Labranza Convencional).

Sitio	Chascomús	Pergamino	Dorila
Altitud (m snm)	16	66	103
Temp media anual (°C)	15,6	16,4	16
Precipitación anual (mm)	946	947	893
Tipo de suelo	Argiudol abruptico	Argiudol típico	Haplustol éntico
Clase textural	Franco	Franco limoso	Franco arenoso
Arcilla (%)*	24,3	23,5	8,1
Limo (2-20 µm) (%)*	24,8	32,6	13,4
Limo (20-50 µm) (%)*	18,1	28,6	14,4
Arena (50-100 µm) (%)*	31,6	14,4	33,7
Arena (100-250 µm) (%)*	0,57	0,5	23,79
Arena (>250 µm) (%)*	0,1	0,1	6,4

* Valores obtenidos a partir de muestras homogeneizadas de 0-40 cm de profundidad

A continuación se describen los tres sitios de estudio y se enumeran las labores realizadas en cada ciclo de cultivo correspondientes al periodo estudiado.

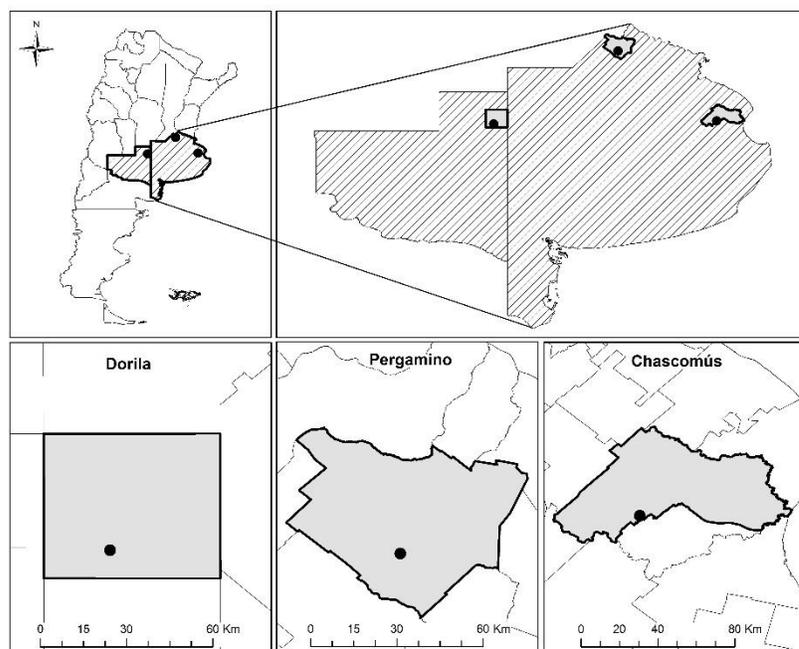


Figura 1.8. Sitios de estudio

Sitio 1- CHA - Este ensayo de más de 15 años de duración se encuentra en la Chacra Experimental Integrada Chascomús (INTA-MAIBA), ubicada en las

cercanías de la localidad de Chascomús. El suelo es un Argiudol abráptico, fino, illítico, térmico (Soil Survey Staff, 2006) de textura franca. La precipitación anual promedio es de 946 mm. Los lotes a estudiar están ubicados en las coordenadas 35°44' S, 58°03' O. Se trata de un diseño experimental en bloques completos al azar con dos tratamientos: a) siembra directa (SD), y b) labranza convencional (LC). La LC consiste en una pasada con arado de discos (0,2 m de profundidad), y un refinado posterior con rastra de dientes. Los cultivos han sido principalmente maíz, eventualmente girasol, y en invierno se sembró, algunos años, trébol como cultivo de cobertura. En los últimos 4 años previos al muestreo solo se sembró maíz. El ensayo consta de parcelas adyacentes de 30 m de ancho por 50 m de largo por tratamiento, ubicados en la misma posición del paisaje. Se realizó el seguimiento de un cultivo de soja RR de primera entre los meses de junio de 2015 y agosto de 2016 en uno solo de los bloques. En la tabla 1.3 se detallan las labores realizadas en dicho periodo.

Tabla 1.3. Labores realizadas durante el periodo de estudio en el sitio Chascomús.

Fecha	Labor SD	Labor LC	Observaciones
05/09/2015	Aplicación 1	Aplicación 1	1,6 kg ha^{-1} Roundup® Ultramax
30/09/2015	-	Labranza	-
20/11/2015	Siembra soja	Siembra soja	Densidad: 80 kg ha^{-1}
26/11/2015	Aplicación 2	Aplicación 2	1,6 kg ha^{-1} Roundup® Ultramax
19/12/2015	Aplicación 3	Aplicación 3	1,6 kg ha^{-1} Roundup® Ultramax + de 1 kg ha^{-1} de atrazina + 2,5 l ha^{-1} de 2,4-D
04/07/2015	Cosecha	Cosecha	-

Sitio 2- PER – Este sitio se encuentra ubicado en la EEA Pergamino (33° 57' S, 60° 33' O), Prov. de Bs. As. Se trata de un Argiduo típico de la serie Pergamino (INTA, 1972). Es de familia fina, térmica e illítica. La precipitación anual promedio en el lugar es de 947 mm. Es de textura franco limoso, con predominio de arcillas illíticas y esmectitas (Okada, 2014). Se trata de un ensayo de más de 34 años de duración, con un diseño experimental en bloques apareados con dos tratamientos: Siembra Directa (SD) y Labranza Convencional (LC). La rotación de cultivos es maíz-trigo/soja de segunda. La labranza comprende arado de rejas y vertedera como labranza primaria y rastra de disco y de dientes como secundaria a una profundidad de 20 cm. Se realizó el seguimiento de un cultivo de soja RR de segunda entre los meses de noviembre de 2016 y julio de 2017 en uno solo de los bloques. En la tabla 1.4 se detallan las labores realizadas en dicho periodo.

Tabla 1.4. Labores realizadas durante el periodo de estudio en el sitio Pergamino.

Fecha	Labores SD	Labores LC	Observaciones
01/08/2016	Siembra trigo (Buck SY 300)	Siembra trigo (Buck SY 300)	Densidad de siembra: 160 kgha ⁻¹
15/12/2016	Cosecha trigo	Cosecha trigo	-
21/12/2016	Aplicación 1	Aplicación 1	1,35 kgha ⁻¹ Roundup® Full II
06/01/2017	Siembra soja RR (DM 4670)	Siembra soja RR (DM 4670)	Densidad de siembra: 80 kgha ⁻¹
24/01/2017	Aplicación 2	Aplicación 2	1,35 kgha ⁻¹ Roundup® Full II + 1 kgha ⁻¹ de atrazina + 2,5 l.ha ⁻¹ de 2,4D
03/05/2017	Cosecha soja	Cosecha soja	-
02/06/2017	-	Labranza	-

Sitio 3- DOR- Los lotes a estudiar pertenecen al INTA Anguil, y se encuentran ubicados en la localidad de Dorila, La Pampa, ($33^{\circ} 49,47' S$, $63^{\circ} 43,69' O$), en la sub-región de la planicie medanosa de la región semiárida central argentina. El suelo es un Haplustol Éntico (Soil Survey Staff, 2006), de textura franco arenosa. La precipitación anual media es de 497 mm. Se trata de un ensayo de 25 años, con dos tratamientos: a) Siembra Directa (SD) y b) Labranza Convencional (LC) (consistente en arado de disco a 0,2 m de profundidad y rastra de dientes). Desde el año 1993 la secuencia de cultivo incluye trigo principalmente como cultivo de invierno y girasol, maíz y soja como cultivo de verano. Se seleccionaron dos parcelas adyacentes correspondientes a cada tratamiento para realizar las mediciones y muestreos. En este sitio de estudio se planificó el seguimiento de una soja RR de segunda luego de la cosecha del trigo, pero debido a condiciones climáticas adversas no pudo realizarse su siembra. En su lugar se mantuvo el lote limpio y se sembró centeno como cultivo de cobertura. Se hizo el seguimiento de esta secuencia de cultivos entre los meses de mayo de 2016 y julio de 2017. En la tabla 1.5 se detallan las labores realizadas.

Tabla 1.5. Labores realizadas durante el periodo de estudio en el sitio Dorila.

Fecha	Labores SD	Labores LC	Observaciones
15/5/2016	-	Labranza	
1/6/2016	Siembra trigo (ACA 315)	Siembra trigo (ACA 315)	Densidad de siembra: 70 kg ha^{-1}
10/6/2016	Aplicación 1	Aplicación 1	1 kg ha^{-1} Roundup® Full II
10/12/2016	Cosecha trigo	Cosecha trigo	
30/12/2016	Aplicación 2	Aplicación 2	1,35 kg ha^{-1} Roundup® Full II + Dicamba 180 cm 3 ha $^{-1}$ + 200 cm 3 ha $^{-1}$ 2,4-D
25/01/2017	Aplicación 3	Aplicación 3	1,35 kg ha^{-1} Roundup® Full II
15/03/2017	-	Labranza	-
15/4/2017	Siembra Centeno (var Quehué)	Siembra Centeno (var Quehué)	Densidad de siembra: 70 kg ha^{-1}

1.8. Cronograma de muestreos

En las tablas 1.6, 1.7 y 1.8 se detallan los momentos de muestreo para la determinación de las distintas propiedades de los suelos estudiados y la cuantificación de GLY y AMPA en los tres sitios de estudio. En cada capítulo se desarrollará la metodología utilizada para las distintas determinaciones.

Tabla 1.6. Determinaciones realizadas durante el ciclo de cultivo para el sitio Chascomús: Presiembra (Junio 2015, luego de la cosecha del maíz anterior; y Octubre 2015, una semana antes de la siembra); Cultivo (Diciembre 2015, soja V2; Enero 2016, soja R1; Marzo 2016, soja R5) y Poscosecha (Agosto 2016, un mes después de la cosecha).

Fecha	Estadio fenológico	Aplicaciones GLY	GLY* y AMPA*	D(θ), S(θ)	K (h), DTPo, S, ϵ , Cw	CO*, pH*, CIC*, SE* y DTPa*
Junio 2015	-		x	x	x	x
Septiembre 2015	-	x				
Octubre 2015	-	x	x	x	x	
Noviembre 2015	Siembra	x				
Diciembre 2015	V2		x	x	x	x
Enero 2016	R1		x			
Marzo 2016	R5		x	x	x	
Agosto 2016	-		x	x	x	x

GLY, glifosato; AMPA, ácido aminometil fosfónico; DTPa, distribución de tamaño de partículas; CIC, capacidad de intercambio catiónico; Difusividad (D) y Sortividad (S) a distintos contenidos de humedad (θ); SE, superficie específica; CO, carbono orgánico. K(h) conductividad hidráulica a distintas tensiones, DTPo, distribución de tamaño de poros; S, sortividad en muestras indisturbadas; ϵ , porosidad efectiva; Cw, conectividad de poros.

*Determinaciones realizadas a distintas profundidades (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm)

Tabla 1.7. Determinaciones realizadas durante el ciclo de cultivo para el sitio Pergamino: Presiembra (Noviembre 2015, previo cosecha de trigo); Cultivo (Enero 2017, soja V2; Febrero 2017, soja V6; Mayo 2017, soja R5) y Poscosecha (Julio 2017, un mes después de la cosecha).

Fecha	D(θ), S(θ)	K (h), DTPo, S, ϵ , Cw	CO*, pH*, CIC*, SE* y DTPa*
Noviembre 2016	x	x	x
Enero 2017	x	x	x
Mayo 2017	x	x	x
Julio 2017	x	x	x

DTPa, distribución de tamaño de partículas; CIC, capacidad de intercambio catiónico; Difusividad (D) y Sortividad (S) a distintos contenidos de humedad (θ); SE, superficie específica; CO, carbono orgánico, K(h) conductividad hidráulica a distintas tensiones, DTPo, distribución de tamaño de poros; S, sortividad en muestras indisturbadas; ϵ , porosidad efectiva; Cw, conectividad de poros.

*Determinaciones realizadas a distintas profundidades (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm)

Tabla 1.8. Determinaciones realizadas durante el ciclo de cultivo para el sitio Dorila: Presiembra (Mayo 2016, previo siembra trigo); Poscosecha trigo (Enero 2017) y Cultivo cobertura (Julio 2017).

Fecha	D(θ), S(θ)	K (h), DTPo, S, ϵ , Cw	MO*, pH*, CIC*, SE* y DTPa*
Mayo 2016	x	x	x
Enero 2017	x	x	x
Julio 2017	x	x	x

DTPa, distribución de tamaño de partículas; CIC, capacidad de intercambio catiónico; Difusividad (D) y Sortividad (S) a distintos contenidos de humedad (θ); SE, superficie específica; CO, carbono orgánico, K(h) conductividad hidráulica a distintas tensiones, DTPo, distribución de tamaño de poros; S, sortividad en muestras indisturbadas; ϵ , porosidad efectiva; Cw, conectividad de poros.

*Determinaciones realizadas a distintas profundidades (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm)

Capítulo 2 - DINÁMICA TEMPORAL DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL SUELO DURANTE EL CICLO DE CULTIVO BAJO LABRANZA CONVENCIONAL Y SIEMBRA DIRECTA.

2.1. Introducción

Las propiedades físicas e hidráulicas son factores claves en lo que respecta a la dinámica de solutos en el suelo (Malone et al., 2003, Alletto y Coquet, 2009). A su vez, la determinación de las propiedades hidráulicas como la K a diferentes tensiones, y la cuantificación de la macro y mesoporosidad conductora de agua son importantes tanto para la comprensión del comportamiento físico del suelo, como para la predicción del impacto ambiental de la producción agrícola (Strudley et al., 2008). Las propiedades de la red de macroporos, es decir su volumen y continuidad, tienen un gran impacto en la infiltración del agua en el suelo (Hillel, 1998). Diversos estudios mencionan que más del 70 % del agua puede moverse a través de los macroporos (Watson y Luxmoore, 1986, Cameira et al., 2003, Soracco et al., 2011). Cameira et al. (2003) mostraron que la macroporosidad del suelo tiene una gran influencia en el flujo de agua, a pesar de ocupar una pequeña fracción de la porosidad total. Sin embargo, la contribución de los macro y mesoporos al flujo total de agua varía ampliamente en los diferentes suelos y sistemas de labranza. Wahl et al. (2004) mencionan que en la mayoría de los casos, los suelos bajo labranzas reducidas presentan mayor cantidad de macroporos, con una mejor conectividad vertical en comparación con suelos bajo LC. Estos autores se lo atribuyen a una mayor abundancia de lombrices y al menor disturbio de los primeros centímetros del suelo bajo este sistema de manejo. En este sentido, son varios los autores que reportaron mayores valores de macroporosidad bajo SD (Bodhinayake y Si, 2004,

Coquet et al., 2005, Moret y Arrúe, 2007). Sin embargo, los resultados sobre esta temática muchas veces son disímiles, ya que también se ha reportado una menor macroporosidad en distintos tipos de suelo bajo SD (Taboada et al., 1998, Rhoton, 2000, Díaz-Zorita et al., 2002, Malone et al., 2003, Sasal et al., 2006, Soracco et al., 2018), o incluso no se han encontrado diferencias entre los distintos sistemas de labranza (Blanco-Canqui et al., 2017). Cameira et al. (2003) reportaron que la contribución de los macroporos al flujo de agua en un suelo bajo SD fue alrededor del 85 %. Por otro lado, Hu et al. (2009) encontraron que la contribución de los macro y mesoporos fue solo la mitad del flujo total de agua. Por el contrario, Lipiec et al. (2006) mostraron que la tasa de infiltración bajo SD fue un 64 % menor en comparación con suelos bajo LC, debido a una menor macroporosidad. Es decir que el aporte de la porosidad grande a la infiltración siempre es alta, pero pueden encontrarse grandes diferencias entre los distintos tipos de suelo y sistemas de manejo.

Con el fin de detectar cambios en la configuración del sistema poroso y su impacto en el movimiento del agua, se han propuesto diferentes métodos, instrumentos e indicadores en los últimos años (Radke y Berry, 1993, Bodhinayake et al., 2004, Dexter et al., 2008, Soracco et al., 2018). Entre ellos se puede destacar la utilización del infiltrómetro de disco a tensión y la determinación de la CRH, los cuales se han utilizado ampliamente para cuantificar distintas propiedades hidráulicas y cambios en el sistema poroso del suelo (Watson y Luxmoore, 1986, Perroux y White, 1988, Logsdon et al., 1990, Ankeny et al., 1991; Reynolds et al., 1995, Reynolds et al., 2000, Imhoff et al., 2010, Schwen et al., 2011, Álvarez et al.,

2014, Peña-Sancho et al., 2017). Por un lado, algunos autores han reportado mayores valores de retención hídrica en suelos bajo SD, en comparación con LC. Schwart et al. (2003) reportaron mayores contenidos de humedad volumétrica bajo SD entre saturación y -10 kPa de carga hidráulica. Daraghmeh et al. (2008), encontraron mayores valores de tensión de entrada de aire en suelos bajo labranza reducida en comparación con LC. Resultados similares fueron mencionados por Abid y Lal (2009), quienes observaron mayores valores de retención hídrica bajo SD comparados con LC en el rango de -3 y -6 kPa de carga hidráulica. Estos autores encontraron también una tendencia del tratamiento SD a presentar mayor agua útil para la planta, mencionando que los cambios observados a valores por encima de esta carga hidráulica se debieron a diferencias en la naturaleza de la MO de cada tratamiento y no a la estructura del suelo. Imhoff et al. (2010) reportaron diferencias en las CRH entre SD y LC solo hasta -4 kPa de carga hidráulica, dependiendo del tipo de rotación de cultivos. Estos autores reportaron mayor retención hídrica bajo SD en comparación con LC en la rotación que incluyó maíz, observándose un comportamiento opuesto para el caso de la rotación trigo/soja. Por el contrario, se ha reportado que los distintos sistemas de labranza pueden no afectar la retención hídrica del suelo. McVay et al. (2006) no encontraron diferencias en la retención hídrica entre -10 y -1500 kPa entre suelos bajo SD y LC. Blanco Canqui et al. (2017) reportaron en un suelo franco arcillo limoso que no hubo efecto de los distintos sistemas de labranza (incluidos SD y LC) en la retención de agua a ninguna tensión. Estos autores mencionan que sus resultados fueron obtenidos un año después de la realización de la última labranza, señalando que las diferencias pudieron modificarse a lo largo del tiempo (Strudley et al., 2008).

Sin embargo, los parámetros derivados de la CRH, muchas veces denominados estáticos o de capacidad, definen un estado general pero no dan información acerca de la estructura interna y funcionalidad del suelo, mientras que parámetros intensivos incluyen aspectos dinámicos, espaciales y funcionales (Horn y Kutilek, 2009). Por ejemplo, Lozano et al. (2016) encontraron que los indicadores derivados de la CRH medidos luego de la cosecha no fueron capaces de distinguir los efectos de descompactación bajo SD en un Argiudol de la Región Pampeana. Se ha observado que la K tiene una clara relación con la porosidad estructural, siendo un excelente indicador para monitorear la degradación del suelo (Aparicio y Costa, 2007). Varios autores han determinado la influencia de distintos sistemas de manejo y el tipo suelo sobre la K a distintas tensiones (Messing y Jarvis, 1993; Shipitalo y Edwards, 1993, Ankeny et al., 1995, Angulo-Jaramillo et al., 1997, Ferreras et al., 2000, Sasal et al., 2006; Alvarez et al., 2009; Soracco et al., 2010, Stone y Schlegel, 2010, Presley et al., 2012, Lozano et al., 2014, Soracco et al., 2018). Por un lado, se ha reportado un aumento en la K en los suelos bajo sistemas conservacionistas (Shipitalo y Edwards, 1993, Ankeny et al., 1995, Stone y Schlegel, 2010, Presley et al., 2012), relacionado a la creación de bioporos conectados verticalmente y a una mayor estabilidad estructural. Sin embargo, varios autores reportaron una disminución de los valores de K bajo SD, en comparación con suelos bajo LC (Messing y Jarvis, 1993, Sasal et al., 2006, Alvarez et al., 2009; Lozano et al., 2014). En Argentina se ha encontrado, en un rango amplio de texturas, menores tasas de infiltración bajo SD en comparación con suelos labrados, especialmente en suelos limosos con desarrollo de estructura laminar superficial (Ferreras et al., 2000, Sasal et al., 2006, Alvarez et al., 2009, Soracco et al., 2010, Lozano et al.,

2014). Bajo LC, algunos estudios reportan un aumento de la K_0 y la macroporosidad en distintos tipos de suelos luego de realizada la labor, que progresivamente disminuye durante el ciclo de cultivo (Angulo-Jaramillo et al., 1997, Azevedo et al., 1998, Bormann y Klaassen, 2008). Álvarez et al. (2009) encontraron por el contrario que el aumento en las tasas de infiltración generadas por el efecto del laboreo persiste hasta el fin de ciclo de cultivo. Lozano et al. (2016) encontraron valores mayores de K_0 , relacionados con una mayor conectividad de poros en suelos que fueron descompactados, en comparación con SD.

En cuanto al volumen de poros activos, Schwen et al. (2011a) encontraron que suelos bajo SD presentan un mayor incremento en poros activos a medida que la carga hidráulica disminuye en comparación con LC, observando diferencias especialmente en el rango de los mesoporos. A su vez, a partir del análisis de la relación entre K y la macro y mesoporosidad efectiva, mencionaron que el sistema poroso del suelo bajo SD presentó menor tortuosidad y mayor conectividad vertical que la LC. Resultados similares fueron reportados por Imhoff et al. (2010), quienes encontraron mayores valores de macroporosidad efectiva bajo SD que bajo LC, a pesar de no encontrar diferencias en los valores de macroporosidad total, determinada a partir de la CRH. Estos autores concluyeron que el mayor volumen de macroporos activos bajo SD permitió una mejor infiltración y redistribución del agua, junto a una mejor aireación. Buckzo et al. (2006) encontraron resultados similares, mencionando que labranzas conservacionistas presentan mayor cantidad de macroporosidad efectiva en comparación con LC. Contrariamente, Soracco et al. (2018) mencionan que la labranza produce un aumento de la macroporosidad

efectiva en comparación con suelos bajo SD, pero dicho efecto no persiste hasta el final de la cosecha.

La mayoría de las propiedades mencionadas son altamente variables, tanto en espacio como en el tiempo, (Starr, 1990, Horn, 2004, Strudley et al., 2008, Alletto y Coquet, 2009, Schwen et al., 2011). Varios autores han encontrado que la variación temporal de estas propiedades durante el ciclo de cultivo puede ser comparable a la variación causada por la labranza, los cultivos o el uso de la tierra (Angulo-Jaramillo et al., 1997, Strudley et al., 2008, Alletto y Coquet, 2009, Hu et al., 2009, Schwen et al., 2011a, Afzalinia y Zabihi, 2014). Moreira et al. (2016) mencionan que, debido a la variación temporal, la determinación de las propiedades hidráulicas en un solo momento del ciclo de cultivo puede llevar a interpretaciones incorrectas de los resultados. Estos cambios se deben principalmente a la actividad biológica, el desarrollo radical, a la cantidad e intensidad de las precipitaciones, y/o a los ciclos de humedecimiento y secado (Schwen et al., 2011a). Se ha reportado una elevada variabilidad temporal de la macroporosidad en suelos tanto bajo SD, como bajo LC (Schwen et al., 2011a, Jirku et al., 2013, Peña-Sancho et al., 2017). Peña-Sancho et al. (2017) reportaron un efecto significativo de la labranza sobre la CRH. Estos autores observaron también una disminución en la DAP del suelo bajo LC, mencionando que el primer evento de precipitación significativo luego de la labranza, es el principal factor que modifica la CRH del suelo.

En cuanto a la dinámica hídrica del suelo, algunos autores han reportado una disminución de la K_0 durante la temporada de crecimiento del cultivo, debido al efecto del sellado producto de las lluvias (Messing y Jarvis, 1993, Murphy et al.,

1993, Suwardji y Eberbach, 1998). Contrariamente, varios autores encontraron un aumento en la K_0 y la macroporosidad del suelo durante el ciclo de crecimiento, atribuido a una mayor agregación de los suelos producto del crecimiento radical y otras actividades biológicas (Bormann y Klaasen, 2008). Schwen et al. (2011 a,b) reportaron una fuerte disminución de la K_0 durante la época invernal debido al sellado causado por las precipitaciones, seguido de un incremento durante la época estival. Estos autores atribuyeron dicho incremento a una mayor actividad biológica, reportando a su vez que la variabilidad temporal fue menor en SD comparado con LC; sin embargo, no observaron una dinámica sistemática a lo largo de diferentes ciclos de cultivo. Sin embargo, se ha reportado que suelos con elevado contenido de limo, pueden presentar una menor resiliencia a los procesos de compactación (Kraemer et al., 2018). Se ha reportado en suelos de la Región Pampeana que la baja macroporosidad, junto con una baja estabilidad estructural, fueron debidas a la inhabilidad de los suelos limosos para contrarrestar los efectos de la compactación en condiciones de escasa actividad biológica (Taboada et al. 1998; Sasal et al. 2017, Kraemer et al., 2018). En este sentido, algunos autores han reportado la estabilización de las distintas propiedades físicas bajo SD luego de un periodo de 5 años (Wander y Bollero, 1999, Rhoton, 2000, Álvarez et al., 2009). Recientemente, Sasal et al. (2017) reportó que en suelos limosos de la Región Pampeana existe una tendencia hacia el desarrollo de estructura laminar bajo SD durante los primeros 15 años, que luego decrece.

Estos cambios durante el ciclo de cultivo en las propiedades hidráulicas y en la configuración del sistema poroso, puede tener impacto en la dinámica de solutos (Kodešová et al., 2008), y debe tenerse en cuenta a la hora de modelar la dinámica

hídrica en el suelo (Schwen et al., 2011b). A su vez, poder identificar la variación de las propiedades hidráulicas del suelo durante el ciclo de cultivo, permitirá determinar estrategias para la mitigación de la migración de solutos en el suelo.

Hipótesis

La red de macroporos del suelo, tanto su volumen como conectividad, en conjunto con las propiedades hidráulicas presentan variación temporal durante el ciclo de cultivo, mostrando menores valores en suelos bajo SD en comparación con sistemas de LC, especialmente en suelos con alto contenido de limo.

Suelos bajo SD continua presentan menor variación temporal de la macroporosidad y de las propiedades hidráulicas en comparación con aquellos bajo LC, independientemente del tipo de suelo.

Objetivos

Determinar el volumen y conectividad de las distintas familias de poros, la conductividad hidráulica a distintas tensiones y la porosidad activa hidráulicamente en tres sitios de la Región Pampeana bajo SD y LC a lo largo de los ciclos de cultivo.

Analizar la variación temporal de las distintas propiedades hidráulicas y la configuración del sistema poroso en distintos tipos de suelos bajo SD y LC.

Evaluar la relación entre las distintas variables estudiadas.

2.2. Marco teórico

2.2.1. Infiltración del agua en el suelo

Wooding (1968) desarrolló una ecuación que describe el flujo de agua desde una fuente circular. Esta ecuación es la base del análisis del flujo estacionario desde un infiltrómetro de disco

$$Q = \pi R^2 K + 4R\Phi \quad (2.1)$$

Donde Q es el volumen infiltrado por unidad de tiempo en el estado estacionario [L^3T^{-1}], R es el radio del disco [L], K es la conductividad hidráulica [LT^{-1}]. ϕ es el potencial de flujo mátrico [L^2T^{-1}] para la superficie de infiltración, definido como (Gardner, 1958)

$$\Phi(h) = \int_{h_1}^h K(h)dh \quad (2.2)$$

Si se ajusta la ecuación 2.1 para mostrar la dependencia de K y de ϕ con el potencial de contorno en la superficie, h, resulta en un flujo Q que es dependiente del potencial de contorno en la superficie. Se utilizó la aproximación de Ankeny et al. (1991), que requiere el conocimiento de los caudales en estado estacionario $Q(h_1)$ y $Q(h_2)$, a dos tensiones, h_1 y h_2 , obtenidas con el mismo infiltrómetro de disco. La medición de los flujos $Q(h_1)$ y $Q(h_2)$ a dos potenciales (h_1 y h_2) resulta en las siguientes dos ecuaciones con cuatro incógnitas:

$$Q(h_1) = \pi R^2 K(h_1) + 4R\phi(h_1) \quad (2.3)$$

$$Q(h_2) = \pi R^2 K(h_2) + 4R\phi(h_2) \quad (2.4)$$

Se puede obtener una tercera ecuación asumiendo una relación $K(h)/\phi(h)$ constante en el rango de presión que va de h_1 a h_2 (Ankeny et al., 1991).

$$A = \frac{K(h)}{\phi(h)} = \text{constante}[L^{-1}] \quad (2.5)$$

Las ecuaciones 2.3 y 2.4 pueden escribirse como:

$$Q(h_1) = \left[\pi R^2 + \frac{4R}{A} \right] K(h_1) \quad (2.6)$$

$$Q(h_2) = \left[\pi R^2 + \frac{4R}{A} \right] K(h_2) \quad (2.7)$$

A partir del análisis de la figura 2.1 (adaptada de Ankeny et al., 1991) se puede llegar a una aproximación numérica para una solución de las ecuaciones 2.6 y 2.7.

En la figura 2.2 $\Phi(h_1)$ es toda el área rayada bajo la curva, y $\Phi(h_2)$ es el área doblemente rayada. La diferencia entre $\Phi(h_1)$ y $\Phi(h_2)$ es aproximadamente

$$\Phi(h_1) - \Phi(h_2) = \frac{\Delta h [K(h_1) + K(h_2)]}{2} \quad (2.8)$$

Donde $\Delta h = h_2 - h_1$. Sustituyendo la ecuación 2.6 en la ecuación 2.9 se obtiene

$$\frac{[K(h_1) - K(h_2)]}{A} = \frac{\Delta h [K(h_1) + K(h_2)]}{2} \quad (2.9)$$

Entonces, las ecuaciones 2.6, 2.7 y 2.9 con tres incógnitas ($K(h_1)$, $K(h_2)$ y A) pueden resolverse simultáneamente obteniéndose las conductividades hidráulicas para pares de tasas de infiltración no confinadas tomadas a diferentes tensiones.

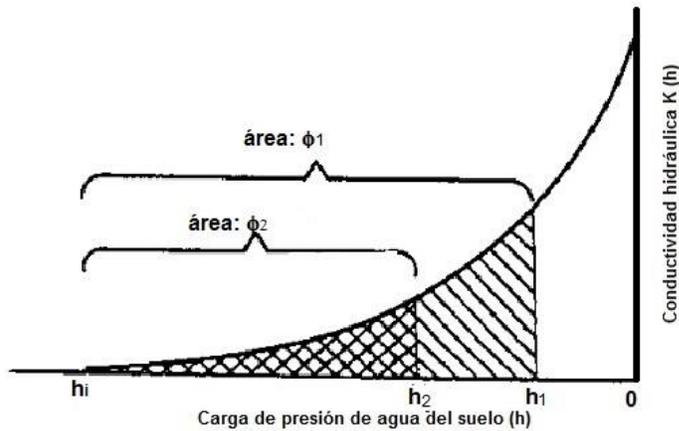


Figura 2.1. Relación entre la conductividad hidráulica (K) y la carga de presión del agua del suelo (h). Adaptado de Ankeny et al. (1991).

Porosidad efectiva

La ecuación de ascenso capilar permite calcular el radio de poro máximo lleno de agua, r [L], en función de h [L] (Romano y Hopmans, 2002):

$$r = \frac{2\sigma \cos(\alpha)}{\rho g h} \quad (2.10)$$

Donde σ es la tensión superficial del agua [MT^{-2}], α es el ángulo de contacto entre el agua y la pared del poro (se asume igual a cero), ρ es la densidad del agua [ML^{-3}], y g es la aceleración debida a la gravedad [LT^{-2}]. Se asume que los poros con radio equivalente menor al calculado con la ecuación 2.10 están llenos de agua y son los únicos responsables de todo el flujo bajo un gradiente de presión,. De acuerdo a la ley de Poiseuille, la tasa de flujo a través de un poro está dada por

$$Q_i = \frac{\pi r^4 \rho g}{8\eta} \frac{\Delta L}{\Delta Z} \quad (2.11)$$

Donde $Q_i(r)$ es la tasa de flujo [L^3T^{-1}] como función del radio de poro r [L], y η es la viscosidad del agua [$ML^{-1}T^{-1}$]. $\Delta L/\Delta z$ se asume igual a 1 debido a que se asume el estado estacionario donde el gradiente es unitario. La tasa de flujo total a través de

poros con radio r (r como función de h) ($Q_i(r)$) para un área transversal de suelo A [L^2] es

$$Q_t(r) = K(h)A \quad (2.12)$$

y,

$$Q_t(r) = n(r)Q_i(r) \quad (2.13)$$

donde $n(r)$ es el número de poros efectivos para un tamaño de poro r dado, responsables de $Q_i(r)$. La sustitución de la ecuaciones 2.11 y 2.12 dentro de la ecuación 2.13 resulta en

$$K(h)A = n(r) \frac{\pi r^4 \rho g}{8\eta} \quad (2.14)$$

Considerando $N(r)$, el número de poros efectivos por unidad de área transversal [L^2], para un tamaño de poro r dado por

$$N(r) = \frac{n(r)}{A} \quad (2.15)$$

resulta en

$$N(r) = \frac{8\eta K(h)}{\pi r^4 \rho g} \quad (2.16)$$

La porosidad efectiva $\varepsilon(r)$ asociada con cada tamaño de poro es igual al número de poros efectivos por unidad de área multiplicado por el área transversal de un poro de ese tamaño

$$\varepsilon(r) = N(r)\pi r^2 \quad (2.17)$$

El número de poros efectivos por unidad de área, ΔN , entre los radios a y b ($a \leq b$) (asumiendo radios de poro igual al mínimo radio de poro en el rango), se define como la diferencia del flujo total de agua o conductividad hidráulica $\Delta K(a, b)$ entre dos cargas de presión correspondientes a los radios de poros, (Watson y Luxmoore, 1986)

$$\Delta N(a, b) = \frac{8\eta\Delta K(a,b)}{\pi\rho g a^4} \quad (2.18)$$

Entonces, la porosidad efectiva debida a poros en este rango, $\varepsilon(a,b)$, puede ser calculada como:

$$\varepsilon(a, b) = \Delta N(a, b)\pi a^2 = \frac{8\eta\Delta K(a,b)}{\rho g a^2} \quad (2.19)$$

Como a es el radio equivalente de poro menor en el rango, $\varepsilon(a, b)$ es una estimación de la porosidad efectiva máxima, ya que (a) aparece en el denominador de la ecuación 2.19. En la ecuación 2.19 se asume implícitamente un gradiente hidráulico unitario, y estado estacionario (Wahl et al., 2004).

2.3. Materiales y métodos

En todos los sitios de estudio se realizó la determinación de distintas propiedades físicas e hidráulicas según las tablas 1.6, 1.7 y 1.8. A continuación se detallan las distintas propiedades determinadas y sus metodologías.

Conductividad hidráulica y porosidad efectiva

En todos los sitios y momentos se determinó la infiltración a campo a través del infiltrómetro de disco a tensión (Perroux y White, 1988) (Figura 2.2).

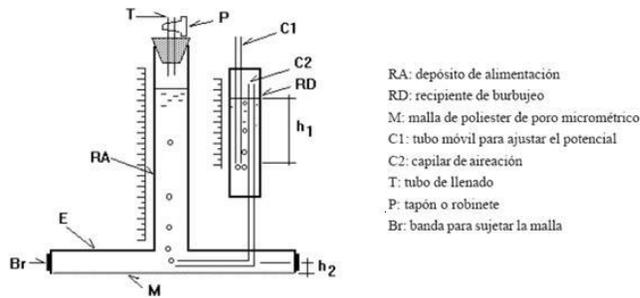


Figura 2.2. Esquema del infiltrómetro de disco a tensión (Extraído de Lozano, 2014).

Se realizaron 5 repeticiones por sitio y fecha de muestreo, en sitios elegidos al azar dentro de cada tratamiento, evitando las hileras de cultivo y huellas visibles de maquinaria. Para considerar únicamente el efecto del manejo, los residuos del cultivo fueron removidos de la superficie. Se esparció una fina capa de arena seca, para asegurar un buen contacto hidráulico. Se midió infiltración a tres cargas hidráulicas de entrega de agua, h (-6, -3, y 0 cm, aplicadas en este orden y en el mismo lugar). Se monitoreó el flujo hasta alcanzar el estado estacionario. La infiltración acumulada se registró cada minuto hasta los 10 min, cada 5 min hasta los 30 min, y cada 10 min hasta el fin del ensayo. Cuando la tasa de infiltración no cambió en cuatro mediciones tomadas a 10 min, se asumió flujo estacionario, y la tasa de infiltración se calculó en base a estas últimas cuatro mediciones. La conductividad hidráulica, K , a diferentes cargas hidráulicas de entrega de agua (K_6 , K_3 , y K_0), fueron calculadas en base a la infiltración acumulada usando el método de las cargas múltiples (Ankeny et al., 1991), descrito en el apartado 2.2.1, resolviendo simultáneamente las ecuaciones 2.6, 2.7 y 2.9.

A partir de los valores de K (h) obtenidos, se determinó la porosidad efectiva de acuerdo a la ecuación 2.19. La infiltración a tensiones de 3 y 6 cm excluye poros

con diámetros equivalentes mayores a 1 y a 0,5 mm, respectivamente. Se definió macroporosidad grande efectiva (ϵ_{ma}) como aquellos poros drenando a h mayores que -3 cm ($r > 0,5$ mm), y mesoporosidad grande efectiva (ϵ_{me}) a los que drenan a h entre -3 y -6 cm ($0,5 \text{ mm} > r > 0,25$ mm) (Lozano, 2014).

Distribución de tamaño de poros y curva de retención hídrica

Se extrajeron 10 muestras indisturbadas de suelo en cilindros de acero inoxidable de 5 cm de diámetro y 5 cm de altura (volumen, 98 cm³) en cada sitio, tratamiento y momento de muestreo. Dichas muestras se llevaron hasta saturación y se las sometió a distintas cargas hidráulicas (-0,1 m, -0,3 m, -0,5 m, -0,7 m y -1 m en mesa de tensión, y -3 m y -150 m en olla de Richard). Se calculó la fracción correspondiente a los macroporos (θ_{ma} , diámetro > 60 μm) y mesoporos (θ_{me} , 30 μm < diámetro < 60 μm) (ecuación 2.10) como la relación entre la masa de agua retenida en esos poros y el volumen de la muestra (1 g = 1 cm³).

La función de retención hídrica del agua está dada por van Genuchten (1980):

$$\frac{\theta(h) - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \frac{1}{(1 + |\alpha h|^n)^m} \quad (2.20)$$

Donde θ_r y θ_s representan el contenido de agua residual y saturado, respectivamente [L^3L^{-3}], y α [L^{-1}], n , y m ($= 1 - 1/n$) (Mualem, 1976) son parámetros empíricos (parámetros de VG). Los datos obtenidos se ajustaron utilizando el código RETC (van Genuchten et al., 1991).

Densidad aparente y porosidad total

Se extrajeron 5 muestras de suelo en cilindros de acero inoxidable de 7,5 cm de diámetro interno y 10 cm de altura en casa sitio, tratamiento y momento de muestreo. Se determinó la densidad aparente (DAP, Mg m⁻³) a partir de la siguiente ecuación (Hillel, 1998):

$$DAP = \frac{m}{V_T} \quad (2.21)$$

Donde m es la masa seca en estufa a 105°C durante 48 horas y V_T es el volumen de la muestra.

A partir de los valores determinados de DAP, se calculó la porosidad total del suelo (PT):

$$PT = 1 - \left(\frac{DAP}{D_{real}} \right) \quad (2.22)$$

Donde D_{real} es la densidad real del suelo (Mg m⁻³), determinada con picnometría (2,34, 2,55 y 2,53 Mg m⁻³ para CHA, PER y DOR, respectivamente).

Conectividad de las distintas familias de poros

Se determinó el índice de conectividad de poros (C_w) basado en el flujo de agua según Lozano et al. (2013). Se calculó para cada familia de poros con radio entre a y b ($r_b > r_a$), como la relación entre $K(h_b) - K(h_a)$ (donde h_b y h_a son las tensiones correspondientes a las cuales los poros con radio equivalente mayores a b y a respectivamente, drenan) y la fracción de volumen que dicha familia ocupa:

$$C_{w_{r_a-r_b}} = \frac{K(h_b) - K(h_a)}{\theta(h_b) - \theta(h_a)} \quad (2.23)$$

Se determinó así el C_w para la porosidad total (C_{wPT}), para la macroporosidad grande ($d > 1$ mm, C_{wma}) y para la mesoporosidad ($1 < \text{diámetro} < 0,5$ mm, C_{wme}). El volumen de cada familia de poros fue determinado a partir del ajuste de la CRH.

2.3.1. Análisis estadístico

Se realizó un ANOVA multifactorial con sitio, labranza y momento de muestreo como factores para cada propiedad hidráulica estudiada. En los Anexos I, II, III y IV se muestran los resultados del análisis de la varianza para las propiedades estudiadas. Debido a que los valores de K , ε y C_w no presentan distribución normal (Bagarello et al., 2006), fueron transformados en valores logarítmicos de base e . La comparación de medias se realizó con el test LSD Fisher ($p=0,05$). Se realizaron análisis de correlación entre las variables estudiadas (θ_{ma} , θ_{me} , K_0 , K_3 , ε_{ma} , ε_{me} , C_{wPT} , C_{wma} , C_{wme}) para cada sitio de estudio. Todos los análisis se realizaron con un nivel de significancia de $p = 0,05$. Se utilizó el software estadístico SigmaPlot®.

2.4. Resultados y discusión

2.4.1. Distribución de tamaño de poros y densidad aparente

Los valores medios de PT , θ_{ma} , θ_{me} y DAP para cada labranza y momento de muestreo se muestran en las Figuras 2.3 y 2.4. Se observó interacción entre los factores para la variable θ_{ma} para el sitio CHA; θ_{me} , PT y DAP en el sitio PER; y θ_{ma} , PT y DAP para el sitio DOR (Anexos II, III y IV). La PT fue estable durante los ciclos de cultivo estudiados en los tres sitios, sin mostrar diferencias entre labranzas, excepto en Julio 2017 y Mayo de 2016 para PER y DOR, respectivamente, donde

el tratamiento LC mostró mayores valores luego de realizada la labranza (Figura 2.3- e, f).

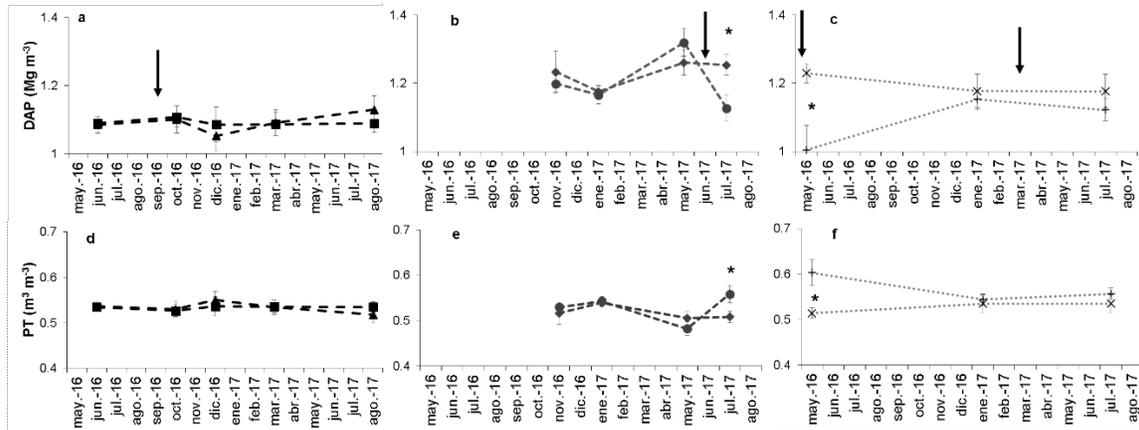


Figura 2.3 Valores de Densidad aparente, DAP (a, b, c); Porosidad Total, PT (d, e, f) durante los períodos estudiados para los distintos sitios (Chascomús, primera columna; Pergamino, segunda columna; Dorila, tercera columna) y sistemas de labranza (Siembra Directa, SD, líneas llena; Labranza Convencional, LC, líneas punteadas). * indica diferencias significativas ($p < 0,05$) entre labranzas para un mismo momento de muestreo. Las flechas indican el momento de labranza para el tratamiento LC.

En CHA los valores de θ_{ma} mostraron un incremento durante el ciclo vegetativo en primavera-verano bajo SD, mientras que bajo LC se observó un leve incremento inmediatamente después de realizada la labor y una posterior disminución hacia el final del ciclo de cultivo (Figura 2.4-a). En PER ambos sistemas de labranza mostraron un incremento de la θ_{ma} durante el periodo de primavera-verano (Noviembre 2016 – Enero 2017), con una posterior disminución en Mayo de 2017 y un incremento en Julio de 2017 luego de realizada la labranza bajo LC; mientras que bajo SD se observaron valores constantes entre Enero y Julio de 2017 (Figura 2.4-b). En el sitio DOR, no se observó efecto del momento de muestreo sobre los valores de θ_{ma} , observándose una tendencia de mayores valores a favor de LC, especialmente en Mayo de 2016 y Julio de 2017 luego de realizadas las labranzas (Figura 2.4-c). Los incrementos de la θ_{ma} observados durante la primavera-verano en CHA-SD y PER pueden atribuirse a una mayor actividad

biológica y radical en esta época, ya reportado por otros autores en suelos estructurados (Schwen et al., 2011a, Jirku et al., 2013). Los mayores valores de θ_{ma} encontrados bajo LC, especialmente luego de realizada la labor, indicaría que el efecto de la labranza solo es temporal y que los procesos posteriores como las lluvias y los ciclos de humedecimiento-secado producen una reconsolidación del suelo (Strudley et al., 2008, Peña-Sancho et al., 2017). Daraghmeh et al. (2008) mencionan que en suelos arenosos, la macroporosidad generada por la labranza es inestable y decrece fuertemente durante el ciclo de cultivo.

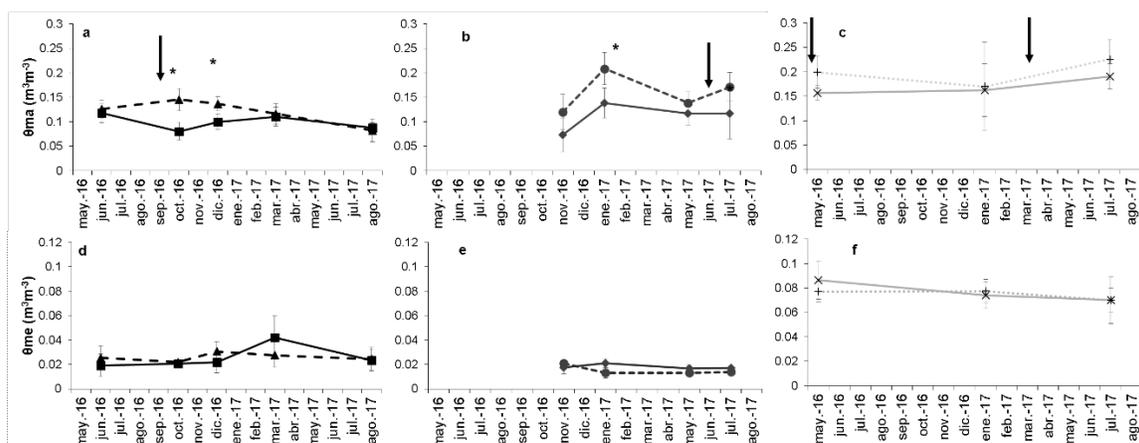


Figura 2.4. Distribución de tamaño de poros (macroporosidad, θ_{ma} (a, b, c); mesoporosidad, θ_{me} (d, e, f)) durante los períodos estudiados para los distintos sitios (Chascomús, primera columna; Pergamino, segunda columna; Dorila, tercera columna) y sistemas de labranza (Siembra Directa, SD, líneas llena; Labranza Convencional, LC, líneas punteadas). * indica diferencias significativas ($p < 0,05$) entre labranzas para un mismo momento de muestreo. Las flechas indican el momento de labranza para el tratamiento LC.

No se observó en ninguno de los sitios diferencias significativas entre tratamientos y momentos de muestreo para θ_{me} , excepto en PER donde se observó un leve incremento bajo SD en enero de 2017. Esto puede ser atribuido a que los efectos inducidos por las labranzas generalmente tienen efecto en los poros de mayor diámetro (Cameira et al., 2003, Alletto y Coquet, 2009, Imhoff et al., 2010, Soracco et al., 2010). La DAP mostró un comportamiento inverso a la PT, mostrando los mayores valores bajo SD (Figura 2.3-d, e, f). Estos resultados están de acuerdo

con lo reportado por diversos autores (Logsdon et al., 1990, Evett et al., 1999, Moret y Arrúe, 2007, Peña-Sancho et al., 2017), y en especial para suelos finos de la Región Pampeana (Taboada et al., 2008, Álvarez y Steinbach, 2009). Este comportamiento suele asociarse a la consolidación gradual de la matriz del suelo debido a la ausencia de una descompactación anual producto del laboreo (Moret y Arrúe, 2007).

2.4.2. Conductividad hidráulica y conectividad de poros

Los valores medios de las variables derivadas de los ensayos de infiltración a campo se muestran en las Figuras 2.5 y 2.6 para los distintos sitios, labranzas y momentos de muestreo. A partir del ANOVA, se observó interacción entre los factores para las variables K_3 y CW_{me} en el sitio CHA; K_0 , K_3 , ϵ_{ma} , ϵ_{me} , en el sitio PER; y K_0 , K_3 , CW_{PT} , CW_{ma} , CW_{me} en el sitio DOR (Anexo II, III, IV).

En cuanto a la influencia del sistema de labranza, en CHA y PER el tratamiento LC mostró en comparación con SD mayores valores de K_0 , K_3 , ϵ_{ma} y CW_{PT} durante el periodo vegetativo del cultivo de soja y luego de realizada la labranza; en el sitio DOR solo se observaron mayores valores de K_0 , K_3 y CW_{PT} bajo LC en Julio de 2017, luego de realizada la segunda labor. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por otros autores, quienes encontraron mayores valores de K bajo LC, producto del efecto del laboreo (Sasal et al., 2006, Alvarez et al., 2009, Lozano et al., 2014). Las mayores diferencias observadas durante el periodo de primavera-verano pueden atribuirse al efecto de la actividad biológica y desarrollo radical del cultivo de verano, estando de acuerdo con varios reportes previos (Alletto y Coquet, 2009, Schwen et al., 2011, Jirku et al., 2013). La ausencia

de diferencias entre tratamientos para K y la porosidad conductora de agua en Enero de 2017 en el sitio DOR, puede deberse a que luego de la cosecha de trigo (Diciembre de 2016), el lote se mantuvo sin cultivo y limpio debido a la falta de agua disponible que no permitió la siembra de la soja de segunda. En marzo de 2017 se realizó una nueva labranza, y posteriormente la siembra de centeno, observándose en julio de 2017 mayores valores de las variables estudiadas bajo LC. Sin embargo, en Enero de 2017, el sitio DOR mostró un incremento de la C_{WPT} , la C_{Wma} y la C_{Wme} bajo LC, debido posiblemente a una mayor actividad biológica acompañada por el efecto del primero laboreo. En el sitio PER se observaron mayores valores C_{Wma} bajo SD a lo largo de todo el ciclo de cultivo, mientras que en DOR dicho comportamiento se observó solo en Julio de 2017, estando de acuerdo con diferentes autores, quienes mencionan que suelos bajo SD pueden presentar mayor conectividad de los macroporos (Buczko et al., 2006, Imhoff et al., 2010).

Entre los distintos sitios de estudio, se observaron valores similares de K_0 y K_3 , mientras que CHA mostró en general mayores valores de ϵ_{ma} , ϵ_{me} , C_{WPT} , C_{Wma} , C_{Wme} , especialmente bajo LC, en comparación con PER y DOR. Los valores más bajos para todas las variables hidráulicas estudiadas fueron observadas bajo SD, especialmente en PER y DOR. Los resultados están parcialmente de acuerdo con lo encontrado por Álvarez et al. (2009), quienes encontraron tasas de infiltración similares en suelos francos, mientras que en suelos finos, la infiltración fue mayor en suelos bajo LC. Esta tendencia puede atribuirse en el caso de PER a la presencia de estructura laminar bajo SD, caracterizada por agregados planos y finos orientados paralelamente a la superficie del suelo (Sasal et al., 2006). Este tipo de

estructura está relacionada con bajas tasas de infiltración (Lozano, 2014). El desarrollo de esta anomalía ha sido ampliamente reportado en suelos con alto contenido de limo bajo SD en diferentes sitios de la región Pampeana (Bonel et al., 2005; Sasal et al., 2006; Álvarez et al., 2009; Soracco et al., 2010, Lozano et al., 2013, Sasal et al., 2017, Kraemer et al., 2017). Para el caso de DOR, a pesar que fue clasificado como franco arenoso, alrededor del 30 % corresponde a partículas de arenas finas, lo cual genera una elevada facilidad a ser compactado. Los bajos valores de K_0 a pesar de la elevada macroposidad, demuestran una falta de conectividad vertical de la porosidad, reflejada en los bajos valores de C_{WPT} para este sitio.

Se observó en los tres sitios de estudio un aumento de K_0 , y K_3 , durante la primavera y verano, decayendo hacia los meses de otoño e invierno, atribuido a un aumento de la actividad biológica del suelo y del sistema radical (Jirku et al., 2013). En el sitio PER esta tendencia se observó solo bajo LC, mientras que el tratamiento SD mostró una disminución de dichas variables durante el ciclo de cultivo (Figura 2.5-b, e). Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por Alletto y Coquet (2009) quienes además de encontrar mayores valores de K_0 bajo LC con respecto a suelos bajo sistemas conservacionistas, encontraron una fuerte influencia del momento de muestreo. Estos mismos autores mencionan que los valores de K a distintas tensiones observados bajo SD fueron más estables en sistemas de labranza conservacionistas. Miller et al. (1998) concluyeron que el tiempo que transcurre entre la labranza y el muestreo presenta una gran influencia sobre los valores de K que se obtengan.

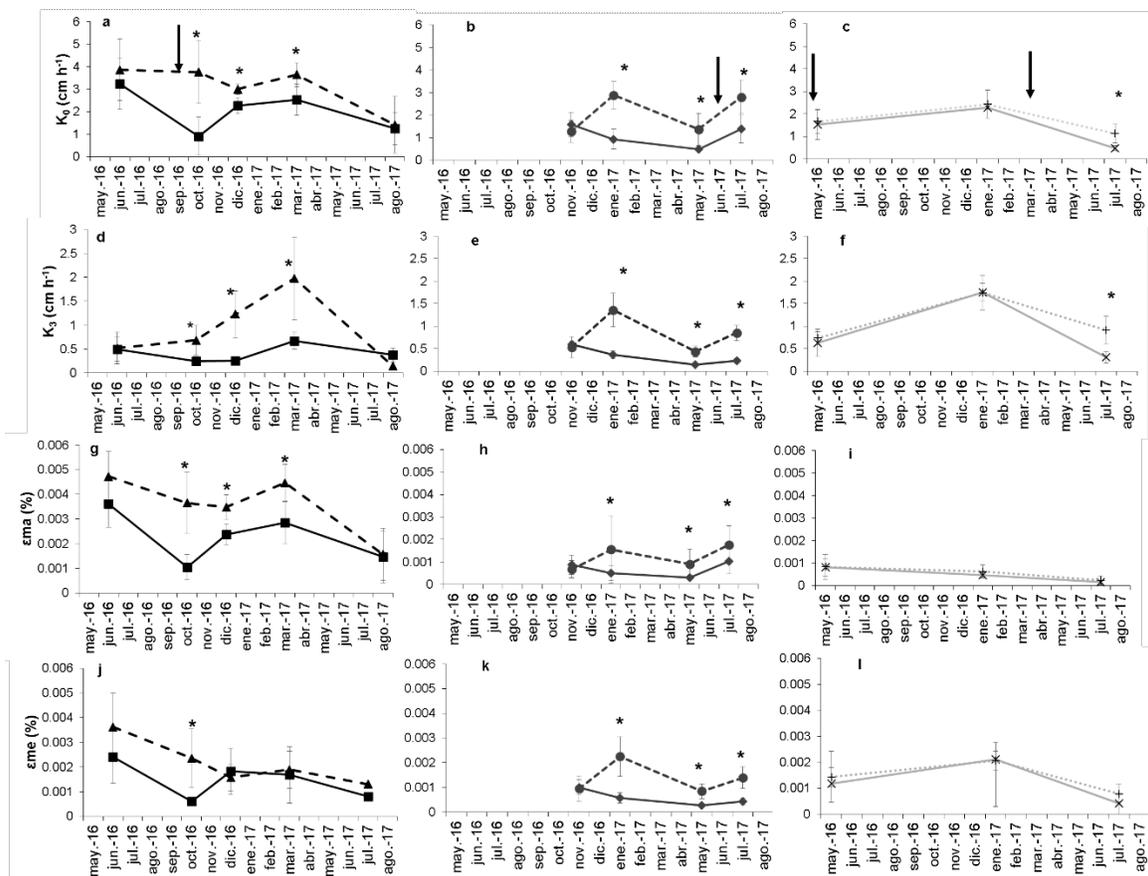


Figura 2.5. Propiedades hidráulicas (Conductividad hidráulica saturada, K_0 (a, b, c); conductividad hidráulica a -3 cm de carga hidráulica, K_3 (d, e, f); macroporosidad efectiva, ϵ_{ma} (g, h, i); mesoporosidad efectiva, ϵ_{me} (j, k, l) durante los períodos de tiempo estudiados para los distintos sitios (Chascomús, primera columna; Pergamino, segunda columna; Dorila, tercera columna) y sistemas de labranza (Siembra Directa, SD, líneas llenas; Labranza Convencional, LC, líneas punteadas). * indica diferencias significativas ($p < 0,05$) entre labranzas para una misma fecha de muestreo. Las flechas indican el momento de labranza para el tratamiento LC.

La macro y mesoporosidad efectiva y la conectividad de poros, dependieron del momento de muestreo, mostrando en general un comportamiento similar a la K en los distintos sitios de estudio. En CHA, los valores de ϵ_{ma} , ϵ_{me} y Cw_{PT} variaron durante el ciclo de cultivo, presentando un incremento durante los meses estivales bajo SD, con una posterior disminución hacia después de la cosecha. El tratamiento LC mostró valores elevados y estables de estas variables durante todo el ciclo de cultivo, con un decrecimiento hacia Agosto de 2016 (Figura 2.5-g, j y Figura 2.6-a).

Este comportamiento pudo deberse a la mayor actividad biológica del cultivo y de la biota del suelo (Jirku et al., 2013) promoviendo la continuidad vertical de los poros hidráulicamente activos, también reportado por diversos autores (Alletto y Coquet, 2009, Schwen et al., 2011a). En PER, bajo SD, los valores de ϵ_{ma} mostraron un comportamiento similar a la K_0 , disminuyendo en el verano con un posterior incremento en Julio de 2017 (Figura 2.5-h); la ϵ_{me} se mantuvo constante durante todo el ciclo de cultivo, con una leve disminución en Mayo de 2017 (Figura 2.5-k); los valores de C_{WPT} bajo SD se mantuvieron constantes durante el periodo estudiado, excepto en Mayo de 2017 donde se observó una disminución; mientras que bajo LC la C_{WPT} mostró el mismo comportamiento que la K_0 . Los valores de C_{wma} fueron estables durante el ciclo vegetativo del cultivo bajo ambos sistemas de labranza, con un posterior aumento en Julio de 2017, siendo siempre mayor bajo SD en comparación con LC (Figura 2.6-e), estando de acuerdo con Schwen et al. (2011a) quienes reportaron que la macroporosidad conductora de agua mostró mayor conectividad y menor tortuosidad bajo SD. Los incrementos antes mencionados de ϵ_{ma} y C_{wma} , junto con el de K_0 , luego de la cosecha bajo SD pueden atribuirse al efecto de la degradación de raíces. Sharma et al. (2016) reportó que la macroporosidad y la agregación del suelo bajo SD es generada por la degradación de las raíces, promoviendo la continuidad y conectividad de dichos macroporos. El tratamiento LC en el sitio PER mostró un comportamiento similar entre las variables K_0 , K_3 , ϵ_{ma} , ϵ_{me} y C_{WPT} . Estas variables incrementaron entre Noviembre de 2016 y Enero de 2017, con una disminución en Mayo de 2017 y un posterior incremento en Julio de 2017 luego de realizada la labranza (Figura 2.5-b, e, h, k y Figura 2.6-b). Los incrementos en Enero y Julio de 2017 pueden atribuirse, como se mencionó

anteriormente, a un incremento de la actividad biológica en el suelo y al efecto de la labranza, respectivamente. Estos resultados están en desacuerdo con diversos autores que mencionan que la labranza causa una interrupción en la continuidad y conectividad de la porosidad del suelo (Logsdon et al., 1990, Imhoff et al., 2010, Sharma et al., 2016). El aumento observado de la CW_{ma} bajo LC luego de labor, soportan esta idea (Figura 2.6-b). En el sitio DOR, bajo SD, los valores de ϵ_{ma} , CW_{ma} y CW_{me} , se mantuvieron constantes entre Mayo de 2016 y Enero de 2017, y disminuyeron hacia Julio de 2017 (Figura 2.5-i y Figura 2.6-f, i). Por el lado de ϵ_{me} , presentó un comportamiento similar a la K_0 , mostrando un incremento en Enero de 2017, con una posterior disminución hacia el fin del periodo estudiado (Figura 2.5-l). La CW_{PT} bajo SD, mostró un comportamiento similar al de la K_0 , siendo estable entre Mayo de 2016 y Enero de 2017, con una marcada disminución hacia Julio de 2017. Bajo LC, el sitio DOR mostró un incremento de la CW_{PT} , CW_{ma} y CW_{me} entre Mayo de 2016 y Enero de 2017, con una posterior disminución hacia Julio de 2017, mientras que la ϵ_{ma} se mantuvo constante entre Mayo de 2016 y Enero de 2017, con una disminución en Julio de 2017. Por el contrario, los valores de ϵ_{me} , no presentaron diferencias significativas a lo largo del periodo estudiado, aunque se observó una tendencia similar a K_0 y K_3 . El aumento de las variables antes mencionadas en el mes de Enero de 2017 puede ser atribuido a la degradación de las raíces del cultivo de trigo. Estos resultados están parcialmente de acuerdo con Imhoff et al. (2010), quienes reportaron la importancia de la inclusión de gramíneas en la rotación de cultivos, ya que puede incrementar la conectividad y continuidad de la porosidad del suelo, especialmente en suelos de textura fina de baja resiliencia. Sin embargo, en la presente tesis, el aumento de la conectividad de los

macro y meso poros se vio solo bajo LC (Figura 2.6-f, i). Aun cuando la mayor conectividad de los macroporos no repercutió en una diferencia significativa en la K_0 , y la porosidad conductora de agua, es importante destacar que tiene un efecto positivo sobre la fertilidad física del suelo, ya que estos macroporos interconectados permiten una entrada rápida del agua en suelo, una mejor aeración del perfil, y un mejor desarrollo del sistema radical, entre otros beneficios (Soracco et al., 2011, Lozano, 2014).

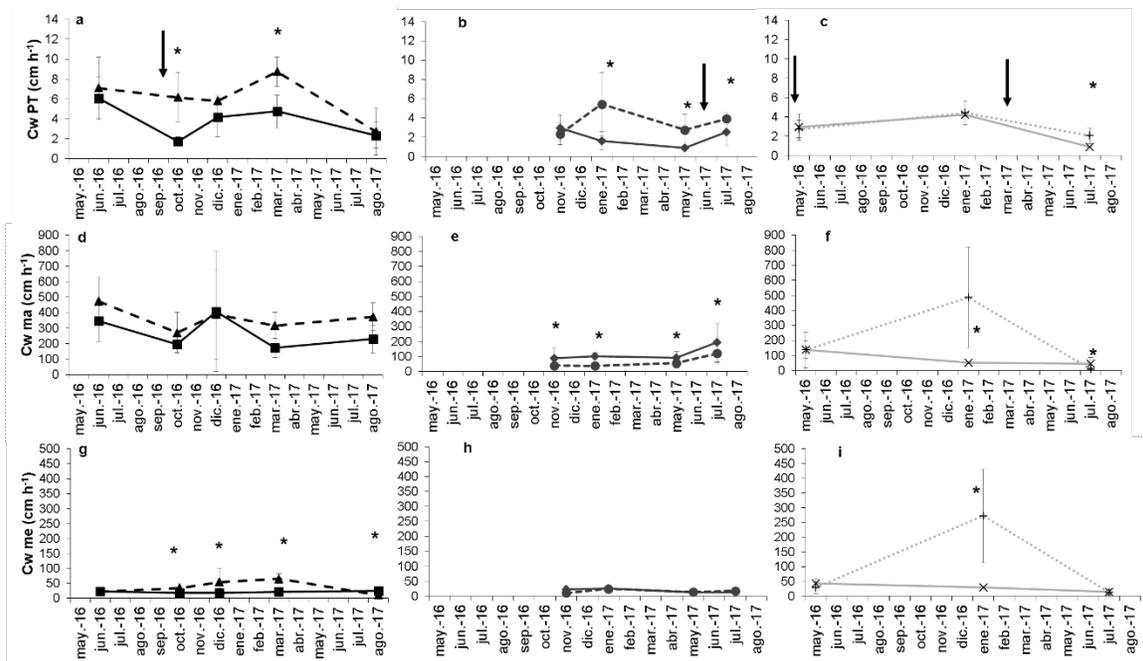


Figura 2.6. Conectividad de las distintas familias de poros, CwPT (a, b, c), Cwma (d, e, f) y Cwme (g, h, i)) durante los períodos de tiempo estudiados para los distintos sitios (Chascomús, primera columna; Pergamino, segunda columna; Dorila, tercera columna) y sistemas de labranza (Siembra Directa, SD, líneas llenas; Labranza Convencional, LC, líneas punteadas). * indica diferencias significativas ($p < 0,05$) entre labranzas para una misma fecha de muestreo. Las flechas indican el momento de labranza para el tratamiento LC.

Los resultados anteriormente mencionados muestran la necesidad de evaluar los efectos de los distintos sistemas de labranzas en simultáneo con el momento de muestreo para una correcta interpretación de sus efectos sobre las distintas propiedades hidráulicas. Estos resultados dependerán a su vez del tipo de suelo (Strudley et al., 2008), en especial en suelos finos de la Región Pampeana

que puedan presentar desarrollo de estructura laminar. En este sentido, el estudio de lixiviación de solutos en suelo deberá tener especial atención a los periodos que suceden a las operaciones de labranza y deberán tener en cuenta la variabilidad dentro del mismo ciclo de cultivo de las distintas propiedades hidráulicas que influyen en la migración de solutos (Alletto et al., 2009, Schwen et al., 2011). Por último, la variabilidad temporal de las distintas propiedades que condicionan la dinámica hídrica y el movimiento de solutos en el suelo deberá tenerse en cuenta a la hora de la modelización de dichos procesos.

2.4.3. Relación entre las distintas propiedades hidráulicas

En las tablas 2.1, 2.2 y 2.3 se muestran los valores de los coeficientes de correlación, y su significancia para CHA, PER y DOR respectivamente, entre las variables estudiadas (θ_{ma} , θ_{me} , K_0 , K_3 , ϵ_{ma} , ϵ_{me} , CW_{PT} , CW_{ma} , CW_{me}).

Tabla 2.1. Coeficientes de correlación entre las distintas variables estudiadas (Macroporosidad, θ_{ma} , Mesoporosidad, θ_{me} ; Conductividad hidráulica saturada, K_0 ; conductividad hidráulica a -3 cm de carga hidráulica, K_3 ; macroporosidad efectiva, ϵ_{ma} ; mesoporosidad efectiva, ϵ_{me} ; conectividad de la porosidad total, CW_{PT} ; conectividad de la macroporosidad grande, CW_{ma}), para el sitio Chascomús, CHA.

	θ_{ma}	θ_{me}	K_0	K_3	ϵ_{ma}	ϵ_{me}	CW_{PT}	CW_{ma}	CW_{me}	PT
θ_{ma}	1,00									
θ_{me}	-0,03	1,00								
K_0	0,32*	-0,12	1,00							
K_3	0,36*	0,09	0,65*	1,00						
ϵ_{ma}	0,41*	-0,23	0,85*	0,58*	1,00					
ϵ_{me}	0,25	-0,19	0,84*	0,32*	0,86*	1,00				
CW_{PT}	0,32*	-0,13	0,99*	0,64*	0,85*	0,30	1,00			
CW_{ma}	-0,36*	-0,005	0,16	0,03	0,07	0,29*	0,15	1,00		
CW_{me}	-0,08	0,01	0,40	0,29*	0,29	0,25	0,40*	0,56*	1,00	
PT	-0,01	0,18	0,46*	0,40*	0,28	0,33*	0,43*	-0,04	0,22	1,00

* indica correlación significativa ($p < 0,05$)

Tabla 2.2. Coeficientes de correlación entre las distintas variables estudiadas (Macroporosidad, θ_{ma} , Mesoporosidad, θ_{me} ; Conductividad hidráulica saturada, K_0 ; conductividad hidráulica a -3 cm de carga hidráulica, K_3 ; macroporosidad efectiva, ϵ_{ma} ; mesoporosidad efectiva, ϵ_{me} ; conectividad de la porosidad total, C_{wPT} ; conectividad de la macroporosidad grande, C_{wma}), para el sitio Pergamino, PER.

	θ_{ma}	θ_{me}	K_0	K_3	ϵ_{ma}	ϵ_{me}	C_{wPT}	C_{wma}	C_{wme}	PT
θ_{ma}	1.00									
θ_{me}	0.05	1.00								
K_0	0.41*	0.15	1.00							
K_3	0.38*	-0.10	0.81*	1.00						
ϵ_{ma}	0.23	0.25	0.90*	0.51*	1.00					
ϵ_{me}	0.44*	-0.10	0.87*	0.94*	0.63*	1.00				
C_{wPT}	0.39*	0.13	0.99*	0.80*	0.90*	0.85*	1.00			
C_{wma}	-0.26	0.48*	-0.26	-0.29	-0.17	-0.32	-0.26	1.00		
C_{wme}	-0,02	-0,08	0,17	0,43*	0,01	0,31	0,16	0,56*	1.00	
PT	0,30	0,22	0,36*	0,47*	0,23	0,46*	0,29	-0,06	0,22	1,00

* indica correlación significativa ($p < 0,05$)

Tabla 2.3. Coeficientes de correlación entre las distintas variables estudiadas (Macroporosidad, θ_{ma} , Mesoporosidad, θ_{me} ; Conductividad hidráulica saturada, K_0 ; conductividad hidráulica a -3 cm de carga hidráulica, K_3 ; macroporosidad efectiva, ϵ_{ma} ; mesoporosidad efectiva, ϵ_{me} ; conectividad de la porosidad total, C_{WPT} ; conectividad de la macroporosidad grande, C_{Wma}), para el sitio Dorila, DOR).

	θ_{ma}	θ_{me}	K_0	K_3	ϵ_{ma}	ϵ_{me}	C_{WPT}	C_{Wma}	C_{Wme}	PT
θ_{ma}	1.00									
θ_{me}	0.16	1.00								
K_0	-0.18	-0.60*	1.00							
K_3	-0.18	-0.43*	0.89*	1.00						
ϵ_{ma}	-0.12	-0.65*	0.75*	0.40	1.00					
ϵ_{me}	-0.26	-0.49*	0.78*	0.74*	0.58*	1.00				
C_{WPT}	-0.05	-0.62*	0.96*	0.85*	0.72*	0.77*	1.00			
C_{Wma}	-0.38	-0.57*	0.48*	0.37	0.52*	0.62*	0.50*	1.00		
C_{Wme}	-0,28	-0,49*	0,63*	0,63*	0,45*	0,63*	0,66*	0,89*	1,00	
PT	0,01	0,02	0,04	0,02	0,01	0,07	-0,10	-0,05	-0,13	1,00

* indica correlación significativa ($p < 0,05$).

En todos los sitios de estudio se encontró una fuerte correlación entre la K_0 y la macro y mesoporosidad efectiva y la conectividad de la porosidad total. La K_0 solo mostró una correlación con la C_{Wma} en DOR. Esto puede deberse probablemente a que este último indicador incluye a la macroporosidad grande determinada a partir de la CRH, que puede no relacionarse con la conducción de agua.

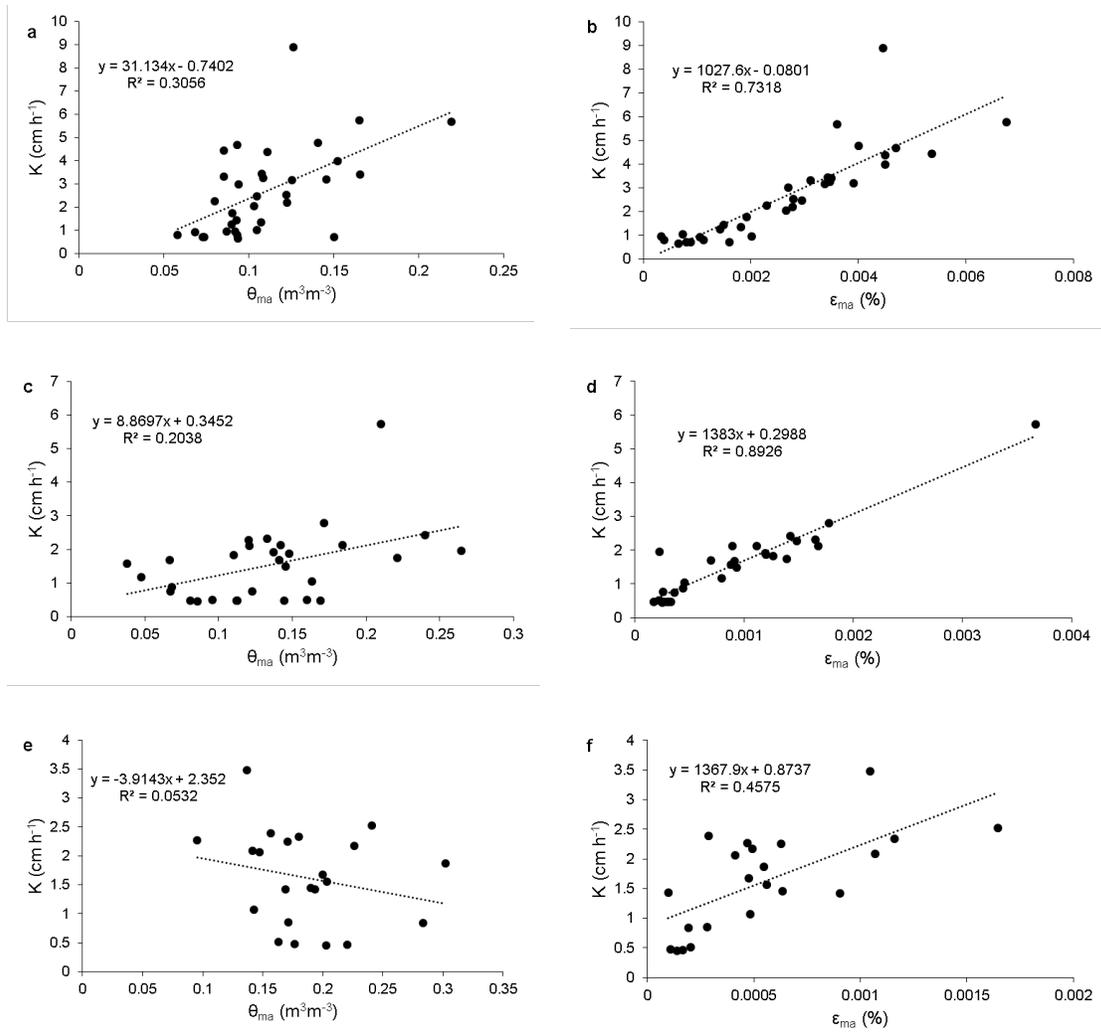


Figura 2.7. Dependencia de la K_0 con la macroporosidad total, θ_{ma} (izquierda) y la macroporosidad efectiva, ϵ_{ma} (derecha) para los distintos sitios de estudio (Chascomús, a y b; Pergamino, c y d; Dorila, e y f). Se muestran las ecuaciones y la bondad de ajuste.

La correlación de la K_0 con la θ_{ma} fue débil en todos los sitios de estudio (Figura 2.7-a, c, e); por el contrario, se observó una fuerte correlación positiva entre K_0 y ϵ_{ma} (Figura 2.7-b, d, f). Estos resultados muestran que hay que tener en cuenta la configuración del sistema poroso, es decir la cantidad y conectividad de las distintas familias de poros, especialmente los macroporos, a la hora de predecir movimiento de agua. Una mayor θ_{ma} no garantiza mayor entrada de agua en suelo, como ya había sido estudiado previamente (Soracco et al., 2011, Soracco et al.,

2012, Lozano et al., 2014). Solo se observó una correlación significativa de la K_0 con la Cw_{ma} en el sitio DOR. Esto puede deberse probablemente a que este último indicador incluye a la macroporosidad grande determinada a partir de la CRH, que puede no relacionarse con la conducción de agua, como se mencionó anteriormente.

No se observó una relación entre la K_0 y la θ_{me} , lo que muestra que la mayor parte del flujo de agua se mueve a través de los macroporos, a pesar de ocupar una pequeña fracción de la porosidad total. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por diversos autores, quienes mencionaron que la macroporosidad del suelo tiene una gran influencia en el flujo de agua (Cameira et al., 2003, Soracco et al., 2011). A su vez, estos resultados reflejan la importancia del estudio de la macroporosidad del suelo (tanto su volumen como conectividad), debido a la importancia que representan en el flujo de agua en el suelo y en consecuencia en el transporte de solutos; a su vez, las distintas prácticas de manejo afectan principalmente a esta familia de poros (Imhoff et al., 2010). Los resultados aquí encontrados muestran la necesidad de incluir la configuración del sistema poroso en la caracterización del suelo, debido a su alta influencia en las propiedades hidráulicas (Lozano et al., 2013).

2.5. Conclusiones

Las propiedades físicas e hidráulicas del suelo presentan variación temporal dentro del ciclo de cultivo, siendo afectadas por el tipo de labranza. Suelos bajo LC presentan generalmente mayores valores de conductividad hidráulica a distintas tensiones, macroporosidad efectiva, conectividad de poros y macroporosidad,

especialmente luego de la labranza. Suelos bajo SD tienden a presentar valores menores durante todo el ciclo de cultivo en comparación con suelos bajo LC, especialmente en suelos limosos y finos. Estos cambios temporales en las propiedades hidráulicas deberían ser considerados en la modelización del flujo de agua y transporte de solutos.

Propiedades físicas como PT, DAP y θ_{ma} en general no fueron capaces de distinguir el efecto de la de las labranzas, presentando valores similares en la mayoría de las fechas. De los resultados se desprende la necesidad de incluir variables hidráulicas, especialmente que describan la conectividad del sistema poroso.

Capítulo 3 - CARACTERIZACIÓN DEL FLUJO DE AGUA EN CONDICIONES NO SATURADAS.

3.1. Introducción

La determinación del movimiento del agua y solutos en el suelo en condiciones de flujo no saturado es importante si se quiere mejorar la eficiencia del uso del recurso hídrico y proteger los cursos de agua (Ma et al., 2016). Generalmente la dinámica hídrica es caracterizada a través de la determinación de las tasas de infiltración básica en el suelo (Ferrerías et al., 2000, Álvarez et al., 2006; Sasal et al., 2006, Soracco, 2009) o de la K_0 (Bagarello et al., 2006, Soracco et al., 2010, Lozano et al., 2013, Riezner y Gandolfi, 2014, Shabtai et al., 2014). Estas variables caracterizan el flujo en condiciones de saturación, lo cual muchas veces no resulta representativo de la situación real de campo (Hillel, 1998). Como se vio en el capítulo anterior, varios autores estudiaron a campo el flujo no saturado usando variables como la K a distintas tensiones (h) y a través de la cuantificación de la macro y mesoporosidad hidráulicamente activa (Cameira et al., 2003, Castiglioni et al., 2007, Alletto y Coquet, 2009, Soracco et al., 2011, Schwen et al., 2011a, Lozano et al., 2013, Lozano et al., 2014, Soracco et al., 2018). Sin embargo, la estimación de estas propiedades resulta muchas veces difícil y requiere largos intervalos de tiempo para su realización (Moret y Arrúe, 2007). Además, aunque las determinaciones a campo son representativas en cuanto a la estimación de K , muchas veces están limitadas a altos contenidos de humedad (Arya et al., 1975).

La determinación de K como función de h en laboratorio, requiere equipamiento generalmente costoso para realizar ensayos de evaporación (Wind,

1960, Schindler et al., 2010). En este sentido, la variable difusividad (D) [L^2T^{-1}] como función de θ , definida como la relación entre $K(h)$ y la pendiente de la CRH (C), es ampliamente utilizada para caracterizar el movimiento de agua y solutos en el suelo (Wang et al., 2004). Varios autores han trabajado sobre esta base, proponiéndose métodos para su determinación. Originalmente, Bruce y Klute (1956) propusieron un método para la estimación de D basado en la distribución del perfil de humedecimiento, determinado gravimétricamente, como función de la distancia a un tiempo fijo luego de haber introducido agua en columnas horizontales de suelo. La D es estimada a partir de la distribución del contenido de humedad a lo largo de la columna de suelo, a través de integración numérica. Usando la misma aproximación teórica que Bruce y Klute (1956), Whisler et al. (1968), propusieron la estimación de D a través del análisis del perfil de humedecimiento como función del tiempo a una posición fija de la distancia de la fuente de agua en la columna horizontal de suelo, siendo la estimación de D más fácil y rápida (Selim, 1970). Sin embargo, esta última metodología requiere la determinación del contenido de humedad a diferentes tiempos, lo cual generalmente se hace a través de atenuación de rayos gamma (Whisler et al., 1968, Klute y Dirksen, 1986), siendo costoso, difícil e implicando un riesgo radiactivo. Por estas razones varios autores han propuesto distintas metodologías para su estimación. Shao y Horton (1998) desarrollaron un método usando una solución analítica no histórica de los datos de avance del frente de humedecimiento en ensayos de infiltración horizontal. Evangelides et al. (2010) propusieron un método usando una ecuación empírica que evitaba la determinación del contenido de humedad a distintos tiempos. Este método está basado en la inspección visual del avance del frente de humedecimiento, junto a los contenidos

de humedad inicial y final y a la infiltración acumulada en columnas horizontales de suelo. Por otro lado, Wang et al. (2004) dedujeron una función teórica para obtener la distribución del contenido de humedad y así determinar la $D(\theta)$ a partir de ensayos de infiltración horizontal, necesitando solamente datos del avance del frente de humedecimiento en el tiempo. El mayor problema de estas aproximaciones es que se asume constante el contenido de humedad en el frente de avance identificado visualmente. Selim (1970) determinó que dicho contenido de humedad puede disminuir considerablemente a medida que el tiempo aumenta. Esto introduciría una inconsistencia en las metodologías que usan la inspección visual del frente de humedecimiento como parámetros para el cálculo de D . Por otro lado se propusieron diferentes métodos analíticos basados en soluciones aproximadas de la ecuación de Richards a partir de funciones específicas como el modelo de Brooks-Corey (BC) (Brooks y Corey, 1964) y el modelo de van Genuchten (VG) (van Genuchten, 1980). A partir de los parámetros de BC (Ma et al., 2009) o de VG (Shao y Horton, 1998), junto con datos de infiltración horizontal es posible estimar propiedades hidráulicas como la $K(h)$, la sortividad (S), D y los contenidos de humedad a saturación y residual. Sin embargo, estos métodos están restringidos a la zona cercana a saturación o generalmente son validados en suelos específicos sin poder ser extendidos a otros suelos de diferente textura (Ma et al., 2016). Simunek et al. (2000) usaron una estimación de parámetros para analizar la infiltración horizontal de agua y así obtener las funciones de K y D . Adicionalmente, estos autores usaron inversión numérica a través del código HYDRUS 1-D para obtener información de la CRH. Wang et al. (2002) presentaron una solución analítica para determinar los parámetros de BC a partir de ensayos de infiltración

horizontal. La utilización de este tipo de ensayos junto con la utilización de inversión numérica permitiría entonces la obtención de los parámetros de la CRH como así también la determinación de $K(h)$.

Otra propiedad que refleja la dinámica hídrica del agua en el suelo en condiciones no saturadas es la Sortividad (S) [$LT^{-1/2}$]. La S describe la capacidad de un suelo de absorber agua por capilaridad, siendo función de D y del contenido de humedad inicial (θ_i) (Kutilek y Nielsen, 1994). Esta propiedad fue introducida por Philip (1957) en su conocida ecuación de dos términos que describe la entrada vertical de agua en el suelo:

$$I = St^{1/2} + At \quad (3.1)$$

Donde I es la infiltración acumulada, t es el tiempo, S es la sortividad y A es una constante de proporcionalidad que representa la influencia gravitacional en el proceso de entrada de agua.

Se han propuesto diferentes metodologías para determinar la S a distintos θ_i a partir de variables como la K , la D o parámetros de VG, las cuales muchas veces no son fáciles de obtener (Zhang, 1997, Angulo-Jaramillo et al., 2000). Otros autores propusieron hacer sucesivos ensayos de infiltrometría a distintos contenidos de humedad del suelo (Sharma et al., 1980), derivando S a partir de la ecuación 3.1, siendo esta última metodología poco práctica. Por estas razones, la dependencia de S con θ_i es poco estudiada en la literatura. Algunos autores reportaron una relación lineal entre S y θ_i (Chapman, 1970, Sharma et al., 1980), mientras que otros autores han reportado una relación exponencial (Chong y Green, 1983, Bonsu,

1993). Tyner y Brown (2004) propusieron una metodología para la determinación de S en función de θ a partir de ensayos de infiltración horizontal. Sin embargo, esta metodología requiere la estimación de diversos parámetros hidráulicos, incluida la D . Estos autores reportaron valores de S no factibles físicamente que se ubicaron entre cero e infinito con diferencias de tres órdenes de magnitud entre 10 y 30 % de humedad.

A pesar de lo mencionado anteriormente, en general S es determinada a un solo contenido de humedad inicial. Su estimación se realiza con los primeros datos de la infiltración acumulada, donde se asume que los efectos capilares laterales y de la gravedad son despreciables. Es así como la S se obtiene como la pendiente de la gráfica de la infiltración acumulada en función de $t^{1/2}$.

$$I = St^{1/2} \quad (3.2)$$

Sin embargo, este modo de estimar la S puede llevar a errores debido a que tanto el efecto capilar lateral como el gravitatorio están siempre presentes (Smettem et al., 1995, Vandervaere et al., 2000). En este sentido, Leeds-Harrison et al. (1994) propusieron una metodología (método LH) usando mini-infiltración en laboratorio para determinar la S en agregados de suelo, basado en la ecuación de Wooding (Wooding, 1968), que describe el proceso de infiltración a través de una fuente circular en estado estacionario

$$\frac{Q}{\pi r^2} = K_0 + \frac{4\Phi}{\pi r} \quad (3.3)$$

Donde Q es el caudal en estado estacionario, r es el radio de la fuente circular de agua, K_0 es la conductividad hidráulica saturada, Φ es el potencial métrico.

White y Sully (1987) propusieron la siguiente expresión para Φ

$$\Phi = \frac{bS^2}{(\theta - \theta_i)} \quad (3.4)$$

Donde $(\theta - \theta_i)$ es la diferencia entre el contenido de humedad final (θ) y el inicial (θ_i), b es un parámetro de forma (0,55) y S es la sortividad.

Introduciendo la ecuación (3.4) en la (3.3), se obtiene lo siguiente:

$$\frac{Q}{\pi r^2} = K_0 + \frac{4bS^2}{(\theta - \theta_i)\pi r} \quad (3.5)$$

Leeds-Harrison et al. (1994), mencionan que el valor de S es alrededor de 0,1 mm s^{-1/2} para suelos de textura fina con valores de K_0 en el orden de 0,0001 mm s⁻¹, y 4 mm s^{-1/2} para suelos de textura franca con valores de K_0 del orden 0,1 mm s⁻¹ (Youngs, 1968). Con una diferencia de humedad alrededor de 0,2 y un radio de 3 mm, la relación entre el primer y segundo término del lado derecho de la ecuación (3.5) es menor a 0,01, pudiendo despreciarse el primer término. Entonces, despejando S de la ecuación (3.5), se obtiene:

$$S = \sqrt{\frac{Q(\theta - \theta_i)}{4br}} \quad (3.6)$$

Este método es una manera sencilla de estimar la S , que permite la realización de numerosas repeticiones en un periodo de tiempo relativamente corto. Sin embargo, este método fue desarrollado para agregados de suelo y considera la diferencia en el contenido de humedad igual a la porosidad total del suelo, asumiendo la completa saturación. Esto implica una limitante para este método, ya que en un proceso de infiltración, el contenido de humedad final no es igual a

saturación. Esta limitante puede superarse midiendo el contenido de humedad gravimétrico inicial y final.

Las distintas prácticas de manejo y el tipo de suelo afectan la configuración del sistema poroso y las propiedades hidráulicas relacionadas. En cuanto a la influencia del tipo de suelo sobre la D , varios autores reportaron mayores valores en suelos con menor contenido de arcilla, especialmente en contenidos de humedad cercanos a saturación (Malik et al, 1992, Huriye Bilsel, 2004, Chaudhari y Somawanshi, 2004). Hamblin (1982) reportó menores valores de D en suelos arenosos, comparado con un suelo arcilloso. Liu et al. (2009) estudiaron la $D(\theta)$ de suelos arenosos, conformados por distintos tamaños de agregados, encontrando un aumento de esta variable en los suelos de agregados más grandes. A su vez, estos autores mencionan que en los suelos de menor tamaño de agregados, se observó una menor velocidad y distancia de avance del frente de humedecimiento. Castiglioni et al. (2007) estudiaron el comportamiento de la $D(\theta)$ en distintos horizontes arcillosos, encontrando que tanto la cantidad como el tipo de arcillas presentes en el suelo afectaron la movilidad del agua debido a cambios en la porosidad estructural.

Varios autores han reportado la dependencia directa de S con la porosidad total del suelo (Ferrero et al., 2007, Lipiec et al., 2009, Raut et al., 2014). En este sentido, y con respecto a su variación temporal dentro del ciclo de cultivo, algunos autores encontraron un incremento de la S después de la cosecha tanto en SD como en LC, atribuido a la generación de macroporos por efecto de las raíces (Murphy et al., 1993). Abbid y Lal (2009) reportaron mayores valores de S bajo SD en

comparación con LC, medidos durante el periodo vegetativo de un cultivo de maíz. Estos autores relacionaron los mayores valores de S encontrados en SD con una mayor estabilidad estructural y un mayor contenido de CO. Starr (1990), observó una variación temporal de S bajo LC, mientras que bajo SD se observaron valores constantes. Angulo-Jaramillo et al., (1997) reportaron una disminución de la S durante el periodo de crecimiento del cultivo, solo en suelos arenosos debido al efecto de sellado producido por las precipitaciones.

El rol de la S es fundamental en los procesos de flujo preferencial y por lo tanto en el transporte vertical de solutos en el suelo. Sin embargo, es poca la bibliografía que relaciona la influencia de la S sobre la dinámica de solutos. Clothier et al. (2008) mencionan que el grado de flujo preferencial que pueda ocurrir en un suelo ante un evento de precipitación dependerá del tiempo que dure la persistencia de una lámina de agua en la superficie de carga $h > h_0$, influyendo en cuan uniforme será la entrada de agua. Si el suelo tarda en encharcarse un tiempo t_p , entonces para tiempos $t > t_p$ la lámina de agua libre se puede mover rápidamente a través del suelo hasta encontrar macroporos grandes o grietas por los cuales ocurrirá el flujo preferencial. Perroux et al. (1981) desarrollaron una expresión para calcular el t_p

$$t_p = \frac{S^2}{2v_0(v_0 - K_0)} \quad (3.7)$$

Donde S es la sortividad, v_0 es la tasa de precipitación y K_0 es la conductividad hidráulica saturada. De la expresión anterior se desprende que la susceptibilidad de un suelo a presentar flujo preferencial dependerá fuertemente de su capilaridad, es

decir de la S , siendo importante su determinación a la hora de evaluar el proceso de transporte de solutos.

En este sentido, métodos simples, rápidos y de bajo costo para determinar los distintos parámetros hidráulicos que describen el movimiento del agua en el suelo en condiciones de flujo no saturado sigue siendo uno de los principales temas de la física de suelo (Ma et al., 2016). La determinación de $D(\theta)$ y de $S(\theta)$, permitirá estudiar los efectos del tipo de suelo y el tipo de labranza sobre la dinámica hídrica en condiciones de flujo no saturado y su impacto en el transporte de solutos. Adicionalmente, el análisis de la variación temporal de S durante el ciclo de cultivo en distintos tipos de suelo y sistemas de labranza, junto a distintas propiedades hidráulicas permitirá evaluar la pertinencia de S como un indicador de la dinámica hídrica del suelo.

Hipótesis

Es posible medir las funciones de $D(\theta)$ y $S(\theta)$ en suelos de diferentes texturas, a partir de ensayos simples y de bajo costo de infiltración horizontal en laboratorio.

Es posible determinar la variación temporal durante el ciclo de cultivo y la influencia del sistema de labranza de la sortividad del suelo, a partir de ensayos de mini-infiltración en muestras no disturbadas.

Objetivos

Determinar las funciones de $D(\theta)$ y $S(\theta)$ a partir de los perfiles de humedad determinados a través de ensayos de infiltración horizontal en laboratorio, en tres suelos de diferentes texturas.

Determinar la sortividad en muestras no disturbadas de tres suelos de distinta textura, durante el ciclo de cultivo, bajo SD y LC, a través de una modificación al método original de LH.

3.2. Marco teórico

Difusividad y Sortividad del agua en el suelo en función del contenido de humedad

La ecuación de continuidad de Richard para flujo horizontal con la coordenada espacial x y el tiempo t está dada por:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(\theta) \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \right] \quad (3.7)$$

Donde $D(\theta)$ es la difusividad expresada como función del contenido de humedad, θ , sujeto a las siguientes condiciones de contorno para los contenidos de humedad inicial, θ_i y de saturación, θ_s

$$\theta = \theta_i \quad t = 0 \quad x \geq 0$$

$$\theta = \theta_i \quad t > 0 \quad x \rightarrow \infty \quad (3.8)$$

$$\theta = \theta_s \quad t > 0 \quad x = 0$$

Esencialmente, el análisis teórico utilizado que permite transformar la ecuación de derivadas parciales (3.7) en una ecuación diferencial ordinaria, consiste en incorporar la transformación de Boltzmann λ , dada por

$$\lambda = xt^{-1/2} \quad (3.9)$$

El uso de dicha transformación asume que el λ es función del contenido de humedad y presenta un valor único.

De la ecuación 3.6 se puede obtener

$$\frac{\partial \lambda}{\partial x} = t^{-1/2} \text{ y } \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{1}{2} x t^{-3/2} = -\frac{1}{2} \lambda t^{-1} \quad (3.10)$$

Aplicando la regla de la cadena en el término del lado izquierdo de la ecuación 3.7, se obtiene que

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{d\theta}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} = -\frac{1}{2} \lambda t^{-1} \frac{d\theta}{d\lambda} \quad (3.11)$$

Nuevamente, aplicando la regla de la cadena

$$D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} = D(\theta) \frac{d\theta}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} = t^{-1/2} D(\theta) \frac{d\theta}{d\lambda} \quad (3.12)$$

Entonces, el lado derecho de la ecuación 3.7 puede escribirse como

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[t^{-1/2} D(\theta) \frac{d\theta}{d\lambda} \right] = t^{-1/2} \frac{\partial \lambda}{\partial x} \frac{d}{d\lambda} \left[D(\theta) \frac{d\theta}{d\lambda} \right] = t^{-1} \frac{d}{d\lambda} \left[D(\theta) \frac{d\theta}{d\lambda} \right] \quad (3.13)$$

Combinando las ecuaciones, 3.10, 3.11 y 3.12 se obtiene que

$$-\frac{1}{2} \lambda \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left[D(\theta) \frac{d\theta}{d\lambda} \right] \quad (3.14)$$

Integrando con respecto a λ en ambos miembros de la ecuación y reacomodando, se obtiene que

$$D(\theta) = -\frac{1}{2} \left(\frac{d\lambda}{d\theta} \right) \int_{\theta_i}^{\theta} \lambda \, d\theta \quad (3.15)$$

Si se considera a x fija y a t variable, la ecuación (3.15) se puede escribir de la siguiente manera (Whisler et al., 1968)

$$D(\theta) = \left(\frac{1}{4} \right) \left(\frac{x_i^2}{t^{3/2}} \right) \left(\frac{dt}{d\theta} \right) \int_{\theta_i}^{\theta} 1/\sqrt{t} \, d\theta \quad (3.16)$$

Donde x_i es la posición donde el contenido de humedad se está midiendo.

La D para cada contenido de humedad se puede determinar a partir de la ecuación (3.16), a través de integración numérica y considerando los diferenciales como diferencias finitas (Whisler et al., 1968).

Por otro lado, la S del suelo es función del contenido inicial de agua y, como se mencionó anteriormente, se define como la constante de proporcionalidad entre la infiltración y la raíz cuadrada del tiempo para el caso de infiltración horizontal (Ecuación 3.2)

A su vez, la infiltración acumulada para el caso de infiltración horizontal está dada por

$$I = \int_{x=0}^{\infty} (\theta_s - \theta_i) dx \quad (3.17)$$

Combinando las ecuaciones (3.2), (3.9) y (3.17), para un tiempo dado, se obtiene

$$I = t^{1/2} \int_{\lambda=0}^{\infty} (\theta_s - \theta_i) d\lambda \quad (3.18)$$

La combinación de la ecuación (3.2) y (3.18), arroja

$$S_0 = \int_{\lambda=0}^{\infty} (\theta_s - \theta_i) d\lambda \quad (3.19)$$

Donde S_0 es la sortividad para el caso particular de un suelo totalmente seco y el contenido final de humedad es igual a saturación, y el efecto capilar incluye a la totalidad del sistema poroso. Realizando un cambio de variables y modificando los límites de integración según (3.8), Koorevaar et al. (1983) mostró que la ecuación 3.19 puede escribirse como

$$S_0 = \int_{\theta_0}^{\theta_s} \lambda d\theta \quad (3.20)$$

La sortividad obtenida de la ecuación (3.20), puede escribirse como la suma de dos términos integrales

$$\int_{\theta_i}^{\theta_s} \lambda d\theta = \int_{\theta_i}^{\theta} \lambda d\theta + \int_{\theta}^{\theta_s} \lambda d\theta \quad (3.21)$$

Donde θ es un valor específico del contenido humedad del suelo. Adicionalmente, es posible, luego de reacomodar la ecuación (3.15), determinar el primer término integral del lado derecho de la ecuación (3.21) partir de los datos de D para cada θ .

$$\int_{\theta_i}^{\theta} \lambda d\theta = (-2) \frac{d\theta}{d\lambda} D(\theta) \quad (3.22)$$

Luego, recordando que S es función del contenido de humedad inicial (θ_i), S para un θ específico es igual al segundo término del lado derecho de la ecuación 3.21. Reacomodando dicha ecuación y combinando con la ecuación 3.22, se obtiene la siguiente expresión para calcular S para cada contenido de humedad

$$S(\theta) = S_0 - (-2) \frac{d\theta}{d\lambda} D(\theta) \quad (3.23)$$

3.3. Materiales y métodos

En todos los sitios de estudio y sistemas de labranza se realizó la determinación de $D(\theta)$, $S(\theta)$ y S en muestras no disturbadas según las tablas 1.6, 1.7 y 1.8. A continuación se detallan las distintas propiedades determinadas y sus metodologías.

3.3.1. Ensayos de infiltración horizontal para la caracterización del flujo de agua en condiciones no saturadas

Para el cálculo de D y S a distintos contenidos de humedad con el fin de caracterizar cada sitio, se tomaron muestras disturbadas de los primeros 10 cm del suelo de los tratamientos se secaron al aire, se tamizaron a través de 2 mm, y luego fueron empaquetadas en columnas de PVC horizontales (5 repeticiones por sitio y tratamiento, con un total de 30 columnas) (Figura 3.1). Las columnas consistieron en tubos de PVC de 35 cm de largo y 10 cm de diámetro interno, con orificios en la parte superior ubicados a 10, 15, 20 y 25 cm de la fuente de agua. En ambos extremos de la columna se usaron mallas finas de plástico de alta conductividad para prevenir la pérdida de suelo durante el experimento. En el extremo correspondiente a la entrada de agua se colocó una esponja con el fin de obtener una distribución del agua homogénea en toda la sección. La entrega de agua a la columna se mantuvo constante a presión atmosférica, durante todo el ensayo a

través de un reservorio Mariotte conectado a la columna por medio de un tubo plástico transparente, con el nivel de agua fijo en la mitad de la columna (5 cm). La entrada de agua a la columna se monitoreó continuamente a través de lecturas directas en el reservorio.

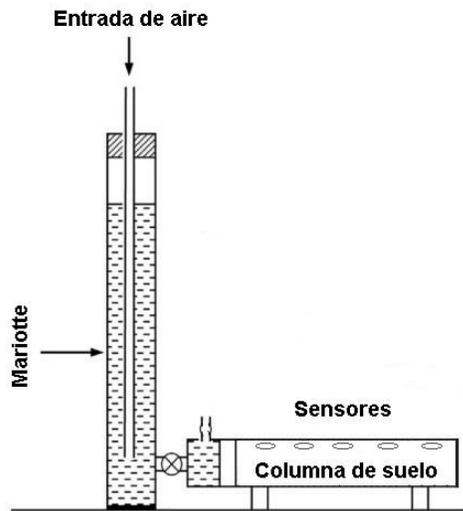


Figura 3.1. Columnas horizontales de suelo utilizadas para la determinación de la $D(\theta)$ y $S(\theta)$.

El contenido de humedad del suelo en el tiempo fue medido usando cinco sensores (EC-5 sensor, Decagon Devices Inc., Pullman, Washington, USA) ubicados a 10, 15, 20 y 25 cm de la fuente de agua, conectados a un data logger (Em50 data logger, Decagon Devices Inc., Pullman, Washington, USA). Previamente se realizó la calibración de los sensores para este suelo siguiendo las instrucciones del fabricante. Se ajustó una ecuación lineal entre los datos de salida del sensor (mV) y el contenido de humedad con $r^2 > 0,99$. El contenido de humedad versus el tiempo para cada sensor fue ajustado a una función logística de dos parámetros con $r^2 > 0,98$. Los valores de D a distintos θ fueron calculados para una

posición fija en la columna reemplazando los términos diferenciales e integrales en la ecuación (3.16) por diferencias finitas e integraciones numéricas respectivamente. La sustitución fue hecha siguiendo el método de Whisler et al. (1968) como se mencionó anteriormente.

La infiltración acumulada (I) fue medida directamente del reservorio graduado. Para verificar que el gradiente gravitacional no influye en la dinámica del agua, se realizó un ajuste lineal a las gráficas de Infiltración versus $t^{1/2}$ para cada columna de suelo. La S a distintos contenidos de humedad se calculó a partir de la ecuación (3.23). La S_0 fue calculada como la pendiente de la curva de I versus $t^{1/2}$.

Adicionalmente, los perfiles de humedecimiento obtenidos fueron analizados utilizando el código HYDRUS 1-D (Simunek et al., 1998), con el objetivo de obtener la K_0 y la función de D (θ). HYDRUS 1-D resuelve numéricamente la ecuación de Richards para el caso de flujo unidimensional en un medio poroso no saturado:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K(h) \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right) \right] \quad (3.24)$$

donde h es la presión hidrostática y K es la conductividad hidráulica. Las propiedades hidráulicas del suelo están definidas a partir del modelo de van Genuchten-Mualem (van Genuchten, 1980):

$$\frac{\theta(h) - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \frac{1}{(1 + |\alpha h|^n)^m} \quad (3.25)$$

$$K(h) = K_0 \frac{\theta(h) - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \left[1 - \left(1 - \left(\frac{\theta(h) - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right)^{1/m} \right)^m \right]^2 \quad (3.26)$$

Donde θ_r y θ_s son el contenido de humedad residual y saturado, respectivamente [$L^3 L^{-3}$], y α [L^{-1}], n , y m ($= 1 - 1/n$) son los parámetros empíricos de VG. HYDRUS-1D simula el flujo de agua usando condiciones de contorno asignadas comparando los resultados obtenidos a través de la modelización con los datos observados y reinicia la simulación con parámetros actualizados. La estimación de parámetros se realiza usando la rutina de optimización no lineal de Marquardt (1963).

3.3.2. Determinación de la Sortividad en muestras no disturbadas de suelo.

La determinación de la S se realizó en las mismas muestras de suelo no disturbadas utilizadas para la determinación de la CRH (Capítulo 2). Se utilizó un micro-infiltrómetro, que consistió en un tubo conectado a un reservorio de agua con una pequeña esponja colocada en el interior del tubo en el otro extremo (radio: 4 mm) para un correcto contacto hidráulico. El reservorio fue ubicado sobre una balanza de precisión ($\pm 0,001$ g), conectado a una computadora (Figura 3.2). Previo a la determinación fueron extraídas todas las burbujas de aire. Cada muestra fue secada al aire, cubierta con una malla en el extremo inferior para evitar la pérdida de suelo y la parte superior fue puesta en contacto con el extremo del mini-infiltrómetro. Cada determinación llevó aproximadamente 4 minutos. El volumen infiltrado cada un segundo fue calculado a partir de la pérdida de masa registrada en la balanza.

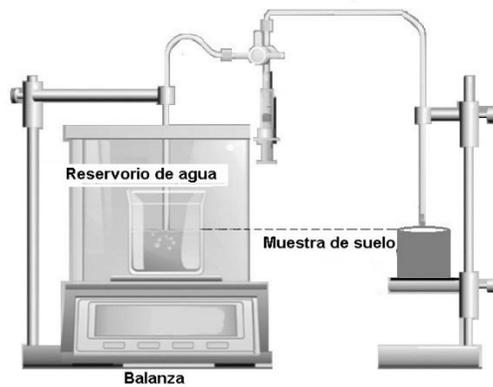


Figura 3.2. Microinfiltrómetro utilizado para la determinación de la Sortividad en muestras indisturbadas de suelo.

La S fue determinada a partir de la ecuación (3.6). El valor de Q se determinó como la pendiente de la gráfica de volumen infiltrado en función del tiempo, una vez que el estado estacionario fue alcanzado. La metodología propone una mejora al método original de Leeds-Harrison et al. (1994), que consiste en retirar cuidadosamente el bulbo mojado luego de finalizado el proceso de infiltración y determinar la diferencia de humedad gravimétricamente, transformándola en humedad volumétrica a partir de la densidad aparente de cada muestra. El contenido de humedad inicial estuvo en el orden de 3 %, mientras que el final fue aproximadamente 30 %.

Validación del método

La mejora propuesta en el método de LH se validó midiendo la S y comparándola con los valores obtenidos a partir de los métodos estándar de infiltración horizontal (Leeds-Harrison et al., 1994) y el *single-test method*

(Vandervaere, 2000). Adicionalmente, estos valores fueron comparados con los resultados obtenidos utilizando el método original de LH, asumiendo la diferencia de humedad igual a la PT. La validación se realizó en dos materiales porosos diferentes: a) suelo tamizado por 2 mm; y b) arena calibrada (75-100 μm). El suelo utilizado fue tomado de muestras del sitio CHA-SD. Ambos materiales porosos fueron empaquetados en cilindros de acero inoxidable (5 cm de altura y 5 cm de diámetro) hasta valores de DAP de 1,1 Mg m^{-3} (similar a la de campo) y 1,4 Mg m^{-3} para el suelo y la arena, respectivamente. Se armaron 10 cilindros para cada material poroso. La S fue medida en cada muestra usando la metodología propuesta. A su vez se determinó la S a partir de la pendiente de la curva de infiltración acumulada versus $t^{1/2}$ (*single-test method*) de los primeros 10 segundos de infiltración (Vaandervaere, 2000). Para la determinación de S a partir de infiltración horizontal, el suelo tamizado y la arena calibrada fueron empaquetados en columnas horizontales de PVC (10 cm de largo y 3 cm de diámetro interno). La entrada de agua fue determinada a partir de la variación de masa registrada en la balanza cada un segundo, utilizando el mismo sistema que el mencionado previamente para el método propuesto. S fue determinada a partir de la pendiente de infiltración acumulada versus $t^{1/2}$ (Ecuación 3.2).

Los resultados de S obtenidos a partir de las distintas metodologías para ambos materiales porosos se muestran en la tabla 3.1. No se observaron diferencias significativas en ninguno de los materiales porosos, entre los valores de S obtenidos a partir de la infiltración horizontal y el método propuesto.

Tabla 3.1. Valores de Sortividad ($\text{cm s}^{-1/2}$) obtenidos a través del método propuesto, del método estándar de infiltración horizontal, del método *single test* y del método original de Leeds-Harrison para dos materiales porosos (suelo tamizado por 2 mm; arena calibrada (75-100 μm)). N: número de repeticiones, CV: coeficiente de variación, DE: desvío estándar.

	Método	n	Sortividad ($\text{cm s}^{-1/2}$)		
			Media	CV	DE
Suelo tamizado	Método propuesto	10	0,09872a	15,28	0,02
	Infiltración horizontal	10	0,07937a	13,16	0,01
	Método <i>Single test</i>	10	0,41493c	37,7	0,16
	Método Leeds-Harrison	10	0,14787b	14,1	0,02
Arena calibrada	Método propuesto	10	0,04135a	4,81	0,002
	Infiltración horizontal	10	0,04006a	22,45	0,1
	Método <i>Single test</i>	10	0,21308c	30,81	0,7
	Método Leeds-Harrison	10	0,08765b	4,21	0,003

Letras distintas en la misma columna significan diferencias significativas entre metodologías para un mismo material poroso ($p < 0,05$)

Estos resultados muestran que la mejora propuesta permite obtener valores de S confiables. Los valores de S obtenidos con el método *single-test* fueron significativamente mayores en comparación con los otros dos, mostrando además mayor variación entre repeticiones (Tabla 3.1). Esto puede deberse a que la S determinada en ensayos de infiltración en tres dimensiones es sobreestimada debido a que los efectos gravitatorios no pueden ser despreciados (Smettem et al., 1995, Zhang, 1997, Vandervaere et al., 2000), siendo además que el intervalo de tiempo elegido para su cálculo tiene gran influencia en los valores de S derivados (Bonell y Williams, 1986). En este sentido, el método LH presenta una ventaja al basarse en datos obtenidos del estado estacionario, el cual está precisamente definido. Sin embargo, los valores obtenidos a partir del método original de LH fueron significativamente mayores a los obtenidos según la mejora propuesta. La figura 3.3 muestra la imprecisión en el método LH al considerar las diferencias de humedad iguales a la PT, llevando a una sobreestimación de los valores de S.

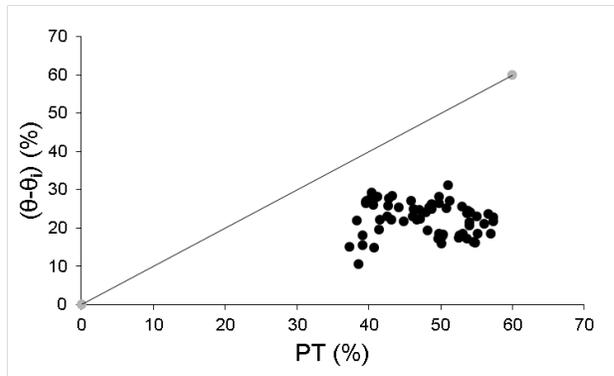


Figura 3.3. Diferencia entre el contenido de humedad final (θ) e inicial (θ_i) durante el proceso de mini-infiltración versus la porosidad total (PT). La línea recta representa la relación 1:1.

3.3.3. Análisis estadístico

Para determinar la influencia de los factores sitio y labranza sobre D y S obtenidos a partir de los ensayos de infiltración horizontal, se realizó un ANOVA multifactorial. Para el cálculo de D, los perfiles de humedecimiento para cada posición estudiada se ajustaron a modelos no lineales. Los valores de D en función de θ obtenidos experimentalmente se ajustaron a un modelo exponencial de dos parámetros

$$D(\theta) = a \exp(b\theta) \quad (3.27)$$

Para determinar la influencia de los factores sitio, labranza y momento de muestreo sobre la S a partir de ensayos de mini-infiltración, se realizó un ANOVA multifactorial. Para comparar las medias obtenidas se realizó el test LSD Fisher. Para evaluar la precisión del ajuste exponencial y de la simulación de D (θ) utilizando el código HYDRUS, se calculó el error medio cuadrático (RMSE):

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(P_i - O_i)^2}{n}} \quad (3.28)$$

Donde P_i y O_i son los valores predichos y observados, respectivamente y n es el número de observaciones. Todos los análisis se realizaron con un nivel de significancia de $p = 0,05$. Se utilizó el software estadístico SigmaPlot®.

3.4. Resultados y discusión

3.4.1. Difusividad del agua en el suelo a distintos contenidos de humedad.

Ninguna de las variables derivadas de los ensayos de infiltración horizontal presentó diferencias significativas entre labranzas en ninguno de los sitios de estudio ($p > 0,05$). Estos resultados se deben probablemente a que las muestras fueron homogeneizadas y reempaquetadas, alterando la estructura del suelo. Los valores medios de las distintas variables determinadas a partir de los ensayos de infiltración horizontal para los tres sitios de estudio se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Valores medios de los parámetros calculados a partir de los ensayos de infiltración horizontal (Densidad aparente, DAP; contenido de humedad de saturación, θ_s ; conductividad hidráulica saturada, K_0 ; Difusividad del agua en el suelo a saturación, D_0 ; Sortividad total, S_0 (calculada a partir de la ecuación 3.2)) para los distintos sitios de estudio (Chascomús, CHA; Pergamino, PER; Dorila, DOR).

Sitio	DAP	θ_s	K_0^H	D_0^E	D_0^H	S_0	RMSE ^E	RMSE ^H
	Mg m ⁻³	m ³ m ⁻³	cm h ⁻¹	cm ² s ⁻¹	cm ² s ⁻¹	cm s ^{-1/2}	cm ² s ⁻¹	cm ² s ⁻¹
CHA	1,02a	0,51a	3,76a	0,13a	0,35a	0,08a	0,018	0,013
PER	1,14b	0,54a	3,04a	0,10a	0,58ab	0,08a	0,011	0,001
DOR	1,12b	0,51a	27,26b	0,48b	0,76b	0,15b	0,018	0,043

Letras distintas en una misma columna indican diferencias significativas entre sitios ($p < 0,05$).

^H valor obtenido a partir de la parametrización inversa utilizando HYDRUS 1-D

^E valor obtenido a partir del ajuste exponencial (Ecuación 3.25)

Para todos los suelos y contenidos de humedad, los valores de $D(\theta)$ estuvieron entre 1×10^{-5} y $0,48 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, dependiendo del sitio y del contenido de humedad. Los valores obtenidos estuvieron en el mismo orden de magnitud que los reportados por otros autores en suelos de texturas similares a las estudiadas en la

presente Tesis (Wang et al., 2004, Castiglioni et al., 2007, Ma et al., 2016). Para cada columna de suelo, los valores de $D(\theta)$ fueron muy similares entre las distintas posiciones fijas, excepto para 10 cm (no se muestran los datos). Esto implica que la metodología propuesta puede ser aplicada en columnas con un largo mínimo de 15 cm. Este comportamiento fue reportado por Wang et al. (2004), a pesar de que no debería haberse registrado diferencias entre las distintas posiciones. La diferencia observada puede deberse a los fuertes incrementos de $d\theta/dx$ cerca de la fuente de agua.

Se observó un comportamiento exponencial de D con θ (Figura 3.4), ajustándose los datos a la ecuación (3.27) (Kutilek y Nielsen, 1994). En todos los casos se observaron valores de $r^2 > 0,85$ (Tabla 3.3), coincidiendo con lo reportado por varios autores (Chaudhari y Somawanshi, 2004, Liu et al., 2009, Ma et al., 2016).

Tabla 3.3. Análisis de regresión de la Difusividad del agua en el suelo y el contenido de humedad según la ecuación 3.26 para los distintos sitios de estudio (Chascomús, CHA; Pergamino, PER; Dorila, DOR).

Sitio Repetición	CHA			PER			DOR		
	a	b	r^2	a	b	r^2	A	B	r^2
1	5E-5	13,8	0,91**	7E-5	14,1	0,85**	4E-4	12,2	0,91**
2	1E-4	12,5	0,91**	5E-5	14,1	0,89**	3E-4	12,3	0,91**
3	5E-5	14,1	0,92**	7E-5	12,8	0,85**	5E-4	11,4	0,92**
4	9E-5	13,1	0,85**	9E-5	12,0	0,88**	5E-4	12,4	0,87**
5	4E-5	14,5	0,92**	4E-5	14,9	0,91**	7E-4	12,5	0,89**

a y b son los parámetros de ajuste correspondientes a la ecuación 3.28. ** indica nivel de significancia de la regresión ($p < 0,01$).

Se observó una mayor dispersión de los valores de D a medida que el contenido de humedad aumentaba (Figura 3.4). Este comportamiento puede asociarse a una menor precisión de la metodología en la zona saturada del suelo, donde la pendiente de $d\lambda/d\theta$ es mayor. Entonces, pequeños errores en la

interpretación de dicha pendiente, pueden derivar en grandes errores de D (Tyner y Brown, 2004, Ma et al., 2016). Otra posibilidad es que $D(\theta)$ no corresponda exactamente a una función exponencial (Ma et al., 2016).

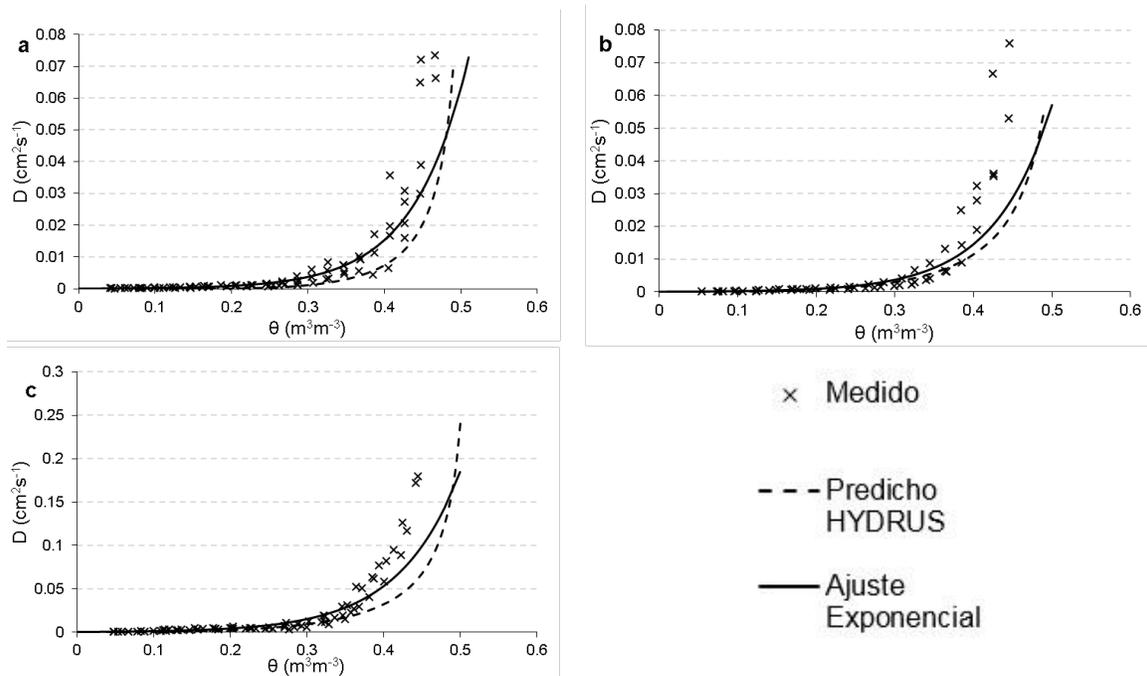


Figura 3.4. Difusividad del agua en el suelo (D) en función del contenido de humedad (θ) para una columna representativa de cada sitio (Chascomús, a; Pergamino, b; Dorila, c).

Para todos los sitios estudiados, la predicción de los perfiles de humedecimiento para las distintas distancias fue muy buena, mostrando valores de r^2 mayores a 0,9 (Figura 3.5).

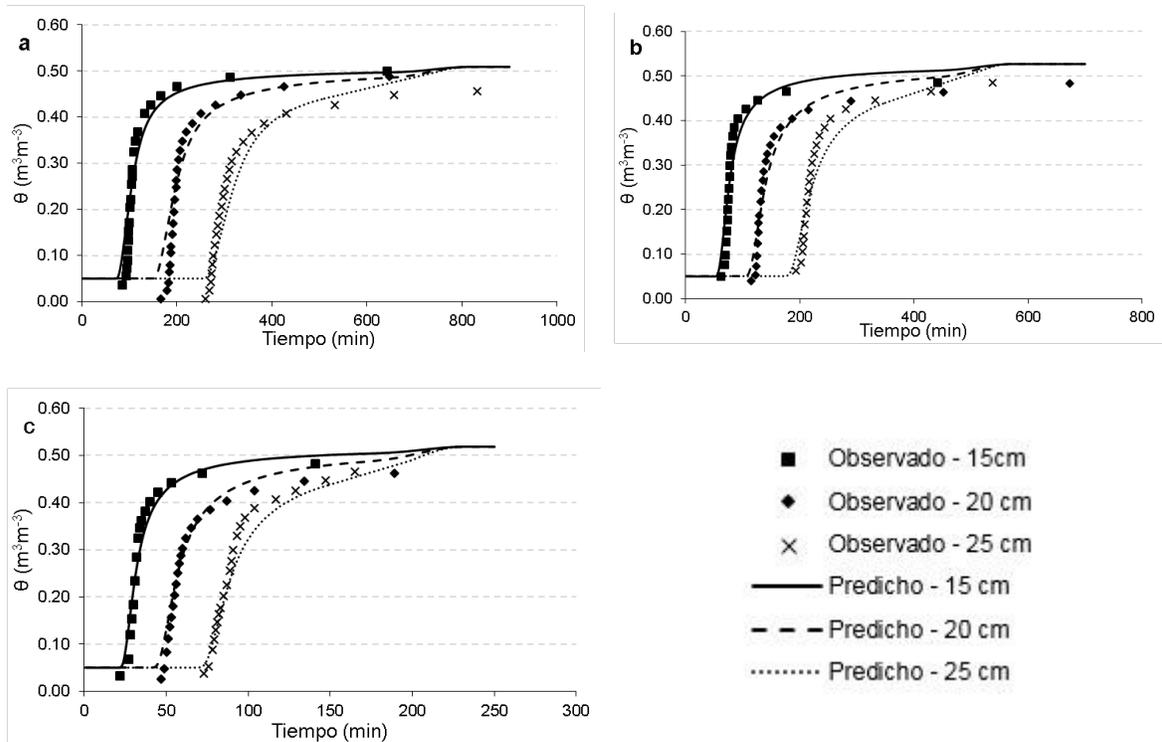


Figura 3.5. Perfiles de humedecimiento observados y predichos por HYDRUS 1-D a diferentes distancias de la fuente de agua durante los experimentos de infiltración horizontal. Se muestra una columna representativa de cada sitio (Chascomús, a; Pergamino, b; Dorila, c).

En este sentido, se observaron valores similares entre la D (θ) medida y la obtenida con HYDRUS, los cuales fueron muy similares a los obtenidos a través del ajuste exponencial, mostrando entre ellos valores similares de RMSE (Tabla 3.2). Los mayores errores fueron observados cerca de saturación, debido a la mayor sensibilidad del cambio de humedad con la variación de λ en este rango, como se mencionó anteriormente.

El sitio DOR presentó mayores valores de D_0 en comparación con CHA y PER, entre los que no se observó diferencia significativa. Estos resultados están de acuerdo con lo encontrado por otros autores, quienes mencionan una disminución en los valores de D a medida que aumenta el contenido de arcilla (Malik et al, 1992, Huriye Bilsel, 2004, Chaudhari y Somawanshi, 2004). Liu et al. (2009) atribuyeron

menores valores de D en los suelos arenosos de menor tamaño de agregados, a que el elevado contenido de agregados pequeños influye en el espacio poroso y como consecuencia en el movimiento del agua. Castiglioni et al. (2007) reportaron que la D fue mayor en horizontes con menor contenido de arcilla, especialmente a contenidos hídricos correspondientes al 50 % de saturación. Estos autores además mencionan que las diferencias encontradas en los valores de D fueron debidas a la porosidad estructural, dependiendo a su vez del tipo de arcillas presentes.

Se calculó la velocidad de avance del frente de humedecimiento (VAFH), como la relación del avance del frente cada 5 cm y el tiempo transcurrido para ese intervalo (Liu et al., 2009). La VAFH mostró la misma tendencia que la D, siendo el sitio DOR el que mayores tasas de avance mostró, en comparación con CHA y PER (Figura 3.6), mostrando que suelos arenosos presentan mayor facilidad intrínseca para la dinámica hídrica.

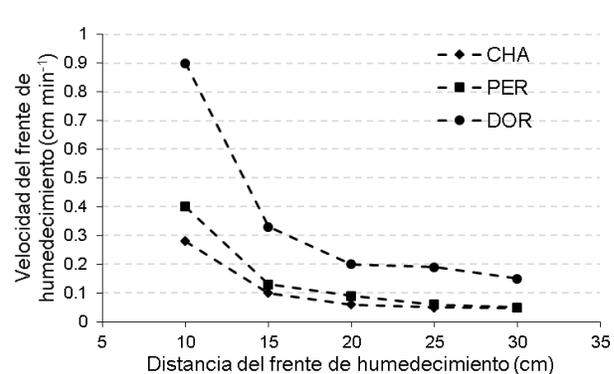


Figura 3.6. Velocidad del frente de humedecimiento en función de la distancia de infiltración para una columna representativa de cada sitio (Chascomús, CHA; Pergamino, PER; Dorila, DOR).

3.4.2. Sortividad del agua en el suelo a distintos contenidos de humedad.

Los gráficos de I versus $t^{1/2}$ fueron ajustados a la ecuación lineal 3.2, observándose en todos los casos valores de $r^2 > 0,9$ (Figura 3.7). Este comportamiento indica la ausencia del componente gravitatorio durante el proceso de infiltración.

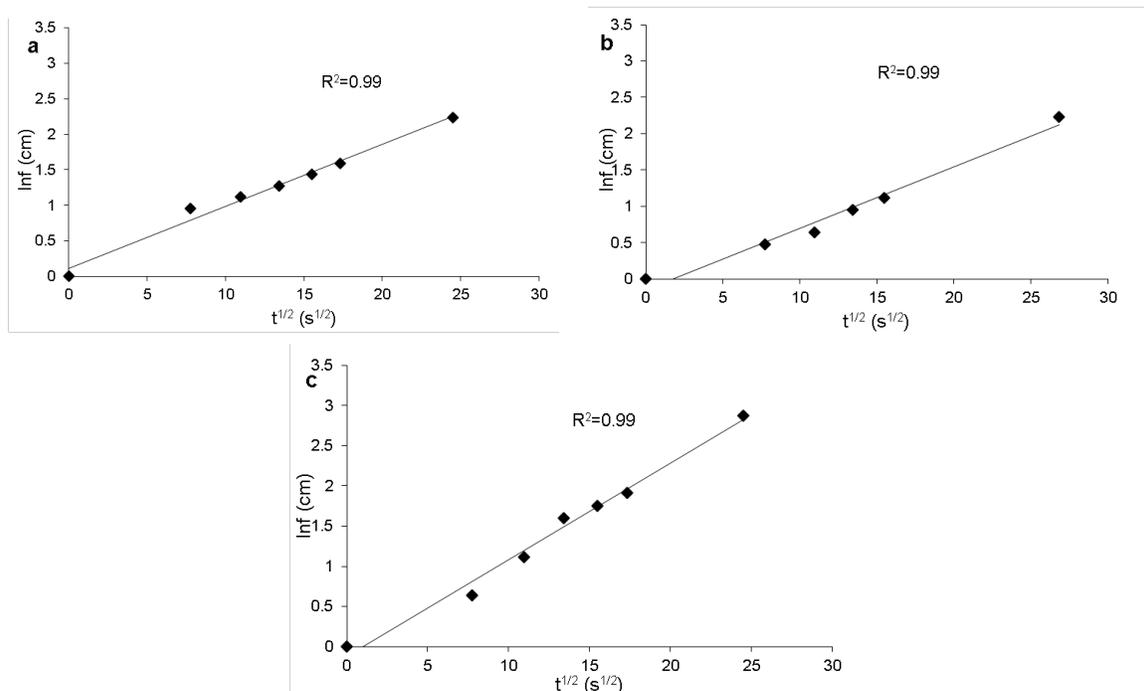


Figura 3.7. Infiltración (Inf) en función de la raíz cuadrada del tiempo ($t^{1/2}$) para una columna representativa de cada sitio de estudio (Chascomús, a; Pergamino, b; Dorila, c). Las líneas rectas corresponden al ajuste lineal.

Los valores de S_0 , calculados a partir de las pendientes de la gráfica de I versus $t^{1/2}$ mostraron el mismo comportamiento que las variables D_0 y K_0 , siendo significativamente mayor en el sitio DOR. La S como función del contenido de humedad calculado a partir de la ecuación 3.21 se muestra en la Figura 3.8.

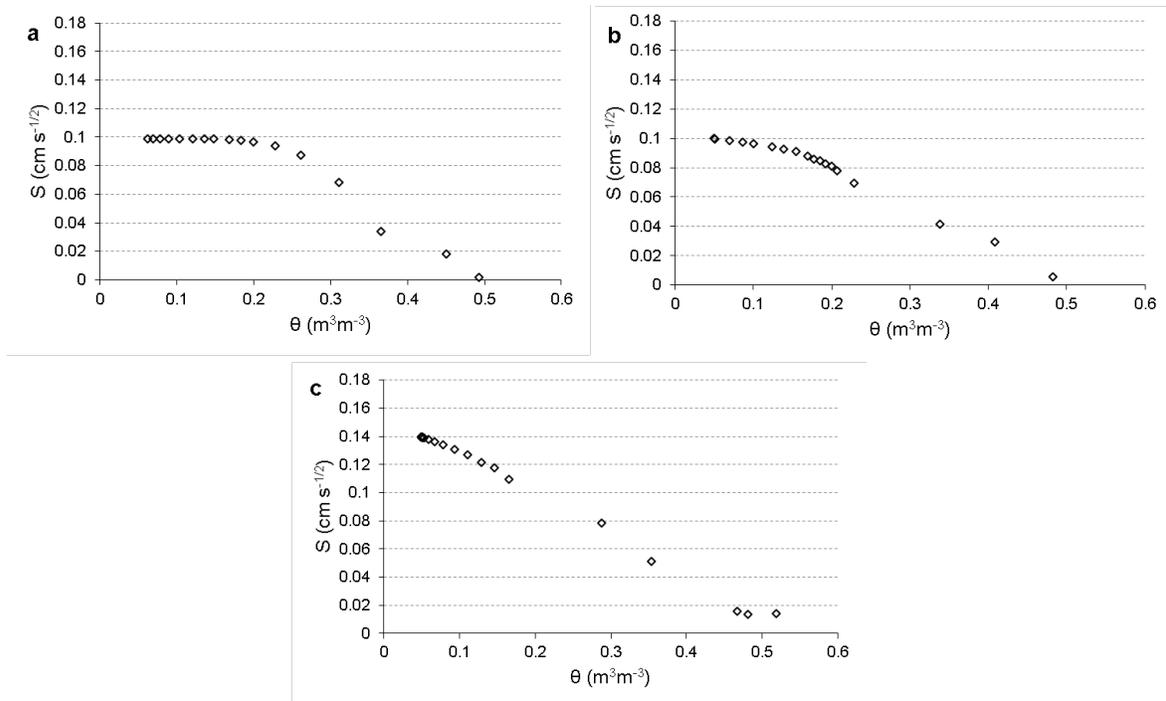


Figura 3.8. Valores de Sortividad (S) en función del contenido de humedad (θ) para una columna representativa de cada sitio (Chascomús, a; Pergamino, b; Dorila, c).

En todos los sitios y repeticiones, los mayores valores de S correspondieron a los menores valores de θ , permaneciendo relativamente constantes a valores de humedad bajos, para disminuir hacia cero, en valores cercanos a saturación. Este comportamiento de S (θ) coincide con lo reportado por otros autores (Chong y Green, 1983, Bonsu, 1993), mientras que contradice lo reportado por Chapman (1970) y Sharma et al. (1980), quienes encontraron un comportamiento lineal. En la bibliografía usualmente no se mencionan los valores de humedad inicial del suelo al cual la S es determinada (Angulo-Jaramillo et al., 1997, Lipiec et al., 2006, Soracco, 2009, Leao y Perfect, 2010). Los resultados aquí encontrados muestran que θ_i es una variable que debe tenerse en cuenta si se quiere comparar valores de S . En el sitio DOR, la disminución de S se observó alrededor de $\theta=0,1$, mientras que en CHA y PER, dicha disminución fue alrededor de $\theta=0,2$. Esto indica que el efecto capilar en suelos arenosos, a pesar de ser mayor probablemente debido a su mayor

macroporosidad, deja de dominar el proceso de infiltración más rápidamente. Stewart et al. (2013) menciona que la fuerte disminución de la S con el aumento de θ en suelos arenosos en comparación con suelos arcillosos, se debe a que la disminución del potencial en el frente de humedecimiento es más gradual en suelos con una distribución uniforme de tamaño de poros.

3.4.3. Variación temporal de la sortividad durante el ciclo de cultivo.

En la figura 3.9 se muestran los valores de S para los distintos sitios, labranzas y momentos de muestreo determinados a través de ensayos de mini-infiltración. En general, el tratamiento LC mostró mayores valores promedio de S a lo largo del ciclo de cultivo, en comparación con el tratamiento SD, en todos los sitios de estudio, al igual que las variables θ_{ma} y K_0 , estudiadas en el capítulo anterior. Los valores más altos de S fueron observados en el sitio DOR bajo LC, mientras que los más bajos fueron observados en CHA bajo SD. Estos resultados están de acuerdo con Lipiec et al. (2006), quienes reportaron menores valores de S en suelos bajo SD, ligados a una menor porosidad de los agregados. Sin embargo, estos autores utilizaron el método original de LH, usando la PT como parámetro para el cálculo de S , pudiendo arribar a resultados imprecisos. En la presente tesis, a partir de análisis de correlación, en CHA se observó una correlación positiva entre S , θ_{ma} ($r = 0,48$) y K_0 ($r = 0,4$), mientras que en PER solo se observó una correlación positiva entre la S y la K_0 ($r = 0,36$). En DOR no se observaron correlaciones significativas entre la S y el resto de las propiedades hidráulicas estudiadas.

En cuanto a la variación temporal, la S obtenida a partir del método propuesto no presentó una tendencia similar a otras variables hidráulicas estudiadas en el

capítulo anterior, ni tampoco mostró comportamientos similares entre sitios. En CHA, mostró valores estables a lo largo del ciclo de cultivo, con un incremento bajo LC en el mes de diciembre de 2015 (Figura 3.9, CHA), mientras que bajo SD no se observaron diferencias entre momentos de muestreo. En PER, el tratamiento LC mostró una disminución constante a lo largo del ciclo de cultivo, mientras que bajo SD no se observó efecto del momento de muestreo (Figura 3.9, PER), coincidiendo con Starr (1990) quien observó variación temporal de la S solo bajo LC. El leve incremento observados luego de la cosecha en ambos sistemas de labranza puede deberse a la generación de macroporos por el efecto de las raíces (Murphy et al., 1983). En el sitio DOR, se observó un incremento durante el periodo estudiado bajo ambos sistemas de labranza, observándose mayores valores bajo LC (Figura 3.9, DOR). Las mayores diferencias observadas entre labranzas durante los periodos vegetativos pueden sugerir un efecto de la mayor actividad biológica del suelo y del sistema radical sobre la S, especialmente bajo LC (Jirku et al., 2013), al igual que las propiedades físicas estudiadas en el capítulo anterior. Estos resultados están en desacuerdo con lo reportado por Abbid y Lal (2009) quienes reportaron mayores valores de S durante el periodo vegetativo bajo SD en comparación con LC, atribuido a una mayor estabilidad estructural y contenido de CO.

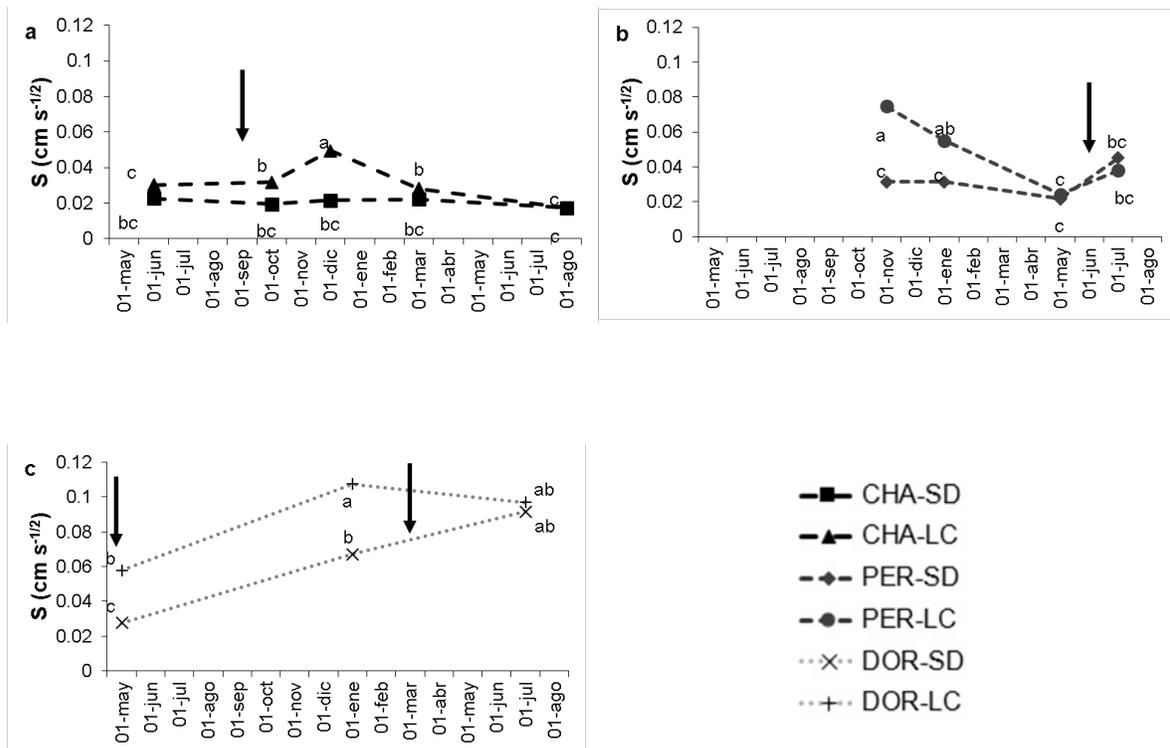


Figura 3.9. Valores de Sortividad (S) durante los períodos de tiempo estudiados para los distintos sitios (Chascomús, CHA; Pergamino, PER; Dorila, DOR) y sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC). Letras distintas indican diferencias significativas de las medias en un mismo sitio (Test LSD Fisher, $p < 0,05$). Las flechas indican el momento de labranza para el tratamiento LC.

En los ensayos de infiltración horizontal se observó la misma tendencia para S que la mencionada anteriormente (DOR > CHA y PER), indicando que la metodología propuesta de mini-infiltración puede aplicarse a distintos tipos de suelo, ofreciendo una manera sencilla de determinar esta variable. Sin embargo, a partir de la discrepancia en los valores numéricos obtenidos entre las distintas metodologías, se evidencia que si bien el estudio en muestras disturbadas aporta información acerca de la facilidad intrínseca de un suelo de transportar agua, no es totalmente representativo de la situación real de campo, lo que hace necesario trabajar en muestras inalteradas.

3.5. Conclusiones

Es posible mediante el método propuesto determinar la D del suelo a diferentes contenidos de humedad de una manera simple, robusta y de bajo costo en suelos de texturas contrastantes, mostrando un comportamiento exponencial. La metodología propuesta permite a su vez la determinación de la función de S para diferentes contenidos de humedad durante el proceso de infiltración. Es por eso que la utilización de sensores de capacitancia en ensayos de infiltración horizontal, representan una manera simple y de bajo costo de determinar $D(\theta)$ y $S(\theta)$ sin la necesidad de otros parámetros. Futuros estudios deberán enfocarse en probar la metodología propuesta en muestras no disturbadas de suelo, para la obtención de mayor información.

La modificación propuesta al método original de LH permitió la determinación de la S en muestras no disturbadas de suelo de manera sencilla y precisa. La S del suelo presenta variación temporal a lo largo del ciclo de cultivo, siendo mayor bajo LC, con un comportamiento similar a la macroporosidad y a la conductividad hidráulica.

Los métodos propuestos para determinar la S en muestras no disturbadas y la variación de D y S en función del contenido de humedad son útiles para la caracterización de la dinámica hídrica en condiciones de flujo no saturado.

Capítulo 4 - DINÁMICA TEMPORAL Y EN PROFUNDIDAD DEL CONTENIDO DE GLIFOSATO Y AMPA BAJO SIEMBRA DIRECTA Y LABRANZA CONVENCIONAL Y SU RELACIÓN CON LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL SUELO.

4.1. Introducción

La dinámica vertical de los pesticidas en general y el riesgo de lixiviación hacia horizontes subsuperficiales en el suelo depende tanto de características físico-químicas del compuesto en cuestión (solubilidad, volatilidad, estructura molecular), como de características químicas (capacidad de adsorción y degradación, CO, pH, CIC, SE) y físicas (DTPa, configuración del sistema poroso y sus propiedades hidráulicas derivadas) del suelo, y de condiciones de clima y de manejo (régimen de lluvias, sistemas de labranza, tipo e intensidad de aplicación) (Teijón, 2011). En este sentido, el proceso de adsorción es uno de los factores de mayor importancia a la hora de caracterizar el comportamiento de un soluto en la matriz del suelo y estimar su movilidad (Candela et al., 2007), reportándose por el lado del GLY, una alta adsorción en el suelo, lo que podría sugerir una muy baja movilidad (Sprankle et al. 1975, Roy et al., 1989, Newton et al., 1994, Calderón et al., 2005, Sorensen et al., 2006, Barriuso et al., 2008, Okada et al., 2016). La adsorción del GLY al suelo está controlada por diversas propiedades químicas (Dollinger et al., 2015). La formación de fuertes enlaces Fe-O-P(GLY) y Al-O-P(GLY) a través de intercambio de ligandos entre los grupos fosfonatos del GLY y los grupos -Fe-OH y -Al-OH de la parte mineral del suelo ha sido propuesta como uno de los principales mecanismos de adsorción (Mamy y Barriuso, 2005, Borggaard y Gimsing, 2008).

Dentro de las principales características químicas del suelo que dominan el proceso de adsorción se encuentran el pH, la CIC, el contenido de CO y la SE. De Jonge y de Jonge (1999) reportaron que la variación en los coeficientes de adsorción del GLY resultó de la modificación del pH del suelo. Estos autores mencionan que el aumento del pH en la solución del suelo causó una fuerte reducción en la adsorción del GLY. Esto está de acuerdo con diversos autores, quienes mencionan que la disminución del pH hace que la carga neta del GLY se vuelva más positiva, favoreciendo así los procesos de adsorción (Sprankle et al., 1975, Nicholls y Evans, 1991, de Jonge y de Jonge, 1999), generando una relación negativa de la adsorción del GLY con el pH del suelo (Morillo et al., 2000, Mamy y Barriuso 2005, Wang et al., 2006, Okada, 2014). Por el lado de la CIC, la presencia de cationes en la solución del suelo aumenta la adsorción del GLY ya que puede resultar en un aumento en la formación de complejos en la superficie de intercambio de cationes multivalentes, mecanismo mencionado por varios autores (Sprankle, 1975, McConnel y Hossner, 1989, Albers et al., 2009). En cuanto a la influencia del CO, varios autores mostraron que el GLY presenta un gran potencial de ser adsorbido por los ácidos húmicos (Miano et al., 1992, Piccolo y Celano, 1994, Piccolo et al., 1995, 1996). De estos estudios se desprende que el GLY es capaz de formar puentes de hidrógeno entre los $-O^-$ y los oxhidrilos del grupo fosfonato y los grupos fenólicos de los ácidos húmicos (Albers et al., 2009). Otra propiedad determinante en la adsorción del GLY es la SE del suelo (Melo, 1996), debido a que a mayor SE, hay más sitios disponibles para el proceso de adsorción (Petersen et al., 1995). McConnell y Hossner (1985) concluyen que la SE fue la principal causa en la diferencia de adsorción de GLY entre la montmorillonita y la nontronita bajo la

misma saturación de cationes y pH. Gerritse et al. (1996) reportaron que la diferencia encontrada en los coeficientes de adsorción de GLY en distintos suelos, se debieron a diferencias en la SE, relacionada a su vez con el tipo de arcilla.

Sin embargo, la predicción de la movilidad del GLY y AMPA considerando solo la capacidad de adsorción no es correcta, debido a que el suelo es un medio extremadamente complejo que involucra numerosos procesos que interactúan simultáneamente (Bergstrom et al., 2011). Algunos autores han mencionado que es necesaria la inclusión de distintas propiedades físicas del suelo, como la distribución de tamaño de poros y la conductividad hidráulica del suelo (Gjettermann et al., 2000; Kjær et al., 2011, Larsbo et al., 2014). Iversen et al. (2011) reportaron que la K es una buena variable para predecir la movilidad de distintos solutos. En este sentido, Larsbo et al. (2014) determinaron que la K puede ser utilizada como estimador del grado de flujo preferencial en condiciones de campo. Así también, Clothier (1998) menciona que la susceptibilidad de un suelo a presentar flujo preferencial dependerá fuertemente de su capilaridad, es decir de la S, siendo importante su determinación a la hora de evaluar el proceso de transporte de solutos. Sin embargo, existe limitada información acerca de la influencia de las distintas propiedades físicas e hidráulicas del suelo sobre la dinámica vertical del GLY y AMPA, especialmente en Argentina.

Se ha observado que la SD tiene un gran impacto sobre las distintas propiedades físicas y químicas de los suelos en comparación con suelos labrados (Aziz et al., 2015), pudiendo afectar así a la adsorción del GLY. Por lo general, los sistemas de SD presentan una estratificación del CO, siendo mayor en superficie, comparados con suelos bajo LC (Logan et al., 1991, Rhoton et al., 1993, Lal et al.,

2007, Derpsch et al., 2010). Este aumento del CO, por lo general lleva a una acidificación en la parte superior del suelo debido a la prevalencia de ácidos húmicos, disminuyendo así el pH y la CIC (Logan et al., 1991, Thomas et al., 2007). Asociado a estos comportamientos, varios autores han reportado mayor adsorción y persistencia de GLY en suelos bajo SD con elevado contenido de CO en superficie (Mazzoncini et al., 1998, Zablutowicz et al., 2000). Sin embargo, varios autores han reportado que la remoción del CO incrementa la SE del suelo, debido al efecto de recubrimiento que genera sobre las partículas minerales (Burford et al., 1964, Feller et al., 1992, Pennell et al., 1995, Theng et al., 1999, Mayer y Xing, 2001, Kaiser et al., 2003), pudiendo así que altos contenidos de CO produzcan una disminución en la adsorción de GLY. Por otro lado, se ha reportado una relación lineal positiva entre el contenido de CO del suelo y la SE (Mayer et al., 1994, Keil et al., 1994, Bayat et al., 2015). Okada et al. (2016) encontraron mayores valores de adsorción de GLY en suelos bajo LC, comparados con SD. Estos autores atribuyeron las diferencias observadas a los mayores valores de SE bajo LC, producto del efecto del laboreo.

En el apartado 1.2 se hizo mención al impacto del reemplazo de la LC por la SD en nuestro país, registrándose por lo general una disminución de las tasas de infiltración y porosidad del suelo y las propiedades hidráulicas derivadas, especialmente en suelos limosos, donde se ha reportado el desarrollo de estructura laminar. En los capítulos 2 y 3 se determinó en los sitios estudiados, que los suelos bajo SD presentaron menores valores de $K(h)$, macroporosidad efectiva, macroporosidad total y S , en comparación con suelos labrados. A su vez se determinó la variabilidad temporal de dichas propiedades durante el ciclo de cultivo. Este impacto en la configuración del sistema poroso y la dinámica hídrica puede

afectar el destino ambiental de los distintos pesticidas (Ochsner et al., 2006, Elias et al., 2017). Algunos estudios en diferentes regiones analizaron la relación entre el transporte de distintos solutos y los distintos sistemas de labranza. Jarvis (2007) reportó que suelos bajo SD promueven la formación de macroporos continuos, favoreciendo el flujo preferencial de agua y solutos, mientras la LC resulta en un flujo más uniforme en la parte superior del suelo, generando una barrera al flujo preferencial. Larsbo et al. (2009) estudiaron la migración de distintos herbicidas en columnas indisturbadas en suelos arcillosos y arcillo-limosos bajo SD y LC. Estos autores observaron mayores niveles de lixiviación bajo SD, debido a una mayor conectividad de la macroporosidad. Por otro lado, Gjettermann et al. (2000) estudiaron la lixiviación de GLY en un suelo franco arenoso, encontrando mayor transporte vertical en suelos recientemente labrados. Norgaard et al. (2014) estudiaron la lixiviación de GLY durante un periodo de 12 años a nivel de lote. Los autores encontraron que el principal factor involucrado en el movimiento de GLY fue la precipitación y su cercanía con respecto a la aplicación. También mencionan que la labranza debe ser tomada en cuenta a la hora de evaluar la dinámica del GLY. Ochsner et al. (2006) reportaron que la accesibilidad a los sitios de adsorción pareciera estar influenciada por el contenido hídrico del suelo, especialmente en texturas arcillo limosas y francas, en comparación con suelos limosos. Okada et al. (2014) analizaron el impacto a largo plazo de la SD y la LC en el transporte de solutos en tres tipos de suelos distintos de la Región Pampeana Argentina. Estos autores encontraron que en los suelos con alto contenido de arcilla, la dispersión de soluto, obtenida a partir de ensayos de desplazamiento miscible hechos con bromuro de potasio como soluto, fue mayor en SD. A su vez, varios autores no

encontraron diferencias significativas en la lixiviación de GLY y AMPA entre SD y LC (Fomsgaard et al., 2003, Rampazzo et al., 2013, Okada et al., 2016).

Por otro lado, en la práctica agropecuaria la acumulación de GLY en suelo puede ocurrir, principalmente debido a su aplicación reiterada durante el ciclo de cultivo (Rose et al., 2017). En nuestro país, el promedio de aplicaciones es de cuatro veces por cultivo, con casos que llegan hasta siete, siendo uno de los países con más aplicaciones a nivel mundial (Ferraro y Ghersa, 2013). Esta situación ha llevado a que se comience a reportar su acumulación en el suelo durante el ciclo de cultivo (Simonsen et al., 2008, Imfeld et al., 2013, Napoli et al., 2016). Algunos autores reportaron que debido al efecto de la humedad y temperatura del suelo, el GLY puede persistir hasta 30 veces más en sitios con periodos de barbechos fríos y secos, como la Region Pampeana (Bento et al., 2016). En un estudio reciente en nuestro país, Primost et al. (2017) reportaron que el GLY se comporta como un contaminante “pseudo-persistente”, debido a sus altas tasas de aplicación. Contrariamente, otros autores han mencionado que el riesgo de acumulación de GLY es muy bajo, debido a su rápida degradación en el suelo (Roy et al., 1989, Yang et al., 2015).

En Argentina son pocos los estudios que siguen la evolución de los niveles de GLY y AMPA a lo largo del ciclo de cultivo bajo distintos sistemas de manejo, y menos aún los que tienen en cuenta la variación temporal de las distintas propiedades hidráulicas. Las propiedades del suelo que son influenciadas por la adopción de la SD juegan un rol fundamental en el destino ambiental de los distintos pesticidas (Elias et al., 2017). Es por eso que el estudio conjunto de la dinámica temporal y vertical del GLY y AMPA, acompañado con la variación temporal de

distintas propiedades físicas y químicas, permitirá una mejor comprensión de la influencia de los distintos sistemas de manejo en el transporte de GLY y su riesgo como posible fuente de contaminación ambiental.

Hipótesis

La dinámica del glifosato y AMPA a través del perfil de suelo durante el ciclo de cultivo depende del tipo de labranza como resultado de los cambios en las distintas características físicas y químicas.

Las propiedades hidráulicas que describen la entrada y movimiento del agua y la configuración del sistema poroso del suelo, condicionan la dinámica temporal y en profundidad del glifosato y AMPA.

Los procesos involucrados en la dinámica de GLY y AMPA en el suelo, derivan en su acumulación durante el ciclo de cultivo.

Objetivos

Analizar la dinámica temporal y en profundidad del contenido de glifosato y AMPA en un Argiudol Abrúptico y su relación con las propiedades físicas y químicas, bajo SD y LC.

Determinar la relación entre las propiedades físicas e hidráulicas a lo largo del ciclo de cultivo y la dinámica de glifosato y AMPA, bajo SD y LC.

Comparar los contenidos de GLY y AMPA iniciales y finales en suelo durante un ciclo de cultivo para inferir su posible acumulación.

4.2. Materiales y métodos

Para el estudio de la dinámica vertical de GLY y AMPA durante el ciclo de cultivo y su relación con las propiedades hidráulicas del suelo, se realizó en el sitio

CHA la determinación de distintas propiedades químicas según la tabla 1.6, incorporándose a la discusión las propiedades físicas e hidráulicas estudiadas en los capítulos 2 y 3. Para estudiar la influencia de la variación temporal de las distintas propiedades en la dinámica de GLY y AMPA, en el sitio CHA se realizó la determinación del contenido de dichos compuestos durante distintos momentos del ciclo de cultivo (Tabla 1.6). A continuación se detallan las distintas propiedades determinadas y las metodologías empleadas.

4.2.1. Determinación de glifosato y AMPA

Para la determinación del contenido de GLY y AMPA, se muestrearon los primeros 40 cm del sitio CHA a intervalos regulares de 10 cm (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) en cada tratamiento en distintos momentos a lo largo del ciclo de cultivo (Tabla 1.6). Se tomaron tres muestras compuestas (conformadas por 10 submuestras tomadas aleatoriamente) para cada tratamiento y momento. Todas las muestras fueron refrigeradas hasta su llegada al laboratorio y posteriormente almacenadas a -18 °C hasta el análisis.

La cuantificación de GLY y AMPA fue llevada adelante según Aparicio et al. (2013). Se tomaron 5 g de suelo seco, y se fortificó con 250 µl de una solución de GLY marcado isotópicamente ($^{1,2-13}\text{C}$, ^{15}N -GLY) de 10 µg ml⁻¹. Se agregaron 25 ml de solución extractante (KH_2PO_4 0,1 M). Las muestras fueron sonicadas y centrifugadas. Se tomó una alícuota de 2 ml del sobrenadante, se ajustó su pH con una solución buffer ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 40 mM, pH=9) y luego se derivatizó agregando 2 ml de una solución compuesta de 1 mg ml⁻¹ de FMOC-Cl en acetonitrilo. Las muestras se dejaron descansar toda la noche en la oscuridad y a temperatura ambiente. A su

vez, se realizó una curva estándar en el rango de 0-0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ de GLY y AMPA y se procesó igual que el resto de las muestras. Las muestras fueron filtradas a través de un filtro de nylon de 0,22 μm y se inyectaron en un cromatógrafo líquido de alta performance acoplado a un espectrómetro de masa (HPLC MS). Los análisis de concentración en el suelo mostraron un comportamiento lineal, con coeficientes de correlación mayores a 0,99 para ambas moléculas. La recuperación analítica estuvo alrededor del 95 %. El límite de detección (LD) fue 0,001 $\mu\text{g g}^{-1}$ tanto para el GLY y AMPA, mientras que el límite de cuantificación (LC) fue 0,003 $\mu\text{g g}^{-1}$, también para ambas moléculas (SANCO, 2016). Los resultados obtenidos fueron expresados como $\mu\text{g kg}^{-1}$ de suelo seco. Con el objetivo de determinar la relación entre el contenido de GLY y AMPA en el suelo con las distintas propiedades hidráulicas, y a su vez determinar la ocurrencia de acumulación de dichos compuestos, el contenido de AMPA se multiplicó por el factor estequiométrico de conversión y se sumó a la concentración de GLY para obtener el valor de GLY total extractable (GTE) (Coupe et al., 2011). Todas las determinaciones de GLY y AMPA se realizaron en el laboratorio del Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIMA) de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata.

4.2.2. Propiedades físicas y químicas de los sitios de estudio

Se determinó el contenido de CO, pH, CIC, SE y DTPa en los primeros 40 cm del suelo a intervalos regulares de 10 cm (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) en cada tratamiento en distintos momentos a lo largo del ciclo de cultivo, según la tabla 1.5. Se tomaron tres muestras compuestas (conformadas por 10

submuestras tomadas aleatoriamente) para cada sitio, tratamiento, momento y profundidad.

La DTPa se determinó según el método de la pipeta (Gee y Bauder, 1986). El pH del suelo fue determinado con un electrodo utilizando una relación suelo-agua de 1:2,5 (Nelson y Sommers, 1982). Se determinó el CO a través del método de Walkley y Black (1934). Se determinó la CIC según Chapman (1965). Se determinó la SE de los suelos a través del método etilenglicol monoetiléter (Heilman et al., 1965, Carter et al., 1986).

4.2.3. Análisis estadístico

Se realizó un ANOVA multifactorial para determinar la influencia de los factores labranza, momento de muestreo y profundidad en el contenido de GLY y AMPA y las distintas propiedades estudiadas, pudiendo probarse los supuestos. En el Anexo V se muestran los resultados del análisis de la varianza de los distintos factores sobre el contenido de GLY y AMPA. Se realizó el test LSD Fisher para comparar las medias obtenidas (Sokal y Rohlf, 1994). Se hicieron análisis de regresión lineal para determinar la relación entre el contenido de GLY y GET y las diferentes propiedades estudiadas, incluidas las determinadas en los capítulos 2 y 3. Todos los análisis se realizaron con un nivel de significancia de $p = 0,05$. Se utilizó el software estadístico SigmaPlot®.

4.3. Resultados

4.3.1 Propiedades químicas

No se observó efecto del momento de muestreo a lo largo del ciclo de cultivo, para ninguna de las propiedades químicas del suelo estudiadas (CO, pH, CIC, SE y DTPa). En la figura 4.1 y la tabla 4.1, se muestran los resultados de los valores medios observados de las propiedades estudiadas durante el ciclo de cultivo para el sitio CHA.

Tabla 4.1. Valores medios de carbono orgánico (CO), pH, capacidad de intercambio catiónico (CIC), superficie específica (SE) y contenido de arcilla, durante el ciclo de cultivo para los distintos sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC) y profundidades, en el sitio Chascomús (CHA).

Sitio	Labranza	Profundidad	CO	pH	CIC	SE	Arcilla
			%	-	meq 100 g ⁻¹	m ² g ⁻¹	%
CHA	SD	0-10 cm	3,5 a	5,6 c	22,3 a	45,5 b	23,4 ab
		10-20 cm	3,0 ab	5,5 bc	18,1 b	56,1 a	22,1 ab
		20-30 cm	1,9 bc	5,9 a	16,1 b	51,8 ab	18,2 bc
		30-40 cm	0,9 c	6,1 a	13,7 c	47,2 ab	15,0 c
	LC	0-10 cm	3,2 a	5,6 c	20,2 ab	43,8 b	24,1 ab
		10-20 cm	2,9 ab	5,6 b	20,9 ab	57,0 a	24,7 a
		20-30 cm	2,1 bc	5,9 a	17,6 b	51,9 ab	21,8 ab
		30-40 cm	1,5 c	6,1 a	17,7 b	41,4 b	23,6 ab

Letras minúsculas distintas indican diferencias significativas entre medias para cada variable (Test LSD Fischer, p<0,05)

No se observó efecto del sistema de labranza en las propiedades químicas, excepto para CIC y contenido de arcilla, donde SD mostró menores valores entre 30 y 40 cm, en comparación con LC para ambas propiedades. Para todas las variables estudiadas se observó un efecto de la profundidad de muestreo. El CO y la CIC mostraron una disminución a medida que aumentó la profundidad de muestreo, mientras que los valores de pH mostraron un leve incremento en profundidad. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por Lupi et al.

(2015) en suelos de la Región Pampeana Sur, quienes mencionan una disminución del CO y de la CIC con la profundidad, y valores relativamente constantes de pH en el mismo intervalo de profundidades. Los valores de SE mostraron un incremento entre 10 y 20 cm de profundidad, mostrando valores similares a los reportados para suelos de la Región Pampeana (Okada et al., 2016), sin presentar diferencias entre labranzas. En cuanto al contenido de arcillas, bajo SD se observó una disminución a medida que la profundidad de muestreo aumentó, mientras que el tratamiento LC mostró valores similares en todo el perfil estudiado. Estos resultados podrían adjudicarse a lo reportado por Hill et al. (1990) quienes mencionan que suelos bajo labranzas conservacionistas tienden a conservar la DTPa original del perfil, mientras que la LC tiende a generar un perfil texturalmente homogéneo; otra posibilidad es que pudo haberse debido a la variabilidad de los suelos. No se observó una correlación entre la SE y los contenidos de CO y arcilla, contrariamente a lo reportado por varios autores (Burford et al., 1964, Feller et al., 1992, Pennell et al., 1995, Theng et al., 1999, Mayer y Xing, 2001). Si bien tanto el CO como las arcillas aportan a la SE del suelo, muchas veces su efecto no es aditivo (Thompson et al., 1989). Se ha reportado que el CO puede recubrir las partículas minerales, produciendo una disminución de la SE del suelo (Kaiser et al., 2003).

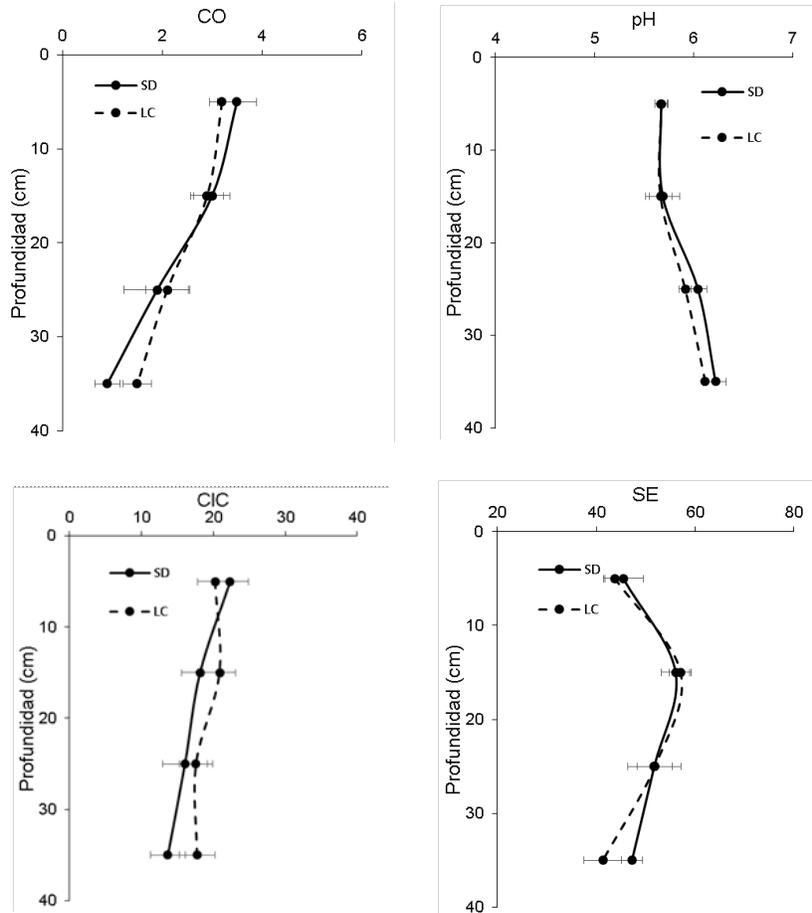


Figura 4.1. Valores medios observados durante los ciclos de cultivo estudiados de carbono orgánico (CO), pH, capacidad de intercambio catiónico (CIC) y superficie específica (SE) para los distintos sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC) y profundidades.

4.3.2. Variación temporal del contenido de glifosato y AMPA.

El contenido de GLY y AMPA para cada fecha de muestreo, tratamiento y profundidad se muestra en la Figura 4.2. En el Anexo V se muestran los resultados del análisis de la varianza de los distintos factores sobre el contenido de GLY y AMPA.

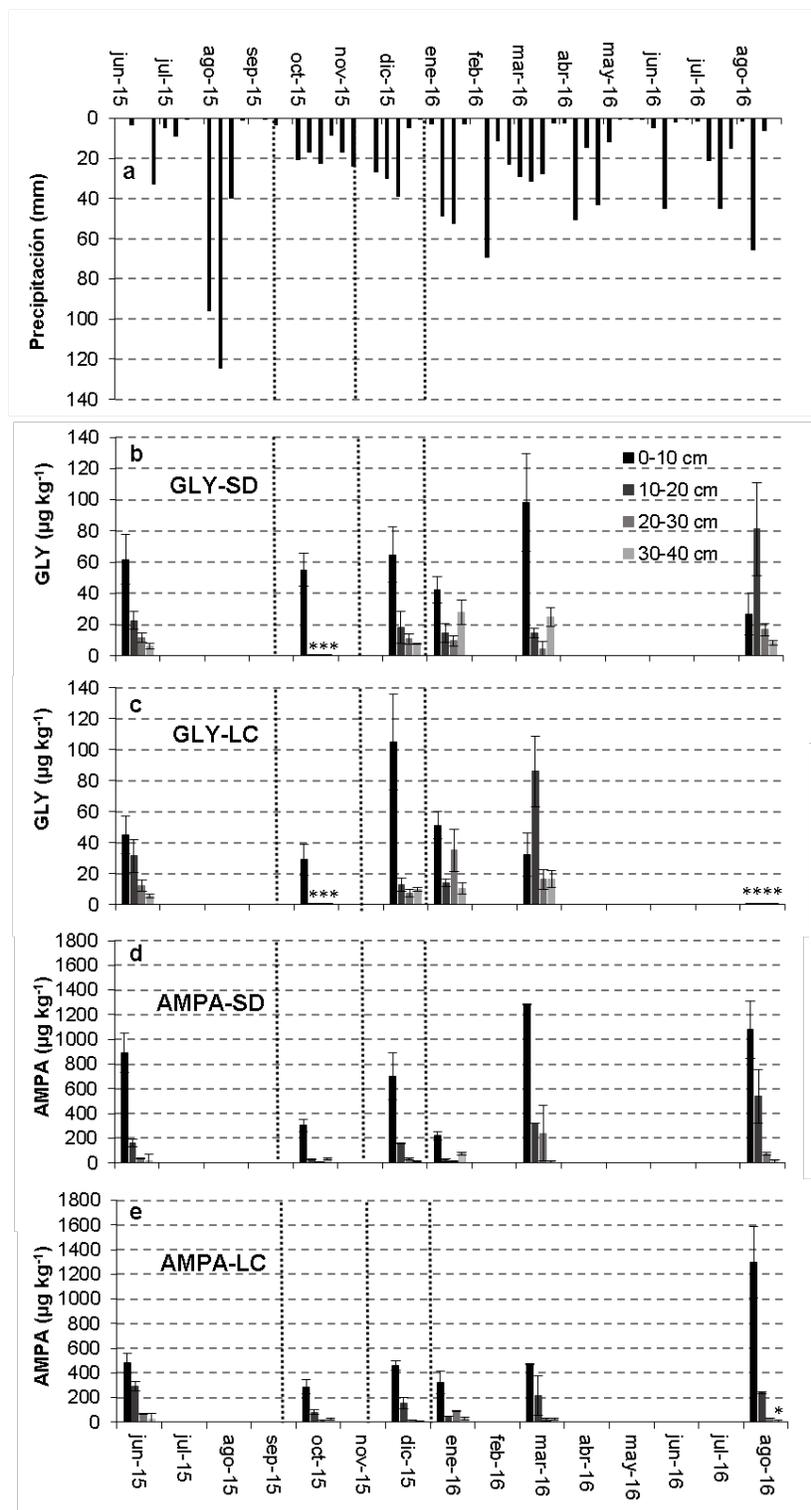


Figura 4.2. Precipitación (mm) (a) y contenido de glifosato (GLY) y AMPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de suelo) para: siembra directa (SD) y labranza convencional (LC), a diferentes profundidades (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm) y distintos momentos de muestreo (b, c, d, e), durante el ciclo de cultivo. Líneas punteadas verticales indica las aplicaciones de GLY. * GLY detectado por debajo del límite de cuantificación (LQ).

En general, durante todo el ciclo de cultivo más del 60 % del contenido de GLY y más del 80 % del contenido de AMPA a lo largo del perfil de suelo estudiado fueron encontrados en los primeros 20 cm. En la primera fecha de muestreo, el contenido de GLY estuvo entre 5,66 y 61,71 $\mu\text{g kg}^{-1}$, dependiendo del sistema de labranza y de la profundidad de muestreo. En ambos tratamientos, el mayor contenido de GLY fue encontrado entre 0-10 cm, decreciendo con el aumento de la profundidad (Figura 4.2b y c, Junio 2015). Bajo SD, 60 % del contenido de GLY se observó en los primeros 10 cm del suelo, mientras que para LC, este valor fue del 47 % para la misma profundidad. El contenido de AMPA en la primera fecha de muestreo estuvo entre 19,21 y 895,99 $\mu\text{g kg}^{-1}$, siguiendo el mismo comportamiento que el GLY. Bajo SD, el 80 % y el 15 % del contenido de AMPA fue encontrado entre 0-10 cm y 10-20 cm, respectivamente; mientras que para LC, estos valores fueron 56 % y 34 %, respectivamente (Figura 4.2d y e, Junio 2015).

En el muestro correspondiente a Octubre de 2015, luego de la primera aplicación, el contenido de GLY en los primeros 10 cm del suelo se mantuvo constante bajo SD y decreció bajo LC. Para el resto de las profundidades de muestreo, el GLY encontrado estuvo por debajo del LQ en ambos sistemas de labranza (Figura 4.2b y c, Octubre 2015). Bajo SD y LC, el contenido de AMPA decreció entre 0 y 30 cm y aumento entre 30 y 40 cm (Figura 4.2d y e, Octubre 2015).

Entre Octubre y Diciembre de 2015, luego de la segunda aplicación, el contenido de GLY aumentó en todas las profundidades de muestreo en ambos sistemas de labranza. Los valores encontrados estuvieron entre 7,45 y 105,06 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Como se observó en la fecha anterior de muestreo, el mayor contenido de GLY

fue observado en los primeros 10 cm del suelo, donde se encontró más del 60 % en ambos tratamientos (Figura 4.2b y c, Diciembre 2015). En comparación con el muestreo anterior, el contenido de AMPA en Diciembre de 2015 aumentó en todas las profundidades estudiadas, excepto entre 30 y 40 cm. Sin embargo, más del 70 % del contenido de AMPA fue observado en los primeros 10 cm del suelo en ambos sistemas de labranza (Figura 4.2d y e, Diciembre 2015).

En enero de 2016, después de la tercera aplicación, el contenido total de GLY a lo largo de todo el perfil de suelo estudiado presentó diferentes comportamientos entre los distintos sistemas de labranza. Bajo SD, en comparación con el muestreo anterior, disminuyó en la profundidad 0-10 cm y aumentó en 30-40 cm (Figura 4.2b, Enero 2016). Bajo LC, el contenido total de GLY en todo el perfil de suelo estudiado disminuyó (Figura 4.2c, Enero 2016). Además, en comparación con el muestreo anterior, se observó una disminución en el contenido de GLY en los primeros 10 cm del suelo, en conjunto con un aumento entre 30 y 40 cm, evidenciando la ocurrencia de transporte vertical bajo LC. Un comportamiento similar fue observado para el contenido de AMPA en ambos sistemas de labranza (Figura 4.2d y e, Enero 2016).

En Marzo 2016, a pesar de que no hubo una aplicación, el contenido de GLY incrementó en la profundidad 0-10 cm bajo SD (Figura 4.2b, Marzo 2016) y a 10-20 cm bajo LC (Figura 4.2c, Marzo 2016). No hubo diferencias entre labranzas en contenido total de GLY entre 0 y 40 cm. El contenido de AMPA mostró un aumento en ambos sistemas de labranza entre 0 y 30 cm, el cual fue más pronunciado bajo SD en los primeros 10 cm del suelo. Entre tratamientos, SD mostró mayor contenido de GLY y AMPA en 0-10 cm (Figura 4.2b y d, Marzo 2016). Al igual que en el muestreo anterior, SD mostró mayor retención de GLY y AMPA en los primeros 10

cm del suelo (69 % y 75 %, respectivamente), mientras que bajo LC se observó un aumento entre 10 y 20 cm (57 % y 30 % de GLY y AMPA respectivamente).

En Agosto de 2016, luego de la cosecha de la soja, el tratamiento SD no mostró diferencias en el contenido total de GLY en el perfil estudiado, comparado con el muestreo anterior. Sin embargo, se observó una disminución en 0-10 cm y un aumento en 10-20 cm y 20-30 cm, mostrando la ocurrencia de transporte vertical (Figura 4.2b, Agosto 2016). Bajo LC, el contenido de GLY estuvo por debajo del LQ en todas las profundidades estudiadas (Figura 4.2c, Agosto 2016). El contenido de AMPA bajo SD disminuyó en los primeros 10 cm del suelo, aumentando entre 10 y 20 cm (Figura 4.2d, Agosto 2016). Bajo LC, el contenido de AMPA mostró un aumento en 0-10 cm y una disminución en 30-40 cm (Figura 4.2e, Agosto 2016).

4.3.3. Acumulación de GLY durante el ciclo de cultivo y su relación con las propiedades del suelo

Los valores de GET inicial (Junio 2015) y final (Agosto 2016) observados en el perfil de suelo estudiado (0-40 cm) fueron expresados como masa de ingrediente activo por hectárea, a través de la densidad aparente del suelo correspondiente a cada fecha particular. Los valores medios observados fueron: SD: 1,96 kg ha⁻¹ y LC: 1,53 kg ha⁻¹ en Junio 2015; y SD: 3,02 kg ha⁻¹ y LC: 2,8 kg ha⁻¹ en Agosto 2016. Los resultados observados implicaron un incremento significativo durante el ciclo de cultivo del 54 % y del 82 % para SD y LC, respectivamente. En los primeros 10 cm del suelo, este incremento fue de 0,27 y 1,21 mg de ingrediente activo por kg de suelo bajo SD y LC, respectivamente.

Con el fin de determinar la influencia de las diferentes propiedades físicas estudiadas en los capítulos 2 y 3, se realizaron análisis de correlación entre los contenidos de GLY y GET entre 0 y 10 cm de profundidad y la correspondiente propiedad física para cada fecha de muestreo (el contenido de GET determinado en Enero de 2016 no fue incluido debido a que no se realizaron determinaciones físicas). Solo se observaron relaciones negativas de GET con la K_0 ($r = -0,76$, $p = 0,03$), la ε_{ma} ($r = -0,74$, $p = 0,028$), θ_{ma} ($r = -0,82$, $p = 0,013$) y una relación positiva entre GLY y la S ($r = 0,67$, $p = 0,04$).

4.4. Discusión

4.4.1. Variación temporal de los contenidos de glifosato y AMPA y su relación con las propiedades del suelo

En general, los valores observados de GLY y AMPA fueron similares a los reportados por otros autores en distintos sitios de la Región Pampeana (Aparicio et al., 2013, Lupi et al., 2015, Primost et al., 2017) y en otras regiones (Sprankle et al., 1975, Roy et al., 1989, Newton et al., 1994, Mamy et al., 2016). Los resultados mencionados en la sección anterior muestran que tanto el GLY como el AMPA son retenidos fuertemente en los primeros centímetros del suelo. Esta alta retención observada durante todo el ciclo de cultivo puede deberse a los elevados contenidos de CO y a una mayor CIC en la superficie del suelo (Figura 4.1a) en ambos tratamientos, comportamiento reportado también por otros autores (Lupi et al., 2015, Okada et al., 2016). Sin embargo, el análisis de la variación temporal, puso en evidencia que el transporte vertical tanto de GLY como AMPA puede ocurrir, dependiendo de diferentes factores tales como precipitaciones cercanas a la aplicación y de distintas propiedades hidráulicas del suelo. A partir de los análisis

de correlación, se observó una relación negativa del GET con K_0 , ϵ_{ma} y θ_{ma} , indicando que mayores valores de estas propiedades puede derivar en una menor retención de GLY y AMPA, favoreciendo el transporte vertical a mayores profundidades durante el ciclo de cultivo. Estos resultados están de acuerdo con distintos autores que han reportado que la lixiviación de GLY se debió al transporte preferencial a través de los macroporos del suelo (de Jonge et al., 2000, Kjaer et al., 2005). Por otro lado, se observó relación positiva entre los valores de GLY observados en los primeros 10 cm del suelo y la S. Estos resultados indican que la capacidad de absorber agua rápidamente por parte del suelo, favorece una pronta adsorción, evitando el flujo preferencial (Gimsing et al., 2004). Varios autores mencionaron que la inmovilización del GLY en el suelo se debe a fuerte adsorción a la matriz (Torstensson, 1989, Vereecken, 2005). De los resultados observados, se desprende que la variable S sería un buen indicador indirecto del grado de flujo preferencial que puede presentar un suelo (Clothier et al., 2008).

En este sentido, la fuerte disminución de GLY durante el periodo de barbecho observado en ambos tratamientos en Octubre de 2015 entre los 10 y 40 cm de profundidad, puede ser atribuido a la elevada precipitación registrada entre el muestreo de junio y la primera aplicación en Septiembre de 2015 (311 mm) (Figura 4.2a). Algunos autores reportaron que el GLY puede migrar en profundidad, luego de un evento de precipitación (Peruzzo et al., 2008). Adicionalmente las malezas pudieron haber interceptado la aplicación de Septiembre, haciendo que una baja cantidad de GLY alcance el suelo.

El incremento de GLY y AMPA observado entre los 20 y los 40 cm de profundidad en Diciembre de 2015 puede atribuirse a la precipitación registrada el día siguiente a la aplicación (38 mm) (Borggaard y Gimsing, 2008, Peruzzo et al., 2008). El transporte vertical pudo ser favorecido por los mayores valores de K_0 , ϵ_{ma} y θ_{ma} comparados con los observados en fechas de muestreo anteriores (Figura 2.3a y Figura 2.4a, g). Estos resultados concuerdan con la idea de que la presencia de macroporos aumenta la lixiviación de GLY y AMPA, especialmente cuando ocurre una precipitación cercana posterior a la aplicación.

Valores constantes y menores de GLY bajo SD y LC, respectivamente, en Enero de 2016 en comparación con el muestreo previo significó que la tercera aplicación no produjo un aumento en los niveles de GLY en el suelo. Esto se debió probablemente a la intercepción del herbicida por parte del cultivo de soja y de las malezas (Landry et al., 2005, Peruzzo et al., 2008). Sin embargo, la redistribución del GLY hacia mayores profundidades bajo SD se puede atribuir a las elevadas precipitaciones registradas entre la aplicación de GLY y esta fecha de muestreo (Figura 4.2b, Enero 2016), junto con mayores valores de K_0 , θ_{ma} y ϵ_{ma} , como fue mencionado anteriormente. Este transporte vertical fue más pronunciado bajo LC, al presentar mayores valores de K_0 , θ_{ma} y ϵ_{ma} en comparación con SD (Figura 2.3a y Figura 2.4a, g). Esto pudo haber facilitado el transporte vertical, pero solo hasta la profundidad de labranza (0-20 cm) (Jarvis, 2007).

Durante el ciclo estudiado, el cultivo de soja fue afectado por un ataque de *Nezara viridula* durante el periodo vegetativo, produciendo una fuerte defoliación. El incremento de GLY en 0-10 cm y en 10-20 cm bajo SD y LC, respectivamente, observado entre Enero y Marzo de 2016 puede ser atribuido al herbicida retenido

en los residuos de la soja y de las malezas, liberados una vez producida la defoliación (Arregui et al., 2004, Rampoldi et al., 2011, Mamy et al., 2016). Bajo LC, la degradación de los residuos vegetales fue seguida de un proceso de lixiviación favorecido por valores elevados de K_0 y ϵ_{ma} (Figura 2.4a, g). Como se mencionó para fechas previas de muestreo, pareciera que la profundidad de labranza limitaría el transporte vertical de GLY. Otra posible explicación es la translocación del GLY de las hojas al suelo a través de la exudación de las raíces (Laitinen et al., 2007). Estos autores encontraron en el suelo entre el 8 y el 12 % del GLY aplicado, 45 días después de realizada la aplicación, mostrando que la translocación de GLY a través de las raíces es rápida. Sin embargo, estas dos alternativas antes mencionadas exceden los objetivos de la presente tesis. El contenido de AMPA a 0-10 cm y 10-20 cm entre Enero y Marzo de 2016 aumentó en ambos tratamientos, mostrando un mayor incremento bajo SD en los primeros 10 cm. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por otros autores quienes mencionaron mayor persistencia de distintos pesticidas en suelos con elevado contenido de CO (Mazzoncini et al., 1998, Zablotowicz et al., 2000). Adicionalmente, se ha demostrado que luego de la absorción de GLY por parte de la planta, ocurre una rápida translocación a todas las partes de la planta de soja, siendo el AMPA el principal metabolito de degradación en las hojas (Arregui et al., 2004).

Luego de la cosecha del cultivo, la disminución del contenido de GLY por debajo del LQ observado bajo LC en todas las profundidades estudiadas, puede ser atribuida a la degradación del herbicida, reflejado en mayores valores de AMPA en comparación con el muestreo anterior. Algunos autores mencionan que la degradación de GLY es significativamente mayor en suelos bajo LC en comparación

con labranzas conservacionistas (Cassigneul et al., 2016). Estos autores mencionan que la formación de metabolitos, como el AMPA, es mayor en suelos con poca cubierta vegetal.

4.4.2. Acumulación de glifosato durante el ciclo de cultivo de soja

Los resultados mencionados en el apartado 4.3.3 confirman la idea que tanto el GLY como el AMPA se acumulan en el suelo. Esto está de acuerdo con reportes previos que indican que la elevada adsorción del GLY al suelo puede reducir su degradación (Veiga et al., 2001, Okada, 2014). Otra posible explicación para esta acumulación es que el tiempo transcurrido entre aplicaciones es menor al DT_{90} (tiempo necesario para la disipación del 90 % de la concentración aplicada) del GLY y AMPA, que ha sido reportado entre 40 y 280 días y 23 y 958 días, respectivamente (Laitinen et al., 2006). El contenido de GET en Junio de 2015 fue aproximadamente la mitad de lo que corresponde al total anual aplicado ($4,8 \text{ kg ha}^{-1}$), mostrando una acumulación previa. Este proceso fue claramente evidenciado con el contenido de GET en el último muestreo, mostrando que una gran proporción del GLY aplicado puede alcanzar el suelo y pseudo-persistir. Esto está en acuerdo con lo reportado por Primost et al. (2017) quienes encontraron una correlación positiva entre la concentración de GLY medida en suelo y el número previo de aplicaciones, con un incremento de 1 mg de GLY por kg de suelo cada 5 aplicaciones en los primeros 5 cm del suelo. En la presente tesis, los incrementos de GET en los primeros 10 cm del suelo fueron de 0,27 y 1,21 mg kg^{-1} para SD y LC, respectivamente, estando de acuerdo a lo reportado previamente. Adicionalmente, estos autores enfatizaron que este problema no solo representa un problema ambiental, sino también productivo.

4.5. Conclusiones

Los contenidos de glifosato y AMPA en el suelo durante el ciclo de cultivo presentan mayor variación temporal y vertical bajo LC en comparación con suelos bajo SD. Dicho transporte vertical es mayor cuando ocurren eventos de precipitación posteriores y cercanos a la aplicación.

El transporte vertical durante el ciclo de cultivo depende de la variación de las propiedades hidráulicas del suelo. Valores elevados de K_0 , θ_{ma} y ε_{ma} aumentan la lixiviación de glifosato y AMPA. Para el conocimiento del autor, este es el primer trabajo en nuestro país que incluye estas variables al análisis del transporte vertical de este contaminante y que muestra que las propiedades físicas e hidráulicas del suelo deben tenerse en cuenta a la hora de determinar el destino ambiental del glifosato y AMPA.

Durante el ciclo de cultivo estudiado y bajo condiciones reales de campo, fue observado que altas tasas de aplicación derivan en la acumulación de glifosato en el perfil de suelo, tanto bajo SD como bajo LC, implicando un serio riesgo ambiental de contaminación de suelos.

La variación temporal de las propiedades hidráulicas del suelo deberá tenerse en cuenta a la hora de evaluar distintos modelos de predicción de la dinámica del glifosato en el suelo.

Capítulo 5 - MODELIZACIÓN Y PREDICCIÓN DE LA DINÁMICA VERTICAL Y TEMPORAL DEL GLIFOSATO A PARTIR DE LAS PROPIEDADES HIDRÁULICAS DEL SUELO.

5.1. Introducción

Predecir el impacto de los distintos sistemas de labranza en el destino ambiental de los pesticidas es una tarea compleja necesaria para mejorar el manejo de la calidad del agua y el recurso suelo y mejorar a su vez la capacidad predictiva de los modelos de transporte. Sin embargo, existe un déficit de conocimiento en la comprensión de los factores que influyen en la dinámica de los pesticidas en el ambiente, y más importante aún, en la efectividad de los sistemas de labranza conservacionistas en cuanto a la reducción del movimiento de pesticidas en el suelo (Eliás et al., 2018). Como se vio en el capítulo 4, bajo ciertas condiciones, los pesticidas pueden presentar movilidad y persistencia, implicando un serio problema ambiental. El uso extensivo del GLY en la agricultura se ha vuelto un serio problema, y sus residuos pueden representar una fuente de contaminación (Primost et al., 2017), haciendo a su vez que el estudio de su movilidad y disipación en el ambiente sea importante.

Si bien los estudios a campo aportan información confiable en cuanto a la movilidad y destino de distintos agroquímicos, los resultados obtenidos no pueden generalizarse a otros tipos de suelo y condiciones climáticas, son demandantes en tiempo y generalmente costosos (Baer y Calvin, 1999). En este sentido, la utilización de modelos de simulación, provee una alternativa eficiente y de bajo costo, pudiendo adaptarse a distintas situaciones y tipos de suelo (van Genuchten et al.,

1974, Walker, 1987, Armstrong et al., 2000, Jarvis et al., 2000, Pang et al., 2000, Worrall y Kolpin, 2004, Simunek et al., 2005, Kohne et al., 2006, Simunek y van Genuchten, 2008, Gupta et al., 2012).

En los últimos años se ha incrementado la utilización de modelos numéricos para la predicción del flujo de agua y transporte de solutos en el suelo. Estos modelos están basados en soluciones numéricas de las ya mencionadas ecuación de Richards (Ecuación 1.20) y de la ecuación de convección dispersión (Ecuación 1.35). Un gran número de estudios de simulación han sido publicados para la predicción de la dinámica de un amplio rango de agroquímicos como piretroides, cianazina, metribuzina, triazina, atrazina, isoproturón, entre otros (Sadeghi et al., 1995, Ahuja et al., 2000, Bayless et al., 2008, Luo et al., 2011, Filipovic et al., 2016). En cuanto a la modelización de GLY y AMPA, Mamy et al. (2008) evaluaron su lixiviación en condiciones de campo, comparando los valores observados con los obtenidos a través del modelo PRZM, encontrando una buena correlación entre los valores predichos y observados. Klier et al. (2008) simularon el comportamiento del GLY en suelos arenosos a través del modelo LEACHP, encontrando también una muy buena correlación con los valores medidos. Estos autores reportaron que el riesgo de lixiviación de GLY puede ser considerado bajo, debido a la alta adsorción a la matriz del suelo y a su rápida degradación. En Argentina, Peruzzo et al. (2008) utilizaron el modelo multimedia SoilFug para predecir la distribución de GLY en un suelo de Pergamino, encontrando una elevada correlación con los datos observados a campo.

El código HYDRUS (Simunek et al., 2008) ha sido utilizado exitosamente en los últimos años para simular y predecir el movimiento de agua (Garg y Ali, 2000) y de diferentes solutos en diferentes situaciones (Coquet et al., 2005, Dousset et al., 2007, Filipovic et al., 2008, Valdés-Abellán et al., 2014, Alleto et al., 2015, Kodesova et al., 2008). El uso de estos modelos requiere una adecuada descripción de las propiedades hidráulicas, i.e. la función de la CRH y la función de $K(h)$. Generalmente, estas dos funciones se asumen constantes en el tiempo en la mayoría de los estudios de simulación (Schwen et al., 2011b). Sin embargo, la evidencia empírica que contradice este supuesto ha sido reportada ampliamente en la literatura, incluyendo el capítulo 2 de la presente tesis, donde se observó una gran variabilidad temporal de las propiedades hidráulicas estudiadas en todos los sitios de estudio. Estos cambios a los que las propiedades hidráulicas están sujetos, especialmente en el rango cercano a saturación, tendrán un gran impacto en la dinámica hídrica y de solutos. Or et al. (2000) introdujeron un modelo que describe los cambios temporales en las propiedades de retención del suelo luego de realizada la labranza, basado en la distribución de tamaño de poros. Schwärzel et al. (2011) usaron un modelo para describir los cambios temporales en las propiedades hidráulicas inducidos por distintos usos del suelo. Xu y Mermoud (2003) utilizaron una función empírica de decrecimiento de K_0 en la simulación de la dinámica hídrica. Más allá de los trabajos mencionados anteriormente, es poco común la inclusión de la variabilidad temporal de las propiedades hidráulicas en la modelización del flujo de agua y en especial en la modelización de transporte de solutos. En este sentido, la inclusión de la variabilidad temporal de las propiedades

hidráulicas del suelo, podrían mejorar la capacidad predictiva del HYDRUS en el transporte de GLY.

Por otro lado, en los últimos años se han propuesto el uso de índices que estiman el potencial de lixiviación de los pesticidas, siendo de gran utilidad para comparar los riesgos relativos de diferentes estrategias de manejo de plaguicidas en los sistemas productivos y tipos de suelo (Bedmar et al., 2015). Algunos autores han propuesto distintos índices de riesgo de lixiviación basados solo en propiedades de los pesticidas en cuestión (Wilkerson y Kim, 1986, Gustafson, 1989). A su vez, se han propuesto distintos índices que incluyen también propiedades del suelo para la estimación de su riesgo de lixiviación (Rao et al., 1985, Warren y Weber, 1994). Recientemente, Dalpiaz y Andriulo (2017) propusieron un índice que estima la vulnerabilidad del suelo frente a cualquier plaguicida, determinado a partir de las variables textura, pH, MO y grado de flujo preferencial, junto con características de manejo de los distintos pesticidas (dosis, momento y frecuencia de aplicación). Estos autores validaron el índice propuesto en dos sitios contrastantes de la Región Pampeana para varios pesticidas, incluyendo el GLY, mencionando que dicho índice podría constituir una herramienta inicial para la estimación de la movilidad de plaguicidas aplicados a los cultivos a través del perfil de suelo y su predicción de contaminación en la Región Pampeana.

Hipótesis

La dinámica de GLY y AMPA puede modelizarse a partir de la utilización del código HYDRUS 1-D, permitiendo predecir el riesgo de contaminación y acumulación.

La incorporación de la variabilidad temporal de las propiedades físicas en la modelización de glifosato y AMPA a través del código HYDRUS 1-D, mejoran la capacidad de predicción de su dinámica, tanto su transporte como acumulación, en el suelo bajo distintos sistemas de labranza.

La utilización de índices de riesgo de lixiviación permite distinguir la susceptibilidad a la movilidad de GLY y AMPA en distintos sitios de la Región Pampeana.

Objetivos

Evaluar la capacidad predictiva del modelo HYDRUS 1-D en la dinámica del glifosato en la Región Pampeana y evaluar la importancia relativa de incorporar la variabilidad temporal de las propiedades hidráulicas.

Evaluar el uso de índices de riesgo de lixiviación en la predicción de la movilidad de GLY y AMPA en tres sitios de la Región Pampeana.

5.2. Materiales y métodos

5.2.3. Sitios experimentales

El estudio se llevó adelante en los tres sitios experimentales mencionados en el apartado 1.7. Los datos meteorológicos necesarios para la simulación de flujo de agua y transporte de GLY y AMPA fueron tomados de las estaciones meteorológicas pertenecientes a INTA Chascomús, INTA Pergamino e INTA Anguil. Los datos de precipitaciones y temperatura media para cada sitio se muestran en la figura 5.1.

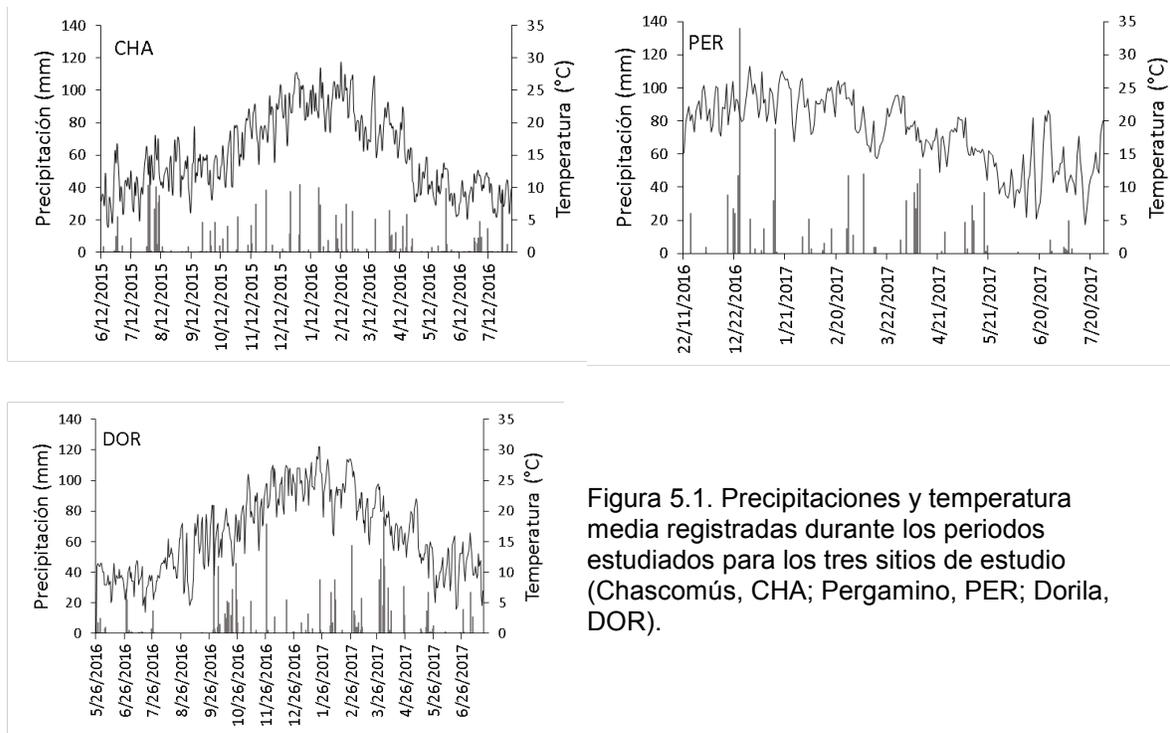


Figura 5.1. Precipitaciones y temperatura media registradas durante los periodos estudiados para los tres sitios de estudio (Chascomús, CHA; Pergamino, PER; Dorila, DOR).

En cada fecha de muestreo de propiedades físicas, detalladas en el apartado 1.8, se determinó el contenido de humedad volumétrico en los primeros 40 cm del suelo, a intervalos regulares de 10 cm (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm). Las propiedades hidráulicas de entrada para la simulación (θ_s , α , n y K_0) fueron obtenidas en las fechas de muestreo según las tablas 1.6, 1.7, 1.8, ya presentadas en el capítulo 2. Las aplicaciones de GLY realizadas en los distintos ciclos de cultivo en cada sitio (dosis y momento de aplicación) se detallan en las tablas 1.3, 1.4 y 1.5 para CHA, PER y DOR, respectivamente. Para la validación de la simulación utilizada, se compararon los datos simulados en CHA, con los contenidos de GLY y AMPA observados a campo, como se describió en el capítulo 4.

5.3. Simulación numérica

El transporte de GLY y AMPA durante los ciclos de cultivo estudiados fueron numéricamente simulados utilizando el código HYDRUS 1-D (Simunek et al., 2005), el cual es un modelo numérico de la zona no saturada para el análisis de movimiento de agua y solutos en el suelo. El programa resuelve numéricamente la ecuación de Richards (Ecuación 1.20) para el flujo de agua y la ecuación de convección-dispersión (Ecuación 1.35) para el transporte de solutos.

El flujo no estacionario de agua es descrito por la ecuación de Richards en una dimensión en su versión modificada

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K(h) \left(\frac{\partial h}{\partial x} + 1 \right) \right] - A \quad (5.1)$$

Donde h es la carga hidráulica [L], θ es el contenido de agua volumétrico [L^3L^{-3}], x es la coordenada espacial [L], A es el término sumidero [$L^3L^{-3}T^{-1}$], y K es la conductividad hidráulica [LT^{-1}] a distintas tensiones h , [L].

El transporte de solutos unidimensional es descrito por la siguiente ecuación de derivadas parciales

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} + \rho \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial qc}{\partial x} - \mu_w \theta c - \mu_s \rho s \quad (5.2)$$

Donde

$$s = K_d c \quad (5.3)$$

Siendo c y s son las concentraciones en la fase líquida [ML^{-3}] y sólida [MM^{-1}], respectivamente; q es el flujo de agua [LT^{-1}], μ_w y μ_s son las tasas constantes de primer orden para las fases líquidas y sólidas, respectivamente, ρ es la densidad

aparente del suelo [ML^{-3}], D es el coeficiente de dispersión efectivo [L^2T^{-1}] para la fase líquida y K_d es el coeficiente de adsorción [L^3M^{-1}]. El esquema de elementos finitos de Galerkin es utilizado para la distribución espacial, mientras que el esquema de diferencias finitas implícitas es utilizado para la variación temporal de las variables de las ecuaciones 5.1 y 5.2 (Gupta et al., 2012).

5.3.1. Discretización espacio-temporal

La profundidad del suelo fue definida en 40 cm, dividiendo el perfil en 39 elementos con 40 nodos. Se utilizaron elementos de menor tamaño en la zona cercana de transmisión, donde las propiedades del suelo varían drásticamente, con el objetivo de garantizar la estabilidad de la simulación. Las simulaciones se hicieron con un intervalo de tiempo diario durante los periodos estudiados. El *time-step* fue fijado en 0,0001 día.

5.3.2. Condiciones de contorno iniciales

La condición inicial para cada simulación fue el contenido de agua volumétrico correspondiente al $t=0$ (primer fecha de muestreo), i.e.

$$\theta(x, t) = \theta_i(x, 0), \text{ para } -L \leq x \leq 0 \quad (5.4)$$

Donde θ_i es el contenido de agua inicial y L es la profundidad del suelo.

La condición atmosférica fue determinada como la condición de contorno superior, mientras que como condición de contorno inferior se eligió drenaje libre, debido a la ausencias de impedancias:

$$\frac{\partial h}{\partial x} = 0 \quad x = -L \quad (5.5)$$

La concentración inicial en el perfil de suelo correspondió a los contenidos de GLY y AMPA determinados a campo para el sitio CHA (capítulo 4) correspondiente a la primer fecha de muestreo, utilizando dichos valores para PER y DOR

$$C(x, t) = C_i(x, 0), \text{ para } -L \leq x \leq 0 \quad (5.6)$$

La condición de contorno superior fue establecida como concentración de soluto en la fase sólida del suelo, mientras que la condición de contorno inferior fue establecida en gradiente de concentración cero

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x \rightarrow L-} = 0 \quad (5.7)$$

5.3.3. Parámetros hidráulicos y de transporte de solutos

El código HYDRUS 1-D requiere parámetros de entrada para la modelización del flujo de agua. Estos parámetros fueron determinados a partir de la CRH y de los ensayos de infiltración a campo (Capítulo 2). Para cada sitio y labranza se realizaron dos tipos de simulaciones de dinámica de agua y GLY en el suelo. La primera se realizó considerando los valores de K_0 , α , n y θ_s constantes a lo largo de los distintos ciclos de cultivo, utilizando los valores iniciales de cada ciclo de cultivo, correspondientes a la primera fecha de muestreo. La segunda simulación se hizo considerando K_0 , α , n y θ_s variables, donde cada simulación correspondió a un periodo delimitado entre fechas de muestreo (Tablas 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5 y 2.6). Los parámetros hidráulicos obtenidos en cada una de estas simulaciones fueron empalmados con los observados para el periodo siguiente, según Schwen et al. (2011b); mientras que los valores de GLY y AMPA iniciales para cada una de estas

simulaciones fueron los valores finales obtenidos a partir de la simulación previa, para permitir una descripción continua adecuada.

En cuanto a los parámetros de transporte de solutos, los coeficientes de adsorción para cada sitio y labranza se obtuvieron a partir de la función de pedotransferencia propuesta por De Gerónimo et al. (2018). Los coeficientes de partición entre la fase sólida y líquida fueron obtenidos de Melo (1996), mientras que la tasas de degradación de primer orden fueron obtenidas de Okada (2014). Todos los parámetros utilizados se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Parámetros hidráulicos (contenido hídrico a saturación, θ_s ; parámetros de van Genuchten, α y n ; conductividad hidráulica saturada, K_0) y de transporte (coeficiente de adsorción, K_d ; dispersividad, λ) utilizados en las distintas simulaciones para los distintos sitios (Chascomús, CHA; Pergamino, PER; Dorila, DOR) y sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC).

Sitio	Simulación	θ_s		α		n		K_0		K_d		λ_d	
		SD	LC	SD	LC	SD	LC	SD	LC	SD	LC	SD	LC
CHA	Jun 15 - Ago 16	0,53	0,53	0,06	0,07	1,20	1,21	3,22	3,86	99,4	103,2	1,30	1,30
	Oct 15- Dic 15	0,52	0,53	0,04	0,21	1,21	1,17	0,91	3,28	99,4	103,2	1,30	1,30
	Dic 15 - Mar 16	0,53	0,55	0,15	0,10	1,18	1,20	2,27	3,20	99,4	103,2	1,30	1,30
	Mar 16 - Ago 16	0,53	0,53	0,24	0,22	1,13	1,15	2,53	4,71	99,4	103,2	1,30	1,30
PER	Nov 16 - Jul 17	0,53	0,55	0,17	0,27	1,23	1,19	1,57	1,27	96,2	94,1	1,17	1,17
	Ene 17 - Mar 17	0,56	0,56	0,03	0,59	1,28	1,16	0,92	2,88	96,2	94,1	1,17	1,17
	Mar 17 - Jul-17	0,52	0,50	0,03	0,22	1,27	1,17	0,47	1,36	96,2	94,1	1,17	1,17
DOR	May 16 - Jul 17	0,54	0,6	0,04	0,06	1,45	1,48	1,52	1,65	28,7	27,4	0,81	0,81
	Ene 17 - Jul 17	0,56	0,57	0,02	0,02	1,92	1,63	2,27	2,43	28,7	27,4	0,81	0,81

Para la obtención del parámetro de dispersividad (λ_d) de los tres suelos bajo estudio, se realizaron curvas de paso (CP) con un trazador inerte (LiBr). Se utilizaron columnas de acero inoxidable de 16 mm de diámetro interno. Las columnas están

provistas de 2 filtros de 25 μm de politetrafluoroetileno formado por anillos concéntricos en ambos extremos para evitar el paso de partículas y conseguir una distribución uniforme del flujo. Las columnas se cierran con dos tuercas que se acoplan a la columna, a través de la cual se realiza la conexión a las tuberías de entrada y salida de la solución con el soluto. La columna se conectó mediante tubos de politetrafluoroetileno a una bomba peristáltica Minipuls 3M312 (Gilson, Villiers Le Bel, Francia), utilizando una válvula de seis vías (Omnifit) que permite seleccionar las diferentes soluciones de interés. La solución efluente fue recolectada mediante un colector de fracciones automático (Varian ProStar 704- Fraction Collector) que posteriormente fueron almacenadas en frío hasta su análisis. Para la estabilización del suelo se usó nitrato de potasio (KNO_3 0,05 M) como solución electrolítica. Dichos ensayos se realizaron en el laboratorio de Ingeniería Hidráulica y Ambiental del Dpto. de Ing. Civil de la Universidad de Alicante, España.

Las columnas se empaquetaron bajo vibración con la fracción de suelo menor a 2 mm hasta alcanzar una densidad aparente igual a la de campo (OECD, 2000). Posteriormente se conectó la columna al sistema de bombeo y se saturó con solución electrolítica hasta obtener flujo constante. Los ensayos se realizaron a una velocidad de flujo constante de 3 cm h^{-1} . La selección de esta velocidad se realizó en base al promedio de las conductividades hidráulicas saturadas determinadas en campo de los suelos estudiados. Se realizó la inyección de un pulso de trazador equivalente a un volumen de poros de LiBr (0,01 M (C_0)). Se recolectaron muestras de efluente cada 16 minutos. Se midió la conductividad eléctrica de la solución electrolítica y de las muestras del efluente utilizando un electrodo (EC electrodo,

Eijkelkamp®). A partir de los valores de conductividad eléctrica de la solución electrolítica y del efluente, se determinó la concentración de bromuro (C_i) según Larsbo et al. (2014). El ensayo se realizó por triplicado para cada suelo. El modelo utilizado para el ajuste de las CP se basa en la ecuación de convección-dispersión (Ecuación 1.35), que asume que existe el equilibrio local, el medio es homogéneo y la condición de flujo estacionario.

De esta manera, los datos de concentración de Br^- en el efluente a distintos tiempos se ajustaron con el código HYDRUS 1-D. La dispersividad (λ_d) de los distintos suelos se calculó despejándola de la siguiente ecuación (Okada, 2014):

$$D_s = \lambda_d v + D_0 \quad (5.9)$$

donde D_0 es la difusión molecular. Considerando D_0 despreciable la λ_d puede expresarse como (Vanderborght y Vereecken, 2007):

$$\lambda_d = D_s/v \quad (5.10)$$

Las CP realizadas para los tres sitios de estudio mostraron simetría, con un único pico, lo que indica un correcto empaquetamiento y ausencia de cualquier mecanismo de adsorción, precipitación o exclusión aniónica (Candela et al., 2007) (Figura 5.2).

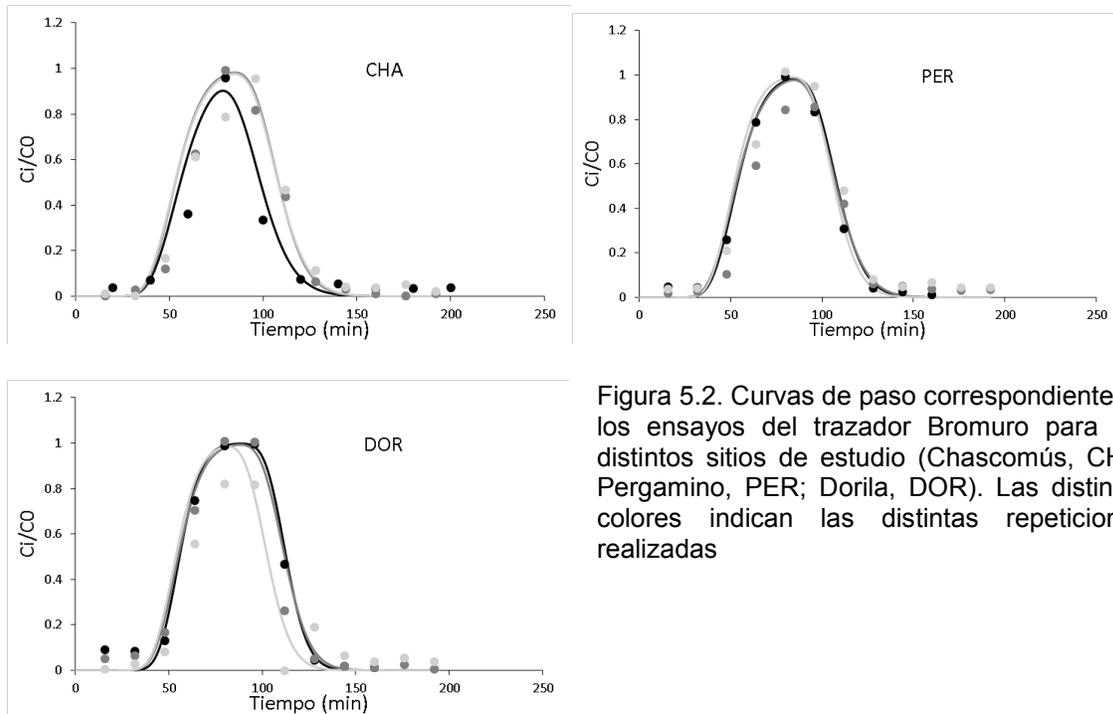


Figura 5.2. Curvas de paso correspondientes a los ensayos del trazador Bromuro para los distintos sitios de estudio (Chascomús, CHA; Pergamino, PER; Dorila, DOR). Los distintos colores indican las distintas repeticiones realizadas

Asímismo, la recuperación de masa estuvo por encima del 95 %. El ion Br se comportó como un soluto ideal, permitiendo aplicar la ecuación de convección-dispersión para solutos no reactivos (ecuación 5.8). Los valores de λ_d calculados para los distintos sitios estuvieron dentro del mismo orden de magnitud que los reportados por otros autores para suelos similares (Ersahin et al., 2002, Montoya et al., 2006, Candela et al., 2007, Bedmar et al., 2008, Okada et al., 2014). Se observó que los sitios CHA y PER presentaron la mayor dispersividad comparado con DOR. Estos resultados están de acuerdo con lo encontrado por otros autores, quienes han reportado mayores valores de λ_d relacionados positivamente con suelos de textura fina y estructurados (Ersahin et al., 2002, Perfect et al., 2002, Okada et al., 2014).

5.4. Índice de riesgo de lixiviación

Para cada sitio y labranza se calculó el índice GWCP (Groundwater Contamination Potential) modificado según Dalpiaz y Andriulo (2017). Este índice

integra la vulnerabilidad del suelo frente a cualquier plaguicida, SLPI (estimado a partir de las variables textura, pH, contenido de MO del espesor 0-20 cm y de la susceptibilidad del suelo a presentar flujo preferencial) con otro índice que depende del propio plaguicida, PLPI. El índice GWCP se calculó entonces de la siguiente manera:

$$GWCP = \frac{SLPI+PLPI}{200} * 100 \quad (5.11)$$

Donde el SLPI es el índice de vulnerabilidad del suelo que recibe el plaguicida (varía entre 0 y 100) y PLPI es el índice de potencial de lixiviación del plaguicida (varía entre 0 y 100). El índice SLPI se define como

$$SLPI = 0,6369(SLP \text{ valor})14,65 \quad (5.12)$$

Donde el SLP valor se calcula como

$$SLP \text{ valor} = \text{valor MO} + \text{valor Textura} + \text{valor pH} + \text{valor Flujo Preferencial} \quad (5.13)$$

Los valores de cada término de la ecuación 5.13 se determinaron según Dalpiaz y Andriulo (2017) (Tablas 5 en Dalpiaz y Andriulo, 2017). El cálculo del PLPI se realizó del siguiente modo:

$$PLPI = 14,2857 * \log_{10}(PLP \text{ valor}) + 57,1429 \quad (5.14)$$

Donde el PLP valor se determinó según:

$$PLP \text{ valor} = \frac{T_{1/2} * R * F}{K_{oc}} \quad (5.15)$$

Donde $T_{1/2}$ es el tiempo de vida media del plaguicida; R es el producto entre la tasa de aplicación del ingrediente activo por unidad de superficie y el número de aplicaciones durante el ciclo del cultivo (en $L\ ha^{-1}$); F es la fracción de plaguicida que alcanza el suelo durante una aplicación estimada (F=1 aplicación en pre emergencia, F=0,5 en posemergencia) y Koc es la afinidad del plaguicida por la MO del suelo.

Los valores del índice SLPI de cada variable para los sitios de estudio de la presente tesis se asignaron según Dalpiaz y Andriulo (2017) (Tablas 5 en Dalpiaz y Andriulo, 2017), mientras que los valores de $T_{1/2}$ (CHA-SD: 23 días, CHA-LC: 20 días; PER-SD: 31 días, PER-LC: 38 días; DOR-SD: 11 días, DOR-LC: 9 días) se obtuvieron de Okada (2014) y el valor de Koc ($3772\ LKg^{-1}$) se obtuvo de Dalpiaz et al., (2017).

5.5. Evaluación de la eficiencia del HYDRUS 1-D

A partir de los valores de GLY y AMPA observados en el sitio CHA durante el ciclo de cultivo estudiado, se evaluó la eficiencia de las simulaciones a través del cálculo de tres indicadores estadísticos (Mamy et al., 2008):

(i) El coeficiente de correlación r, el cual es una medida del grado de asociación entre la simulación y los valores medidos, e indica si la forma de la distribución de GLY y AMPA simulado en el perfil de suelo es similar a la observada en cada fecha de muestreo:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - \hat{O})(S_i - \hat{S})}{[\sum_{i=1}^n (O_i - \hat{O})^2]^{1/2} [\sum_{i=1}^n (S_i - \hat{S})^2]^{1/2}} \quad (5.16)$$

donde O_i y S_i son los valores observados y simulados respectivamente, \hat{O} y \hat{S} son los valores medios observados y simulados respectivamente y n es el número de muestreos.

Si $r = 1$ (-1), entonces se trata de una correlación perfecta positiva (o negativa) entre los valores observados y simulados.

(ii) El error cuadrático medio (RMSE), que indica en forma porcentual la diferencia entre los valores simulados y observados

$$RMSE = \frac{100}{\hat{O}} \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(S_i - O_i)^2}{n}} \quad (5.17)$$

El límite inferior para el RMSE es 0, que en dicho caso no existe diferencia entre los valores simulados y observados.

(iii) El coeficiente de masa residual (CRM), el cual es un indicador de la tendencia del modelo a sobreestimar o subestimar las medidas:

$$CRM = \frac{\sum_{i=1}^n O_i - \sum_{i=1}^n S_i}{\sum_{i=1}^n O_i} \quad (5.18)$$

Valores negativos (o positivos) indican que la mayoría de los valores simulados son mayores (o menores) que los observados. Un valor de CRM igual a 0 denota que no existen desvíos en la distribución de los valores predichos con respecto a los observados.

5.6. Resultados y discusión

5.6.1. Predicción de la movilidad y acumulación de Glifosato y AMPA

La distribución vertical de GLY y AMPA en el sitio CHA fue en general bien predicha (Figuras 5.3 y 5.4). Para ambos sistemas de labranza, en la mayoría de los momentos de muestreo, se observó una buena predicción en la forma de la distribución vertical tanto de GLY como AMPA ($r > 0,7$), excepto en Marzo de 2016 bajo LC y en Agosto de 2016 para SD y LC (Figuras 5.3 y 5.7). En ambos sistemas de labranza, se observaron los menores valores de r hacia el final del ciclo de cultivo para ambas moléculas estudiadas, indicando una disminución en la eficiencia predictiva para el largo plazo. A su vez se observó una sobreestimación de los contenidos de GLY y AMPA ($CRM < 0$) (Tabla 5.2). Dicha sobreestimación fue mayor para el contenido de GLY bajo LC, debido a la ausencia de GLY medido en Agosto de 2016. Para ambas moléculas, la sobreestimación se dio entre 0 y 20 cm, mientras que entre 20 y 40 cm, se observaron concentraciones simuladas menores en comparación con los valores medidos, particularmente entre 30 y 40 cm, estando de acuerdo con lo reportado Klier et al. (2008). Los procesos de lixiviación, donde la cantidad de GLY medidos en profundidad fueron mayores que en superficie, no fueron correctamente predichos (Figura 5.3- c, d, e, h, i), probablemente debido a que el modelo no consideró procesos como el flujo preferencial. Distintos autores han reportado resultados similares, donde mencionan que la distribución vertical de isoproturón (Filipovic et al., 2014) y GLY y AMPA (Mamy et al., 2008), fue correctamente predicha por los modelos planteados, excepto durante los procesos de flujo preferencial.

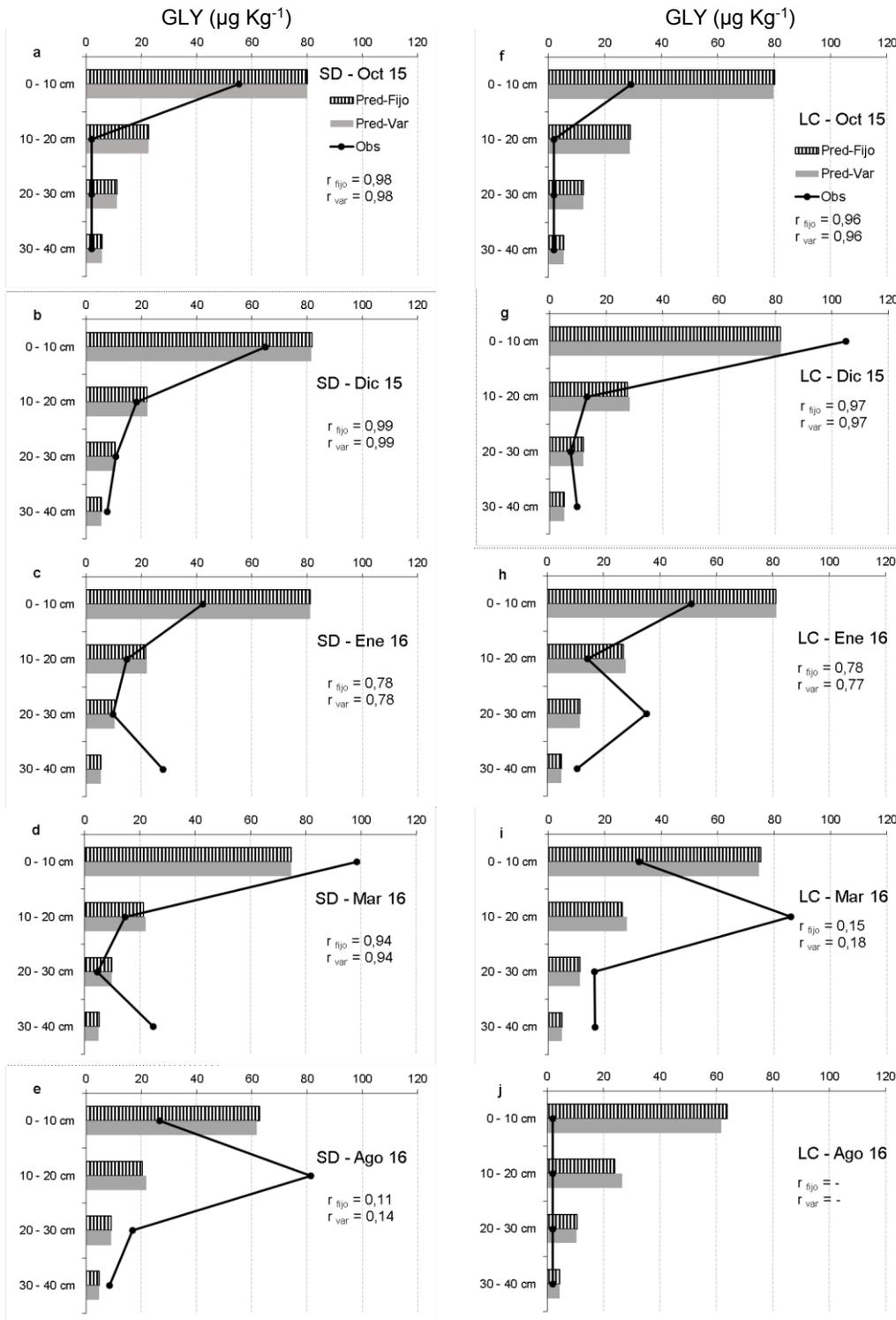


Figura 5.3. Valores de glifosato (GLY) observados (Obs) y predichos (Pred) a partir de los parámetros hidráulicos fijos (Fijo) y variables (Var) para los distintos sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC) para los distintos momentos de muestreo.

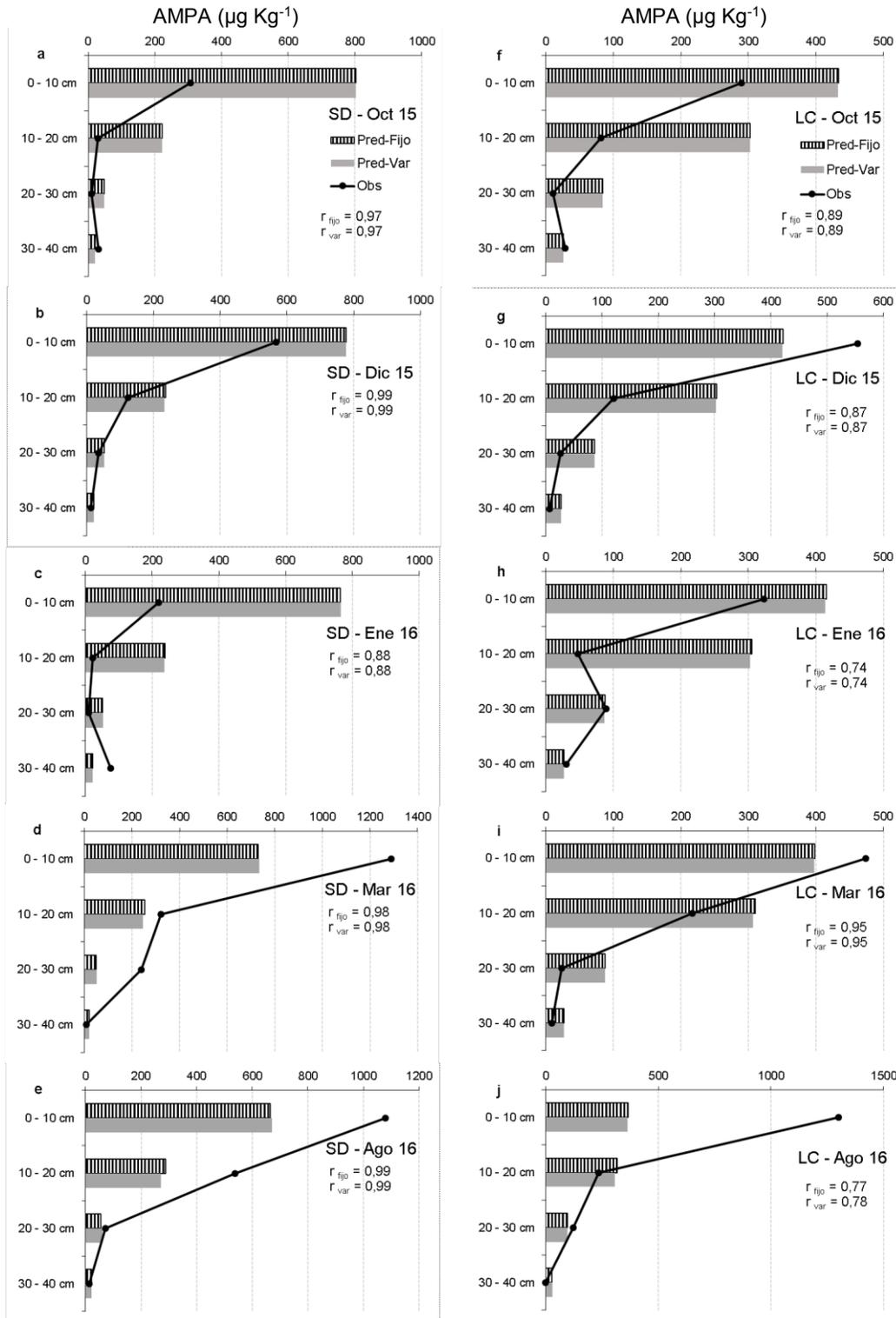


Figura 5.4. Valores de AMPA observados (Obs) y predichos (Pred) a partir de los parámetros hidráulicos fijos (Fijo) y variables (Var) para los distintos sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC) para los distintos momentos de muestreo.

Los valores de RMSE observados para GLY y AMPA a lo largo del ciclo de cultivo fueron similares a los reportados por Mamy et al. (2008), indicando una eficiencia de la predicción por parte del modelo similar a esos autores. Sin embargo, estos valores estimados fueron relativamente altos, debido a las sobreestimaciones por parte del modelo, especialmente en Octubre de 2015 y Agosto de 2016 para GLY y AMPA, respectivamente.

Tabla 5.2. Valores de los indicadores estadísticos de eficiencia de predicción del movimiento de glifosato (GLY) y AMPA a través del uso del código HYDRUS 1-D.

		SD		LC	
		Fijo	Variable	Fijo	Variable
RMSE	GLY	167,60	165,67	268,70	265,82
	AMPA	201,87	201,77	235,53	235,43
CRM	GLY	-0,07	-0,07	-0,40	-0,40
	AMPA	-0,07	-0,06	-0,04	-0,03

La inclusión de la variabilidad temporal en las propiedades físicas en la modelización de GLY y AMPA resultó en una muy leve mejoría, observándose una disminución en los valores de RMSE y CRM, y un aumento de los valores de r (Tabla 5.2 y Figuras 5.3 y 5.4). En este sentido la incorporación de la variabilidad temporal podría significar en una mejor eficiencia en la predicción de GLY y AMPA en los casos de lixiviación mencionados anteriormente, mostrando una menor retención en los primeros 10 cm y aumentando la cantidad de GLY entre 10 y 20 cm de profundidad observados en Enero, Marzo y Agosto de 2016 para SD y LC (Figura 5.3 y 5.4).

No se evidenció un proceso acumulativo de GLY y AMPA en el sitio CHA, determinado a partir del cálculo de GET a través de la modelización obtenida con HYDRUS 1-D. Los valores simulados fueron: 2,21 kg ha⁻¹ y 1,41 kg ha⁻¹ para SD y LC, respectivamente, en Junio 2015; y 1,95 kg ha⁻¹ y 1,47 kg ha⁻¹ para SD y LC, respectivamente, en Agosto 2018. Los resultados obtenidos a partir de la simulación implicaron una disminución durante el ciclo de cultivo del 11,45 % bajo SD y un aumento del 4,77 % para LC. Estos resultados se contradicen con lo observado en el capítulo 4, e indican una subestimación por parte del modelo de la acumulación de GLY y AMPA, ya reportada por otros autores (Bento et al., 2016, Primost et al., 2017).

Si bien el código HYDRUS 1-D mostró una sobreestimación de los valores de GLY y AMPA en los primeros centímetros del suelo, acompañada de una subestimación a mayores profundidades, en general se observó que a partir de las variables hidráulicas determinadas, la simulación de la dinámica vertical del GLY y AMPA arrojó predicciones satisfactorias en el sitio CHA, mostrando una leve mejoría en su eficiencia a partir de la inclusión de la variabilidad temporal de las propiedades hidráulicas. Dicha capacidad predictiva disminuyó hacia el final del ciclo de cultivo, acompañada por una subestimación en el proceso de acumulación de GLY y AMPA. Sin embargo, a pesar de no haber incluido procesos importantes como el flujo preferencial o la variación de los procesos de degradación en función de la temperatura del suelo, el código HYDRUS 1-D puede ser utilizado razonablemente para la predicción del movimiento de GLY y AMPA en sitios de la Región Pampeana.

5.6.2. Dinámica del GLY y AMPA

En las Figuras 5.5 y 5.6 se muestran los resultados de los contenidos de GLY y AMPA en las distintas profundidades y sistemas de labranza, obtenidos a partir de la modelización realizada con el HYDRUS 1-D para los sitios PER y DOR, respectivamente, durante los ciclos de cultivo estudiados, considerando los parámetros hidráulicos variables. En ambos sitios se observó una tendencia similar entre tratamientos en la variación temporal de GLY y AMPA durante los ciclos de cultivo estudiados. En PER, tanto bajo SD como LC, se observó un fuerte aumento de la cantidad de GLY en los primeros 10 cm del suelo luego de cada aplicación, quedando fuertemente retenido en superficie. En 10-20 cm se observó un incremento en el contenido de GLY luego de la primera aplicación, asociado a las fuertes precipitaciones registradas inmediatamente después (136 mm). Dicho proceso de lixiviación se observó nuevamente en Mayo de 2017, donde se produjo un aumento en la concentración de GLY entre 10 y 20 cm, que coincidió con las fuertes precipitaciones registradas. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por Peruzzo et al. (2008) quienes encontraron en la misma serie de suelos que el GLY puede migrar en profundidad, luego de un evento posterior de precipitación.

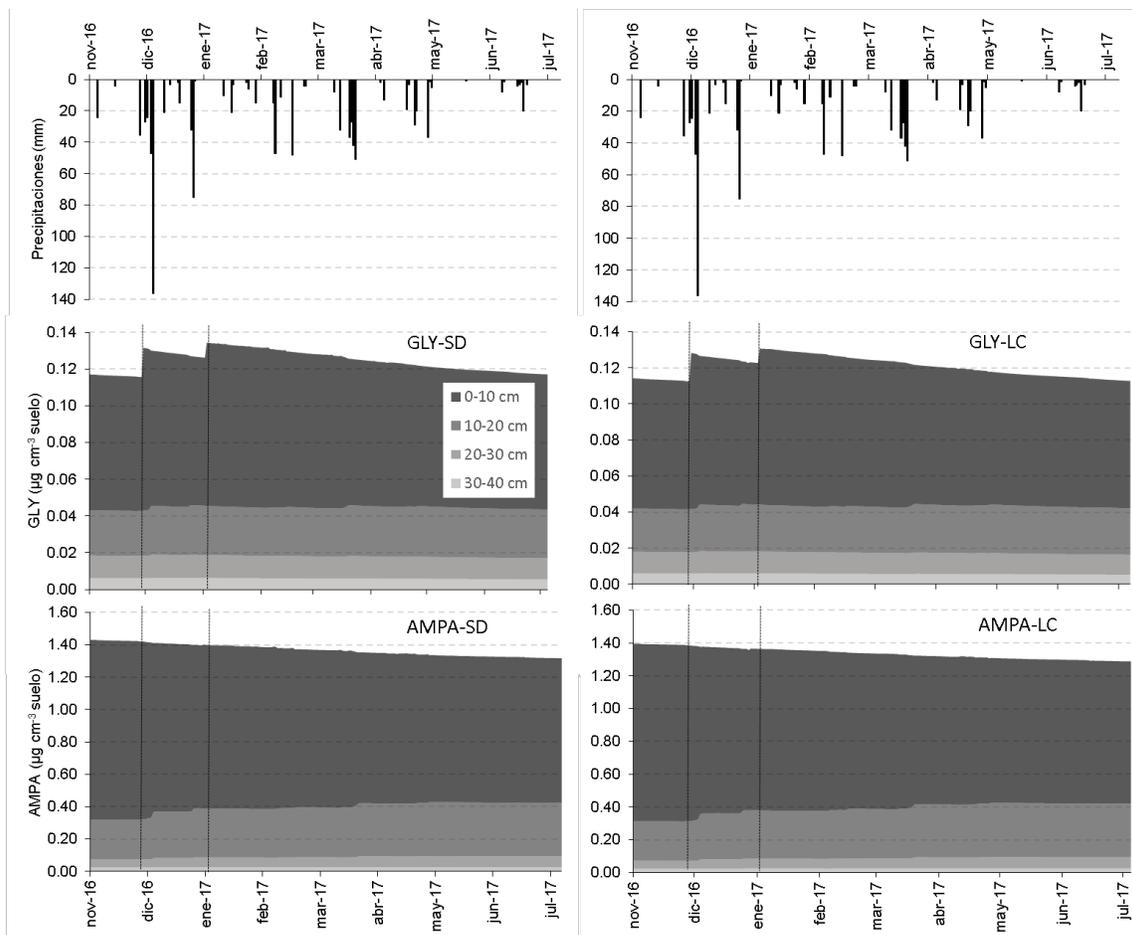


Figura 5.5. Precipitaciones (mm) y contenido de glifosato (GLY) y AMPA ($\mu\text{g cm}^{-3}$ de suelo) para: siembra directa (SD) y labranza convencional (LC), a diferentes profundidades (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm), durante el ciclo de cultivo estudiado en el sitio Pergamino. Líneas punteadas verticales indica las aplicaciones de GLY.

En el sitio DOR el contenido de GLY bajo ambos sistemas de labranza presentó una disminución gradual suave entre Mayo y Septiembre de 2016 en todas las profundidades estudiadas, periodo en el cual no se registraron precipitaciones abundantes. A partir del mes de Septiembre de 2016 se acentuó la disminución de GLY en los primeros 10 cm, observándose a su vez un incremento entre 10 y 30 cm (Figura 5.6), evidenciando la influencia de las precipitaciones en el proceso de lixiviación de GLY (Borggaard y Gimsing, 2008). En cuanto al AMPA, se observó una disminución constante en los primeros centímetros del suelo durante todo el

periodo estudiado, acompañado por un incremento entre 10 y 20 cm, que se vio acelerado durante los eventos de precipitación (Figura 5.6). A diferencia con el sitio PER, se observó una mayor disminución en los contenidos de GLY y AMPA en todas las profundidades estudiadas, asociado a la mayor tasa de degradación relacionada a menores coeficientes de adsorción (Okada, 2014).

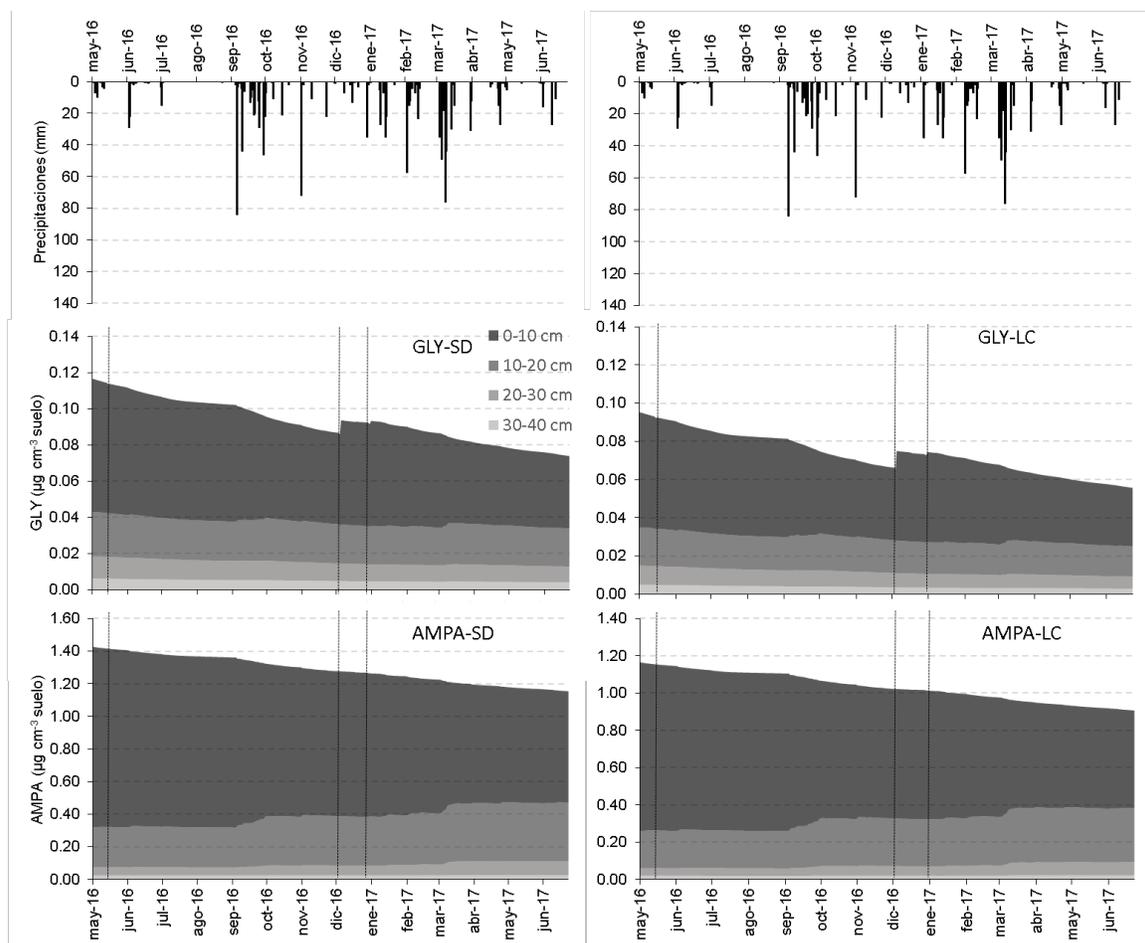


Figura 5.6. Precipitaciones (mm) y contenido de glifosato (GLY) y AMPA ($\mu\text{g cm}^{-3}$ de suelo) para: siembra directa (SD) y labranza convencional (LC), a diferentes profundidades (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm), durante el ciclo de cultivo estudiado en el sitio Dorila. Líneas punteadas verticales indica las aplicaciones de GLY.

En cuanto a la influencia del tipo de labranza, no se observaron diferencias en la dinámica de GLY y AMPA entre tratamientos, probablemente debido a que las variables hidráulicas fueron similares entre tratamientos. Sin embargo, en el sitio

PER bajo LC el contenido de GLY y AMPA entre 0-10 cm fue menor en comparación con SD hacia el final del ciclo de cultivo, con su consecuente aumento entre 10 y 40 cm (Figura 5.7), asociado a mayores valores de K_0 en comparación con SD, que favorecieron el transporte de GLY y AMPA.

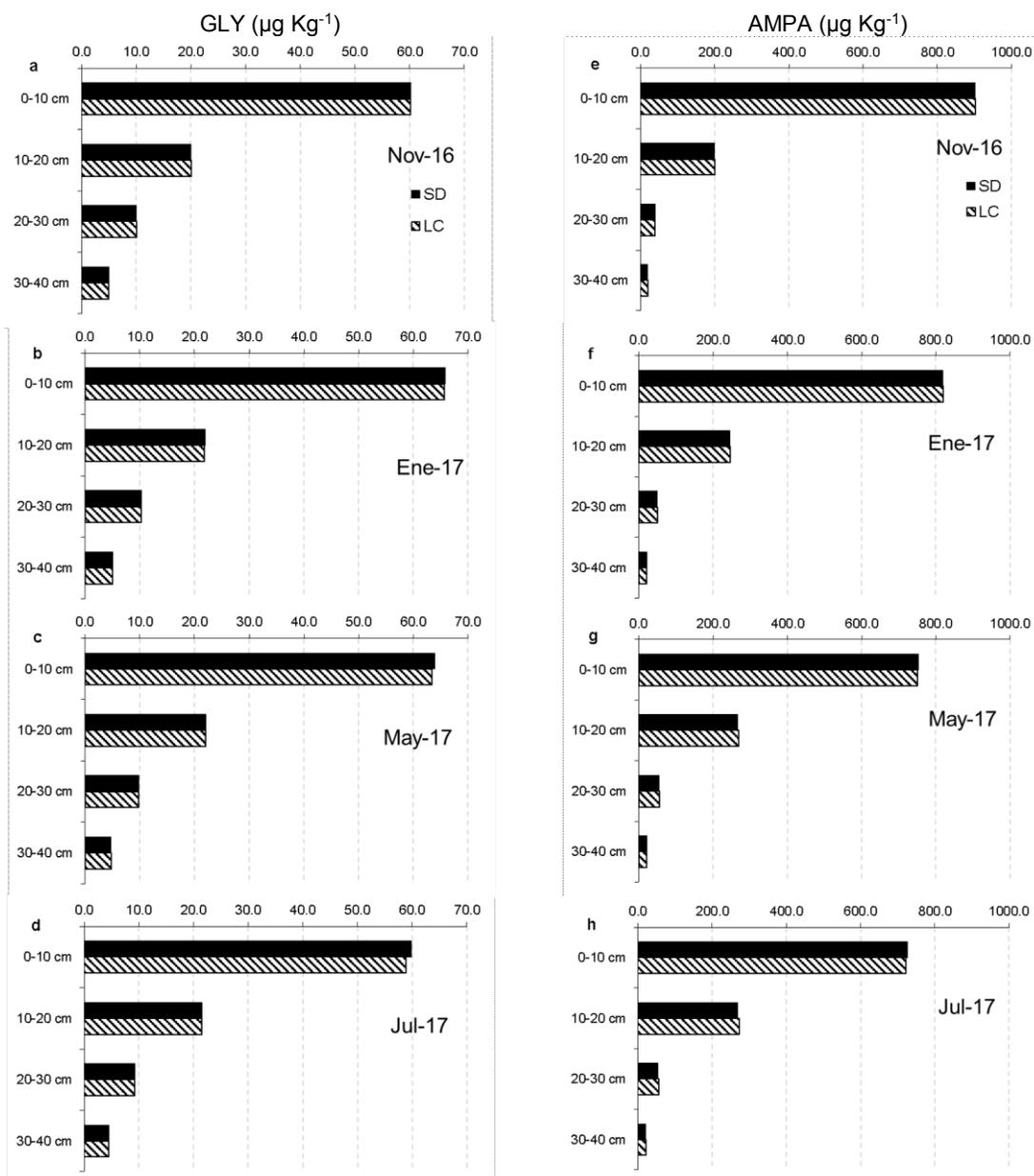


Figura 5.7. Valores de glifosato (GLY) y AMPA para los distintos sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC) y momentos de muestreo en el sitio Pergamino.

En el sitio DOR, el tratamiento LC presentó menores valores de GLY hacia el final del ciclo de cultivo en comparación con SD. Adicionalmente, se observaron mayores valores de AMPA entre 20 y 40 cm bajo LC hacia el final del ciclo de cultivo, mostrando una mayor degradación, seguida de un proceso de lixiviación. Estos resultados coinciden con lo encontrado en el capítulo 4 para el sitio CHA.

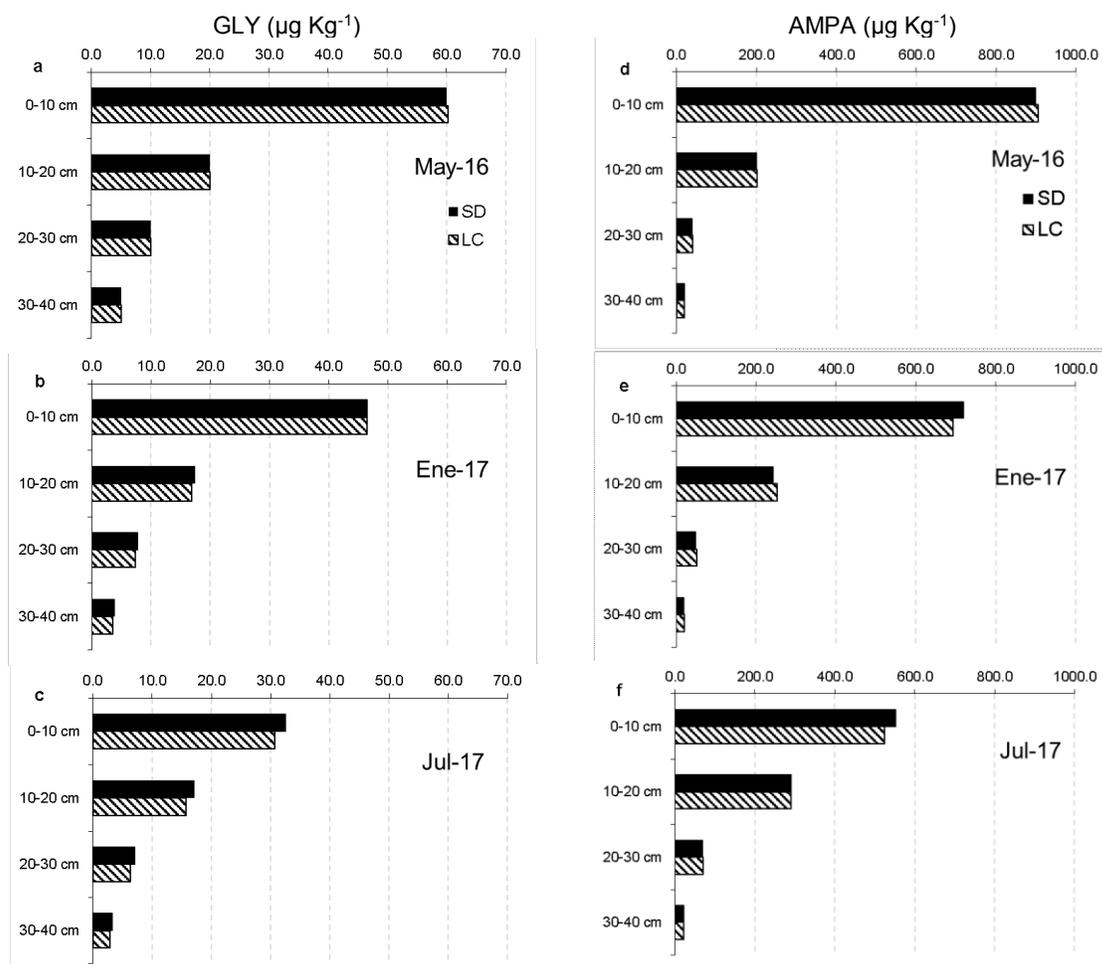


Figura 5.8. Valores de glifosato (GLY) y AMPA para los distintos sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC) y momentos de muestreo en el sitio Dorila.

En cuanto a la influencia del tipo de suelo en el transporte vertical de GLY y AMPA, el sitio PER mostró una fuerte retención de GLY en los primeros 10 cm del suelo bajo ambos sistemas de labranza en el último muestreo (68,8 y 68,6 % para

SD y LC, respectivamente, en 0-10 cm; 22,7 y 22,9 % para SD y LC, respectivamente, en 10-20 cm). En el sitio DOR en Julio de 2017 el contenido de GLY retenido fue menor en 0-10 cm y mayor en 10-20 cm, en comparación con PER (54,2 y 55,1 %, para SD y LC, respectivamente en 0-10 cm; 28,5 y 28,3 % para SD y LC, respectivamente, en 10-20 cm), indicando un mayor transporte vertical en suelos arenosos.

Comparando los índices de riesgo de lixiviación calculados para los tres sitios de estudio, el sitio DOR fue el que mayor riesgo presenta, mostrando un moderado riesgo de lixiviación, mientras que CHA y PER presentaron baja probabilidad de lixiviación (Tabla 5.3). No se observaron diferencias entre tratamientos en cuanto al índice GWPm, excepto en PER, donde el tratamiento LC mostró mayor riesgo de lixiviación en comparación con SD, debido a menores valores de MO, estando de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de la simulación y por otros autores (Okada et al., 2016). El sitio DOR, a pesar de ser el suelo con mayor riesgo de lixiviación y menor capacidad de retención, presentó los menores contenidos de GLY y AMPA totales hacia final del ciclo de cultivo, obtenidos a partir de la simulación, relacionado a una mayor tasa de degradación, lo que indica nuevamente la subestimación del proceso de transporte vertical. La utilización de este tipo de índices puede resultar útil a la hora de inferir la movilidad vertical de GLY en distintos tipos de suelo con diferente textura, pH, flujo preferencial y contenido de CO (Dalpiaz y Andriulo, 2017); sin embargo, a partir de los contenidos de GLY y AMPA observados en CHA y los resultados obtenidos a través de la simulación en PER y DOR, se pone en evidencia la fuerte dependencia de la dinámica de GLY con

factores como la precipitación y su cercanía a los momentos de aplicación, junto con las propiedades hidráulicas, que no son tenidos en cuenta en dichos índices.

Tabla 5.3. Riesgo de lixiviación de glifosato, estimado por el índice GWPM para los tres sitios de estudio (Chascomús, CHA; Pergamino, PER; Dorila, DOR) y los distintos sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC).

	Labranza	PLPI	SLPI	GWPM
CHA	SD	43,57	35,02	39,30 ^b
	LC	43,57	35,02	39,30 ^b
PER	SD	38,47	35,02	36,75 ^b
	LC	38,47	50,31	44,39 ^b
DOR	SD	38,27	57,96	48,11 ^m
	LC	38,27	57,96	48,11 ^m

Riesgo de contaminación: b: Bajo, m: Moderado a: Alto.

Por otro lado, se observó que a menor riesgo de lixiviación, los valores de acumulación durante el ciclo de cultivo (determinado a partir del cálculo de GET a través de la modelización) fueron mayores. A diferencia de CHA bajo LC, CHA bajo SD y PER y DOR en ambos tratamientos, no mostraron procesos de acumulación. Los valores simulados fueron para el sitio PER: 2,29 kg ha⁻¹ y 2,23 kg ha⁻¹ para SD y LC, respectivamente, en Noviembre 2016; y 2,15 kg ha⁻¹ y 1,94 kg ha⁻¹ para SD y LC, respectivamente, en Julio 2017; mientras que para el sitio DOR: 2,28 kg ha⁻¹ y 1,86 kg ha⁻¹ en Mayo 2016; y 1,74 kg ha⁻¹ y 1,60 kg ha⁻¹ en Julio 2017 para SD y LC, respectivamente. Los resultados observados implicaron una disminución durante el ciclo de cultivo del 6,04 % y del 7,41 % para SD y LC, respectivamente en el sitio PER; mientras que en DOR dicha disminución fue del 23,45 % y del 14,02 % para SD y LC, respectivamente. La mayor degradación observada en el sitio DOR estuvo asociada a su menor coeficiente de adsorción que permite una mayor biodisponibilidad del herbicida. A pesar de no haber indicado una acumulación

evidente, los resultados obtenidos a partir de las simulaciones indican que una considerable proporción del GLY aplicado que alcanza el suelo no se degrada totalmente durante el ciclo de cultivo, pudiendo “pseudo-persistir”; esto se debe principalmente a la elevada tasa de aplicación durante el ciclo de cultivo, que resulta significativamente menor que la vida media del compuesto (Primost et al., 2017). Estos resultados indican que la que la elevada adsorción del GLY al suelo puede producir su acumulación (Veiga et al., 2001, Okada, 2014).

Los resultados obtenidos en el presente capítulo muestran la utilidad de los modelos de predicción de transporte de contaminantes en el suelo, junto con la estimación de índices de riesgo. HYDRUS 1-D muestra ser una herramienta útil para determinar el impacto de distintas prácticas agropecuarias. En este estudio, los parámetros de entrada relacionados al transporte de solutos (i.e K_d , tasas de degradación y coeficientes de partición) fueron obtenidos de la literatura, pudiendo afectar la eficiencia de la simulación en los procesos de transporte y acumulación antes mencionados. Klier et al. (2008) mencionan que los modelos de simulación de transporte de solutos son más sensibles a parámetros como el K_d y la tasa de degradación que a parámetros hidráulicos. A su vez, el grado de certeza en los resultados obtenidos por los modelos dependerá de parámetros de entrada certeros (Beulke et al., 2004). Futuros estudios deberán enfocarse en la determinación en laboratorio de los parámetros aquí estimados, junto con la calibración del modelo, para poder determinar más precisamente el impacto de distintos contaminantes en los sistemas agrícolas y su influencia con las propiedades hidráulicas de los suelos.

5.7. Conclusiones

La utilización del código HYDRUS 1-D junto con la utilización de índices de riesgos de lixiviación aplicados en distintos sitios de la Región Pampeana, son útiles para el estudio de la dinámica del GLY y AMPA en el suelo. A partir del uso de dichas herramientas se comprueba que suelos bajo LC con valores de K_0 elevados son más susceptibles al transporte vertical de GLY y AMPA. A su vez, suelos franco arenosos con baja capacidad de adsorción presentan mayores contenidos relativos de GLY y AMPA a mayores profundidades en comparación con suelos franco arcillosos, presentando mayor riesgo de lixiviación, especialmente durante periodos de precipitación intensos. Por el contrario, el código HYDRUS 1-D muestra una subestimación en la predicción de la acumulación de GLY y AMPA.

La incorporación de la variabilidad temporal de las propiedades físicas en la modelización de glifosato y AMPA a través del código HYDRUS 1-D, podría implicar una mejora en la capacidad de predicción de su dinámica en el suelo bajo distintos sistemas de labranza.

Suelos arcillosos con elevada capacidad de adsorción y menor riesgo de lixiviación, mostraron ser más susceptibles a la acumulación de GLY y AMPA durante el ciclo de cultivo, presentando un posible impacto ambiental negativo.

Capítulo 6 – CONCLUSIONES GENERALES

A partir de los resultados obtenidos en la presente tesis se ha podido observar que las propiedades físicas e hidráulicas que describen el flujo de agua en el suelo presentan variación temporal durante el ciclo de cultivo, y son afectadas por el sistema de labranza y el tipo de suelo. Suelos bajo LC generalmente presentan mayores valores de conductividad hidráulica, macroporosidad conductora de agua y conectividad de poros, especialmente luego de la labranza, acompañado con un incremento durante el periodo vegetativo del cultivo. Suelos bajo SD tienden a presentar valores menores de las variables antes mencionadas durante todo el ciclo de cultivo en comparación con suelos bajo LC, especialmente en suelos limosos y finos con baja capacidad de contrarrestar los procesos de compactación.

Se desarrollaron metodologías sencillas y de bajo costo para la determinación de importantes propiedades hidráulicas que describen el flujo de agua no saturado del suelo basadas en el análisis de flujo horizontal. A partir de dichas metodologías se pudo determinar la Difusividad del agua en el suelo a diferentes contenidos de humedad de una manera simple, robusta y de bajo costo en suelos de texturas contrastantes. La metodología propuesta permite a su vez la determinación de la función de S para diferentes contenidos de humedad durante el proceso de infiltración, implicando un importante avance en el estudio de esta variable. Suelos arenosos presentan una mayor capacidad intrínseca de transportar agua en condiciones de flujo no saturado al presentar mayores valores de Difusividad y Sortividad.

La mejora propuesta al método original de Leeds-Harrison et al. (1994) permitió determinar la Sortividad en muestras indisturbadas de suelo, presentando variación temporal a lo largo del ciclo de cultivo, siendo mayor bajo LC, con un comportamiento similar a la macroporosidad y a la conductividad hidráulica.

Asimismo se mostró que la variación temporal de las propiedades hidráulicas durante el ciclo de cultivo condicionó la dinámica del GLY y AMPA en un Argiudol Abrúptico de la Región Pampeana. Valores elevados de conductividad hidráulica y macroporosidad aumentan la lixiviación de GLY y AMPA, especialmente cuando ocurren eventos de precipitación posteriores y cercanos a la aplicación. De los resultados obtenidos se desprende que durante el ciclo de cultivo estudiado y bajo condiciones reales de campo, las altas tasas de aplicación derivan en la acumulación de glifosato en el perfil de suelo, tanto bajo SD como bajo LC, implicando un serio riesgo ambiental de contaminación de suelos.

Por último, la utilización del código HYDRUS 1-D mostró ser una herramienta útil en la predicción de la dinámica de GLY y AMPA durante el ciclo de cultivo, junto con el cálculo de índices de riesgo de lixiviación, que significan una manera sencilla y rápida de estimar el potencial riesgo de transporte vertical de GLY y AMPA.

Por otro lado, futuros estudios sobre la dinámica de glifosato y AMPA, así como otros agroquímicos, en la Región Pampeana son necesarios para evaluar el impacto ambiental de la producción agropecuaria en Argentina. Dichos estudios deberán tener en cuenta las propiedades físicas e hidráulicas, como así también su variación temporal, ya que condicionarán su transporte vertical y acumulación en el

suelo. Estudiar posibles estrategias de mitigación de los procesos de transporte vertical y de acumulación de glifosato puede resultar valiosos para la sustentabilidad agropecuaria de la Región Pampeana. Dichos estudios deberán estar acompañados por el desarrollo y calibración de modelos de predicción ya que son una herramienta útil e interesante para el estudio del comportamiento de diferentes solutos en el suelo.

Por último, el desarrollo de metodologías sencillas y de bajo costo para determinar distintas propiedades físicas e hidráulicas del suelo sigue siendo uno de los principales objetivos de la física de suelos. En este sentido, la mejora en la precisión en la zona cercana a saturación de la metodología propuesta para la determinación de la difusividad y la sortividad en función del contenido de humedad es uno de los aspectos a mejorar, como así también su extensión a muestras no disturbadas.

REFERENCIAS

AAPRESID, 2015. Congreso anual aapresid. Disponible en: <http://www.fyo.com/noticia/142434/xxii-congreso-anual-aapresid-mision-cumplida>

Abid, M., Lal, R., 2009. Tillage and drainage impact on soil quality: II. Tensile strength of aggregates, moisture retention and water infiltration. *Soil Till. Res.*, 103(2), 364-372.

Afzalnia, S., Zabihi, J., 2014. Soil compaction variation during corn growing season under conservation tillage. *Soil Till. Res.*, 137, 1-6.

Ahuja, L. R., Rojas, K. W., Hanson, J. D., Shaffer, J. J., and Ma, L., 2000. The Root Zone Water Quality Model. Water Resources Publications LLC: Highlands Ranch, CO.

Albers, C.N., G.T. Banta, P.E. Hansen, and O.S. Jacobsen. 2009. The influence of organic matter on sorption and fate of glyphosate in soil: Comparing different soils and humic substances. *Environ. Pollut.* 157, 2865–2870. doi:10.1016/j.envpol.2009.04.004

Alesso, C. A., Masola, M. J., Carrizo, M. E., Imhoff, S. D. C., 2017. Estimating Sample Size of Soil Cone Index Profiles by Bootstrapping. *Rev. Bras. Cienc. do Solo*, 41.

Alletto, L., Coquet, Y., 2009. Temporal and spatial variability of soil bulk density and near-saturated hydraulic conductivity under two contrasted tillage management systems. *Geoderma*, 152(1-2), 85-94.

Alletto, L., Pot, V., Giuliano, S., Costes, M., Perdrieux, F., Justes, E., 2015. Temporal variation in soil physical properties improves the water dynamics modeling in a conventionally-tilled soil. *Geoderma*, 243, 18-28.

Al-Rajab, A.J., Amellal, S., Schiavon, M., 2008. Sorption and leaching of 14 C-glyphosate in agricultural soils. *Agron Sustain Dev* 28, 419–428. doi:10.1051/agro:2008014

Alonso, L.L., Demetrio, P.M., Etchegoyen, M.A., Marino, D.J., 2018. Glyphosate and atrazine in rainfall and soils in agroproductive areas of the pampas region in Argentina. *Sci. Total Environ.* 645, 89-96.

Alvarez, C. R., Taboada, M. A., Perelman, S., & Morras, H. J. M., 2014. Topsoil structure in no-tilled soils in the Rolling Pampa, Argentina. *Soil Res.*, 52(6), 533-542

Alvarez, C.R., Taboada, M.A., Boem, F.H.G., Bono, A., Fernandez, P.L., Prystupa, P., 2009. Topsoil properties as affected by tillage systems in the rolling pampa region of argentina. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 73. doi:10.2136/sssaj2008.0246

Álvarez, C.R., Taboada, M.A., Bustingorri, C., Gutiérrez Boem, F.H., 2006. Descompactación de suelos en siembra directa: efectos sobre las propiedades físicas y el cultivo de maíz. *Ci. Suelo*. 24, 1–10.

Álvarez, R., H.S. Steinbach., 2009. A review of the effects of tillage systems on some soil physical properties, water content, nitrate availability and crops yield in the Argentine Pampas. *Soil Till. Res.* 104, 1-15.

Angulo-Jaramillo, R., Thony, J. L., Vachaud, G., Moreno, F., Fernandez-Boy, E., Cayuela, J. A., Clothier, B. E., 1997. Seasonal variation of hydraulic properties of soils measured using a tension disk infiltrometer. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61(1), 27-32.

Angulo-Jaramillo, R., Vandervaere, J.P., Roulier S., Thony, J.L., Gaudet, J.P., Vauclin, M., 2000. Field measurement of soil surface hydraulic properties by disc and ring infiltrometers: A review and recent developments. *Soil Till. Res.* 55(1), 1-29.

Ankeny, M. D., Ahmed, M., Kaspar, T. C., Horton, R., 1991. Simple field method for determining unsaturated hydraulic conductivity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55(2), 467-470.

Ankeny, M.D., Kaspar, T.C., Prieksat, M.A., 1995. Traffic effects on water infiltration in chisel-plow and no-till systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59.

Aparicio, V., Costa, J. L., 2007. Soil quality indicators under continuous cropping systems in the Argentinean Pampas. *Soil. Till. Res.*, 96(1-2), 155-165.

Aparicio, V.C., 2015. Los Plaguicidas Agregados Al Suelo Y Su Destino En El Ambiente, INTA Ediciones. doi:10.1017/CBO9781107415324.004

Aparicio, V.C., De Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., Costa, J.L., 2013. Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. *Chemosphere* 93, 1866–1873. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.06.041

Armstrong, A., Matthews, A., Portwood, A., Leeds-Harrison, P., Jarvis, N., 2000. CRACK-NP: a pesticide leaching model for cracking clay soils. *Agricultural Water Management* 44, 183–199.

Arregui, M.C., Lenardón, A., Sanchez, D., Maitre, M.I., Scotta, R., Enrique, S., 2004. Monitoring glyphosate residues in transgenic glyphosate-resistant soybean. *Pest Manag. Sci.* 60, 163–166.

Arya, L.M., Farrel, D.A., Blake, G.R., 1975. A Field Study of Soil Water Depletion Patterns in Presence of Growing Soybean Roots: I. Determination of Hydraulic Properties of the Soil. *Soil Sci.Soc. Am. Proc.* 39, 424-430.

Aslam, S., Iqbal, A., Deschamps, M., Recous, S., Garnier, P., Benoit, P., 2015. Effect of rainfall regimes and mulch decomposition on the dissipation and leaching of S-

metolachlor and glyphosate: A soil column experiment. *Pest Manag. Sci.* 71, 278–291.

Azevedo, A. S., Kanwar, R. S., Horton, R., 1998. Effect of cultivation on hydraulic properties of an iowa soil using tension infiltrometers¹. *Soil Sci.*, 163(1), 22-29.

Aziz, I., Bangash, N., Mahmood, T., Islam, K.R., 2015. Impact of no-till and conventional tillage practices on soil chemical properties. *Pakistan Journal of Botany*, 47(1), 297-303.

Baer U., Calvet R., 1999. Fate of soil applied herbicides: experimental data and prediction of dissipation kinetics. *J. Environ. Qual.*, 28:1765–1777

Bagarello, V., Iovino, M., Palazzolo, E., Panno, M., Reynolds, W. D., 2006. Field and laboratory approaches for determining sodicity effects on saturated soil hydraulic conductivity. *Geoderma*, 130(1-2), 1-13.

Baird, D. D., R. P. Upchurch, W. B. Homesley, and J. E. Franz., 1971. Introduction of a new broad spectrum post emergence herbicide class with utility for herbaceous perennial weed control. *Proceedings of the North Central Weed Science Society* 26: 64 – 68.

Bathke, G.R., Blake, G.R., 1984. Effects of Soybeans on Soil Properties Related to Soil Erodibility. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 1398-1401.

Barriuso, E., P. Benoit, I.G. Dubus., 2008. Formation of pesticide nonextractable (bound) residues in soil: magnitude, controlling factors and reversibility. *Environ. Sci. Technol.* 42, 1845-1854.

Bayless, E. R., Capel, P. D., Barbash, J. E., Webb, R. M. T., Hancock, T. L. C., Lampe, D. C. 2008. Simulated fate and transport of metolachlor in the unsaturated zone, Maryland, USA. *J. Environ. Qual.* 37(3): 1064–1072.

Bedmar, F., Costa, J.L., Giménez, D. 2008. Column tracer studies in surface and subsurface horizons of two typical argiudolls. *Soil Sci.* 173:237-247.

Bedmar, F; V Gianelli; H Angelini & L Viglianchino. 2015. Riesgo de contaminación del agua subterránea con plaguicidas en la cuenca del arroyo El Cardalito, Argentina. http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1669-23142015000100011.

Behrends Kraemer, F., Soria, M. A., Castiglioni, M. G., Duval, M., Galantini, J., Morrás, H., 2017. Morpho-structural evaluation of various soils subjected to different use intensity under no-tillage. *Soil Till. Res.* 169, 124-137.

Beltrán, J., Gerritse, R.G., Hernández, F., 1998. Effect of flow rate on the adsorption and desorption of glyphosate, simazine and atrazine in columns of sandy soils. *Eur. J. Soil Sci.* 49, 149-156.

Benachour N, Sipahutar H, Moslerni S, Gasnier C, Travert C, Seralini GE., 2007. Time- and dose-dependent effects of roundup on human embryonic and placental cells. *Arch Environm Contam Toxicol* 53:126–133

Benbrook, C.M., 2016. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. *Environ. Sci. Eur.* 28, 3. doi:10.1186/s12302-016-0070-0.

Benedetti, A.L., Vituri Cde, L., Trentin, A.G., Domingues, M.A., Alvarez-Silva, M., 2004. The effects of sub-chronic exposure of Wistar rats to the herbicide Glyphosate-Biocarb. *Toxicol. Lett.* 153, 227e232.

Bento, C. P., Yang, X., Gort, G., Xue, S., van Dam, R., Zomer, P., Hans G.J. Mol, Coen J. Ritsema ,Geissen, V, 2016. Persistence of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in loess soil under different combinations of temperature, soil moisture and light/darkness. *Sci. Total Environ.*, 572, 301-311.

Bergström, L., Börjesson, E., Stenström, J., 2011. Laboratory and lysimeter studies of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a sand and a clay soil. *J. Environ. Qual.* 40, 98–108.

Blanco-Canqui, H., Wienhold, B. J., Jin, V. L., Schmer, M. R., Kibet, L. C., 2017. Long-term tillage impact on soil hydraulic properties. *Soil Till. Res.*, 170, 38-42

Bodhinayake, W., Si, B., 2004. Near-saturated surface soil hydraulic properties under different land uses in the St Denis National Wildlife Area, Saskatchewan, Canada. *Hydrological processes*, 18(15), 2835-2850.

Bodhinayake, W., B.C. Si, C. Xiao., 2004. New method for determining water-conducting macro- and mesoporosity from tension infiltrometer. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68: 760-769.

Bonel, B. A., Morrás, H. J. M., Bisaro, V., 2005. Modificaciones de la microestructura y la materia orgánica en un Argiudol bajo distintas condiciones de cultivo y conservación. *Ci. Suelo*, 23(1), 1-12.

Bonell, M., Williams, J., 1986. The generation and redistribution of overland flow on a massive oxic soil in a eucalypt woodland within the semi-arid tropics of North Australia. *Hydrological Processes*, 1(1), 31-46.

Bonsu, M., 1993. Field determination of sorptivity as a function of water content using a tension infiltrometer. *Journal of Soil Science.* 44(3), 411-415.

Borggaard, O.K., Gimsing, A.L., 2008. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: A review. *Pest Manag. Sci.* 64(4), 441-456.

Bormann, H., Klaassen, K., 2008. Seasonal and land use dependent variability of soil hydraulic and soil hydrological properties of two Northern German soils. *Geoderma*, 145(3-4), 295-302

Bormann, H., Diekkrüger, B., Richter, O., 1999. Effects of spatial data resolution on the calculation of regional water balances. *Regionalization in Hydrology* 254, 193–202

Brendel, M. H., I. Gulyas, I. Gyoker, K. Zsupan, I. Csorvassy, Z. Salamon, G. Somogyi, I. Szentiralyi, T. Timar, E. C. Biro, I. Fodor, and J. Repasi, inventors; Alkaloida, assignee. 1984. Process for the preparation of N - phosphonomethyl - glycine. U.S. Patent 4,486,359, filed December 4, 1984.

Brookes G, Barfoot P. "Global impact of biotech crops: socio.economic and environmental effects, 1996-2006". *AgBioForum* 2008; 11: 21-38.

Brooks, R.H., Corey, A.T., 1964. Hydraulic properties of porous media and their relation to drainage design. *Trans. ASAE*. 7(1), 26-0028.

Bruce, R.R., Klute, A., 1956. The measurement of soil-water diffusivity. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 458 – 462.

Buczko, U., Bens, O., Hüttl, R. F., 2006. Tillage effects on hydraulic properties and macroporosity in silty and sandy soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70(6), 1998-2007.

Burford, J.R., Deshpande, T.L., Greenland, D.J., Quirk, J.P., 1964. Influence of organic materials on the determination of the specific surface areas of soils. *Journal of Soil Science*, 15, 192–201.

CaJacob, C. A., P. C. C. Feng, G. R. Heck, F. A. Murtaza, R. D. Sammons, and S. R. Padgett, 2003. Engineering resistance to herbicides. In P. Christou and H. Klee, eds. *Handbook of Biotechnology*, Vol. 1. Chichester: John Wiley & Sons, pp. 353 – 372.

Calderón, M.J., M.A. Quintana, A. López-Piñero, Herмосín, Cornejo, J., 2005. Estudio preliminar sobre el comportamiento del herbicida glifosato en dos suelos de Extremadura. *Estudios de la Zona No Saturada del suelo*. 8, 23-28

Cameira, M.R., R.M. Fernando, L.S. Pereira. 2003. Soil Macropore Dynamics Affected By Tillage And Irrigation For A Silty Loam Alluvial Soil In Southern Portugal. *Soil Till. Res.* 70, 131-140.

Candela, L., Álvarez-Benedí, J., De Melo, M. C., Rao, P. S. C., 2007. Laboratory studies on glyphosate transport in soils of the Maresme area near Barcelona, Spain: Transport model parameter estimation. *Geoderma*, 140(1), 8-16.

- Candela, L., Caballero, J., Ronen, D., 2010. Glyphosate transport through weathered granite soils under irrigated and non-irrigated conditions - Barcelona, Spain. *Sci. Total Environ.* 408, 2509–2516. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.03.006
- Carof, M. 2008. Fonctionnement de peuplements en semis direct associant du blé tendre d'hiver (*Triticum aestivum* L.) à différentes plantes de couverture en climat tempéré. Tesis doctoral. L'Institut National Agronomique Paris-Grignon. Francia.
- Carter, D.L., Mortland, M.M., Kemper, W.D., 1986. Specific surface. In methods of soil analysis. Part1. Physics and mineralogical methods. In: Klute, A. (Ed.), *Agron.MonZgr.* No. 9, 2nd ed. ASA. SSSA, Madison,WI. 413–423.
- Carter, M.R., 1988. Temporal variability of soil macroporosity in a fine sandy loam under mouldboard ploughing and direct drilling. *Soil Till. Res.* 12 (1), 37–51.
- Carvalho, F.P., 2006. Agriculture, pesticides, food security and food safety. *Environ. Sci. Policy* 9, 685–692. doi:10.1016/j.envsci.2006.08.002.
- Cassigneul, A., Benoit, P., Bergheaud, V., Dumeny, V., Etievant, V., Goubard, Y., Alletto, L., 2016. Fate of glyphosate and degradates in cover crop residues and underlying soil: A laboratory study. *Sci Total Environ.* 545, 582-590.
- Cassigneul, A., Benoit, P., Bergheaud, V., Dumeny, V., Etivant, V., Goubard, Y., Maylin, A., Justes, E., Alletto, L., 2016. Fate of glyphosate and degradates in cover crop residues and underlying soil: A laboratory study. *Sci. Total Environ.* 545–546, 582–590.
- Castiglioni, M., Morrás, H., Santanatoglia, O., Altinier, M.V., Tessier, D., 2007. Movimiento del agua en Argiudoles de la Pampa Ondulada con diferente mineralogía de arcillas. *Ci. Suelo.* 25, 109-121.
- Cerdeira A.L., Duke S.O., 2006. The current status and environmental impacts of glyphosate.resistant crops: a review. *Journal Environmental Quality.* 35, 1633- 1658
- Cerdeira A.L., Gazziero D.L.P, Duke S.O, Matallo M.B., Spadotto C.A., 2007. Review of Ribeiro DN: Glyphosate sustainability in South American cropping systems. *Pest Manag. Sci.* 64, 422-427.
- Chagas, C.I., O.J. Santanatoglia, M.G. Castiglioni, H.J. Marelli., 1995. Tillage and cropping effects on selected properties of an Argiudoll in Argentina. *Communications in Soil Science and Plant Analysis.* 26, 643-655.
- Chapman, H.D., 1965. Cation exchange capacity. In: *Methods of Soil Analysis.* Agronomy Series Number 9. American Society of Agronomy, Madison. 891–901.
- Chapman, T.G., 1970. Optimization of a rainfall-runoff model for an arid zone catchment. *Symposium on the Results of Research on Representative and Experimental Basins.* 96, 126-144.

Chaudhari, S.K., Somawanshi, R.B., 2004. Unsaturated flow of different quality irrigation waters through clay, clay loam and silt loam soils and its dependence on soil and solution parameters. *Agric Water Manag.* 64, 69-90.

Childs, E. C., Collis-George, N., 1950. The control of soil water. *Advances in agronomy.* 2, 233-272.

Chong S.K., Green R.E., 1983. Sorptivity measurement and its application. In: ASAE (Eds.), *Advances in Infiltration: Proceedings of the National Conference on Advances in Infiltration.* Chicago. America Society of Agricultural Engineers, Illinois.

Christoffoleti P.J., Galli A.J.B., Carvalho S.J.P., Moreira M.S., Nicolai M., Foloni L.L., Martins, 2008. Conventional and genetically modified herbicide-tolerant crops. *Proceedings Royal Society.* 273, 1921-1928.

Clothier, B. E., Green, S. R., Deurer, M., 2008. Preferential flow and transport in soil: progress and prognosis. *European Journal of Soil Science.* 59(1), 2-13.

Clothier, B.E., White, I., 1981. Measurement of sorptivity and soil water diffusivity in the field. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45(2), 241-245.

CONICET, 2009. Evaluación de la Información Científica vinculada al Glifosato en su incidencia sobre la Salud Humana y el Ambiente. 133.

Coquet, Y., Coutadeur, C., Labata, C., Vachier, P., van Genuchten, M.Th, Roger-Estrade, J., Simunek, J., 2005. Water and solute transport in a cultivated silt loam soil. 1. Field observations. *Vadose Zone J.* 4, 573–586

Coquet, Y., Vachier, P., Labat, C., 2005. Vertical variation of near-saturated hydraulic conductivity in three soil profiles. *Geoderma*, 126(3-4), 181-191

Coupe, R.H., Kalkhoff, S.J., Capel, P.D., Gregoire, C., 2012. Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins. *Pest Manag. Sci.* 68, 16–30.

Cuhra, M., Traavik, T., Bøhn, T., 2013. Clone- and age-dependent toxicity of a glyphosate commercial formulation and its active ingredient in *Daphnia magna*. *Ecotoxicology* 22, 251–262. doi:10.1007/s10646-012-1021-1

Czarnomski, N., Moore, G., Pypker, T., Licata, J., Bond, B., 2005. Precision and accuracy of three alternative instruments for measuring soil water content in two forest soils of the Pacific Northwest. *Can. J. For. Res.* 35(8), 1867-1876.

Dalpiaz, M. J., Andriulo, A., 2017. Comparación de índices de riesgo de lixiviación de plaguicidas. *Ci. Suelo.* 35(2), 365-376.

Danielson, R.E., and P.L. Sutherland. 1986. Porosity. p. 443–461. In A. Klute (ed.) *Methods of soil analysis. Part 1. Agron. Monogr. 9.* 2nd ed. ASA and SSSA, Madison, WI.

Dao, T.H., 1996. Tillage system and crop residue effects on surface compaction of a paleustoll. *Agron. J.* 88 (2), 141–148.

Dao, T.H., 1993. Tillage and winter wheat residue management effects on water infiltration and storage. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57 (6), 1586–1595.

Daraghmeh, O. A., Jensen, J. R., Petersen, C. T., 2008. Near-saturated hydraulic properties in the surface layer of a sandy loam soil under conventional and reduced tillage. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 72(6), 1728-1737

De Gerónimo, E., Aparicio, V., Costa, J. L., 2018. Glyphosate sorption to soils of Argentina. Estimation of affinity coefficient by pedotransfer function. In *EGU General Assembly Conference Abstracts.* 19, 2139.

De Jonge, H., De Jonge, L.W., 1999. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. *Chemosphere* 39, 753e763.

De Jonge, H., De Jonge, L.W., Jacobsen, O.H., 2000. [¹⁴C]glyphosate transport in undisturbed topsoil columns. *Pest Manag. Sci.* 56, 909–915.

De Roos, A. J., Blair, A., Rusiecki, J. A., Hoppin, J. A., Svec, M., Dosemeci, M., Alavanja, M. C., 2005. Cancer incidence among glyphosate-exposed pesticide applicators in the Agricultural Health Study. *Environmental Health Perspectives*, 113(1), 49.

De Souza, J. S., Kizys, M. M. L., da Conceição, R. R., Glebocki, G., Romano, R. M., Ortiga-Carvalho, T. M., Chiamolera, M. I., 2017. Perinatal exposure to glyphosate-based herbicide alters the thyrotrophic axis and causes thyroid hormone homeostasis imbalance in male rats. *Toxicology*, 377, 25-37.

Dennis, L.K., Lynch, C.F., Sandler, D.P., Alavanja, M.C.R., 2010. Pesticide use and cutaneous melanoma in pesticide applicators in the agricultural health study. *Environ. Health Perspect.* 118, 812–817. doi:10.1289/ehp.0901518

Derpsch, R., Friedrich, T., Kassam, A., Li, H., 2010. Current status of adoption of no-till farming in the world and some of its main benefits. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 3(1), 1-25.

Dexter, A. R., Czyż, E. A., Richard, G., Reszkowska, A., 2008. A user-friendly water retention function that takes account of the textural and structural pore spaces in soil. *Geoderma*, 143(3-4), 243-253.

Díaz-Zorita, M., Duarte, G. A., Grove, J. H., 2002. A review of no-till systems and soil management for sustainable crop production in the subhumid and semiarid Pampas of Argentina. *Soil Till. Res.* 65(1), 1-18.

Dill, G.M., Sammons, R.D., Feng, P.C.C., Kohn, F., Kretzmer, K., Mehrsheikh, A., Bleeke, M., Honegger, J.L., Farmer, D., Wright, D., Hauptfear, E.A., 2010. Glyphosate: Discovery, Development, Applications, and Properties. *Glyphosate Resist. Crop. Weeds Hist. Dev. Manag.* 1–33. doi:10.1002/9780470634394.ch1.

Djodjic, F., L. Bergström, B. Ulén, and A. Shirmohammadi. 1999. Mode of transport of surface-applied phosphorus-33 through a clay and a sandy soil. *J. Environ. Qual.* 28:1273–1282.

Dollinger, J., Dagès, C., Voltz, M., 2015. Glyphosate sorption to soils and sediments predicted by pedotransfer functions. *Environmental chemistry letters*, 13(3), 293-307.

Doussset, S., Jacobson, A.R., Dessogne, J.-B., Guichard, N., Baveye, P.C., Andreux, F., 2007. Facilitated transport of diuron and glyphosate in high copper vineyard soils. *Environ. Sci. Technol.* 41, 8056–8061.

Duke, S.O., Powles, S.B., 2008. Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. *Pest Manag Sci* 64:319–325.

EC., 2002. European commission working document on glyphosate. Review report for the active substance glyphosate. 6511/VI/99- final.

Elias, D., Wang, L., Jacinthe, P. A., 2018. A meta-analysis of pesticide loss in runoff under conventional tillage and no-till management. *Environ Monit Assess*, 190(2), 79.

Ersahin, S., Papendick, R.I., Smith, J.L., Keller, C.K., Manoranjan, V.S., 2002. Macropore transport of bromide as influenced by soil structure differences. *Geoderma.* 108:207-223.

Etchegoyen, M.A., Ronco, A.E., Almada, P., Abelando, M., Marino, D.J., 2017. Occurrence and fate of pesticides in the Argentine stretch of the Paraguay-Parana basin. *Environ. Monit. Assess.* 189, 63. doi:10.1007/s10661-017-5773-1.

Evangelides, C., Arampatzis, G., Tzimopoulos, C., 2010. Estimation of soil moisture profile and diffusivity using simple laboratory procedures. *Soil Sci.* 175, 118-127.

Evet, S. R., Peters, F. H., Jones, O. R., Unger, P. W., 1999. Soil hydraulic conductivity and retention curves from tension infiltrometer and laboratory data. Characterization and measurement of the hydraulic properties of unsaturated porous media. Part, 1, 541-551.

Fabrizzi, K.P., García, F.O., Costa, J.L., Picone, L.I., 2005. Soil water dynamics, physical properties and corn and wheat responses to minimum and no-tillage systems in the southern Pampas of Argentina. *Soil Till. Res.* 81: 57-69.

Fahad, A.A., Mielke, L.N., Flowerday, A.D., Swartzendruber, D., 1982 Soil physical properties as affected by soybean and other cropping sequences. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, 377-381.

FAO, 2001. Fao specifications and evaluations for plant protection products: Glyphosate N-(phosphonomethyl)glycine. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponible en: <http://www.fao.org/ag/AGP/AGPP/Pesticid/Specs/docs/Pdf/new/glypho01.pdf>.

FAO, 2017a. Pesticides use, Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponible en <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QD>.

FAO, 2017b. Production and crop processed, Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponible en <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QD>.

Feller, C., Schouller, E., Thomas, F., Rouiller, J., Herbillon, A.J. 1992. N₂-BET specific surface areas of some low activity clay soils and their relationships with secondary constituents and organic matter contents. *Soil Sci.* 153, 293–299.

Ferraro D.O., Ghera C.M., 2013. Fuzzy assessment of herbicide resistance risk: glyphosate-resistant johnsongrass, *Sorghum halepense* (L.) Pers., in Argentina's croplands. *Crop Prot.* 51:32–39.

Ferreras, L.A., Costa, J.L., García, F.O., Pecorari, C., 2000. Effect of no-tillage on some soil physical properties of a structural degraded Petrocalcic Paleudoll of the southern "Pampa" of Argentina. *Soil Till. Res.* 54, 31-39.

Ferrero, A., Lipiec, J., Turski, M., Nosalewicz, A., 2007. Stability and sorptivity of soil aggregates in grassed and cultivated sloping vineyards. *Polish J. Soil Sci.* 40(1), 1-8.

Filipović, V., Coquet, Y., Pot, V., Houot, S., Benoit, P., 2016. Modeling water and isoproturon dynamics in a heterogeneous soil profile under different urban waste compost applications. *Geoderma*, 268, 29-40.

Fomsgaard, I.S., Spliid, N.H.H., Felding, G., 2003. Leaching of Pesticides Through Normal-Tillage and Low-Tillage Soil—A Lysimeter Study. II. Glyphosate. *J. Environ. Sci. Heal. Part B* 38, 19–35.

Franz, J. E., Mao, M.K. Sikorski., J.A., 1997. *Glyphosate: A Unique Global Pesticide*. Washington, DC: American Chemical Society.

Freedman, B. 1991. Controversy over the use of herbicides in forestry, with particular reference to glyphosate usage. *J. Environ. Sci. Health C* 1991; 8: 277-286.

Gardner, W.R., Mayhugh, M.S., 1958. Solutions and test of the diffusions equation for the movement of water in soil. *Soil Sci. Am. Proc.* 22, 197-201

Garg, N.K., Ali, A., 2000. Groundwater management for lower Indus basin. *Agric Water Manag.* 42(3), 273-290.

Gee, G.W., Bauder, J.W., 1979. Particle size analysis by hydrometer: a simplified method for routine textural analysis and a sensitivity test of measurement parameters. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43(5), 1004-1007.

Ghafoor, A., Koestel, J., Larsbo, M., Moeys, J., and Jarvis, N., 2013. Soil properties and susceptibility to preferential solute transport in tilled topsoil at the catchment scale. *J. Hydrol.* 492, 190–199.

Giesy J.P., Dobson S, Solomon K.R., 2000. Ecotoxicological Risk Assessment for Roundup Herbicide. *Reviews of Environmental Contamination & Toxicology.* 167, 35-120.

Gjettermann, B., Petersen, C.T., Koch, C.B., Spliid, N.H., Grøn, C., Baun, D.L., Styczen, M., 2000. Particle-facilitated pesticide leaching from differently structured soil monoliths. *J. Environ. Qual.* 38, 2382–93.

Green, R.E., Corey, J.C., 1971. Calculation of hydraulic conductivity: a further evaluation of predictive methods. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35, 3-8

Green, T.R., Ahuja, L.R., Benjamin, J.G., 2003. Advances and challenges in predicting agricultural management effects on soil hydraulic properties. *Geoderma* 116, 3-27.

Grossbard, E., Atkinson, D., 1985. *The Herbicide Glyphosate.* Butterworths, London.

Guerrini, I.A. Swartzendruber, D., 1998. Three-parameter soil-water transient equations in horizontal water-transport analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62, 580-584.

Gupta, M., Garg, N. K., Joshi, H., Sharma, M. P., 2012. Persistence and mobility of 2,4-D in unsaturated soil zone under winter wheat crop in sub-tropical region of India. *Agriculture, ecosystems & environment.* 146(1), 60-72.

Gustafson, D.I., 1989. Grounwater Ubicuity Score: A simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 339- 57.

Guyton, K.Z., Loomis, D., Grosse, Y., El Ghissassi, F., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Scoccianti, C., Mattock, H., Straif, K., Blair, A., Fritschi, L., McLaughlin, J., Sergi, C.M., Calaf, G.M., Le Curieux, F., Baldi, I., Forastiere, F., Kromhout, H., 't Mannetje, A., Rodriguez, T., Egeghy, P., Jahnke, G.D., Jameson, C.W., Martin, M.T., Ross, M.K., Rusyn, I., Zeise, L., 2015. Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate. *Lancet Oncol.* 16, 490–491. doi:10.1016/S1470-2045(15)70134-8

- Hallett, P.D., Nunan, N., Douglas, J.T., Young, I.M., 2004. Millimeter-scale spatial variability in soil water sorptivity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68, 352-358.
- Halter, S., 2007. A brief history of Roundup. Proceedings of the First International Symposium on Glyphosate. Agronomical Sciences College of the University of the State of Sao Paulo, Sao Paulo, Brazil, October 15 – 19.
- Hamblin, A.P., 1982. Soil water behaviour in response to changes in soil structure. *Eur. J. Soil Sci.* 33(3), 375-386.
- Henry C.J., Higgins K.F., Buhl K.J., 1994. Acute toxicity and hazard assessment of Rodeo, Spreader, and Chem.Trol to aquatic invertebrates. *Activities of Environmental Contamination and Toxicology.* 27, 392-399.
- Herbst, M., Diekkruger, B., Vereecken, H., 2006. Geostatistical co-regionalization of soil hydraulic properties in a micro-scale catchment using terrain attributes. *Geoderma* 132, 206–221
- Hill, R. L., 1990. Long-term conventional and no-tillage effects on selected soil physical properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54(1), 161-166.
- Hillel, D., 1998. *Environmental soil physics: Fundamentals, applications, and environmental considerations.* Elsevier.
- Holden, J., 2009. Flow through macropores of different size classes in blanket peat. *J Hydrol.* 364(3-4), 342-348.
- Horn, R., 2004. Time dependence of soil mechanical properties and pore functions for arable soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68(4), 1131-1137.
- Horn, R., Kutilek, M., 2009. The intensity–capacity concept—How far is it possible to predict intensity values with capacity parameters. *Soil Till Res.* 1(103), 1-3.
- Hu, W., Shao, M., Wang, Q., Fan, J., Horton, R., 2009. Temporal changes of soil hydraulic properties under different land uses. *Geoderma* 149, 355–366. doi:10.1016/j.geoderma.2008.12.016
- Huriye Bilsel., 2004. Hydraulic properties of soils derived from marine sediments of Cyprus. *Journal of Arid Environments.*, 56,27-41.
- Imfeld, G., Lefrancq, M., Maillard, E., Payraudeau, S., 2013. Transport and attenuation of dissolved glyphosate and AMPA in a stormwater wetland. *Chemosphere* 90, 1333–1339. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.04.054
- Imhoff, S., Ghiberto, P.J., Grioni, A., Gay, J.P., 2010. Porosity characterization of Argiudolls under different management systems in the Argentine Flat Pampa. *Geoderma* 158, 268–274. doi:10.1016/j.geoderma.2010.05.005

Iqbal, J., Thomasson, J.A., Jenkins, J.N., Owens, P.R., Whisler, F.D., 2005. Spatial variability analysis of soil physical properties of alluvial soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69, 1338–1350

ISAAA. 2017. Global Status of Commercialized Biotech/GM Crops in 2017. Disponibile en: http://www.argenbio.org/adc/uploads/ISAAA_2017.

IUSS Working Group WRB, 2007. World Reference Base for Soil Resources 2006, First Update 2007. FAO, Rome World Soil Resources Reports, 103.

Iversen, B.V., Børgesen, C.D., Laegdsmand, M., Greve, M.H., Heckrath, G., Kjaergaard, C., 2011. Risk predicting of macropore flow using pedotransfer functions, textural maps, and modeling. *Vadose Zone J.* 10, 1185–1195.

Jackson, R.D., 1972. On the calculation of hydraulic conductivity. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36, 350-383.

Jarvis, N., Brown, C., Granitza, E., 2000. Sources of error in model predictions of pesticide leaching: a case study using the MACRO model. *Agric. Water Manag.* 44, 247–262.

Jarvis, N., Larsbo, M., Roulier, S., Lindahl, A., Persson, L., 2007. The role of soil properties in regulating non-equilibrium macropore flow and solute transport in agricultural topsoils. *Eur. J. Soil Sci.* 58, 282–292.

Jarvis, N.J., Messing, I., 1995. Near-saturated hydraulic conductivity in soils of contrasting texture measured by tension infiltrometers. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59 (1), 27-34.

Jirků, V., Kodešová, R., Nikodem, A., Mühlhanslová, M., Žigová, A., 2013. Temporal variability of structure and hydraulic properties of topsoil of three soil types. *Geoderma*, 204, 43-58.

Jong van Lier Q, Pinheiro E.A.R., 2018. An alert regarding a common misinterpretation of the Van Genuchten α parameter. *Rev Bras Cienc Solo.* 42:e0170343

Josa, R., Hereter, A., 2005. Effects of tillage systems in dryland farming on near-surface water content during the late winter period. *Soil Till. Res.* 82 (2), 173–183

Kay, B.D., VandenBygaart, A.J., 2002. Conservation tillage and depth stratification of porosity and soil organic matter. *Soil Till. Res.* 66, 107-118.

Kaiser, K., Guggenberger, G., 2003. Mineral surfaces and soil organic matter. *Eur. J. Soil Sci.* 54(2), 219-236.

Kier, L.D., Kirkland, D.J., 2013. Review of genotoxicity studies of glyphosate and glyphosate-based formulations. *Crit. Rev. Toxicol.* 43, 283e315.

Kirkwood, R. C., Hetherington, R., Reynolds, T. L., Marshall, G., 2000. Absorption, localisation, translocation and activity of glyphosate in barnyardgrass (*Echinochloa crus-galli* (L) Beauv): influence of herbicide and surfactant concentration. *Pest Manag. Sci.*, 56(4), 359-367.

Kjær, J., Olsen, P., Ullum, M., Grant, R., 2005. Leaching of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from danish agricultural field sites. *J. Environ. Qual.* 34 (2), 608-620.

Klier, C., Grundmann, S., Gayler, S., Priesack, E., 2008. Modelling the environmental fate of the herbicide glyphosate in soil lysimeters. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus.* 8(2), 187-207

Klute, A., Dirksen, C., 1986. Hydraulic conductivity and diffusivity: Laboratory methods. In: A. Klute (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 1, Agron. Monogr.* (2nd edn.), 9, ASA, Madison, WI. 687–734.

Kodešová, R., Kočárek, M., Kodeš, V., Šimůnek, J., Kozák, J., 2008. Impact of soil micromorphological features on water flow and herbicide transport in soils. *Vadose Zone Journal*, 7(2), 798-80.

Köhne, J. M., Köhne, S., Šimůnek, J., 2006. Multi-process herbicide transport in structured soil columns: Experiments and model analysis. *J. Contam. Hydrol.* 85(1-2), 1-32.

Koorevaar, P., Menelik, G., Dirksen, D., 1983. *Elements of soil physics.* Elsevier Science Publisher, Amsterdam. 116-118.

Kovach J., Petzoldt C., Degni J., Tette J., 2008. A method to measure the environmental impact of pesticides. *New York's Food and Life Sciences Bulletin.*

Kunze, R. J., Uehara, G., Graham, K., 1968. Factors Important in the Calculation of Hydraulic Conductivity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 32(6), 760-765.

Kutílek, M., Nielsen, D.R., 1994. *Soil hydrology: texbook for students of soil science, agriculture, forestry, geocology, hydrology, geomorphology and other related disciplines.* Catena Verlag.

Laitinen, P., Rämö, S., Siimes, K., 2007. Glyphosate translocation from plants to soil - Does this constitute a significant proportion of residues in soil? *Plant Soil.* 300, 51–60.

Laitinen, P., Siimes, K., Eronen, L., Rämö, S., Welling, L., Oinonen, S., 2006. Fate of the herbicides glyphosate, glufosinate-ammonium, phenmedipham, ethofumesate and metamitron in two Finnish arable soils. *Pest Manag. Sci.* 62, 473–491.

Lal, R., 1995. Tillage and mulching effects on maize yield for seventeen consecutive seasons on a tropical alfisol. *Journal of Sustainable Agriculture*, 5(4), 79-93.

- Lal, R., 1997. Residue management, conservation tillage and soil restoration for mitigating greenhouse effect by CO₂-enrichment. *Soil Till. Res.* 43(1-2), 81-107.
- Lal, R., Reicosky, D. C., Hanson, J. D., 2007. Evolution of the plow over 10,000 years and the rationale for no-till farming. Elsevier.
- Landry, D., Dousset, S., Fournier, J. C., Andreux, F., 2005. Leaching of glyphosate and AMPA under two soil management practices in Burgundy vineyards (Vosne-Romanée, 21-France). *Environ. Pollut.* 138(2), 191-200.
- Larsbo, M., Koestel, J., Jarvis, N., 2014. Relations between macropore network characteristics and the degree of preferential solute transport. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 18, 5255–5269.
- Larsbo, M., Stenström, J., Etana, A., Börjesson, E., and Jarvis, N.J., 2009. Herbicide sorption, degradation, and leaching in three Swedish soils under long-term conventional and reduced tillage. *Soil Till. Res.* 105, 200–208.
- Larsen, K., Najle, R., Lifschitz, A., Mate, M.L., Lanusse, C., Virkel, G.L., 2014. Effects of Sublethal exposure to a glyphosate-based herbicide formulation on metabolic activities of different xenobiotic-metabolizing enzymes in rats. *Int. J. Toxicol.* 33 (4), 307e318
- Leão, T.P., Perfect, E., 2010. Modeling water movement in horizontal columns using fractal theory. *R. Bras. Ci. Solo.* 34(4), 1463-1468.
- Lee, W.J., Sandler, D.P., Blair, A., Samanic, C., Cross, A.J., Alavanja, M.C., 2007. Pesticide use and colorectal cancer risk in the Agricultural Health Study. *Int. J. Cancer* 121, 339–346.
- Leeds-Harrison, P.B., Youngs, E.G., Uddin, B., 1994. A device for determining the sorptivity of soil aggregates. *Eur. J. Soil Sci.* 45, 269-272.
- Lipiec, J., Kus, J., Nosalewicz, A., Turski, M., 2006. Tillage system effects on stability and sorptivity of soil aggregates. *Int. Agrophysics* 20, 189–193.
- Lipiec, J., Kuś, J., Słowińska-Jurkiewicz, A., Nosalewicz, A., 2006. Soil porosity and water infiltration as influenced by tillage methods. *Soil Till. Res.* 89(2), 210-220
- Lipiec, J., Wójciga, A., Horn, R., 2009. Hydraulic properties of soil aggregates as influenced by compaction. *Soil Till. Res.* 89, 210-220.
- Liu, X., Zhao, H., He, Y., Zhao, X., Zhang, T., Li, Y., 2009. Water diffusivity of sandy soil of different particle sizes in typical sandy cropland. In *Environmental Science and Information Application Technology*. 2, 335-338.
- Logan, T. J., Lal, R., Dick, W. A., 1991. Tillage systems and soil properties in North America. *Soil Till. Res.* 20(2-4), 241-270.

- Logsdon, S., Allmaras, R. R., Wu, L., Swan, J. B., Randall, G. W., 1990. Macroporosity and its relation to saturated hydraulic conductivity under different tillage practices. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54(4), 1096-1101.
- Lozano, L.A., Soracco, C. G., Villarreal, R., Ressia, J. M., Sarli, G. O., Filgueira, R. R., 2016. Soil Physical Quality and Soybean Yield as Affected by Chiseling and Subsoiling of a No-Till Soil. *R. Bras. Ci. Solo*, 40.
- Lozano, L.A., 2014. Desarrollo de estructura laminar del suelo en siembra directa. Factores predisponentes y efectos sobre las propiedades hidráulicas. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata. 167.
- Lozano, L.A., Soracco, C.G., Cornelis, W.M., Gabriels, D., Sarli, G.O., Villarreal, R., 2013. Anisotropy of pore size classes' connectivity related to soil structure under no tillage. *Soil Sci.* 178 (11), 612-617.
- Luo, Y. Z. Zhang, M. H., 2011. Environmental modeling and exposure assessment of sediment-associated pyrethroids in an agricultural watershed. *PLoS One* 6(1): doi:10.1371/journal.pone.0015794.
- Lupi, L., Miglioranza, K.S.B., Aparicio, V.C., Marino, D., Bedmar, F., Wunderlin, D.A., 2015. Occurrence of glyphosate and AMPA in an agricultural watershed from the southeastern region of Argentina. *Sci. Total Environ.* 536, 687-694. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.07.090.
- Ma, D., Wang, Q., Shao, M., 2009. Analytical method for estimating soil hydraulic parameters from horizontal absorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 73(3), 727-736.
- Mahboubi, A.A., R. Lal, N.R. Fausey. 1993. Twenty eight years of tillage effects on two soils in Ohio. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57: 506-512
- Malik, M., Mustafa, M.A., Letey, J., 1992. Effect of mixed Na-Ca solutions on swelling, dispersion and transient water flow in unsaturated montmorillonitic soils. *Geoderma*, 1992, 52:17-28.
- Malone, R.W., S. Logsdon, M.J. Shipitalo, J. Weatherington-Rice, L. Ahuja, L. Ma. 2003. Tillage Effect On Macroporosity And Herbicide Transport In Percolate. *Geoderma* 116: 191-215.
- Mamy, L., E. Barriuso., 2005. Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaced with the introduction of glyphosate resistant crops. *Chemosphere* 61 (6): 844-855.
- Mamy, L., 2004. Comparaison des impacts environnementaux des herbicides a large spectre et des herbicides selectifs: caracterisation de leur devenir dans le sol et modelisation. Tesis Doctoral. Institut National Agronomique Paris-Grignon.

Mamy, L., Barriuso, E., Gabrielle, B., 2016. Glyphosate fate in soils when arriving in plant residues. *Chemosphere* 154, 425–433.

Mamy, L., Gabrielle, B., Barriuso, E., 2008. Measurement and modelling of glyphosate fate compared with that of herbicides replaced as a result of the introduction of glyphosate-resistant oilseed rape. *Pest Manag. Sci.* 64(3), 262-275.

Manetti, P. L., 2015. Efectos de los sistemas de labranza de los cereales sobre los organismos perjudiciales y benéficos del suelo en el sudeste bonaerense (Argentina). Tesis Doctoral. Universidad de Lleida. Escola Tècnica Superior D'enginyeria Agrària.

March, G.J., 2014. Agricultura y Plaguicidas. Análisis Global. Fundación Agropecuaria.

Marshall, T. J., 1958. A relation between permeability and size distribution of pores. *Eur. J. Soil Sci.* 9(1), 1-8.

Mayer, L.M., Xing, B., 2001. Organic matter–surface relationships in acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65, 250–258.

Mazzoncini, M., Lorenzi, R., Risaliti, R., Sorce, C., Ginanni, M., Curadi, M., Pini, R., 1998. Diclofop-methyl dissipation in clay soil under different tillage systems in central Italy. *Soil Tillage Res.* 46 (3), 241-250.

McConnel, J.S., Hossner, L.R., 1985. pH dependent adsorption isotherms of glyphosate. *J. Agric. Food Chem.* 33,1075–1078.

McVay, K. A., Budde, J. A., Fabrizzi, K., Mikha, M. M., Rice, C. W., Schlegel, A. J., Thompson, C., 2006. Management effects on soil physical properties in long-term tillage studies in Kansas. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 70(2), 434-438.

Melo, T. 1996. Laboratory Studies of Glyphosate Equilibrium and Kinetic Adsorption Processes in Soils of the Maresme Region (Barcelona, Spain). Tesis de maestría. Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Spain.

Mesnage, R., Defarge, N., Spiroux de Vendmois, J., Sralini, G.E., 2015. Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits. *Food Chem. Toxicol.* 84, 133–153. doi:10.1016/j.fct.2015.08.012.

Messing, I., Jarvis, N.J., 1993. Temporal variation in the hydraulic conductivity of a tilled clay soil as measured by tension infiltrometers. *J. Soil Sci.* 44. doi:10.1111/j.1365-2389.1993.tb00430.x

Meyer, M.T., Loftin, K.A., Lee, E.A., Hinshaw, G.H., Dietze, J.E., Scribner, E.A., 2009. Determination of glyphosate, its degradation product aminomethylphosphonic acid, and glufosinate, in water by isotope dilution and on line solid- phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 5, chap. A10, 32p.

- Miano, T.M., Piccolo, A., Celano, G., Senesi, N., 1992. Infrared and fluorescence spectroscopy of glyphosate–humic acid complexes. *Science of the Total Environment* 123/124, 83–92.
- Millington, R. J., Quirk, J. P., 1961. Permeability of porous solids. *Transactions of the Faraday Society*, 57, 1200-1207.
- Montoya, J.C., Costa, J.L., Liedl, R., Bedmar, F., Daniel, P. 2006. Effects of soil type and tillage practice on atrazine transport through intact soil cores. *Geoderma* 137:161–173.
- Moreira, W. H., Tormena, C. A., Karlen, D. L., da Silva, Á. P., Keller, T., Betioli, E., 2016. Seasonal changes in soil physical properties under long-term no-tillage. *Soil Till. Res.* 160, 53-64.
- Moret, D., Arrúe, J.L., 2007. Dynamics of soil hydraulic properties during fallow as affected by tillage. *Soil Till. Res.* 96, 103-113.
- Moret, D., Latorre, B., 2017. Estimate of the soil water retention curve from the sorptivity and β parameter calculated from an upward infiltration experiment. *J. Hydrol.* 544, 352-362.
- Morillo, E., Undabeytia, T., Maqueda, C., Ramos, A., 2000. Glyphosate adsorption on soils of different characteristics. Influence of copper addition. *Chemosphere*, 40,103–107.
- Mualem, Y., 1976. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resour. Res.* 12, 513-522
- Mualem, Y., 1986. Hydraulic conductivity of unsaturated soils: prediction and formulas. *Methods of soil analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods. Agronomy Monograph N °9. Second Edition.* 799-821.
- Murphy, B.W., Koen, T.B., Jones, B.A., Huxedurp, L.M., 1993. Temporal variation of hydraulic properties for some soils with fragile structure. *Aust. J. Soil Res.* 31 (2), 179–197
- Nandula, V. K., Reddy, K.N., Rimando, A.M., Duke S.O., Poston, D.H., 2007. Glyphosate - resistant and - susceptible soybean (*Glycine max*) and canola (*Brassica napus*) dose response and metabolism relationships with glyphosate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 55, 3540 – 3545
- Napoli, M., Marta, A.D., Zanchi, C.A., Orlandini, S., 2016. Transport of Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid under Two Soil Management Practices in an Italian Vineyard. *J. Environ. Qual.* 45(5), 1713-1721.
- Newton, M., Horner, L.M., Cowell, J.E., White, D.E., Cole, E.C., 1994. Dissipation of Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid in North-American Forests. *J. Agric. Food Chem.* 42, 1795–1802.

- Nicholls, P.H., Evans, A.A., 1991. Sorption of ionizable organic-compounds by field soils. 2. Cations, bases and zwitterions. *Pestic. Sci.* 33, 331–345.
- Nielsen, D.R., van Genuchten, M.T., Biggar J.W., 1986. Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone *Water Resour. Res.* 22 (9), 89-108.
- Norgaard, T., Moldrup, P., Ferré, T., Olsen, P., Rosenbom, A. E., de Jonge, L. W., 2014. Leaching of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from an agricultural field over a twelve-year period. *Vadose Zone Journal*, 13(10).
- Ochsner, T.E., Stephens, B.M., Koskinen, W.C., Kookana, R.S., 2006. Sorption of a hydrophilic pesticide. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 70(6), 1991-1997.
- Oerke E.C., 2006. Crop losses to pest. *Journal of Agricultural Science* 144: 31-43.
- Okada, E., 2014. Factores biológicos, físicos y químicos que condicionan la dinámica del herbicida glifosato en distintos suelos de la Argentina. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Mar del Plata. 126.
- Okada, E., Costa, J.L., Bedmar, F., 2016. Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. *Geoderma* 263, 78–85. doi:10.1016/j.geoderma.2015.09.009
- Okada, E., Costa, J.L., Bedmar, F., Barbagelata, P., Irizar, A., Rampoldi, E.A., 2014. Effect of conventional and no-till practices on solute transport in long term field trials. *Soil Tillage Res.* 142, 8–14.
- Or, D., Leij, F.J., Snyder, V., Ghezzehei, T.A., 2000. Stochastic model for posttillage soil pore space evolution. *Water Resour. Res.* 36 (7), 1641–1652.
- Padgett, S.R., Taylor, N.B., Nida, D.L., Bailey, M.R., MacDonald, J., Holden, L.R., Fuchs, R.L., 1996. The composition of glyphosate-tolerant soybean seeds is equivalent to that of conventional soybeans. *The Journal of Nutrition*, 126(3), 702-716.
- Paganelli, A., Gnazzo, V., Acosta, H., Lopez, S.L., Carrasco, A.E., 2010. Glyphosate- based herbicides produce teratogenic effects on vertebrates by impairing retinoic acid signaling. *Chem. Res. Toxicol.* 23 (10), 1586e1595.
- Pang, L., Close, M.E., Watt, J.P.C., Vincent, K.W., 2000. Simulation of picloram, atrazine, and simazine leaching through two New Zealand soils and into groundwater using HYDRUS-2D. *Journal of Contaminant Hydrology* 44, 19–46.
- Paradelo, M., Norgaard, T., Moldrup, P., Ferré, T. P. A., Kumari, K. G. I. D., Arthur, E., De Jonge, L. W., 2015. Prediction of the glyphosate sorption coefficient across two loamy agricultural fields. *Geoderma*, 259, 224-232.

Parlange, J.Y., 1971. Theory of water-movement in soils: i. one-dimensional absorption. *Soil Sci.* 111(2), 134-137.

Pennell, K.D., Boyd, S.A., Abriola, L.M., 1995. Surface area of soil organic matter reexamined. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59, 1012–1018.

Peña-Sancho, C., López, M. V., Gracia, R., Moret-Fernández, D., 2017. Effects of tillage on the soil water retention curve during a fallow period of a semiarid dryland. *Soil Res.*, 55(2), 114-123.

Perfect, E., Sukop, M.C., Haszler, G.R., 2002. Prediction of dispersivity for undisturbed soil columns from water retention parameters. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 696-701

Perroux, K.M., White, I., 1988. Designs for disc permeameters. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52 (5), 1205-1215.

Peruzzo, P.J., Porta, A.A., Ronco, A.E., 2008. Levels of glyphosate in surface waters, sediments and soils associated with direct sowing soybean cultivation in north pampasic region of Argentina. *Environ. Pollut.* 156, 61–66. doi:10.1016/j.envpol.2008.01.015

Petersen, L.W. Moldrup, P., Jacobsen, O.H., Rolston, D.E., 1996. Relations between specific surface area and soil physical and chemical properties. *Soil Sci.* 161:9-21

Peterson R.K.D., Hulting A.N.G., 2004. A comparative ecological risk assessment for herbicides used on spring wheat: the effect of glyphosate when used within a glyphosate-tolerant wheat system. *Weed Sci.* 52, 834-44.

Peterson, G.A., Westfall, D.G., Hansen, N.C., 2012. Enhancing precipitation use efficiency in the world's dryland agroecosystems. In: Lal, R., Stewart, B.A. (Eds.), *Adv. in Soil Sci. - Soil Water and Agronomic Productivity*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 455–476.

Philip, J.R., 1957. The Theory of infiltration: 4. Sorptivity and algebraic infiltration equations. *Soil Sci.* 8, 257-264.

Philip, J.R., 1966. Absorption and infiltration in two- and three-dimensional systems. *Proc. UNESCO/Netherlands Govt. Symp. "Water in the Unsaturated Zone"*, Wageningen. 1, 503-25.

Philip, J.R., 1968. Extended techniques of calculation of soil water movement, with some physical consequences. *Trans. 9th int. Soils Congress, Adelaide*. Vol. 1, pp. 1-9.

Piccolo, A., Celano, G., 1994. Hydrogen-bonding interactions between the herbicide glyphosate and water-soluble humic substances. *Environmental Toxicology and Chemistry* 13, 1737–1741.

- Piccolo, A., Celano, G., Conte, P., 1996. Adsorption of glyphosate by humic substances. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44, 2442–2446.
- Piccolo, A., Gatta, L., Campanella, L., 1995. Interactions of glyphosate herbicide with humic acid and its iron complex. *Annali di Chimica* 85, 31–40.
- Prata, F., Lavorenti, A., Regitano, J.B., Vereecken, H., Tornisielo, V.L., Pelissari, A., 2005. Glyphosate behavior in a Rhodic Oxisol under no-till and conventional agricultural systems. *Rev. Bras. Cienc. do Solo* 29.
- Presley, D.R., Sindelar, A.J., Buckley, M.E., Mengel, D.B., 2012. Long-term nitrogen and tillage effects on soil physical properties under continuous grain sorghum. *Agron. J.* 104. doi:10.2134/agronj2011.0311.
- Primost, J. E., Marino, D. J., Aparicio, V. C., Costa, J. L., Carriquiriborde, P., 2017. Glyphosate and AMPA, “pseudo-persistent” pollutants under real-world agricultural management practices in the Mesopotamic Pampas agroecosystem, Argentina. *Environ. Pollut.* 229, 771-779.
- Qaim, M., Traxler, G., 2005. Roundup Ready soybeans in Argentina: farm level and aggregate welfare effects. *Agricultural Economics*. 32, 73-86.
- Radke, J.K., Berry, E.C., 1993. Infiltration as a tool for detecting soil changes due to cropping, tillage, and grazing livestock. *American Journal of Alternative Agriculture*, 8(4), 164-174.
- Rampazzo, N., Rampazzo, T.G., Mentler, A., Blum, W.E.H., 2013. Adsorption of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in soils. *Int. Agrophysics* 27, 203–209.
- Rampoldi, E.A., Hang, S., Barriuso, E., 2011. The Fate of Glyphosate in Crop Residues. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 75, 553.
- Rao, P.S.C, Hornsby, A.G., Jessup, R.E., 1985. Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. *Soil Crop Sci. Fl.* 44: 1-8.
- Raut, S., Maji, B., Sarangi, S., 2014. Effect of Water Regimes on Sorptivity, Nature of Organic Matter and Water Management Implications in different Soils of Coastal West Bengal. *J. Agric. Physics* 14, 80-86.
- Relyea, R.A., 2005. The lethal impact of Roundup on aquatic and terrestrial amphibians. *Ecol. Appl.* 15:1118–1124.
- Reynolds, W.D., Bowman, B.T., Brunke, R.R., Drury, C.F., Tan, C.S., 2000. Comparison of tension infiltrometer, pressure infiltrometer, and soil core estimates of saturated hydraulic conductivity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64(2), 478-484.
- Reynolds, W.D., E.G. Gregorich, W.E. Curnoe., 1995. Characterization Of Water Transmission Properties In Tilled And Untilled Soil Using Tension Infiltrimeters. *Soil Till. Res.* 33: 117-131.

- Rhoton, F.E., Bruce, R.R., Buehring, N.W., Elkins, G.B., Langdale, C.W., Tyler D., 1993. Chemical and physical characteristics of four soil types under conventional and no tillage systems. *Soil Till. Res.* 28, 51-61.
- Richard, S., Moslemi, S., Sipahutar, H., Benachour, N., Seralini, G.E., 2005. Differential effects of glyphosate and roundup on human placental cells and aromatase. *Environ. Health Prospect.* 113, 716–720.
- Riezner, M., Gandolfi, C., 2014. Investigation of spatial and temporal variability of saturated soil hydraulic conductivity at the field-scale. *Soil Till. Res.* 135, 28-40.
- Romano, N., Hopmans, J. W., 2002. Suction table. p. 692–698. JH Dane and GC Topp (ed.) *Methods of soil analysis. Part 4. SSSA Book Ser. 5. SSSA, Madison, WI.*
- Ronco, A.E., Carriquiriborde, P., Natale, G.S., Martin, M.L., Mugni, H., Bonetto, C., 2008. Integrated approach for the assessment of biotech soybean pesticides impact on low order stream ecosystems of the pampasic region, *Ecosystem Ecology Research.* 209-239.
- Ronco, A.E., Marino, D.J.G., Abelando, M., Almada, P., Apartin, C.D., 2016. Water quality of the main tributaries of the Paraná Basin: glyphosate and AMPA in surface water and bottom sediments. *Environ. Monit. Assess.* 188. doi:10.1007/s10661-016-5467-0
- Rose, T.J., Van Zwieten, L., Claassens, A., Scanlan, C., Rose, M.T., 2018. Phytotoxicity of soilborne glyphosate residues is influenced by the method of phosphorus fertiliser application. *Plant and Soil.* 422(1-2), 455-465.
- Roy, D.N., Konar, S.K., Banerjee, S., Charles, D. a., Thompson, D.G., Prasad, R., 1989. Persistence, movement, and degradation of glyphosate in selected Canadian boreal forest soils. *J. Agric. Food Chem.* 37, 437–440.
- Sadeghi, A. M., Isensee, A. R., and Shirmohammadi, A., 1995. Atrazine movement in soil: Comparison of field observations and PRZM simulations. *J. Soil Contam.* 4(2), 151–161
- Sadeghi, A. M., Isensee, A. R., and Shirmohammadi, A., 1995. Atrazine movement in soil: Comparison of field observations and PRZM simulations. *J. Soil Contam.* 4(2), 151–161.
- Sanchís, J., Kantiani, L., Llorca, M., Rubio, F., Ginebreda, A., Fraile, J., Garrido, T., Farré, M., 2012. Determination of glyphosate in groundwater samples using an ultrasensitive immunoassay and confirmation by on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 402, 2335–2345.
- Sandrini, J.Z., Rola, R.C., Lopes, F.M., Buffon, H.F., Freitas, M.M., Martins, C.D.M.G., da Rosa, C.E., 2013. Effects of glyphosate on cholinesterase activity of

the mussel *Perna perna* and the fish *Danio rerio* and *Jenynsia multidentata*: In vitro studies. *Aquat. Toxicol.* 130, 171–173.

Sasal, M.C., Andriulo, A.E, Taboada, M.A., 2006. Soil porosity characteristics and water movement under zero tillage in silty soils in Argentinian Pampas. *Soil Till. Res.* 87, 9-18.

Sasal, M.C., Demonte, L., Cislighi, A., Gabioud, E.A., Oszust, J.D., Wilson, M.G., Michlig, N., Beldoménico, H.R., Repetti, M.R., 2015. Glyphosate loss by runoff and its relationship with phosphorus fertilization. *J. Agric. Food Chem.* 63, 4444–4448. doi:10.1021/jf505533r

Sasal, M. C., Boizard, H., Andriulo, A. E., Wilson, M. G., Léonard, J., 2017. Platy structure development under no-tillage in the northern humid Pampas of Argentina and its impact on runoff. *Soil Till. Res.* 173, 33-41.

Schindler, U., Durner, W., von Unold, G., Müller, L., 2010. Evaporation method for measuring unsaturated hydraulic properties of soils: Extending the measurement range. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 74(4), 1071-1083.

Schwartz, R.C., Evett, S.R., Unger, P.W., 2003. Soil hydraulic properties of cropland compared with reestablished and native grassland. *Geoderma*, 116(1-2), 47-60.

Schwärzel, K., Carrick, S., Wahren, A., Feger, K.-H., Bodner, G., Buchan, G.D., 2011. Soil hydraulic properties of recently tilled soil under cropping rotation compared with 2-years-pasture: measurement and modelling the soil structure dynamics. *Vadose Zone J.* 10 (1), 354–366.

Schwen, A., Bodner, G., Scholl, P., Buchan, G.D., Loiskandl, W., 2011a. Temporal dynamics of soil hydraulic properties and the water-conducting porosity under different tillage. *Soil Tillage Res.* 113, 89–98. doi:10.1016/j.still.2011.02.005

Schwen, A., Bodner, G., Loiskandl, W., 2011b. Time-variable soil hydraulic properties in near-surface soil water simulations for different tillage methods. *Agric. Water Manag.* 99, 42–50. doi:10.1016/j.agwat.2011.07.020

Scotter, D.R., Clothier, B.E., Harper, E.R., 1982. Measuring saturated hydraulic conductivity and sorptivity using twin rings. *Soil Res.* 20(4), 295-304.

Selim, H.M., 2014. *Transport and Fate of Chemicals in Soils: Principles and Applications*. CRC Press.

Selim, H.M., Kirkham, D., Amemiya, M.A., 1970. A comparison of two methods for determining soil water diffusivity. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34, 14-18.

Seralini, G.E., Mesnage, R., Defarge, N., Spiroux de Vendomois, J., 2014. Conclusiveness of toxicity data and double standards. *Food Chem. Toxicol.* 69, 357e359

- Shabtai, I.A., Shenker, M., Edeto, W.L., Warburg, A., Ben-Hur, M., 2014. Effects of land use on structure and hydraulic properties of Vertisols containing a sodic horizon in northern Ethiopia. *Soil Till. Res.* 136, 19-27.
- Shao, M., Horton, R., 1998. Integral method for estimating soil hydraulic properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62(3), 585-592.
- Sharma, M.L., Gander, G.A., Hunt, C., 1980. Spatial variability of infiltration in a watershed. *J. Hydrol.* 45(1), 101-122.
- Sharma, P., Abrol, P., Sharma, K.R., Sharma, N., Phogat, V. K., Vikas, V., 2016. Impact of Conservation Tillage on Soil Organic Carbon and Physical Properties—a Review. *International Journal of Bio-resource and Stress Management.* 7(1), 151-161.
- Shaver, T.M., Peterson, G.A., Ahuja, L.R., Westfall, D.G., 2013. Soil sorptivity enhancement with crop residue accumulation in semiarid dryland no-till agroecosystems. *Geoderma.* 192, 254-258.
- Shipitalo, M.J., Edwards, W.M., 1993. Seasonal patterns of water and chemical movement in tilled and no-till column lysimeters. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57.
- Siehl, D.L., Castle, L.A., Gorton, R., Keenan, R.J., 2007. The molecular basis of glyphosate resistance by an optimized microbial acetyltransferase. *J. Biol. Chem.* 282, 11446–11455.
- Šimůnek, J., van Genuchten, M.T., 2008. Modeling nonequilibrium flow and transport processes using HYDRUS. *Vadose Zone J.*, 7(2), 782-797.
- Šimunek, J., Hopmans, J. W., Nielsen, D. R., van Genuchten, M. T., 2000. Horizontal infiltration revisited using parameter estimation. *Soil Sci.* 165(9), 708-717.
- Simunek, J., Sejna, M., Van Genuchten, M.T., 2005. The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media. University of California, Riverside, Research reports, 240.
- Simonsen, L., Fomsgaard, I. S., Svensmark, B., Spliid, N. H., 2008. Fate and availability of glyphosate and AMPA in agricultural soil. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 43(5), 365-375.
- Slicher, C.S., 1989. U.S. Geol. Sur. Ann. Rep. 19-II, 295-384.
- Smettem, K.R.J., Ross, P.J., Haverkamp, R., Parlange, J.Y., 1995. Three-Dimensional Analysis of Infiltration from the Disk Infiltrometer: 3. Parameter Estimation Using a Double-Disk Tension Infiltrometer. *Water Resour. Res.*, 31(10), 2491-2495.

Smith, R.E., 1999. Technical note: rapid measurement of soil sorptivity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63, 55-57.

Smith, A.E., Aubin, A.J., 1993. Degradation of ¹⁴C-glyphosate in Saskatchewan soils. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 50(4), 499-505.

Soil Survey Staff *Keys to Soil Taxonomy*, 10th ed. USDA-Natural Resources Conservation Service, Washington, DC.

Sokal, R.R., Rohlf, F.J., 1995. *Biometry: the principals and practice of statistics in biological research*. WH Freeman and Company, New York.

Solomon, K., Thompson, D., 2003. Ecological risk assessment for aquatic organisms from over-water uses of glyphosate. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 6(3), 289-324.

Somaratne, N.M., Smettem, K.R.J., 1993. Effect of cultivation and raindrop impact on the surface hydraulic properties of an Alfisol under wheat. *Soil Till. Res.* 26, 115–125.

Soracco C.G., 2009. Efecto de la compactación sobre el sistema poroso del suelo en diferentes situaciones de labranza: modelización y realidad. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata. 167.

Soracco, C.G., Lozano, L.A., Balbuena, R., Ressia, J.M., Filgueira, R.R., 2012. Contribution of macroporosity to water flux of a soil under different tillage systems. *Rev. Bras. Cienc. do Solo.* 36(4), 1149-1156

Soracco, C.G., Lozano, L.A., Sarli, G.O., Gelati, P.R., Filgueira, R.R., 2011. Using tension disc infiltrometer to determine infiltration and water-conducting macroporosity and mesoporosity relationships in an agricultural silty loam soil. *Soil Sci.* 176(9), 459-463.

Soracco, C. G., Lozano, L. A., Villarreal, R., Melani, E., Sarli, G. O. 2018. Temporal Variation of Soil Physical Quality under Conventional and No-Till Systems. *Rev. Bras. Cienc. do Solo.* 42.

Soracco, C.G., Lozano, L.A., Balbuena, R., Ressia, J.M., Filgueira, R.R., 2012. Contribution of macroporosity to water flux of a soil under different tillage systems. *Rev. Bras. Cienc. do Solo.* 36 (4), 1149-1156.

Soracco, C.G., Lozano, L.A., Sarli, G.O., Gelati, P.R., Filgueira, R.R., 2010. Anisotropy of Saturated Hydraulic Conductivity in a soil under conservation and no-till treatments. *Soil Till. Res.* 109, 18–22.

Soracco, C.G., Lozano, L.A., Villarreal, R., Palancar, T.C., Collazo, D.J., Sarli, G. O., Filgueira, R.R., 2015. Effects of compaction due to machinery traffic on soil pore configuration. *R. Bras. Ci. Solo* 39, 408-415.

- Sorensen S.R., A. Schultz, O.S. Jacobsen, J. Aamand., 2006. Sorption, desorption and mineralisation of the herbicides glyphosate and MCPA in samples from two Danish soil and subsurface profiles. *Environ. Pollut.* 141: 184-194.
- Sprankle, P., Meggitt, W. F., Penner, D., 1975. Adsorption, mobility, and microbial degradation of glyphosate in the soil. *Weed Science*, 23(3), 229-234.
- Springett, J.A., Gray, R.A.J., 1992. Effect of repeated low doses of biocides on the earthworm *Aporrectodea caliginosa* in laboratory culture. *Soil Biol. Biochem.* 24:1739-1744.
- Starr, J., 1990. Spatial and temporal variation of ponded infiltration. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 629-636.
- Steinrucken, H. C., Amrhein, N., 1980 . The herbicide glyphosate is a potent inhibitor of 5-enolpyruvylshikimic acid -3-phosphate synthase. *Biochemical and Biophysical Research Communications.* 94, 1207 – 1212.
- Stewart, R. D., Rupp, D. E., Najm, M. R. A., Selker, J. S., 2013. Modeling effect of initial soil moisture on sorptivity and infiltration. *Water Resour. Res.* 49(10), 7037-7047.
- Stone, L.R., Schlegel, A.J., 2010. Tillage and crop rotation phase effects on soil physical properties in the west-central great plains. *Agron. J.* 102. doi:10.2134/agronj2009.0123
- Stone, W.W., Wilson, J.T., 2006. Preferential flow estimates to an agricultural tile drain with implications for glyphosate transport. *J. Environ. Qual.* 35, 1825–1835.
- Street, R.W., Serdy, F.S., Conkin, R.A., Kimball, S.L., 1979. Acute toxicity studies submitted in support of the registration of Roundup Herbicide. Roundup EPA Registration No. 524-308. Glyphosate Technical. R.D. No. 263
- Strudley, M. W., Green, T. R., Ascough, J. C., 2008. Tillage effects on soil hydraulic properties in space and time: State of the science. *Soil Till. Res.* 99(1), 4-48.
- Subramaniam, V., Hoggard, P.E., 1988. Metal complexes of glyphosate. *J. Agri. Food Chem.* 36, 1326–1329.
- Suwardji, P., Eberbach, P.L., 1998. Seasonal changes of physical properties of an oxic paleustalf (red kandosol) after 16 years of direct drilling or conventional cultivation. *Soil Till. Res.* 49 (1–2), 65–77
- Taboada, M.A., Barbosa, O.A., Cosentino, D.J., 2008. Null creation of air-filled structural pores by soil cracking and shrinkage in silty loamy soils. *Soil Sci.* 173(2), 130-142

Taboada, M.A., Micucci, F.G., Cosentino, D.J., Lavado, R.S., 1998. Comparison of compaction induced by conventional and zero tillage in two soils of the Rolling Pampa of Argentina. *Soil Till. Res.* 49, 57-63

Talsma, T., 1969. In situ measurement of sorptivity. *Soil Res.* 7(3), 269-276.

Teijón, G., 2006. Estudio del comportamiento del antiinflamatorio Naproxeno en material acuífero y en condiciones de saturación. Tesis de Maestría. Universidad Politécnica de Catalunya.

Theng, B.K.G., Ristori, G.G., Santi, C.A., Percival, H.J., 1999. An improved method for determining the specific surface areas of topsoils with varied organic matter content, texture and clay mineral composition. *Eur. J. Soil Sci.* 50, 309–316.

Thomas, G. A., Dalal, R. C., Standley, J., 2007. No-till effects on organic matter, pH, cation exchange capacity and nutrient distribution in a Luvisol in the semi-arid subtropics. *Soil Till. Res.* 94(2), 295-304.

Thompson, M. L., Zhang, H., Kazemi, M., Sandor, J. A., 1989. Contribution of organic matter to cation exchange capacity and specific surface area of fractionated soil materials. *Soil. Sci.* 148(4), 250-257.

Torstensson. L. 1985. Behavior of glyphosate in soils and its degradation. In E. Grossbard and D. Atkinson (ed.) *The herbicide glyphosate*. Butterworths. London.

Triplett J., G.B., Dick, W.A., 2008. No-tillage crop production: a revolution in agriculture. *Agron. J.* 100, S153–S165.

Tyner, J.S., Brown, G.O., 2004. Improvements to estimating unsaturated soil properties from horizontal infiltration. *Soil Sci. Soc. of Am. J.* 68(1), 1-6.

US EPA (1996) OPPTS 850.1010. Aquatic invertebrate acute toxicity test, freshwater daphnids. EPA Ecological effects Test Guide- lines. United States Environmental Protection Agency 712-C-96- 114

Valdes-Abellan, J., Jiménez-Martínez, J., Candela, L., 2014. Dispersivity determination through a modeling approach from a tracer test based on total Br concentration in soil samples. *Soil Sci.* 179(8), 403-408

van Genuchten, M.T., Leij, F.J., Yates, S.R., 1991. The RETC code for quantifying the hydraulic functions of unsaturated soils.

van Genuchten, M.T., Wierenga, P., Davidson, J., 1974. Evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through porous media. *Soil Sci. Soc. Am. Proc. (United States)* 38.

van Genuchten, M.T., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 892-898

vandenBygaart, A.J., Protz, R., Tomlin, A.D., 1999. Changes in pore structure in a no-till chronosequence of silt loam soils, southern Ontario. *Can. J. Soil Sci.* 79, 149-160.

Vanderborght, J., Vereecken, H. 2007. Review of dispersivities for transport modeling in soils. *Vadose Zone J.* 6:29-52

Vandervaere, J.P., Vauclin, M., Elrick D.E., 2000. Transient Flow from Tension Infiltrimeters II. Four Methods to Determine Sorptivity and Conductivity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64(4), 1272-1284.

Vara, A.M., 2004. Transgénicos en Argentina: más allá del boom de la soja. *Rev. Iberoam. Cienc. Tecnol. y Soc.* 1, 101–129.

Veiga, F., Zapata, J.M., Fernandez Marcos, M.L., Alvarez, E., 2001. Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a forest soil in Galicia, north-west Spain. *Sci. Total Environ.* 271, 135–144.

Vera, M., 2011. Impacto del glifosato y algunos de sus formulados comerciales sobre el perifiton de agua dulce. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 87–88.

Vera, M.S., Lagomarsino, L., Sylvester, M., Pérez, G.L., Rodríguez, P., Mugni, H., Sinistro, R., Ferraro, M., Bonetto, C., Zagarese, H., Pizarro, H., 2010. New evidences of Roundup (glyphosate formulation) impact on the periphyton community and the water quality of freshwater ecosystems. *Ecotoxicology* 19, 710–721. <http://dx.doi.org/10.1007/s10646-009-0446-7>

Vereecken, H., 2005. Mobility and leaching of glyphosate: A review. *Pest Manag. Sci.* 61, 1139–1151. doi:10.1002/ps.1122

Vogelmann, E.S., Reichert, J.M., Prevedello, J., Awe, G.O., Mataix-Solera, J., 2013. Can occurrence of soil hydrophobicity promote the increase of aggregates stability. *Catena*, 110, 24-31.

Vogelmann, E.S., Reichert, J.M., Reinert, D.J., Mentges, M.I., Vieira, D.A., de Barros, C.A.P., Fasinmirin, J.T., 2010. Water repellency in soils of humid subtropical climate of Rio Grande do Sul, Brazil. *Soil Till. Res.* 110, 126-133.

Wahl, N.A., O. Bens, U. Buczko, E. Hangen, R.F. Hüttl. 2004. Effects Of Conventional And Conservation Tillage On Soil Hydraulic Properties Of A Silty-Loamy Soil. *Physics And Chemistry Of The Earth* 29: 821-829.

Walker, A., 1987. Evaluation of a simulation model for prediction of herbicide movement and persistence in soil. *Weed Research* 27, 143–152

- Walkley, A., Black, I.A., 1934. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37 (1), 29-38.
- Wander, M.M., Bollero, G.A., 1999. Soil Quality Assessment Of Tillage Impacts In Illinois. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63, 961-971
- Wang, Q., Horton, R., Shao, M., 2002. Horizontal infiltration method for determining Brooks-Corey model parameters. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66(6), 1733-1739.
- Wang, Q., Shao, M., Horton, R., 2004. A simple method for estimating water diffusivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68, 713 – 718.
- Wang, Y.-J., Zhou, D-M., Sun, R-J., Cang, L., Hao, X-Z., 2006. Cosorption of zinc and glyphosate on two soils with different characteristics. *J. Hazard. Mater.* 137, 76–82.
- Warren, R.L., Weber, J.B., 1994. Evaluating pesticide movement in North Carolina Soils. In: *Soil Science Society of North Carolina Proceedings*, Vol. XXXVII, 23- 29
- Watson, K., Luxmoore, R., 1986. Estimating Macroporosity In A Forest Watershed By Use Of A Tension Infiltrometer. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 578- 582.
- Whisler F.D., Klute, A., Peters, B.D., 1968. Soil Water diffusivity from horizontal infiltration. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 32, 6-11.
- White, I., Sully, M.J., 1987. Macroscopic and microscopic capillary length and time scales from field infiltration. *Water Resour. Res.* 23, 1514-1522.
- Wilkerson, M.R., Kim, K.D., 1986. The pesticide contamination prevention act: setting specific numerical values. Environmental Monitoring Branch, California Department of Pesticide Regulation, Sacramento, CA. Report EH 86-02
- Williams, A.L., Watson, R.E., Desesso, J.M., 2012. Developmental and reproductive outcomes in humans and animals after glyphosate exposure: a critical analysis. *J. Toxicol. Environ. Health B Crit. Rev.* 15, 39e96
- Wilson, G.V., R.J Luxmoore. 1988. Infiltration, Macroporosity And Mesoporosity Distributions On Two Forested Watersheds. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 329-335.
- Wind, G.P., 1955. Flow of water through plants roots. *Neth. J. Agric. Sci.* 3: 259-264
- Wooding, R.A., 1968. Steady Infiltration from a Shallow Circular Pond. *Water Resour. Res.* 4, 1259-1273.
- Worrall, F., Kolpin, D.W., 2004. Aquifer vulnerability to pesticide pollution—combining soil, land-use and aquifer properties with molecular descriptors. *Journal of Hydrology* 293, 191–204.

- Xu, D., Mermoud, A., 2003. Modeling the soil water balance based on time-dependent hydraulic conductivity under different tillage practices. *Agric. Water Manage.* 63, 139–151.
- Yang, X., Wang, F., Bento, C.P.M., Meng, L., van Dam, R., Mol, H., Liu, G., Ritsema, C.J., Geissen, V., 2015. Decay characteristics and erosion-related transport of glyphosate in Chinese loess soil under field conditions. *Sci. Total Environ.* 530–531, 87–95.
- Young, M. H., Karagunduz, A., Šimůnek, J., Pennell, K. D., 2002. A modified upward infiltration method for characterizing soil hydraulic properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66(1), 57-64.
- Youngs, E.G., 1968. An estimation of sorptivity for infiltration studies from moisture moment considerations. *Soil Sci.* 106, 157-163.
- Youngs, E.G., Price, R.I., 1981. Scaling of infiltration behavior in dissimilar porous materials. *Water Resour. Res.* 17, 1065-1070.
- Yu, Y., Zhou, Q.-X., 2005. Adsorption characteristics of pesticides methamidophos and glyphosate by two soils. *Chemosphere* 58, 811–816.
- Zablotowicz, R., Locke, M., Gaston, L., Bryson, C., 2000. Interactions of tillage and soil depth on fluometuron degradation in a Dundee silt loam soil. *Soil Tillage Res.* 57 (1), 61-68.
- Zeinalzadeh, K., Kashkuli, H.A., Naseri, A.A., Dadmehr, R., 2011. Temporal variation of soil hydraulic parameters under different land uses. *Journal of Food Agriculture and Environment* 9, 693–698
- Zhang, R., 1997. Determination of soil sorptivity and hydraulic conductivity from the disk infiltrometer. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61(4), 1024-1030.
- Zhang, S., Li, Q., Lü, Y., Sun, X., Jia, S., Zhang, X., Liang, W., 2015. Conservation tillage positively influences the microflora and microfauna in the black soil of Northeast China. *Soil Till. Res.* 149, 46-52
- Zhao, B., Zhang, J., Gong, J., Zhang, H., Zhang, C., 2009. Glyphosate mobility in soils by phosphate application: Laboratory column experiments. *Geoderma* 149, 290–297.
- Zhou, Y., Wang, Y., Hunkeler, D., Zwahlen, F., & Boillat, J., 2010. Differential transport of atrazine and glyphosate in undisturbed sandy soil column. *Soil and Sediment Contamination.* 19(3), 365-377.

ANEXO

Anexo I

Tabla I. Análisis de la varianza de los factores labranza (L), momento de muestreo (M) y sitio (S), sobre las distintas propiedades físicas e hidráulicas estudiadas (Conductividad hidráulica saturada, K_0 , cm h^{-1} ; conductividad hidráulica a -3 cm de tensión, K_3 , cm h^{-1} ; macroporosidad efectiva, ϵ_{ma} , %; mesoporosidad efectiva, ϵ_{me} , %; macroporosidad total, θ_{ma} , %; mesoporosidad total, θ_{me} , %; conectividad de de las distintas familias de poros, Cw_{PT} , Cw_{ma} y Cw_{me} , cm h^{-1} ; porosidad total, PT, %; densidad aparente, DAP, Mg m^{-3}).

	L		M		S		M x L		S x L		S x M		L x M x S	
	CM	p	CM	p	CM	p	CM	p	CM	p	CM	p	CM	p
K_0	4,19	***	2,61	***	1,3	*	0,42	ns	0,13	ns	2,72	***	0,92	*
K_3	5,8	***	5,5	***	5,23	***	1,12	***	0,71	***	2,3	***	2,96	***
ϵ_{ma}	2,72	**	2,27	***	22,26	***	0,43	ns	0,13	ns	1,06	***	0,48	ns
ϵ_{me}	3,42	**	3,58	**	1,87	***	0,31	ns	0,79	ns	1,06	ns	1,03	ns
θ_{ma}	0,02	**	0,002	***	0,06	ns	0,001	ns	0,001	ns	0,008	***	0,001	ns
θ_{me}	$3E^{-5}$	ns	0,01	***	0,05	***	0,0001	ns	0,0001	ns	0,006	***	0,0002	ns
Cw_{PT}	2,86	**	2,46	***	0,78	ns	0,47	ns	0,08	ns	1,73	***	0,81	*
Cw_{ma}	0,04	ns	2,84	**	31,03	***	2,23	**	2,85	**	8,75	***	2,91	***
Cw_{me}	2,32	**	9,02	***	5,23	***	6,02	***	0,52	ns	2,81	***	2,38	***
DAP	0,04	***	0,002	***	0,11	***	0,015	**	0,02	***	0,01	*	0,02	***
PT	0,01	***	0,001	ns	0,003	***	0,002	**	0,003	***	0,001	*	0,002	***

CM: cuadrado medio; Niveles de significancia: *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,0001$; ns, $p > 0,05$.

Anexo II

Tabla II. Análisis de la varianza de los factores labranza (L) y momento de muestreo (M), sobre distintas propiedades físicas e hidráulicas estudiadas (Conductividad hidráulica saturada, K_0 , cm h^{-1} ; conductividad hidráulica a -3 cm de tensión, K_3 , cm h^{-1} ; macroporosidad efectiva, ϵ_{ma} , %; mesoporosidad efectiva, ϵ_{me} , %; macroporosidad total, θ_{ma} , %; mesoporosidad total, θ_{me} , %; conectividad de de las distintas familias de poros, C_{wPT} , C_{wma} y C_{wme} , cm h^{-1} ; porosidad total, PT, %; densidad aparente, DAP, Mg m^{-3}) para el sitio Chascomús (CHA).

CHA	L		M		L x M	
	CM	p	CM	p	CM	p
K_0	2,11	*	2,00	**	0,75	ns
K_3	3,08	**	3,51	**	2,66	**
ϵ_{ma}	3,06	**	2,25	**	0,51	ns
ϵ_{me}	1,80	ns	2,10	**	0,44	ns
θ_{ma}	0,01	**	0,004	**	0,003	**
θ_{me}	0,000014	ns	0,0004	ns	1,33	ns
C_{wPT}	2,11	**	1,93	**	0,73	ns
C_{wma}	2,66	**	0,92	**	0,24	ns
C_{wme}	15,60	**	1,55	**	2,43	**
DAP	0,00000	ns	0,0025	ns	0,0017	ns
PT	0,00000	ns	0,00046	ns	0,0032	ns

CM: cuadrado medio; Niveles de significancia: *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ns, $p > 0,05$.

Anexo III

Tabla II. Análisis de la varianza de los factores labranza (L) y momento de muestreo (M), sobre distintas propiedades físicas e hidráulicas estudiadas (Conductividad hidráulica saturada, K_0 , cm h^{-1} ; conductividad hidráulica a -3 cm de tensión, K_3 , cm h^{-1} ; macroporosidad efectiva, ϵ_{ma} , %; mesoporosidad efectiva, ϵ_{me} , %; macroporosidad total, θ_{ma} , %; mesoporosidad total, θ_{me} , %; conectividad de de las distintas familias de poros, Cw_{PT} , Cw_{ma} y Cw_{me} , cm h^{-1} ; porosidad total, PT , %; densidad aparente, DAP , Mg m^{-3}) para el sitio Pergamino (PER).

PER	L		M		L x M	
	CM	p	CM	p	CM	p
K_0	4,34	**	1,40	**	0,91	**
K_3	7,80	**	2,01	**	1,25	**
ϵ_{ma}	0,000003	*	0,000010	ns	0,000004	*
ϵ_{me}	0,000007	**	0,000004	**	0,000002	**
θ_{ma}	0,02	**	0,008	**	0,0009	Ns
θ_{me}	0,00004	*	0,008	**	0,00004	**
Cw_{PT}	19,71	**	4,43	ns	6,51	ns
Cw_{ma}	3,43	**	2,21	**	0,17	ns
Cw_{me}	0,08	ns	0,55	ns	0,52	ns
DAP	0,006	ns	0,02	*	0,01	**
PT	0,0009	ns	0,003	***	0,001	**

CM: cuadrado medio; Niveles de significancia: *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ns, $p > 0,05$.

Anexo IV

Tabla IV. Análisis de la varianza de los factores labranza (L) y momento de muestreo (M), sobre distintas propiedades físicas e hidráulicas estudiadas (Conductividad hidráulica saturada, K_0 , cm h^{-1} ; conductividad hidráulica a -3 cm de tensión, K_3 , cm h^{-1} ; macroporosidad efectiva, ϵ_{ma} , %; mesoporosidad efectiva, ϵ_{me} , %; macroporosidad total, θ_{ma} , %; mesoporosidad total, θ_{me} , %; conectividad de de las distintas familias de poros, Cw_{PT} , Cw_{ma} y Cw_{me} , cm h^{-1} ; porosidad total, PT , %; densidad aparente, DAP , Mg m^{-3}) para el sitio Dorila (DOR).

DOR	L		M		L x M	
	CM	p	CM	p	CM	p
K_0	0,78	**	3,55	**	0,43	*
K_3	1,07	**	3,50	**	16,44	**
ϵ_{ma}	0,19	ns	4,27	**	0,067	ns
ϵ_{me}	0,016	ns	2,91	**	0,57	ns
θ_{ma}	0,005	ns	0,003	ns	0,0008	**
θ_{me}	0,00006	ns	0,01	**	0,0004	ns
Cw_{PT}	0,41	ns	2,81	**	0,43	*
Cw_{ma}	0,38	ns	25,05	**	5,98	**
Cw_{me}	2,24	*	9,08	**	4,69	**
PT	0,01	**	0,0008	ns	0,004	**
DAP	0,06	**	0,005	ns	0,027	**

CM: cuadrado medio; Niveles de significancia: *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ns, $p > 0,05$.

Anexo V

Tabla V-a. Análisis de la varianza del efecto de los factores labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Conveccional, LC), momento de muestreo (Junio 2015, Octubre 2015, Diciembre 2015, Enero 2016, Marzo 2016, Agosto 2016) y profundidad (0-10, 10-20, 20-30 y 30-40 cm) sobre el contenido de Glifosato.

Fuente de variación					
Factor principal	gl	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F	P
A: tratamiento	1	1038,13	1038,13	3,14	ns
B: momento	5	11184,8	2236,96	6,76	***
C: profundidad	3	44921,5	14973,8	45,23	***
Interacciones					
AB	5	6077,67	1215,53	3,67	**
AC	3	2043,69	681,231	2,06	ns
BC	15	25832,9	1722,19	5,20	***
ABC	15	20768,3	1384,55	4,18	***
Error	96	31778,5	331,026		
Total	143	143645			

gl: grados de libertad. Se muestran los valores de F y su significancia.

*, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,0001$; ns, $p > 0,05$.

Tabla V-b. Análisis de la varianza del efecto de los factores labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Conveccional, LC), momento de muestreo (Junio 2015, Octubre 2015, Diciembre 2015, Enero 2016, Marzo 2016, Agosto 2016) y profundidad (0-10, 10-20, 20-30 y 30-40 cm) sobre el contenido de Glifosato.

Source of variation					
Factor principal	gl	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F	P
A: tratamiento	1	152438	152438	23,49	***
B: momento	5	1,8298E ⁶	365959	56,40	***
C: profundidad	3	9,10113E ⁶	3,03371E ⁶	467,55	***
Interacciones					
AB	5	380256	76051,1	11,72	***
AC	3	199093	66364,2	10,23	***
BC	15	2,48099E ⁶	165399	25,49	***
ABC	15	965771	64384,8	9,92	***
Error	96	622900	6488,54		
Total	143	1,57324E ⁷			

gl: grados de libertad. Se muestran los valores de F y su significancia.

*, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,0001$; ns, $p > 0,05$.

Anexo VI

Tabla VI. Valores medios de carbono orgánico (CO), pH, capacidad de intercambio catiónico (CIC) y superficie específica (SE) durante el ciclo de cultivo para los distintos sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC) y profundidad, en el sitio Pergamino (PER).

Sitio	Labranza	Profundidad	CO %	pH -	CIC meq 100 g ⁻¹	SE
PER	SD	0-10 cm	1,76	5,78	16,30	47,90
		10-20 cm	1,52	5,93	16,45	67,05
		20-30 cm	1,25	5,93	17,58	72,72
		30-40 cm	0,88	5,93	20,51	85,79
	LC	0-10 cm	1,75	5,74	17,23	51,11
		10-20 cm	1,40	5,74	17,11	74,31
		20-30 cm	0,96	5,92	18,98	106,38
		30-40 cm	0,84	6,08	22,64	160,42

Letras minúsculas distintas indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre labranzas para una misma profundidad de muestreo. Letras mayúsculas distintas indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre profundidades de muestreo para un mismo tipo de labranza.

Anexo VII

Tabla VII. Valores medios de carbono orgánico (CO), pH, capacidad de intercambio catiónico (CIC) y superficie específica (SE) durante el ciclo de cultivo para los distintos sistemas de labranza (Siembra Directa, SD; Labranza Convencional, LC) y profundidad, en el sitio Dorila (DOR).

Sitio	Labranza	Profundidad	CO %	pH -	CIC meq 100 g ⁻¹	SE
DOR	SD	0-10 cm	1,2	6,9	15,8	25,02
		10-20 cm	0,8	6,9	11,6	39,75
		20-30 cm	0,7	6,9	12,2	42,41
		30-40 cm	0,5	6,9	13,7	37,72
	LC	0-10 cm	1,3	6,9	12,6	29,47
		10-20 cm	1,0	7,1	10,8	40,25
		20-30 cm	0,8	7,1	11,6	38,86
		30-40 cm	0,6	7,1	13,0	27,43

Letras minúsculas distintas indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre labranzas para una misma profundidad de muestreo. Letras mayúsculas distintas indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre profundidades de muestreo para un mismo tipo de labranza.