

# Nuevo método potenciométrico para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico y estudio de su dinámica en suelos y arcillas

Roberto Cruañas Tarradas

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

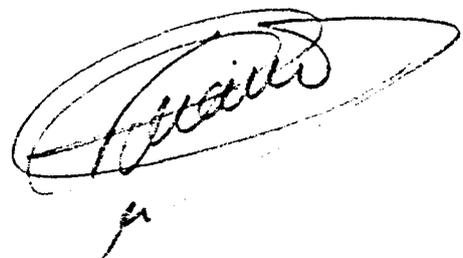
**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tesisenred.net](http://www.tesisenred.net)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

NUEVO METODO POTENCIOMETRICO PARA LA  
DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE IN-  
TERCAMBIO CATIONICO Y ESTUDIO DE SU  
DINAMICA, EN SUELOS Y ARCILLAS.

Memoria presentada por D. Roberto  
Cruañas Tarradas, para aspirar al Grado  
de Doctor en Ciencias Químicas.

Barcelona, Octubre de 1983

A handwritten signature in black ink, enclosed within a large, hand-drawn oval. The signature is cursive and appears to read 'Roberto Cruañas Tarradas'. Below the oval, there is a small, handwritten mark that looks like a stylized 'A' or a similar character.



UNIVERSIDAD DE BARCELONA  
DEPARTAMENTO DE EDAFOLOGIA  
FACULTAD DE FARMACIA  
NÚCLEO UNIVERSITARIO DE PEDRALBES  
BARCELONA - 28

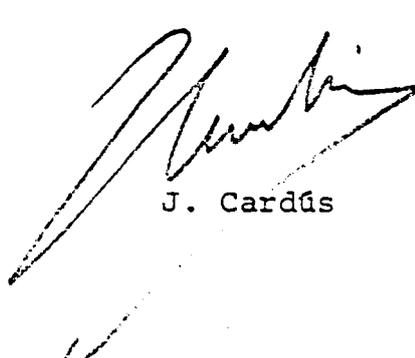
DON JOSE CARDUS AGUILAR, CATEDRÁTICO Y DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE EDAFOLOGIA DE LA FACULTAD DE FARMACIA DE LA UNIVERSIDAD DE BARCELONA,

C E R T I F I C A:

Que el presente trabajo de investigación, titulado "Nuevo método potenciométrico para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico y estudio de su dinámica, en suelos y arcillas", ha sido realizado en este Departamento y bajo mi dirección por D. Roberto Cruañas Tarradas, y finalizado en Septiembre de 1983.

De acuerdo con la solicitud de elaboración de Tesis Doctoral cursada en Junio de 1978, autorizo la presentación de este trabajo como Memoria para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Barcelona, Octubre de 1983.



J. Cardús

Quiero hacer constar mi gratitud por la ayuda recibida, al Catedrático Don Jose Cardús Aguilar, Director de la presente Memoria y del Dpto. de Edafología de la Fac. de Farmacia de la Universidad de Barcelona, donde ha sido realizada en su totalidad.

Así mismo, deseo testimoniar de forma muy especial el apoyo total y la colaboración que he recibido de mi esposa y de aquellos compañeros de trabajo que han compartido mis problemas e inquietudes, pacientemente.

También quiero hacer partícipes de mi agradecimiento, al personal de la U.E.I. de Edafología y Agrobiología del Instituto de Biología de Barcelona del C.S.I.C, y del Dpto. de Cristalografía y Mineralogía de la Fac. de Geología de la Universidad de Barcelona, por los medios y ayuda prestada.

## INDICE

1.- INTRODUCCION Y ESTUDIO BIBLIOGRAFICO.....	1
1.1.- El suelo como sistema dinámico.....	1
1.2.- Intercambio catiónico en suelos. Generalidades.....	4
1.3.- Importancia.....	8
1.4.- Origen y causas.....	16
1.4.1.- Arcillas.....	16
1.4.2.- Materia orgánica.....	32
1.4.3.- Oxidos e hidróxidos y silicatos amorfos.....	36
1.5.- Factores que influyen en la capacidad de cambio catiónico.....	40
1.5.1.- Naturaleza del catión y del adsorbente.....	40
1.5.2.- Concentración de la especie catiónica.....	42
1.5.3.- pH del medio.....	43
1.5.4.- Tamaño de partícula del adsorbente.....	47
1.5.5.- Temperatura.....	47
1.6.- Modelos cualitativos y cuantitativos.....	49
1.6.1.- Modelos derivados de la Ley de Acción de Masas.....	49
1.6.2.- Modelos derivados del equilibrio Donnan.....	51
1.6.3.- Modelos derivados de la teoría de la "doble capa".....	57
1.6.4.- Ley de Freundlich y ecuaciones derivadas.....	63
1.6.5.- Ecuaciones derivadas de consideraciones termodinámicas y cinéticas.....	65
1.7.- Algunas aplicaciones de las ecuaciones de cambio.....	74
1.8.- Métodos utilizados para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC).....	77
1.8.1.- Suelos no calcáreos y no salinos.....	78
1.8.2.- Suelos calcáreos, no salinos.....	101
1.8.3.- Suelos salinos.....	106
1.8.4.- Suelos con materiales amorfos de natura- leza coloidal.....	111

2.- OBJETO.....	115
3.- MATERIALES Y METODOS.....	122
3.1.- Esquema de trabajo.....	122
3.2.- Bases de la metodología propuesta.....	126
3.3.- Muestras seleccionadas.....	128
3.3.1.- Suelos.....	128
3.3.2.- Arcillas.....	134
3.4.- Características del equipo de valoración auto- matico.....	138
3.5.- Otras técnicas y metodologías utilizadas.....	143
3.5.1.- Técnicas empleadas en el análisis de suelos.....	143
3.5.2.- Técnicas empleadas en el análisis de arcillas.....	161
4.- EXPERIMENTOS, RESULTADOS Y OBSERVACIONES.....	165
4.1.- Estudio e identificación de las muestras de suelo y arcilla.....	165
4.1.1.- Distribución granulométrica.....	165
4.1.2.- Clasificación textural de las muestras de suelo.....	184
4.1.3.- Mineralogía de suelos y arcillas.....	189
4.1.4.- Características químico-físicas de las muestras de suelo.....	206
4.1.5.- Características del complejo de cambio.....	216
4.2.- Justificación y estudio de la resina de inter- cambio seleccionada.....	222
4.2.1.- Características.....	225
4.2.2.- Acondicionamiento.....	225
4.2.3.- Estudio de algunas características prác- ticas.....	230
4.3.- Estudios previos sobre la metodología propuesta.....	239
4.3.1.- Homogeneidad de las muestras utilizadas.....	239
4.3.2.- Volumen de reacción.....	241
4.3.3.- Concentración de las suspensiones de muestra a valorar.....	242

4.3.4.- Concentración óptima del reactivo de neutralización.....	243
4.3.5.- Características de la solución desplazante y de neutralización.....	244
4.3.6.- Control automático del pH.....	245
4.3.7.- Necesidad de efectuar una "prueba en blanco".....	246
4.3.8.- Determinación del residuo seco.....	247
4.4.- Bases prácticas del método.....	248
4.5.- Estudio de la fase de saturación ácida en suelos...	252
4.5.1.- Proporción muestra/resina y tiempo de tratamiento óptimos.....	253
4.5.2.- Estabilidad del grado de saturación ácido alcanzado.....	274
4.5.3.- Efecto sobre el pH del medio.....	284
4.5.4.- Efecto sobre las sales presentes.....	289
4.5.5.- Conclusiones parciales.....	294
4.6.- Estudio de la fase de lavado.....	298
4.6.1.- Condiciones técnicas.....	300
4.6.2.- Lavados con agua.....	302
4.6.3.- Lavados con etanol.....	311
4.6.4.- Lavados con iso-propanol.....	315
4.6.5.- Conductividad eléctrica de los líquidos de lavado.....	317
4.6.6.- pH de los líquidos de lavado.....	324
4.6.7.- Análisis comparativo y conclusiones parciales.....	332
4.7.- Estudio de la fase de determinación de la CIC.....	336
4.7.1.- Condiciones técnicas.....	337
4.7.2.- Precisión en la fase de determinación y homogeneidad de las suspensiones.....	338
4.8.- Estudio de la estabilidad de la CIC.....	341
4.8.1.- Variación de la CIC con el tiempo de envejecimiento.....	342
4.8.2.- Análisis de las curvas de neutralización... ..	349

4.9.- Estudio estadístico de los valores de la CIC obtenidos mediante el método propuesto.....	362
4.10.- Contraste de métodos y posibles correlaciones.....	368
4.10.1.- Método del $\text{NH}_4\text{OAc}$ a pH 7.0.....	369
4.10.2.- Método del $\text{BaCl}_2$ a pH 8.1.....	372
4.10.3.- Método del $\text{NaOAc}$ a pH 8.2.....	374
4.10.4.- Estudio comparativo.....	377
4.10.5.- Establecimiento de posibles correlaciones..	390
4.11.- Posibilidades y limitaciones del método propuesto...	400
4.12.- Establecimiento definitivo de la metodología en suelos.....	403
4.13.- Influencia de algunos parámetros en la CIC del suelo.....	408
4.13.1.- Influencia del pH.....	408
4.13.2.- Influencia de la concentración y actividad iónica de la disolución desplazante.....	422
4.13.3.- CIC de las muestras de suelo, en condicio- nes de pH y concentración iónica próximas a las reales.....	431
4.14.- Estudio de la dinámica del intercambio catiónico en suelos.....	435
4.14.1.- Periodo medio y orden de reacción parcial..	445
4.14.2.- Tiempo y velocidad media de intercambio....	454
4.15.- Estudio y adaptación del método potenciométrico propuesto, para la determinación de la CIC en ar- cillas.....	460
4.15.1.- Fase de saturación ácida. Proporción mues- tra/resina.....	461
4.15.2.- Fase de saturación ácida. Variación del pH.	471
4.15.3.- Estabilidad del grado de saturación al- canzado.....	476
4.15.4.- Estudio de las curvas de neutralización....	480
4.15.5.- Análisis comparativo de los valores de la CIC obtenidos.....	489

4.15.6.- Conclusiones y establecimiento del método para las arcillas.....	496
4.16.- Influencia de algunos factores en la CIC de las muestras de arcilla.....	499
4.16.1.- Dependencia del pH.....	499
4.16.2.- Dependencia de la concentración y actividad iónica del medio.....	512
4.17.- Estudio de la dinámica del intercambio catiónico en arcillas.....	518
4.17.1.- Periodo medio y orden de reacción parcial..	523
4.17.2.- Tiempo y velocidad media de intercambio....	528
4.18.- Estudio de la CIC en las diferentes fracciones de suelos y arcillas, y su participación en la CIC total.	534
4.18.1.- CIC de las diferentes fracciones del suelo y su participación en la CIC total.....	534
4.18.2.- CIC de las diferentes fracciones texturales de las arcillas.....	548
5.- DISCUSION GENERAL.....	555
5.1.- Planteamiento y optimización de la nueva metodología en suelos.....	555
5.2.- Contraste de métodos, posibles correlaciones y posibilidades del método propuesto.....	570
5.3.- Adaptación del método para la determinación de la CIC en arcillas y fracciones arcillosas del suelo....	576
5.4.- Influencia del pH en la CIC.....	583
5.5.- Influencia de la concentración iónica del medio en la CIC.....	593
5.6.- CIC en condiciones próximas a las reales.....	596
5.7.- CIC de las diversas fracciones de suelos y arcillas..	598
5.8.- Dinámica del intercambio.....	603
6.- CONCLUSIONES FINALES.....	609
6.1.- Metodología propuesta.....	609
6.2.- Factores que influyen en la CIC.....	611
6.3.- Dinámica del intercambio.....	614
7.- BIBLIOGRAFIA.....	617
8.- ANEXO.....	644



1.- INTRODUCCION Y ESTUDIO  
BIBLIOGRAFICO.



### 1.1.-EL SUELO COMO SISTEMA DINAMICO.

Después de siglos de uso y abuso del suelo, durante los cuales ha sido concebido como un simple sustrato pasivo destinado a satisfacer las necesidades humanas, parece surgir un movimiento de concienciación colectiva sobre el papel que éste representa en la biósfera y su importancia vital como sistema dinámico en constante evolución.

El suelo o edafoesfera, debe ser considerado como un sistema resultante de la interacción entre la atmósfera, litósfera, hidrósfera y biósfera, a través de elementos activos tales como el agua, aire, minerales y rocas, y organismos vegetales y animales, constituyendo así un sistema complejo y heterogéneo (fig. 1.1)

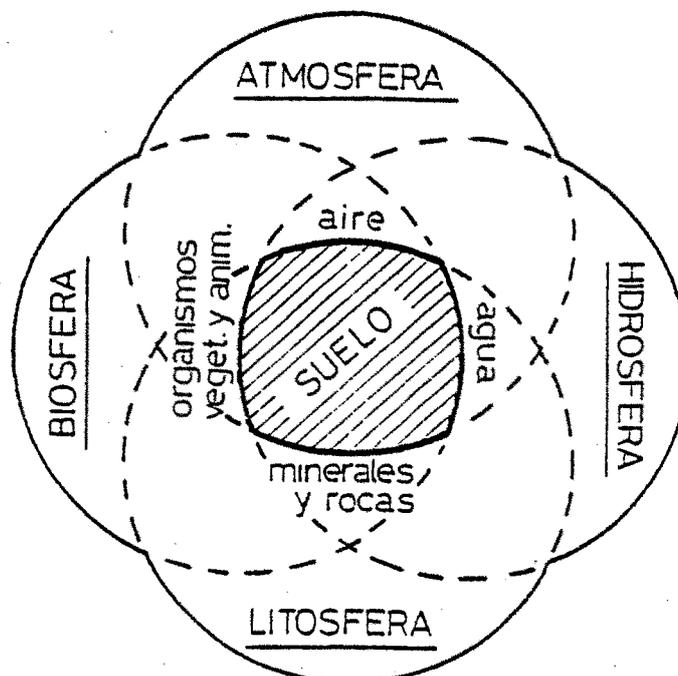


fig.1.1.- Representación esquemática del suelo o edafoesfera.

Este sistema, permanece constantemente en equilibrio dinámico mediante una serie de procesos de tipo químico o químico-físico (solubilización, precipitación, hidrólisis, redox, intercambio iónico, etc.), físicos (disgregación, agregación, etc.) e incluso biológicos (mineralización, humificación, etc.) y está condicionado en su formación y desarrollo por ciertos factores básicos como la roca madre, el clima, la topografía, los organismos vegetales y animales, y el tiempo.

Las características químico-físicas de un suelo, son pues dependientes de la naturaleza de los elementos que lo integran y de aquellos factores y procesos que influyen directamente en su formación y desarrollo (fig. 1.2), alcanzándose continuamente un equilibrio capaz de evolucionar y característico de cada tipo de suelo (equilibrio dinámico). Consecuentemente, cada suelo responde de una forma particular frente a determinados requerimientos humanos y de acuerdo con sus propiedades químico-físicas; e incluso permite el acondicionamiento de dichas propiedades mientras no se actúe sobre él con una intensidad tal que le aleje irreversiblemente de su propio equilibrio dinámico, en cuyo caso se produciría su degradación y destrucción total.

Es pues necesario, conocer al máximo los procesos químico-físicos implicados en la dinámica del suelo, sus condiciones de equilibrio y su posible grado de evolución y alteración, a fin de poder actuar sobre el mismo con un criterio racional (acorde con el uso a que deba ser destinado) y sin alterar irreversiblemente sus condiciones edáficas naturales que repercutirían indirectamente sobre el conjunto de la biósfera.

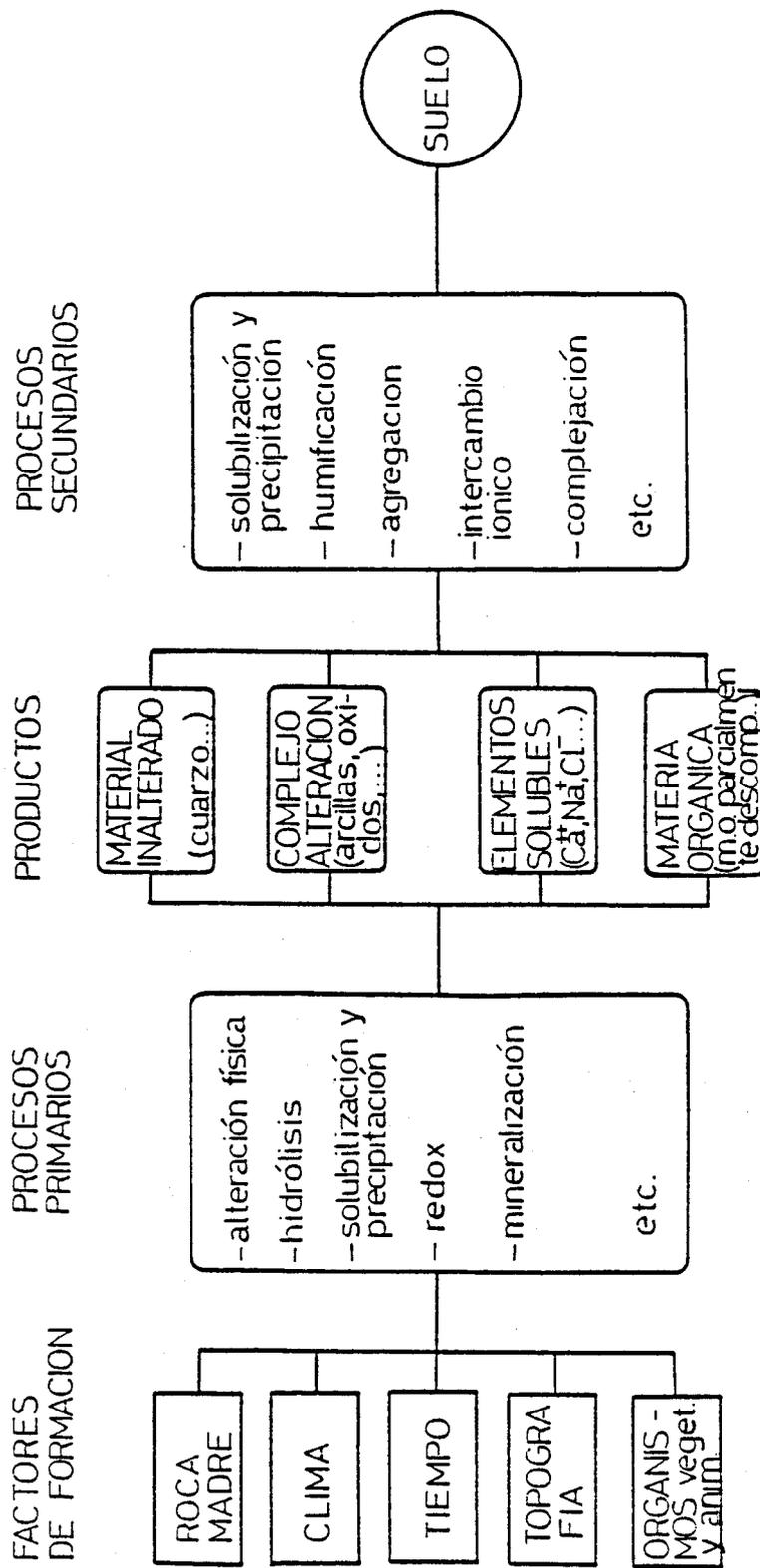


fig.1.2.- Factores y procesos químicos, físicos y biológicos más significativos, implicados en la formación y evolución del suelo.

## 1.2.-INTERCAMBIO CATIONICO EN SUELOS. GENERALIDADES.

En 1850, H.S. Thompson (1) utilizando muestras de suelo, llevó a cabo el primer estudio cuantitativo del fenómeno de intercambio iónico. Sin embargo, son los trabajos de J. Thomas Way (2) realizados entre 1850-1852 en suelos y aluminio-silicatos artificiales, los considerados como primeros estudios sistemáticos del mismo. Way, interpreta el fenómeno basándose en un "poder absorbente del suelo" capaz de captar ciertas especies catiónicas a expensas de liberar otras inicialmente retenidas, que se pone de manifiesto al entrar en contacto con disoluciones salinas. Este "poder de absorción" (según expone el autor en sus conclusiones), se debe únicamente a la fracción arcillosa presente en el suelo y se produce rápidamente con carácter irreversible, desapareciendo por tratamientos previos de tipo ácido o térmico.

Este concepto inicial del intercambio, algo desacertado respecto a la irreversibilidad y a la fracción responsable del mismo, evolucionó posteriormente tras el conocimiento del equilibrio químico, la Ley de Acción de Masas de Guldberg y Waage en 1867 y los numerosos trabajos sobre química coloidal del suelo, efectuados por Gedroiz (3,4), Hissink (5), Mattson (6,7, 8) y Wiegner (9,10) entre otros.

Ciertamente, al poner en contacto una disolución iónica frente a determinadas sustancias de origen natural o artificial tales como arcillas, geles de sílice, resinas sintéticas, etc., tiene lugar un intercambio de iones entre el sólido y la disolución capaz de producirse también mediante contacto directo entre fases sólidas. Este fenómeno de carácter iónico y reversible, es conocido bajo el nombre de "intercambio iónico". Duran-

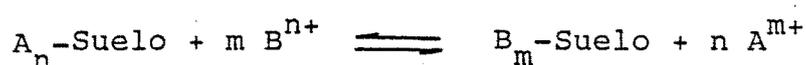
te el mismo, junto a procesos de naturaleza química y estequiométrica como las reacciones de desplazamiento, pueden coexistir fenómenos de tipo físico y superficial (motivados por la existencia de un potencial electrostático), que originan así mismo la acumulación y disminución simultánea de sendas especies iónicas en la fase sólida, designándose tales acciones mediante los términos de "adsorción" y "desorción", respectivamente.

Debido a la heterogeneidad del suelo, integrado por fases de tipo sólido, líquido y gaseoso, así como a la especial y diversa naturaleza de las sustancias que lo forman, se establecen en él importantes fenómenos de intercambio iónico que pueden hacerse extensivos al sistema suelo-planta. Sin embargo, las diferencias en cuanto a las propiedades químicas y físicas que caracterizan a cada uno de sus componentes (materia orgánica, arcillas, óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio, etc.), obligan a considerar el fenómeno de intercambio en suelos como un proceso global y complejo de índole químico-física, integrado por acciones de distinta naturaleza tales como desplazamiento químico, adsorción superficial, complejación o quelación, etc., utilizándose de una forma generalizada (aunque poco correcta) los términos de "adsorción" e "intercambio" indistintamente, para referirse al proceso.

Si bien el fenómeno puede tener lugar en el suelo para especies catiónicas y aniónicas, en general el intercambio de cationes motivado por la presencia de materia orgánica y arcillas, tiene una mayor extensión y trascendencia en la dinámica del suelo, que el intercambio de aniones capaz de producirse fundamentalmente en presencia de óxidos e hidróxidos de hierro y alumi-

nio, y aluminosilicatos amorfos.

Los cationes así retenidos por el suelo, lo son en su mayor parte en forma reversible o intercambiabile, lo que supone el establecimiento de un equilibrio entre el suelo y la disolución salina que puede expresarse de forma simple mediante una ecuación de equilibrio químico:



La coexistencia de fenómenos químicos estequiométricos, junto a otros de naturaleza física y por ello sometidos a influencias de tipo estérico, justifica que el equilibrio químico pueda ser considerado en ocasiones una representación simple del proceso, que no puede aceptarse sin determinadas correcciones para la interpretación cuantitativa de ciertos sistemas de intercambio.

El alcance y evolución del fenómeno de intercambio catiónico en suelos, depende de la composición y del estado actual y potencial del denominado "complejo de cambio" (integrado básicamente por materia orgánica, arcillas, óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio, y aluminosilicatos amorfos), pudiendo ser éste evaluado a través de ciertos parámetros característicos del suelo, tales como:

- Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC). Definida como número de miliequivalentes (meq) de una determinada especie catiónica capaz de ser intercambiados por el suelo, expresada en meq por 100 g de muestra seca a los 105-110 °C.
- Bases Intercambiables (BI). Representado por la su-

ma de cationes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$ ) intercambiables, retenidos en condiciones normales por el suelo, expresada en las mismas unidades que la CIC.

- Acidez Intercambiable (AI). Constituida por el número de meq de hidrogenoión e iones aluminio presentes en la muestra de suelo en forma intercambiable, expresada en las mismas unidades que la CIC.

$$\text{AI} + \text{BI} = \text{CIC}$$

- Grado de Saturación (GS). Porcentaje de la capacidad de cambio saturada por bases intercambiables.

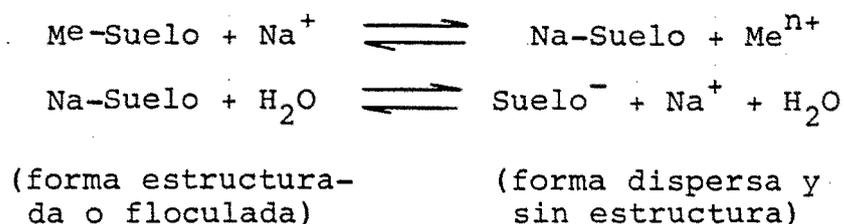
$$\text{GS} = (\text{BI}/\text{CIC}) \times 100$$

A pesar de ciertas reservas implícitas en la definición de algunos de estos parámetros (11), mediante la determinación experimental de un par de ellos (especialmente de la CIC) y el uso de las correspondientes ecuaciones, puede ser definido el estado del complejo de cambio de un suelo y consecuentemente deducir información sobre la composición mineralógica, génesis, dinámica y potencial nutritivo del mismo.

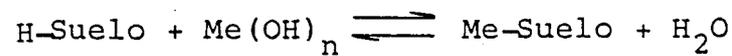
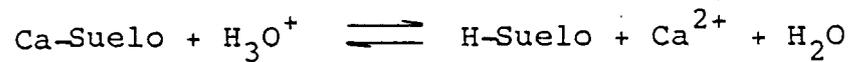
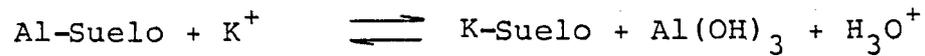
### 1.3.-IMPORTANCIA .

El intercambio iónico y consecuentemente la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de un suelo, es sin duda uno de los fenómenos más directamente relacionados con las propiedades químico-físicas del mismo y con la nutrición mineral de los vegetales.

La influencia del intercambio sobre los equilibrios floculación-peptización de la fracción coloidal, le convierte en un proceso clave en la evolución de la estructura de un suelo y consecuentemente en el comportamiento que éste exhibirá frente a la aireación, drenaje, erosión, compactación, etc. Ello es especialmente importante en el caso de suelos salinos en general y sódicos en particular, como se pone de manifiesto en el "Manual de diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos" realizado por el personal del Laboratorio de Salinidad de Riverside, California, U.S.A. (12).

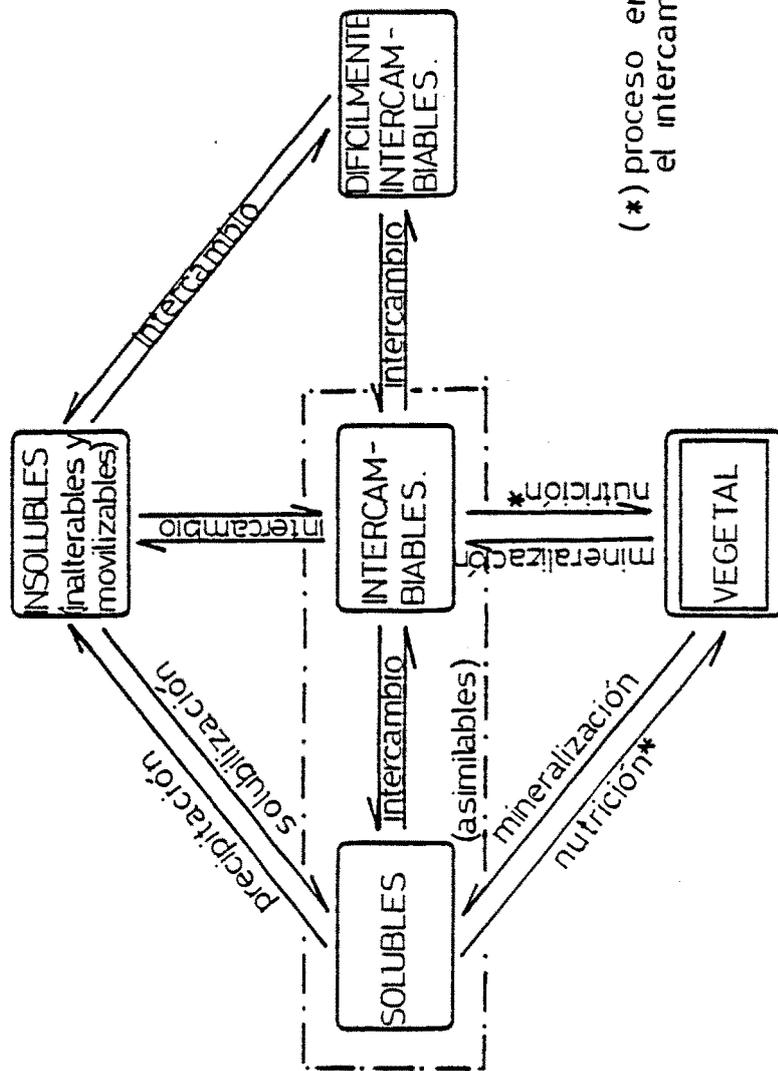


Así mismo, el pH potencial de un suelo (pH manifestado frente a una solución salina) y su poder regulador de pH, son consecuencia de los procesos de intercambio y concretamente de las especies  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{H}^+$ , y  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$ , retenidas en el complejo de cambio y que constituyen la acidez intercambiable y las bases intercambiables respectivamente.



Los equilibrios expuestos, son interesantes desde un punto de vista edafológico, a fin de preveer la evolución de la estructura y especialmente del pH (y consecuentemente la posible alteración de otros equilibrios químico-físicos dependientes del mismo) que podrían producirse por manejo inadecuado del suelo, mediante acciones tales como riego o abonado excesivo. La alteración de ciertos equilibrios directamente relacionados con el pH, pueden afectar la evolución posterior de la propia fracción mineral (formación y alteración de arcillas); y de los microorganismos y vegetales, bien por liberación o bloqueo de ciertas especies catiónicas y aniónicas con carácter tóxico o antagónico, o bien por alteración de procesos bacterianos de vital importancia como la nitrificación (13,14,15,16).

Por otra parte, el suelo, que es utilizado básicamente como medio nutritivo para el desarrollo del vegetal, posee unas reservas de elementos en forma mineral y orgánica, limitadas y no siempre capaces de cubrir las necesidades de los cultivos que sobre él se realizan. El fenómeno de intercambio iónico juega un papel importante y clarificante en la dinámica de estos elementos minerales, integrados por las diferentes formas iónicas presentes en el suelo en sus diversos estados (inalterables, movilizables, asimilables, etc.), y en su captación por la planta (figs. 1.3 y 1.4). Efectivamente, la nutrición mineral de los vegetales



(\*) proceso en el que participa el intercambio iónico

fig.1.3.- Importancia del fenómeno de intercambio iónico en la dinámica y movilización de los elementos nutritivos minerales del suelo, en sus diversos estados.

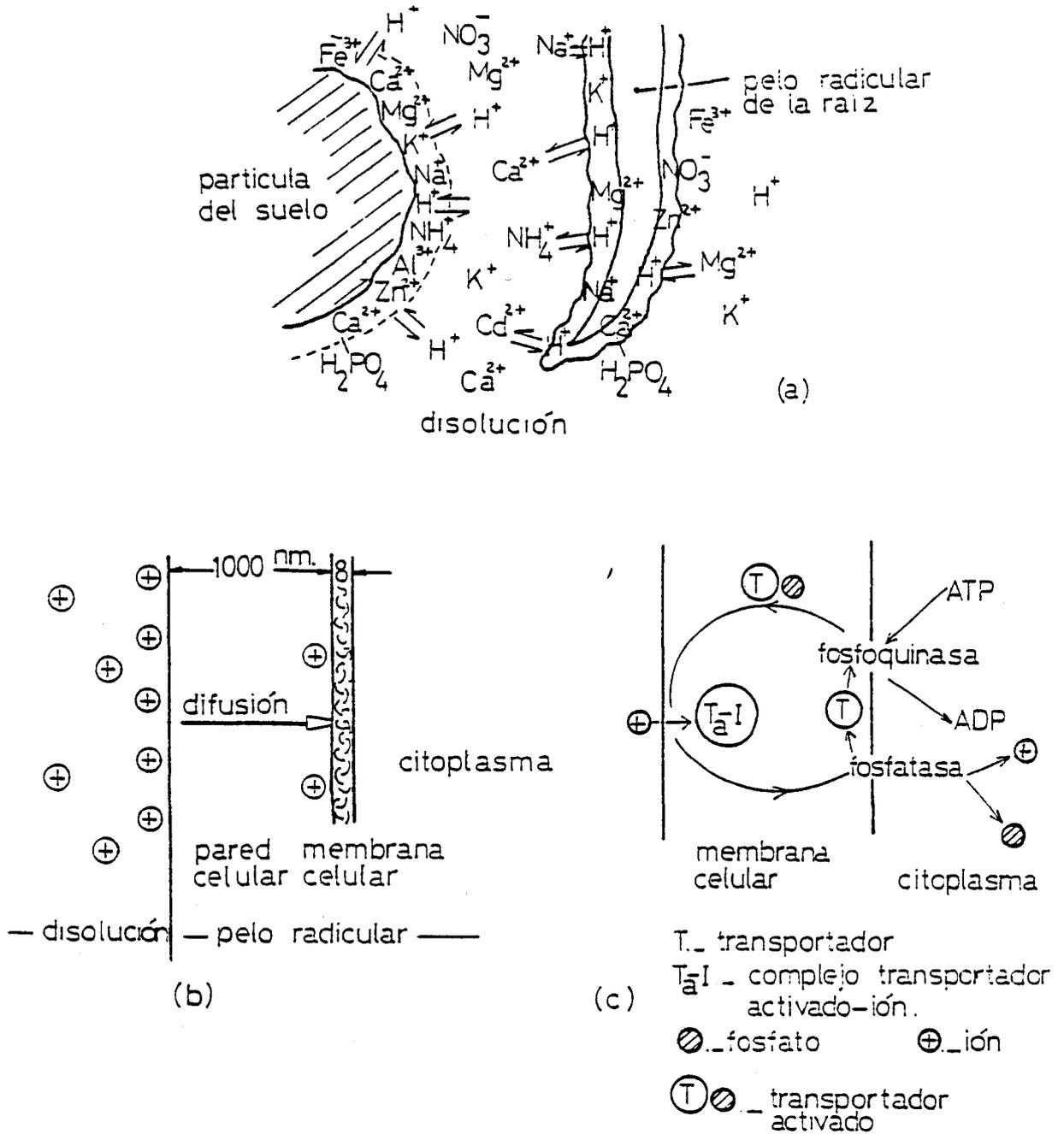


fig.1.4.- Representación esquemática de los procesos implicados en la nutrición vegetal: (a) intercambio iónico; (b) difusión; (c) transporte activo a través de la membrana celular, según la teoría de los transportadores.

no puede ser considerada únicamente consecuencia del flujo hídrico del sistema suelo-planta-atmósfera y ya en 1938 Jenny y Overstreet (17) y posteriormente Jenny (18), exponen la teoría del intercambio iónico como medio de interpretar la nutrición vegetal a través del contacto directo entre las raíces y el complejo de cambio. En el proceso de nutrición, las reservas minerales ligadas a la fase sólida del suelo, son puestas a disposición de las raíces del vegetal de forma directa o bien a través de la fase líquida en equilibrio, mediante un proceso de intercambio en el que intervienen el complejo de cambio del suelo y las sustancias orgánicas con funciones predominantemente carboxílicas, presentes en los denominados "pelos absorbentes" de la raíz. Por ello, hay que considerar el intercambio iónico, como uno de los mecanismos implicados en el proceso global de la nutrición vegetal, del que forman parte además, la difusión y el transporte a través de la membrana celular según la teoría de los transportadores, que parece ser la más aceptada según Mengel y Kirkby (19), Black (20), Bakery y Hall (21) y Richter (22).

Frecuentemente, las exigencias de producción sobrepasan las limitaciones nutritivas del suelo, haciéndose necesario el aporte (en ocasiones masivo) de abonado mineral y orgánico. La efectividad de tales operaciones, es sin duda función de la capacidad de adsorción iónica del suelo, que a través del intercambio permite la captación y retención de los nutrientes por el complejo de cambio, evitando así las pérdidas prematuras por solubilización y arrastre que pueden producirse mediante la acción del agua. Así mismo, la naturaleza del adsorbente, del catión a intercambiar y otros factores tales como la concentración ióni-

ca, el pH, etc., pueden provocar en los procesos de intercambio derivados del abonado mineral u orgánico, una cierta selectividad de adsorción y consecuentemente antagonismos entre las diferentes especies nutritivas, que pueden afectar el normal desarrollo del sistema suelo-planta (23).

Los cationes retenidos en el suelo por intercambio, participan así mismo de una forma activa, en el proceso de intercambio de aniones y permiten también establecer interacciones complejas entre la fracción mineral del suelo (arcillas, óxidos de hierro y aluminio, etc.) y la materia orgánica (principalmente ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, proteínas, polisacáridos y lípidos, así como enzimas, bacterias y virus). Este tipo de interacciones, analizadas ampliamente por Theng (24), son factibles a través de diversos mecanismos en los que cabe constatar la acción de los cationes adsorbidos en la fracción mineral (especialmente metales pesados), que actúan de puente de unión, permitiendo la fijación sobre sí mismos de estructuras orgánicas más o menos polimerizadas presentes en el suelo, mediante participación de diversos grupos funcionales. Tales actuaciones, hacen posible la unión de tipo químico-físico entre las fracciones mineral y orgánica a expensas de disminuir inicialmente la CIC de sus constituyentes, generando el complejo órgano-mineral y en particular el húmico-arcilloso con propiedades de intercambio catiónico singularmente notorias, y que forman parte del denominado complejo de cambio del suelo. Como consecuencia de la formación del complejo órgano-mineral, directamente relacionada con los cationes de cambio, el grado de agregación y estructuración del suelo puede aumentar, a la vez que se posibilita su propia

actuación como catalizador en ciertos procesos enzimáticos, e incluso en la transformación y evolución de la materia orgánica del suelo.

Debe también señalarse, la importancia del suelo como sistema de reciclaje natural de productos o residuos industriales y urbanos y su relación con el intercambio iónico. Ya sea a través de vertederos controlados, utilización agrícola de residuos brutos o semielaborados (lodos y aguas residuales depuradas, estiércol, purines, compost, etc.) o el uso desorbitado de productos fitosanitarios (pesticidas, insecticidas, fungicidas, etc.), se incorporan al suelo cantidades nada despreciables de sustancias minerales y orgánicas, sólo parte de las cuales son recicladas mediante procesos naturales. Por tanto, su incorporación masiva e indiscriminada puede originar mediante procesos de adsorción e intercambio, alteraciones en las propiedades químico-físicas del suelo y en el desarrollo del vegetal, especialmente por acumulación de metales pesados y productos fitosanitarios poco biodegradables que pueden provocar toxicidad, antagonismo y bloqueo de posiciones de cambio del suelo, necesarias para la dinámica de otras sustancias nutritivas vitales. Los trabajos de Lindsay (25), Ellis y Knezek (26), Leeper (27), Walter y col. (28), Pound y col. (29), Radaelli (30), Gaillardon y col. (31) y Loehr y col. (32), son sólo una muestra de los numerosos trabajos realizados al respecto. El conocimiento de parámetros tales como la capacidad de intercambio y el grado de saturación iónica, así como la selectividad de adsorción y la dinámica del intercambio, son pues necesarios para preveer las limitaciones respecto a la utilización de los suelos como sistemas naturales de reci-

claje, y evitar que sufran daños irreparables que repercutirían en la degradación general del medio ambiente a través de las cadenas tróficas implicadas.

Finalmente cabe destacar, que uno de los mejores argumentos en favor de la importancia del fenómeno de intercambio iónico en suelos, es la considerable cantidad de trabajos de investigación que se han desarrollado sobre el tema en estos últimos años, muestra de lo cual son las publicaciones de bibliografía monográfica preparadas por el "Commonwealth Agricultural Bureau" (33,34,35,36); así como la inclusión de los parámetros "capacidad de cambio" y "bases intercambiables" ya definidos, en el conjunto de valores analíticos utilizados en las sistemáticas más importantes para la clasificación de los suelos del mundo (37,38,39,40).

#### 1.4.- ORIGEN Y CAUSAS .

El origen del intercambio catiónico en suelos y consecuentemente su poder de retención iónica, se halla íntimamente relacionado con la naturaleza de cada una de las diferentes fracciones que lo integran, fundamentalmente: arcillas, materia orgánica, óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio, y alumino-silicatos amorfos. Estas fracciones, pueden actuar independientemente o bien formando asociaciones órgano-minerales más o menos complejas, entre las que cabe destacar el complejo húmico-arcilloso constituido por las sustancias húmicas y la arcilla.

##### 1.4.1.- Arcillas.

Las arcillas, forman parte fundamentalmente de la fracción más fina del suelo (partículas inferiores a 2  $\mu\text{m}$  de diámetro) y están constituidas por un conjunto de especies minerales con composición y estructura diversa, cuya definición, nomenclatura y clasificación, ha sido objeto de estudio a través de los años: Hénin, 1956 (41); Mackenzie, 1959 (42); Caillère, 1960 (43); Pedro, 1965 (44). La definición y clasificación aquí utilizadas, responden básicamente a las recomendaciones establecidas recientemente por la AIPEA (Association International Pour l'Etude des Argiles) recogidas por Bailey, 1980 (45).

De acuerdo con el criterio de la AIPEA, se definen las arcillas como minerales pertenecientes a la familia de los filosilicatos, integrados por capas bidimensionales de composición  $\text{T}_2\text{O}_5$  (T = Si, Al, ...) y constituidas por tetraedros de coordinación del oxígeno respecto al elemento central, que comparten

doblemente tres de sus vértices oxigenados originando una distribución planar pseudo-hexagonal, estando el cuarto en una misma dirección y sentido del espacio. Estas capas de naturaleza tetraédrica, están enlazadas a otras con coordinación octaédrica (generalmente de Gibsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , o de Brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) a través de sus vértices oxigenados no compartidos, engendrando unidades estructurales repetitivas de carácter laminar en disposición estratificada, que se mantienen unidas por puentes de hidrógeno y acciones van der Waals, o mediante la acción del agua y cationes aislados o coordinados entre si.

Estas unidades estructurales características de los minerales arcillosos, se clasifican atendiendo a la proporción entre capas con coordinación tetraédrica y octaédrica que las constituyen, designándose por 1:1 (dimórficas) las constituidas por una agrupación de tipo te-oc, 2:1 (trimórficas o te-oc-te) y 2:2 ó 2:1:1 (tetramórficas o te-oc-te/oc). La posible sustitución de algunos elementos fundamentales de las capas tetraédricas y octaédricas (Si, Al, Mg,...) por otros con similar radio (sustitución isomorfa), puede producir variaciones en la neutralidad eléctrica de sus unidades estructurales con importantes repercusiones en sus propiedades cristalo-químicas y químico-físicas, justificándose la subdivisión de los grupos principales de arcillas y especialmente las de tipo 2:1, en función de su carga por unidad estructural. Nuevas subdivisiones pueden considerarse en base a la naturaleza de sus capas octaédricas, estableciéndose dos subgrupos dependiendo de que dichas capas puedan considerarse derivadas de la Gibsita, con sus  $2/3$  de los octaédros de coordinación ocupados por Al (dioctaédricas), o bien

de la Brucita con los  $3/3$  de sus posiciones octaédricas ocupadas por Mg (trioctaédricas). La composición química global resultante de una sustitución isomorfa (en mayor o menor grado) dentro de una estructura particular, la coordinación a cationes aislados o a grupos de ellos coordinados entre sí, el agua de coordinación, etc., determinan la existencia de las diferentes "especies" dentro de la compleja clasificación general de los minerales arcillosos, algunas de las cuales dan nombre al grupo a que pertenecen.

La definición y clasificación recomendada por la AIPEA basada en el tipo de unidades estructurales, carga por unidad estructural, naturaleza de la capa octaédrica, etc., no incluye por el momento, otras estructuras denominadas "no clásicas" dentro de los materiales arcillosos (13,46,47,48) como los "interstratificados" (acoplamiento de varios tipos de unidades estructurales por transformación progresiva de los diferentes minerales arcillosos), frecuentes en los suelos de las regiones templadas; y las "pseudofilitas" (minerales fibrosos cuya especie más representativa es la Sepiolita), caracterizadas por una estructura derivada de los filosilicatos y consistente en capas más o menos desarrolladas de naturaleza tetraédrica que poseen los vértices oxigenados no compartidos en sentido alternante y en una misma dirección del espacio, lo que origina capas octaédricas asociadas a ella de naturaleza discontinua comunicándoles un aspecto fibroso característico.

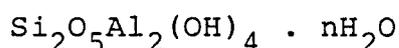
Los minerales arcillosos se caracterizan pues, por una composición, estructura y propiedades cristalo-químicas particulares (13,46,47,48,49,50,51,52,53,54,55) que justifican en

UNIDAD ESTRUCTURAL	GRUPO x=carga por unidad estructural	SUBGRUPO	ESPECIE (fórmula empírica ideal)*	ESPACIADO RETICULAR (A)	ESTABILIDAD ESPA- CIADO	ESPECIE INTERLAMINAR (nat. y grado fij)
1 : 1	CAOLINITAS x = 0	CAOLINITAS	Caolinita $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	7	estable	—
2 : 1	SMECTITAS 0.25 < x < 0.6 (0.5-1.0)*	DIOCTAEDRICAS (montmorillonitas)	Montmorillonita $0.67M^+(Al_{3.33}Mg_{0.67}Si_8O_{20}(OH)_4)$	14	variable (12-15)	cationes hidratados intercambiables
		TRIOCTAEDRICAS (saponitas)	Saponita $0.67M^+Mg_6(Si_{7.33}Al_{0.67}O_{20}(OH)_4)$			
	VERMICULITAS 0.6 < x < 0.9 (1.0-1.5)*	DIOCTAEDRICAS	Vermiculita dioctaédrica $1.73M^+(Al, Fe, etc)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4$	14	variable (14-15)	cationes hidratados intercambiables
		TRIOCTAEDRICAS	Vermiculita trioctaédrica $1.73M^+(Mg, Fe, etc)_6(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4$			
	ARCILLAS MICACEAS 0.6 < x < 1.0 (≈ 2.0)*	DIOCTAEDRICAS	**Illita $K(H_3O)_2(Al, FeMg)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4$	10	estable	cationes anhidros difícilmente intercambiables o fijos
		TRIOCTAEDRICAS	Moscovita $K_2Al_4(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$			
		DIOCTAEDRICAS	Biotita $K_2(Mg, Fe, Mn)_6(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$			
(2:1:1)	CLORITAS x = variable	DIOCTAEDRICAS	Donbasita .....	14	estable	hidróxidos mixtos fijos
		DI-TRIOCTAEDRICAS	Sudoita $Al_8(Si, Al)_8O_{20}(OH)_{16}$			
		TRIOCTAEDRICAS	Chamosita .....			

tabla 1.1.- Clasificación y características de los principales tipos de arcilla, basada en las recomendaciones de la AIPEA a partir de datos obtenidos de Pedro (13) y Mackenzie (55). (\*) Los datos procedentes de Mackenzie responden a la fórmula empírica no reducida. (\*\*) Término poco recomendado por la AIPEA referente a especies con estructura derivada de las micas.

cada caso el origen e intensidad de su capacidad de cambio catiónico, y que se hallan sintetizadas en la tabla 1.1 y fig. 1.5, siendo las especies de mayor interés en los suelos aquellas que pertenecen a los siguientes grupos:

- Caolinitas. Las únicas especies del grupo que parecen encontrarse en los suelos, son fundamentalmente la Caolinita y la Halloisita que se caracterizan por ser filosilicatos de tipo 1:1 dioctaédricos con fórmula general:



cuando  $n = 0$  el representante es la Caolinita, mientras que para la Metahallosita  $n = 0-2$  y para la Halloisita  $n = 2$ .

Debido a una poco probable sustitución isomorfa en las capas tetraédricas y octaédricas, sus unidades estructurales son prácticamente neutras y el espaciado interlaminar (muy pequeño) permanece vacío, uniéndose los diferentes estratos a través de puentes de hidrógeno entre los oxígenos y agrupaciones hidroxilo de las diferentes capas, o por interacciones de van der Waals. Su espaciado reticular es fijo y del orden de los  $7 \text{ \AA}$ , salvo para la Halloisita cuya distancia es de  $10 \text{ \AA}$  descendiendo también a  $7.2$  por pérdida del agua interlaminar, que puede retener junto con otras especies gracias a su particular desorden turbostático.

Las capacidades de cambio catiónico de la Caolinita y Halloisita varían según los autores, pero pueden cifrarse respectivamente entre 3-10 y 5-30 meq/100 g, debiéndose la diferencia posiblemente al distinto grado de cristalinidad mostrado por ambas especies y a una mayor probabilidad de sustitución isomorfa en la Halloisita.

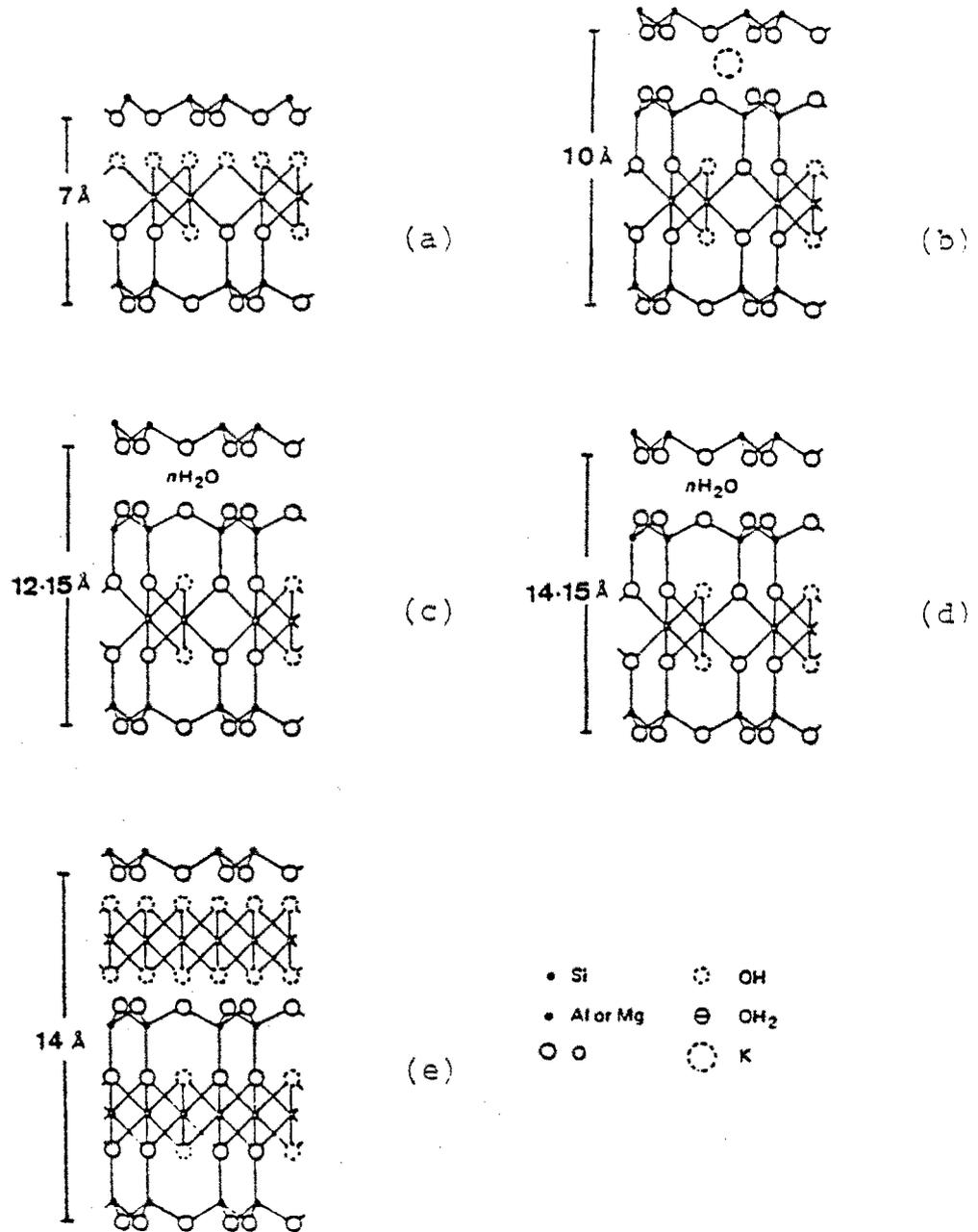


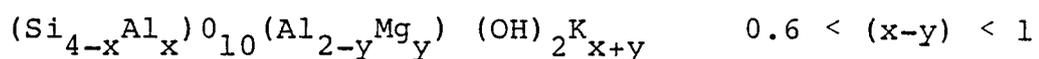
fig.1.5.- Esquema estructural de los principales tipos de arcilla: (a) caolinitas; (b) arcillas micáceas (illitas); (c) smectitas (montmorillonitas); (d) vermiculitas ; y (e) cloritas.

- Micas y arcillas micáceas. Son filosilicatos con unidad estructural tipo 2:1, di- o trioctaédricos y espaciado reticular de  $10 \text{ \AA}$  fijo, donde la capa octaédrica está situada entre dos de tipo tetraédrico uniéndose por compartición de oxígeno o grupos hidroxilo.

Componen este grupo de minerales arcillosos, las micas finamente divididas y otros minerales con ligeras variaciones respecto a su estructura básica y cuyo máximo representante es la Illita, aunque la AIPEA recomienda la utilización del término "arcillas micáceas" para el conjunto de los minerales del grupo, mostrando ciertas reservas respecto al significado de los términos illitas, sericitas, etc.

Su espaciado interlaminar fijo, está ocupado por cationes anhidros (fundamentalmente el potasio), retenidos de forma fija o difícilmente intercambiable entre las cavidades hexagonales, formadas por capas tetraédricas colindantes de unidades estructurales vecinas.

En el suelo, predominan las formas dioctaédricas y potásicas con fórmula general:



Estas especies se caracterizan por presentar sustituciones isomorfas en las capas tetraédricas, del Si por Al ( $0 < x < 1$ ) y ocasionalmente del Al por Mg en las octaédricas ( $y \geq 0$ ), generando cargas negativas compensables por cationes de cambio interlaminares y particularmente por el potasio. Las illitas (especies predominantes en los suelos) se caracterizan por una relación  $x, y \neq 0$ ,  $x+y < 1$  y una capacidad de cambio del

orden de los 20-40 meq/100 g. Sin embargo, la CIC global para las arcillas micáceas puede considerarse entre 10-40 meq/100 g.

- Smectitas. Minerales arcillosos tipo 2:1, di- y trioctaédricos con carga total inferior a 0.6 y espaciado reticular de  $14 \text{ \AA}$  variable entre 12 y 15.

Pueden presentar sustitución isomorfa en láminas tetraédricas y octaédricas, compensando su carga por cationes de tipo  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  más o menos hidratados e intercambiables, situados en el espaciado interlaminar. Su capacidad de cambio es elevada alcanzando valores del orden de los 60-120 meq/100 g. Existen dos grandes series cristal químicas:

- Serie dioctaédrica o de la Montmorillonita.

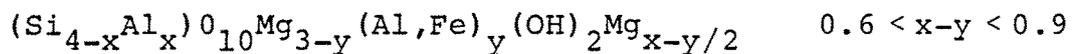
Es sin duda la más importante, integrada por especies de tipo dioctaédrico y fórmula general  $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)_0_{10}(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)(\text{OH})_2 \cdot \text{M}_{x+y}$ . Si  $x = 0$ , es decir sin sustitución isomorfa tetraédrica, la especie representativa es la Montmorillonita, mientras que si  $y = 0$  lo que supone la no existencia de sustitución isomorfa de tipo octaédrico, la especie representativa es la Beidellita.

- Serie trioctaédrica. La fórmula general responde a  $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)_0_{10}(\text{Mg}_{3-y}\text{Li}_y)(\text{OH})_2 \cdot \text{M}_{x+y}$ , y las especies más representativas son la Hectorita ( $x=0$ ) y la Saponita ( $y=0$ ), caracterizadas por la imposibilidad de sustitución isomorfa en capas tetraédricas u octaédricas respectivamente.

Las montmorillonitas, son las especies del grupo más frecuentes y se encuentran en la mayoría de los suelos de la zona templada y mediterránea, sin embargo, es frecuente encontrar en un mismo suelo una transición continua entre las especies que

integran las series dioctaédrica y trioctaédrica del grupo de las smectitas.

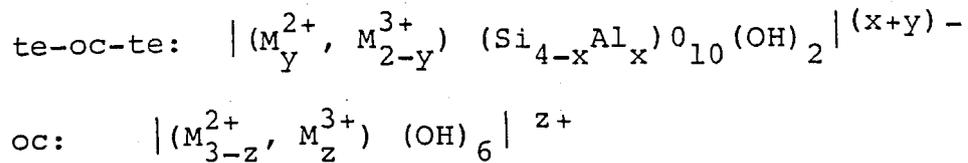
— Vermiculitas. La presencia de minerales arcillosos de tipo vermiculítico en el suelo, es conocida desde 1947. Son filosilicatos de tipo 2:1, di- o trioctaédricas y aunque las vermiculitas macroscópicas son invariablemente trioctaédricas, en el suelo existe ambos tipos con predominio de las trioctaédricas y su fórmula empírica general es:



Se caracterizan por tener sustituciones isomorfas en capas tetraédricas ( $x > 0$ ) y en capas octaédricas ( $y > 0$ ). La carga por unidad estructural es parecida al de las illitas pero su naturaleza trioctaédrica, la sustitución isomorfa octaédrica permanente y el espaciado reticular del orden de los  $14 \overset{\circ}{\text{Å}}$  variable hasta los 15, les proporciona una mayor capacidad de cambio catiónico (100-150 meq/100 g), así como una mayor facilidad para el intercambio de los cationes retenidos en el espaciado interlaminar, junto a una doble capa de moléculas de agua dispuesta en forma más bien rígida.

— Cloritas. Filosilicatos de tipo 2:1:1 también considerados como 2:1 con carga variable y espaciado reticular fijo alrededor de los  $14 \overset{\circ}{\text{Å}}$ .

Básicamente, puede generalizarse su composición a partir de una unidad estructural tipo 2:1 o te-oc-te alternando con grupos octaédricos derivados de la Brucita o Gibsita, cuya fórmula general es:



Existen cloritas de tipo di-, di-tri-, y trioctaédricas, atendiendo a la naturaleza de las dos capas octaédricas que integran su particular unidad estructural. Las especies más características son las trioctaédricas, con sustitución isomorfa del Si por Al y ocasionalmente por Fe y Cr en las capas tetraédricas. Así mismo, las capas octaédricas a base de Mg, Fe y Al presentan importantes sustituciones por Cr, Ni, Mn, V, Cu y Li. Su CIC oscila entre los 10 y los 40 meq/100 g.

- Interestratificados. Constituidos por edificios reticulares complejos integrados por la unión de diferentes tipos de unidades estructurales 1:1 y 2:1, o bien una misma unidad estructural con diferentes materiales interlaminares. En general suelen estar formados por dos unidades estructurales diferentes y su superposición sigue una distribución ordenada y regular respecto a la dirección del tercer eje cristalográfico, aunque también pueden agruparse al azar en forma totalmente irregular.

Este tipo de edificios son muy abundantes en los suelos de zonas templadas, como resultado de la transformación progresiva de otras especies anteriormente definidas. Los interestratificados más frecuentes son de tipo I-M, I-V, I-C, M-V, M-C y V-C, que derivan de la Illita, Montmorillonita, Vermiculita y Clorita.

La carga eléctrica global de las unidades estructurales que constituyen los diferentes tipos de arcilla, no está totalmente compensada debido a alteraciones reticulares concretas, originando en ellas un poder de adsorción e intercambio catiónico. Las causas fundamentales por las que aparece dicho poder de intercambio, son básicamente las siguientes:

A.- Sustitución isomorfa. Se denomina así, a la sustitución de determinados elementos de similar radio que puede producirse en los retículos cristalinos. Esta sustitución puede tener lugar según se indicó anteriormente, en capas de naturaleza octaédrica, como es el caso de la sustitución parcial del Al por Mg, Ni, Mn y Fe (montmorillonitas) y del Mg por Li (Hectorita); o bien en capas de coordinación tetraédrica por sustitución del Si por Al (illitas, nontronitas) y en ocasiones por Fe (vermiculitas).

Este tipo de sustitución, da lugar a un déficit de cargas positivas en el retículo cristalino, que pueden ser compensadas en la superficie por cationes fijados en forma más o menos reversible, justificándose así las altas capacidades de intercambio que presentan las arcillas tipo Vermiculita, Montmorillonita e Illita, aunque en este último caso la deficiencia de carga tiende a ser compensada por  $K^+$  cuyo radio iónico encaja perfectamente entre los "huecos" oxigenados de unidades estructurales colindantes, convirtiéndose en formas difícilmente intercambiables.

Las cargas originadas por sustitución isomorfa, se denominan "permanentes" por ser en principio invariables respec-

to al pH del medio. Sin embargo, Barshad (56) indica la posible existencia de modificaciones estructurales durante los procesos de intercambio, que pueden afectar a los cationes isomorfos a determinado pH, variando de esta forma la carga potencial.

En las arcillas de tipo Vermiculita, Montmorillonita e Illita, el 80 o 90% de su elevada capacidad de intercambio parece debida a sustituciones isomorfas, mientras que en las arcillas con baja capacidad de cambio (caolinitas) este porcentaje de participación es pequeño debido a la mínima o nula presencia de sustitución isomorfa y consecuentemente a la neutralidad eléctrica que presentan sus unidades estructurales.

B.-Disociación de grupos hidroxilo. Además de las cargas potenciales existentes en los retículos arcillosos debido a una posible sustitución isomorfa, las arcillas presentan en sus capas octaédricas grupos hidroxilo coordinados al Al o a otros elementos tri- o divalentes (y también al Si en las capas tetraédricas), que según algunos autores pueden perder el  $H^+$  generando nuevas cargas potenciales negativas capaces de actuar en el intercambio de especies catiónicas.

Esta acción, muy factible en especies de tipo 1:1 con débil grado de cristalización (Halloisita), parece menos probable en especies bien cristalizadas (Caolinita) por la fuerte unión entre estratos debida a puentes de hidrógeno, y también en arcillas tipo 2:1 donde las capas octaédricas mantienen compartición de oxígenos con capas tetraédricas, según el esquema estructural propuesto por Edelman y Favejee (57).

Otros autores como Schofield (58) afirman que estos

grupos hidroxilo octaédricos, generalmente coordinados al aluminio, no pueden disociarse al igual que los hidroxilo coordinados al silicio de las capas tetraédricas.

Este tipo de cargas, generadas por posible disociación de grupos hidroxilo (ligados fundamentalmente al Al octaédrico y en menor grado al Si tetraédrico), en general minoritarias respecto a las generadas por sustitución isomorfa y dependientes del pH del medio, forman parte de las llamadas "cargas variables" y contribuyen a justificar la CIC que presentan las arcillas con unidades estructurales neutras tipo Caolinita, de cuya posible sustitución isomorfa no existen actualmente evidencias claras. Análogamente, contribuyen a explicar las diferencias de CIC observadas entre especies de un mismo grupo como la Caolinita y la Halloisita (basándose en el diferente tipo de unión entre sus unidades estructurales), y justifican así mismo en parte las cargas variables presentes en otras especies como la Montmorillonita e Illita, cuya CIC se basa mayoritariamente en la presencia de cargas permanentes originadas por sustitución isomorfa.

Las cargas variables de intercambio, pueden representar valores superiores al 20% de la CIC en las arcillas tipo Illita, Montmorillonita y Vermiculita, y un 100% en el caso de Caolinita y Halloisita.

Estos grupos hidroxilo ligados fundamentalmente al Al, que forman parte de los retículos arcillosos en general y de la Caolinita en particular, pueden así mismo generar la presencia de cargas positivas dependiendo del pH del medio, según muestra el esquema de la fig.1.6, basado en el trabajo de Schofield y Samson (59).

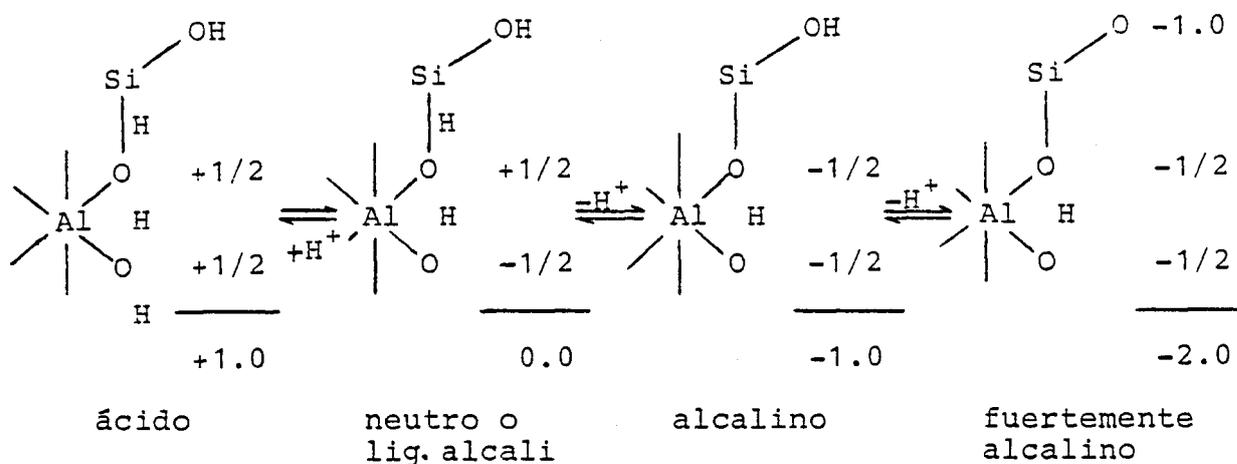


fig.1.6.- Variación de la carga global en los retículos de Caolinita, según el pH del medio.

Este mecanismo que permite la generación de cargas positivas o negativas en función del pH del medio, es muy importante, no sólo para la adsorción aniónica sino también para la catiónica, por cuanto en medio ácido los retículos arcillosos pueden presentar cargas positivas que compensen parcial o totalmente las cargas potenciales negativas causantes del intercambio catiónico.

C.-Coordinación incompleta. Los minerales arcillosos, presentan en el límite del retículo cristalino, puntos estructurales con coordinación incompleta que pueden generarse por un proceso de fragmentación, y que son capaces de participar posteriormente en el fenómeno de cambio catiónico.

Ruellan y Deletang (60) presentan el esquema de fragmentación de un cristal de Caolinita en medio acuoso (fig. 1.7), según el cual la rotura de enlaces Si-O, Al-O, provoca una hidró-

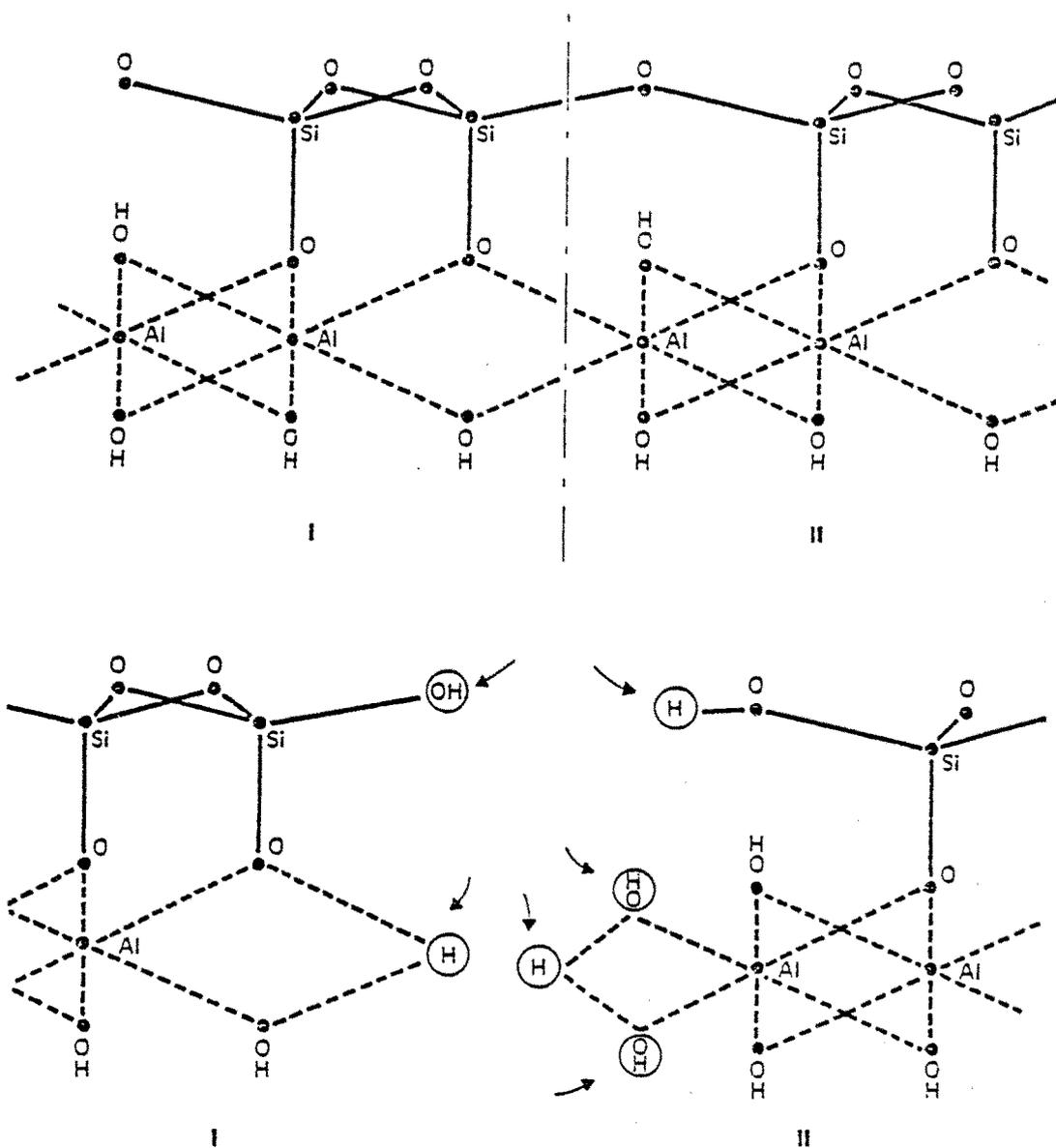


fig.1.7.- Esquema de fragmentación de un cristal de Caolinita y generación de puntos reticulares no compensados implicados en el intercambio iónico, según Ruellan y Delé-tang (1967).

lisis posterior con la consiguiente fijación de las especies  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$  sobre el silicio y oxígeno afectados del primer grupo funcional respectivamente, mientras que las dos semivalencias libres del aluminio del fragmento (II) fijan sendos iones  $\text{OH}^-$  que se compensan a su vez por un nuevo  $\text{H}^+$ , al igual que las dos semivalencias de los grupos oxígeno e hidroxilo del fragmento (I).

Según estos autores, los únicos grupos hidroxilo capaces de actuar posteriormente en reacciones de intercambio son los ligados al silicio por disociación ácida del grupo  $-\text{SiOH}$ , originando cargas negativas potenciales de intercambio. Sin embargo, otros como Bolt y Peech (61) mantienen que también los grupos hidroxilo ligados al aluminio originados por coordinación incompleta e hidrólisis posterior, pueden actuar en forma análoga por desprotonación.

Este tipo de fenómeno, puede producirse en los diversos tipos de arcilla y origina una capacidad de intercambio catiónico que depende del grado de fragmentación y de cristalización de la especie mineral, conduciendo indirectamente a un intercambio por disociación de grupos hidroxilo y contribuyendo de una forma especial a explicar la baja CIC de los minerales con unidades estructurales neutras tipo Caolinita y Halloisita. El grado de disociación de los grupos hidroxilo implicados es función del pH del medio, lo que origina posiciones de intercambio potenciales variables.

D.-Interacciones de van der Waals. La existencia de este tipo de interacciones electroestáticas en los retículos cris-

talinos de las arcillas, le permite también contribuir en la retención e intercambio de cationes, pero su interés queda relegado a casos muy particulares, fundamentalmente a la adsorción de cationes orgánicos de gran volúmen.

#### 1.4.2.-Materia orgánica.

A pesar de que en suelos de naturaleza mineral, la fracción orgánica es menos abundante porcentualmente que la fracción arcillosa, aquella participa activamente en el fenómeno de intercambio catiónico pudiendo llegar a ser responsable en determinadas ocasiones del 50 al 80% de la CIC total. Ello se justifica por la elevada capacidad de cambio de las sustancias orgánicas que lo integran, cifrándose entre los 150 y 500 meq/100 g dependiendo de su grado de polimerización y oxidación y tomándose como valor medio el de 300 meq/100 g.

La materia orgánica del suelo, está integrada fundamentalmente por restos vegetales y animales (carbohidratos, proteínas, grasas, ligninas, pigmentos, etc.) en diferentes grados de descomposición, resultado de la acción microbiana durante el proceso de mineralización de la materia orgánica recién incorporada; y un conjunto de sustancias con grado de polimerización y grupos funcionales variables, que se designan con el nombre genérico de "humus", que son sintetizadas a partir de los productos de descomposición total o parcial de los restos vegetales y animales por los microorganismos del suelo, a través de un lento proceso de humificación.

Estas sustancias húmicas, de composición y caracte-

rísticas enormemente variables y dependientes de los factores que condicionan la dinámica del suelo, son de naturaleza coloidal, estables frente a los procesos de mineralización y pueden ser definidas como polímeros de naturaleza ácida, predominantemente carboxílicos, fenólicos y aromáticos, con elevado peso molecular (entre los 2,000 y 100,000) y que pueden ser subdivididas de acuerdo con criterios de solubilidad y grado de polimerización en tres fracciones básicas: ác. fúlvicos, ác. húmicos y huminas.

Dada la diversidad de grupos funcionales que presentan estas sustancias (fig. 1.8), se pueden formar uniones más o menos complejas con cationes metálicos susceptibles de participar en el fenómeno de intercambio, según ponen de manifiesto los trabajos de Schnitzer (62,63,64). Así, los grupos carboxílico y fenólico, actúan a través de enlaces iónicos y heteropolares formando las correspondientes sales (humatos), mientras que los grupos amino, imino, ceto y tioeter, forman uniones de tipo quelato, y otros grupos funcionales de tipo terminal intervienen especialmente en enlaces por puente de hidrógeno, según se deduce de los estudios de Mortensen (65), Alexandrova (66) y Schatz (67).

Los grupos funcionales presentes en las sustancias de tipo húmico, pueden actuar pues frente a los cationes, de forma distinta y de acuerdo con sus particulares características. Sin embargo, la mayoría de las interacciones que pueden establecerse son de carácter reversible y consecuentemente los cationes inicialmente retenidos pueden ser nuevamente desplazados, participando activamente en el fenómeno de intercambio. Pero la actua-

ción de este tipo de funciones puede ser considerada así mismo (aunque en menor grado), fruto de una acción electrostática conjunta que conduce a una adsorción de tipo superficial, debido al elevado grado de polimerización, al carácter coloidal y a la presencia de cargas negativas generadas por disociación de los grupos funcionales de naturaleza ácida, que presenta la materia orgánica humificada que los contiene.

Porcentualmente, según Broadbent y Bradford (68), los grupos carboxílicos son responsables del 55% de la CIC de la materia orgánica del suelo, mientras que los grupos fenólicos y enólicos lo son en un 35% y las funciones tipo imida en un 10%.

La capacidad de cambio de estos intercambiadores polifuncionales, aumenta con el pH del medio, debido al mayor grado de disociación que presentan las diferentes funciones de naturaleza ácida implicadas. En general, puede afirmarse que los grupos carboxílicos ligados al humus permanecen activos y por tanto disociados a pH inferior a 6, mientras que los grupos hidroxilo sólo lo son a pH superiores a 6 de acuerdo con sus respectivos  $pK_a$  (tabla 1.2). Así, Helling y col. (69) observa un efecto multiplicador en la CIC de la fracción orgánica de algunos suelos, del orden de 6, al pasar de un pH 2.5 a 8.0. Cabe esperar sin embargo, que la variación de la CIC con el pH sea paulatina, ya que la diversidad de funciones orgánicas implicadas y las modificaciones que sobre sus teóricos  $pK_a$  se producen por la influencia de funciones colindantes, conducen a la existencia de una amplia gama de  $pK_a$  en una misma muestra.

La capacidad de cambio que presentan las fracciones

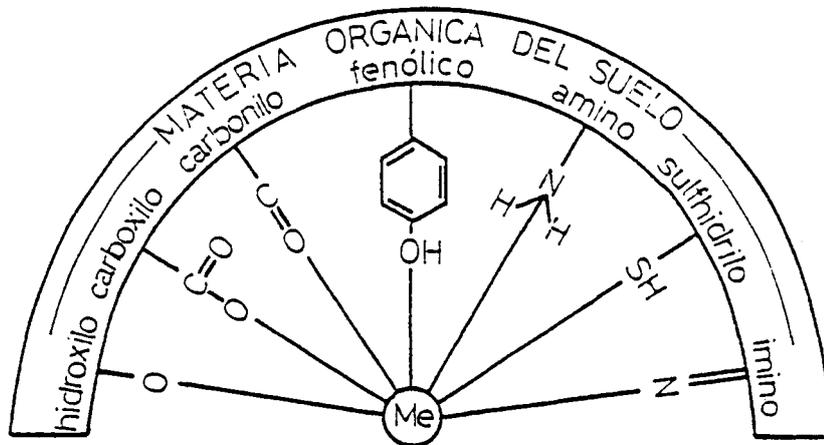


fig.1.8.- Grupos funcionales de la fracción orgánica del suelo capaces de interaccionar con los cationes metálicos. (Cation Exchange Properties of Soils. SSSA, 1974).

tabla 1.2.- Grupos funcionales de mayor interés en la fracción orgánica del suelo, implicados en la variación de la CIC respecto al pH del medio. (Cation Exchange Properties of Soils. SSSA, 1974).

grupo funcional	fórmula estructural	pK <sub>a</sub>
fenol normal		- 6-10
fenol ácido		< 4
carboxilo normal	$R-C(=O)OH$	- 4-6
carboxilo ácido		< 3

orgánicas de diferentes suelos, es muy variable y depende fundamentalmente de su grado de polimerización y humificación, así como de las condiciones de formación o evolución, siendo el pH un factor importante como demuestran los trabajos de Ryidalevs-kaya (70) y Kononova (71). Sin embargo, otro factor no menos importante es la diversidad de métodos utilizados para la determinación de la CIC y la extracción de la fracción orgánica del suelo, que origina valores de la CIC muy variables como consecuencia del mayor o menor grado de alteración que durante estos procesos pueda producirse.

#### 1.4.3.-Oxidos e hidróxidos y silicatos amorfos.

A partir de los materiales primarios del suelo y a través de los procesos de alteración geoquímica y biológica implicados en la pedogénesis, se produce la liberación de elementos tales como Fe, Al y Si, que pueden permanecer inicialmente en forma soluble, intercambiable, o formando complejos con la materia orgánica; y la formación de sustancias insolubles de tipo oxido e hidróxido y silicatos en forma amorfa o cristalina, en función de las condiciones del sistema. Estos productos, fruto de la alteración total o parcial de los minerales primarios, entre los que se encuentran las arcillas, constituyen los denominados minerales secundarios cuya asociación más o menos intensa constituye el denominado "complejo de alteración" del suelo.

Los óxidos e hidróxidos así producidos, de naturaleza cristalina o no (fundamentalmente de Fe y Al) intervienen también en las reacciones de intercambio catiónico mediante dos ti-

pos de mecanismos, según Lotti y Riffaldi (72).

A.-Adsorción no específica. Este mecanismo, se establece a través de las funciones hidroxiladas superficiales de dichas estructuras, capaces de originar por desprotonación cargas negativas que participarán activamente en el intercambio de cationes. Sin embargo, su actuación es de tipo anfótero justificándose un posible intercambio aniónico o catiónico en función del pH del medio, de acuerdo con el esquema de Sumner (73) establecido en 1963 (fig. 1.9).

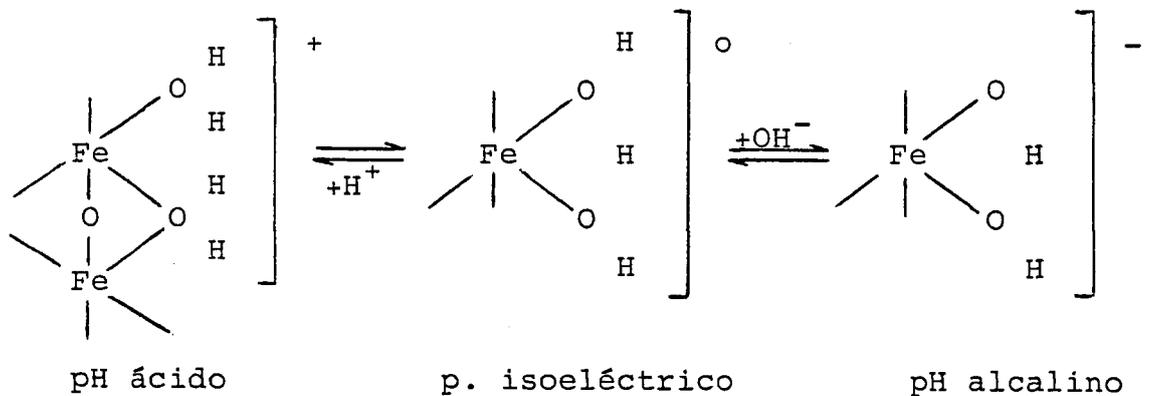


fig.1.9.- Equilibrios que justifican la existencia de una carga dependiente del pH del medio en los óxidos e hidróxidos, según Sumner (73).

B.-Adsorción específica. Según este mecanismo, el catión implicado penetra en el estrato de coordinación del metal y queda ligado a aquél mediante enlace covalente coordinado, dando una adsorción mucho más estable que la producida mediante un mecanismo no específico. El mecanismo propuesto, pue-

de tener lugar incluso en superficies neutras y es función de la concentración iónica y del pH, pudiendo ser representado por isoterms de adsorción análogas a las de Langmuir, según Shuman (74).

Mediante ambos mecanismos, los óxidos e hidróxidos y fundamentalmente aquellos de naturaleza coloidal, intervienen en el fenómeno de intercambio catiónico con una capacidad del orden de los 3-30 meq/100 g.

Además de los materiales amorfos de esta misma naturaleza, constituidos básicamente por una mezcla de geles de silicio, aluminio y óxidos de hierro (Opalo, Limonita, etc.), existen también silicatos no cristalinos, entre los cuales son de extrema importancia los agrupados bajo la denominación de "Alofana", que se caracterizan por ser alumino-silicatos hidratados de fórmula general:  $m \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{SiO}_2 \cdot p \text{H}_2\text{O}$ . Estos materiales, pueden estar presentes en la fracción arcillosa de diferentes tipos de suelo en cantidades apreciables y aunque sólo sean predominantes en suelos derivados de cenizas volcánicas, presentan una actividad notoria frente al intercambio catiónico atribuyéndoseles CIC del orden de los 100-200 meq/100 g, con valores extremos de 400 meq. Fripiat (75) establece que para materiales alumino-silícicos amorfos, estos valores dependen de la relación entre  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  alcanzándose un máximo para una relación próxima a 0.4.

El intercambio catiónico originado por los óxidos e hidróxidos y silicatos amorfos, puestos de manifiesto en forma especialmente notoria en suelos con elevado contenido en materiales amorfos (andosoles) y particularmente en Alofana, presenta

una variación de la CIC muy acusada respecto al pH, pudiendo sufrir según Fieldes (76) reducciones del 30% al variar el pH de 7.5 a 5.5. Análogamente, Fey y Le Roux (77) e Ilton Morais y col. (78), ponen en evidencia la magnitud de la variación experimentada por la CIC con el pH, en suelos ricos en sesquióxidos.

Esta marcada dependencia del pH por parte de la CIC, debe interpretarse considerando las agrupaciones Al-OH, Fe-OH y Si-OH, presentes en este tipo de sustancias, y a la gradual disociación que pueden experimentar con el aumento del pH en base a sus elevados  $pK_a$ . Pero existe además una carga "permanente" o invariable con el pH, debido a una sustitución isomorfa en mayor o menor grado del Si tetraédrico por Al, durante la formación "in situ" de los alumino-silicatos amorfos.

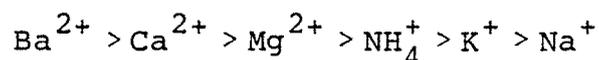
Los óxidos e hidróxidos de naturaleza coloidal, intervienen así mismo en los procesos de intercambio aniónico, especialmente de fosfatos y sulfatos. Vilenskii (79) estima que su capacidad de cambio frente a especies aniónicas, puede llegar a ser del orden de los 100-150 meq/100 g a pH próximo a 5, lo que les convierte en elementos sumamente importantes en el estudio de la nutrición aniónica del vegetal.

### 1.5.-FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CAPACIDAD DE CAMBIO CATIONICO .

Son numerosos los factores que intervienen en el fenómeno de cambio, sin embargo no todos ejercen igual influencia sobre la determinación de la CIC. Los más importantes son sin duda, la naturaleza del catión y del adsorbente, la concentración de la especie cationica, el pH del medio, el tamaño de partícula del adsorbente, y la temperatura.

#### 1.5.1.-Naturaleza del catión y del adsorbente.

Ha sido demostrado por numerosos autores, entre ellos Bradfield (80) que la determinación de la capacidad de cambio de las arcillas por curva de neutralización varía según la naturaleza de la base utilizada, siendo más marcada la diferencia en el caso de los cationes mono- y divalente. Análogamente, Giese-king y Jenny (81) y Wada y Harada (82) trabajando en diferentes tipos de arcilla y suelos, demostraron que la CIC variable en función del catión utilizado de acuerdo con el siguiente orden:



Para justificar el orden de la serie denominada liotrópica, Wiegner y Jenny (83) suponen que la capacidad de cambio es función del tamaño del ión hidratado, comprobando que la serie se invierte cuando se opera en medio alcohólico. Por el contrario Bernal y Fowler (84), Hendricks y col. (85) y Grim (86), presentan estudios que ponen en duda la presencia de ciertos cationes hidratados en la fase adsorbida, siendo partidarios de que es el tamaño del ión deshidratado el que determina la afinidad por el

intercambio. Frente a éstas, existen otras teorías como la expuesta por Wiklander (87) que utiliza un coeficiente de actividad iónico que depende del radio, valencia, e hidratación del ión, así como de la concentración del mismo y de la naturaleza del adsorbente.

En el caso de cationes polivalentes tipo  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , etc., cuando son utilizados para la determinación de la CIC en materiales tipo Montmorillonita, se produce según Bower y Truog (88) un aumento de la misma del orden del 100-200%, debido a la formación de especies  $\text{Me}(\text{OH})_x^{(n-x)+}$  que neutralizan menos posiciones de intercambio que las equivalentes al ión inicial, obteniéndose valores de adsorción aparentes superiores al real. Este fenómeno ha sido también comprobado en materiales de tipo illítico.

Además de las características propias del ión intercambiable, en ocasiones la variación de la capacidad de adsorción detectada al reemplazar una especie catiónica por otra, depende de la naturaleza del adsorbente o mejor de las condiciones coincidentes de ambos, que posibilitan una fijación no siempre reversible. Así, Allaway (89) estudia especialmente el desplazamiento de  $\text{Ca}^{2+}$  por el  $\text{H}^+$  en diferentes tipos de arcilla, observando que es función de la naturaleza del intercambiador:

Bentonita < Illita < Caolinita < Turba

Mattson (90), pone de manifiesto que las arcillas con elevada capacidad de cambio retienen con mayor fuerza a los iones divalentes frente a los monovalentes, mientras que las de baja

CIC retienen más intensamente a los monovalentes. Así mismo hay que tener en cuenta que la adsorción de determinadas especies iónicas como el  $K^+$  o el  $NH_4^+$  por materiales de tipo illítico, provoca una disminución de la distancia interlamina bloqueando fuertemente los cationes adsorbidos, al tener éstos un radio iónico que les permite encajar perfectamente entre los huecos que dejan los oxígenos de los estratos colindantes. Análogamente, Page y Baver (91) proponen un mecanismo para interpretar la fijación parcial del ión  $K^+$  por deshidratación de materiales montmorilloníticos, basado en la oclusión de los iones en huecos interlaminares de tipo hexagonal, y Barshad (92) estudia la fijación no reversible de las especies  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Rb^+$  y  $Cs^+$ , sobre vermiculitas. Estos estudios, ponen en evidencia la disminución de la capacidad de cambio detectada en ciertos intercambiadores (fundamentalmente illitas) al utilizar especies iónicas como  $K^+$  y  $NH_4^+$ .

#### 1.5.2.-Concentración de la especie catiónica.

Gedroiz en 1926, deduce en sus trabajos realizados sobre suelos de tipo "chernosem", que el desplazamiento de  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  por el  $NH_4^+$  aumenta con la concentración del ión desplazante, lo cual es justificado por Grim (93) al analizar el intercambio como reacción sometida a la Ley de Acción de Masas.

Wiklander (87) y Kelley (94) llegan a idéntica conclusión al tratar arcillas con pares de iones en igual concentración, valencia y poder de desplazamiento, observando igual adsorción para ambos. Sin embargo, cuando son de distinta valencia, la disminución de la concentración provoca una adsorción mayor

del catión polivalente y menor para el monovalente.

### 1.5.3.-pH del medio.

El pH es sin duda, uno de los factores que más influyen en la determinación de la capacidad de cambio.

Schofield (58), observa que la variación de la CIC con el pH del medio se produce efectivamente en las arcillas, pero sólo a pH superior a 6. A pH inferior, según el autor, la capacidad de cambio permanece prácticamente constante e igual a las cargas permanentes creadas por sustitución isomorfa en sus retículos cristalinos, mientras que a pH superior a 6 los grupos hidroxilo ligados al silicio generados por coordinación incompleta (y no los relacionados con el aluminio de la capa octaédrica), pueden disociarse generando las cargas variables que contribuyen al aumento de la capacidad de cambio detectada. Russel (95) da una serie de valores obtenidos por Schofield al respecto, sintetizados en la tabla 1.3 y las figs.1.10 y 1.11 .

arcilla	cargas negativas		cargas variables
	pH 2.5-6	pH 7	pH 7
Caolinita	4	10	6
Montmorillonita	95	100	5

tabla 1.3.- Cargas permanentes y variables de la arcilla. Russel (1950).

Este razonamiento, aceptable para interpretar los resultados obtenidos en la Montmorillonita, no parece ser válido en el caso de la Caolinita que no posee sustitución isomorfa. Ekka y Fripiat (96), establecen una relación entre las cargas detectadas a pH ácido y los grupos hidroxilo ligados al silicio existentes, indicando que podrían ser la causa de las cargas permanentes de la Coalinita interpretando que las cargas variables se producen por disociación de los grupos hidroxilo ligados al aluminio.

Análogamente, existen diferencias singulares entre las curvas de variación de cargas respecto al pH del medio, obtenidas para la Montmorillonita y la fracción arcillosa de un suelo aluvial (fig. 1.10 y 1.11). Estas diferencias, son debidas fundamentalmente a la presencia en la fracción arcillosa del suelo de óxidos e hidróxidos coloidales, que a pH bajo y debido a su carácter anfótero generan cargas positivas compensando así parte de las cargas negativas permanentes. Al aumentar el pH las cargas negativas permanentes se muestran activas, considerándose que el valor real de las mismas sólo se alcanza a un pH próximo a 6. El incremento de cargas que tiene lugar a pH superiores, se debe exclusivamente a la acción de cargas variables que en el caso de la fracción arcillosa del suelo representada puede llegar a ser del 30-40% de las cargas permanentes. Este tipo de variaciones se ponen así mismo en evidencia en el estudio de Fey y Le Roux (77) sobre las cargas en arcillas procedentes de suelos ricos en sesquióxidos.

Cuando se analiza la totalidad de las fracciones ac-

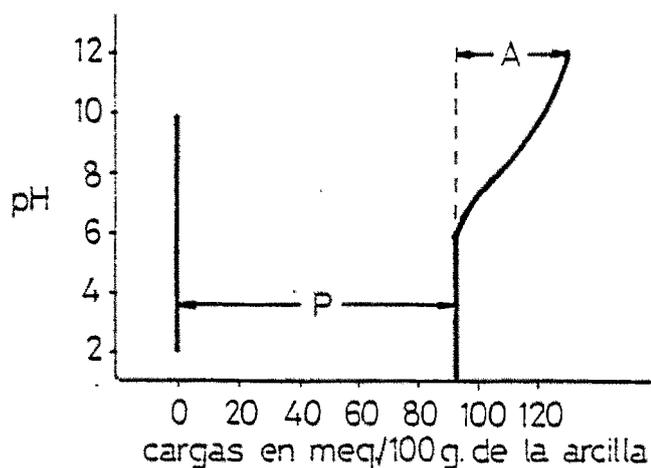


fig.1.10.- Variación de las cargas negativas de la Montmorillonita, respecto al pH: (P), cargas negativas permanentes; (A), cargas negativas variables. Russel (1950).

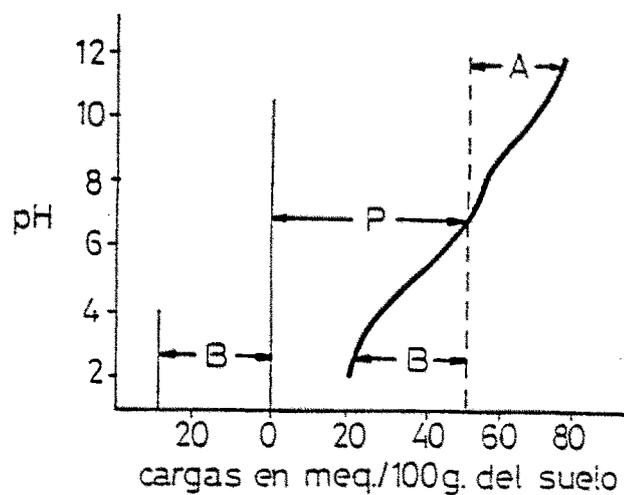


fig.1.11.- Cargas negativas de la fracción arcillosa de un suelo aluvial, a diferente pH: (P), cargas permanentes; (A), cargas variables; (B), cargas positivas presentes a pH ácido. Russel (1950).

tivas del suelo, la variación de la capacidad de cambio con el pH es mucho más acusada debido a la presencia de la materia orgánica, cuyos grupos funcionales implicados tienen una disociación marcadamente dependiente del mismo. El trabajo de Helling y col. (97) pone de manifiesto la magnitud de esta variación en un suelo caracterizado por un 3.28% de materia orgánica y un 13.3% de arcilla, donde la capacidad de cambio de cada una de las fracciones se ve multiplicada por 8 y 1.7, respectivamente; al variar el pH de 2.5 a 8. (tabla 1.4).

---

pH	2.5	3.5	5	6	7	8
CIC de la materia orgánica	36	73	127	131	163	213
CIC de la arcilla	38	46	54	56	60	64

---

tabla 1.4.- Capacidad de cambio de la fracción orgánica y arcillosa de un suelo en función del pH. Helling y col. (1964).

Más recientemente, Harada e Inoko (98) ponen también de manifiesto la enorme influencia del pH sobre la determinación de la CIC de la fracción orgánica en diferentes tipos de suelos, observando variaciones de la capacidad a pH 7 del orden del 50-110% respecto a la manifestada a pH 4. Así mismo, Helling y col. (69) observan en 60 suelos, una variación media de la CIC en la

fracción orgánica de 36 meq/100 g a pH 2.5 a 213 meq/100 g a pH 8.0.

Tal como indican Ruellan y Deletang (60) e Ilton Moraes y col. (78), este tipo de observaciones ponen en evidencia que las capacidades de cambio y los porcentajes de saturación en bases de los suelos determinados a un pH standar, no son demasiado representativas pues pueden diferir considerablemente de los valores reales.

#### 1.5.4.-Tamaño de partícula del adsorbente.

La existencia de coordinación externa incompleta como una de las causas de la capacidad de cambio, justifica el hecho de que ésta aumente al disminuir el tamaño de partícula del adsorbente. Este efecto sin embargo, debe ser más notorio en especies arcillosas con baja capacidad tipo Caolinita, puesto que en las arcillas tipo Vermiculita, Montmorillonita e Illita, de elevada capacidad de intercambio, la coordinación incompleta es una causa poco importante, según Grim (93).

#### 1.5.5.-Temperatura.

Los resultados obtenidos al respecto, parecen no ser demasiado significativos ni concordantes. Así, mientras Kelley y Brown (99) observan un pequeño incremento en las reacciones de intercambio al aumentar la temperatura, Hofmann y Kleman (100) estudiando más detalladamente el problema, observan una reducción de la capacidad de cambio variando la intensidad de las reducciones según el catión utilizado, resultados estos que con-

cuerdan con los obtenidos por Wiklander (87).

Wada y Harada (101) en el estudio del efecto de la temperatura sobre suelos con Alofana y suelos húmicos, obtienen un marcado incremento de la CIC, proponiendo como causa fundamental de tales incrementos las alteraciones estructurales que pueden tener lugar en este tipo de suelos. Posteriormente Harada e Inoko (98), en el estudio de la CIC de fracciones húmicas obtienen un pequeño incremento en todas las muestras cuando se comparan las determinaciones efectuadas a 10 y a 50-60°C.

## 1.6.-MODELOS CUALITATIVOS Y CUANTITATIVOS.

A raíz de las diferentes interpretaciones químicas y químico-físicas del fenómeno de intercambio iónico, surgidas a partir de numerosas experiencias (que por otro lado revelan la complejidad del proceso y su conocimiento aún insuficientemente preciso), se han desarrollado una serie de modelos cualitativos y cuantitativos encaminados a proporcionar mayor información sobre su mecanismo y cuantificación. Existen numerosos enfoques del problema, ninguno de los cuales es aplicable a la totalidad de los sistemas de intercambio, pero sí a ciertos sistemas o condiciones particulares. Los modelos que mayor interés presentan para la interpretación del fenómeno en suelos, pueden sintetizarse en:

### 1.6.1.-Modelos derivados de la Ley de Acción de Masas.

La reversibilidad y estequiometría de ciertas reacciones de intercambio, mostró la posibilidad de aplicar la Ley de Acción de Masas. Así, Gans en 1913, basándose en ella, establece una expresión para la constante de equilibrio del tipo:

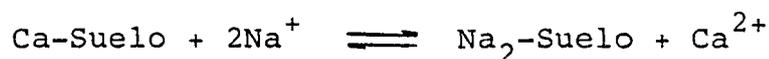
$$K = \frac{x^2}{(m \cdot n - x)(g - x)} \quad |1.1|$$

donde, n=iones totales adsorbibles, m=peso en g del complejo adsorbente, g=iones en solución, x=iones adsorbidos.

Posteriormente Kerr (102), aplicó dicha ley considerando la fase sólida adsorbente como si estuviera disuelta y con un coeficiente de actividad para el ión adsorbido igual al que

le corresponde en solución. Los valores hallados de la constante de equilibrio, son satisfactorios para sistemas de iones monovalentes pero poseen menor interés para los heterovalentes.

Vanselow (103) modifica la suposición de Kerr, al considerar la fase adsorbida como solución sólida con coeficiente de actividad del ión adsorbido proporcional a su fracción molar. Para sistemas homovalentes, ambos criterios conducen a la misma expresión, mientras que en los heterovalentes la ecuación de Vanselow proporciona valores de la constante menos variables. Así, para el sistema:



la expresión de (K) según Kerr, vendrá dada por:

$$K_k = \frac{|\text{Na}^+|_i^2 (\text{Ca}^{2+})_o}{|\text{Ca}^{2+}|_i (\text{Na}^+)_o^2} \quad |1.2|$$

y según Vanselow, por:

$$K_v (|\text{Na}^+|_i + |\text{Ca}^{2+}|_i) = \frac{|\text{Na}^+|_i^2 (\text{Ca}^{2+})_o}{|\text{Ca}^{2+}|_i (\text{Na}^+)_o^2} \quad |1.3|$$

Los subíndices (o) e (i) se refieren a las fases soluble y adsorbida respectivamente, mientras que los corchetes y paréntesis representan respectivamente, las concentraciones y actividades de las especies iónicas implicadas expresadas en moles/l.

Sin embargo, Vanselow observó que la expresión era sólo aplicable a determinados sistemas arcilla-ión, sufriendo en el resto de casos desviaciones respecto al valor de (K) obte-

nido según la Ley de Acción de Masas, atribuibles a fenómenos de histéresis e indicando la dependencia entre los valores de (K) y la naturaleza del adsorbente.

La utilización de este tipo de ecuaciones, se enfrenta con las dificultades inherentes a los métodos empleados para la determinación de las actividades de las especies involucradas, especialmente en la fase adsorbida (normalmente sustituidas por las correspondientes concentraciones), a la vez que se pone de manifiesto a través de los resultados obtenidos, que en los suelos el fenómeno de intercambio no puede ser considerado exclusivamente como una reacción química, debido al complejo comportamiento que presentan las diversas sustancias intercambiadoras presentes en él. Sin embargo, para ciertos sistemas sencillos, su aplicación puede ser suficiente para obtener información sobre la tendencia y evolución iónica del sistema.

#### 1.6.2.- Modelos derivados del equilibrio Donnan.

El equilibrio Donnan (104), describe la distribución iónica que se establece en un electrolito frente a una membrana semipermeable, en base a la igualdad que prevalece en el producto de actividades de las especies iónicas situadas a ambos lados de la misma. La ecuación general que representa dicho equilibrio para un electrolito  $M_n A_m$ , puede expresarse por:

$$(M)_i^n (A)_i^m = (M)_o^n (A)_o^m \quad |1.4|$$

donde los subíndices (o) e (i) se refieren a las fases soluble y adsorbida respectivamente.

En 1929 Mattson (8), consideró que el sistema de intercambio suelo-electrolito podía interpretarse como un micro-sistema Donnan ya que el coloide ejerce una atracción electrostática sobre el electrolito que impide la difusibilidad de una determinada especie iónica, produciéndose una distribución no uniforme de las especies en solución similar a la que se obtiene alrededor de una membrana semipermeable.

Al considerar el intercambio entre una sustancia coloidal capaz de retener una especie catiónica (M) y un electrolito difusible (MA), desde el punto de vista del equilibrio Donnan, distinguiendo entre los iones adsorbidos por el coloide y los de la sal libre, la expresión |1.4| se transforma en:

$$|Z_M + Y_M|^n Y_a^m = X_M^n X_A^m \quad |1.5|$$

En dicha ecuación (Z), (Y), (X), representan las actividades, de la especie (M) en el intercambiador, de los iones en la sal libre y de los iones en la solución intermiscelar, respectivamente.

Sustituyendo en |1.5| la actividad de los iones en la fase adsorbida ( $Z_M$ ), en función de la masa (m), la capacidad de cambio (C) del adsorbente y el volúmen (V) de la solución micelar, se obtiene:

$$\frac{X_A}{Y_A} = \frac{\frac{mC}{V} + Y_M}{X_M} \quad |1.6|$$

La distribución de iones alrededor de una partícula cargada negativamente, según el equilibrio Donnan, viene repre-

sentada esquemáticamente en la fig. 1.12.

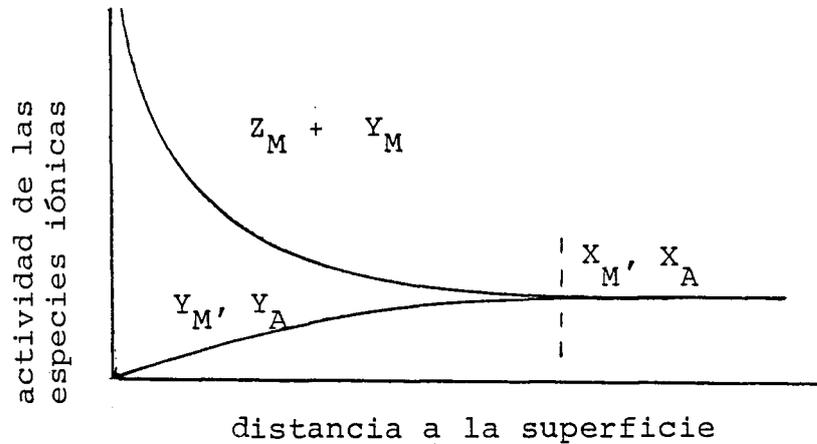
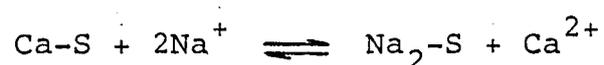


fig.1.12.- Distribución de las diferentes especies iónicas de acuerdo con el equilibrio Donnan, según Wiklander, 1963 (105).

Se puede afirmar así mismo a partir de la ecuación |1.6|, que la desigual distribución de iones varía con la dilución y que en consecuencia, se pueden producir fenómenos de adsorción negativa (aumento de la concentración de aniones en arcillas y suelos que no los adsorberían en condiciones normales, al añadir soluciones salinas) y el hinchamiento de coloides por la variación de presión osmótica que puede originarse.

Para un sistema con más de un electrolito difusible, las ecuaciones |1.4| y |1.5| deben verificarse para cada una de las especies presentes, obteniéndose una expresión equivalente a la derivada de la Ley de Acción de Masas con constante de equilibrio igual a la unidad. Así para el sistema:



$$\frac{(Ca^{2+})_o (Na^+)_i^2}{(Ca^{2+})_i (Na^+)_o^2} = 1 \quad |1.7|$$

$$\frac{|Ca^{2+}|_o |Na^+|_i^2}{|Ca^{2+}|_i |Na^+|_o^2} = \frac{fCa_i f^2Na_o}{fCa_o f^2Na_i} = \alpha_{Ca,Na} \quad |1.8|$$

El coeficiente de equilibrio ( $\alpha$ ) es una medida de la afinidad de adsorción relativa o poder de sustitución. Para valores de  $\alpha_{A,B} > 1$ , la especie (A) será adsorbida más débilmente que (B), o igual y mayor respectivamente en el caso de ser  $\alpha_{A,B} \leq 1$ .

Según Wiklander (105), se ha demostrado que los valores ( $\alpha$ ) y (K) así obtenidos, varían con la fracción molar tanto más cuanto más desiguales son las propiedades de las especies iónicas implicadas y que sólo es constante dentro de unos valores de concentración límites, en el caso de intercambiadores naturales.

Eriksson (106), partiendo del equilibrio Donnan en un sistema de intercambio heterovalente, deduce una nueva ecuación al considerar que las cargas negativas de la fase adsorbente ocupan un volumen (V) y se hallan uniformemente distribuidas. En esta hipótesis las actividades de los iones adsorbidos, pueden expresarse como cociente entre la cantidad de tales especies y el volumen que ocupan, multiplicado por el coeficiente de actividad correspondiente. De esta forma a partir de |1.7| se deduce:

$$\frac{|\text{Na}|^2 (\text{Ca})}{(\text{Na})^2 |\text{Ca}|V} = \frac{f_{\text{Ca}}}{f_{\text{Na}}^2} = K \quad |1.9|$$

Si se representa por (X) la concentración de carga en el volúmen (V) considerado, el producto (XV) representa la totalidad de cationes adsorbidos y puede ser expresado por:

$$V X = |\text{Na}| + 2|\text{Ca}| \quad (\text{expresado en moles})$$

Despejando el valor de (V) y teniendo en cuenta la ecuación |1.9| obtenemos una nueva expresión de la constante de intercambio:

$$\frac{|\text{Na}|^2 (\text{Ca}) X}{(\text{Na})^2 |\text{Ca}| |\text{Na}+2\text{Ca}|} = K \quad |1.10|$$

Esta ecuación, difiere de las obtenidas por Vanselow para el mismo sistema iónico a partir de la Ley de Acción de Masas, en el término (X) que no afecta a la constancia de (K) y el factor de la concentración del calcio correspondiente al sumando del denominador. Esta diferencia es conceptualmente importante, por cuanto que el factor de la concentración de iones calcio en la ecuación de Vanselow |1.3|, supone que el volúmen ocupado por un mol de Ca y Na adsorbidos son idénticos, lo que obviamente no es cierto. La interpretación más razonable corresponde a la expresada en la ecuación |1.10| derivada por Eriksson del equilibrio Donnan, al considerar que el mol de calcio adsorbido ocupa un volúmen doble respecto al mol de sodio.

En su estudio, Eriksson discute así mismo las diferencias entre esta interpretación por el equilibrio Donnan y la

de Krishnamoorty y Overstreet (107) derivada de la termodinámica estadística, inclinándose por la primera. Posteriormente Bolt (108) deduce con ayuda de la teoría Donnan, una ecuación análoga a la de Eriksson válida para algunos sistemas arcillosos en particular, cuya expresión es:

$$\frac{\Gamma^+}{\sqrt{\delta \Gamma^{2+}}} = C_1 / \sqrt{C_2}, \text{ o bien: } R / \sqrt{1-R} = \sqrt{\delta/\Gamma} C_1 / \sqrt{C_2} \quad |1.11|$$

donde,  $R = \Gamma^+/\Gamma$  y  $\Gamma/\delta = X$ ; siendo (X) el término de la expresión de Eriksson en |1.10|, mientras ( $\Gamma$ ) y ( $\delta$ ) corresponden a la densidad de carga superficial y una constante, respectivamente.

Aunque la teoría Donnan fue aplicada inicialmente en suelos por Mattson (8) para la interpretación del fenómeno de cambio, después por Wiklander (109) y refundida posteriormente por ambos autores (110), uno de los análisis más amplios sobre las ecuaciones derivadas de dicha teoría se debe a Davis (111). Por otra parte Overstreet y Babcock (112), han puesto en duda la validez de la teoría Donnan para explicar el fenómeno de intercambio en el suelo y Babcock (113) en uno de sus trabajos, realiza un estudio crítico de su utilización en determinados sistemas.

Una de las ventajas de las ecuaciones derivadas del equilibrio Donnan sobre otras fórmulas de cambio, es sin duda la posibilidad de describir la distribución de las especies iónicas presentes en el sistema del intercambio, ya sean catiónicas u aniónicas y la posible inclusión de otros términos relacionados con la densidad de carga del adsorbente, no considerados en las ecuaciones derivadas de la Ley de Acción de Masas.

### 1.6.3.-Modelos derivados de la teoría de la "doble capa".

La teoría de la doble capa es debida a Helmholtz (114), quién en 1879 establece un modelo para la explicación de la adsorción iónica, basada en una estructura coloidal cargada negativamente y rodeada por una segunda capa de iones de signo contrario al simil de la doble placa de un condensador, con discontinuidad total entre esta segunda capa y la solución electrolítica. En 1910, Gouy (115) y más tarde Chapman, proponen la existencia de un gradiente de concentración iónica entre la carga coloidal y la disolución, con una concentración máxima de cationes sobre la superficie que disminuye paulatinamente hasta una concentración igual al de la solución del electrolito en equilibrio. Esta concepción de Gouy-Chapman, conocida como modelo de la doble capa difusa, es modificada posteriormente por Stern (116) en 1924, al considerar un modelo que engloba a los anteriores constituido por una doble capa de iones contrarios y un gradiente de concentración negativo entre aquellas y la disolución (fig. 1.13).

En la doble capa difusa, la distribución de los contraiones sigue la distribución de Boltzman y teniendo en cuenta la ecuación de Poisson (que relaciona el potencial electrocinético ( $\psi$ ) con la densidad de carga neta ( $\rho$ ), para una dirección perpendicular a la superficie), se puede llegar a una ecuación diferencial que integrada nos proporciona el espesor de la doble capa ( $\lambda$ ) (espesor al centro de gravedad de la carga en el espacio) en función de la valencia y concentración del ión implicado.

$$\lambda \cong \frac{1}{3 \cdot 10^7 z \sqrt{C}} \quad \begin{array}{l} \text{(C) expresada en} \\ \text{forma molar} \end{array} \quad |1.12|$$

De dicha ecuación se desprende, que el espesor de la capa difusa de Gouy-Chapman disminuye al aumentar la valencia y concentración del electrolito en solución.

En el modelo de Stern, el concepto de la doble capa se amplía por considerar una capa de contraiones cuyo espesor ( $\delta$ ) es función del volumen iónico y una zona difusa análoga a la de Gouy. La relación entre los potenciales de la capa de contraiones y de la zona difusa, varía con la concentración, valencia y afinidad de adsorción, pudiéndose deducir una distribución general del electrolito que tiende al esquema de la doble capa de Helmholtz al aumentar la concentración, valencia y afinidad de adsorción, mientras que la dilución la aproxima a una doble capa difusa, según el modelo de Gouy-Chapman.

A partir del modelo de la doble capa difusa de Gouy, Eriksson (106) a través de las distribuciones de Boltzman y de Poisson, desarrolla una ecuación para la evaluación del intercambio iónico que puede expresarse por:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{C_1}{2 \sqrt{C_2 z}} \operatorname{sen} h^{-1} \frac{z \sqrt{C_2 z}}{C_1 + C_2 \cdot U_d} \quad |1.13|$$

donde,  $z = k\sigma^2$

$\sigma$  = densidad de carga superficial

$C$  = concentración de las especies cationicas implicadas.

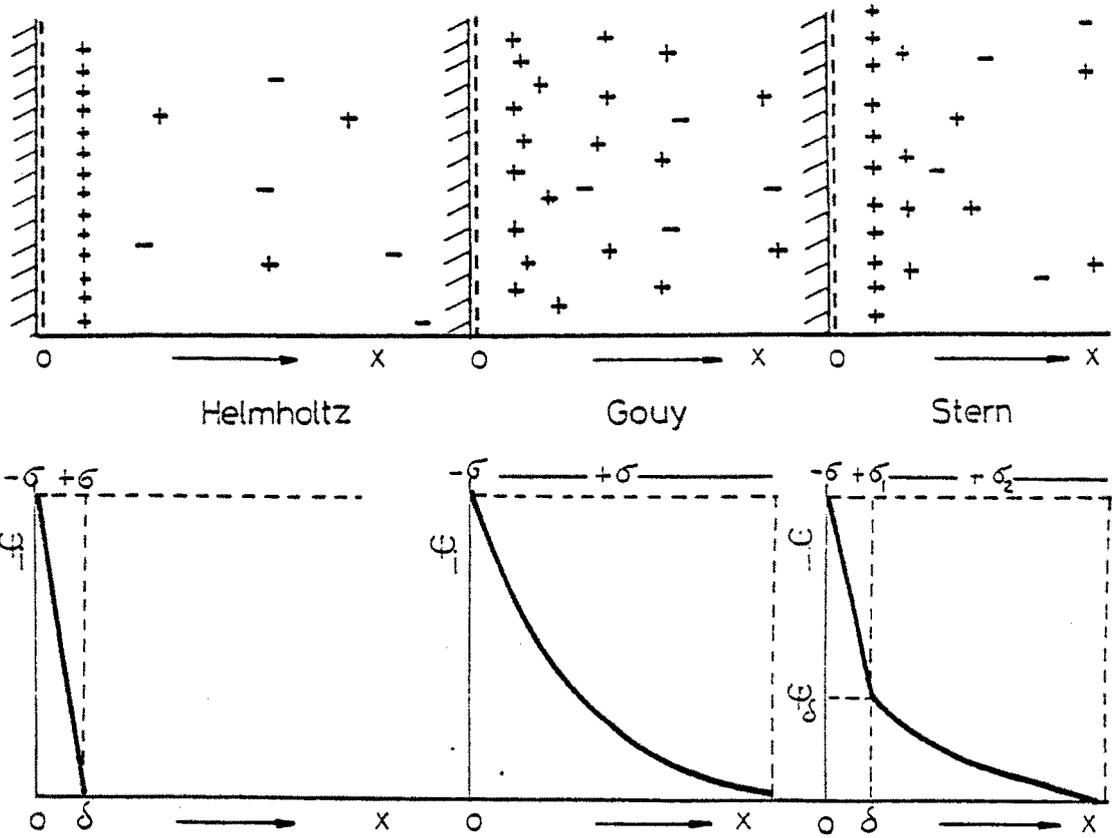
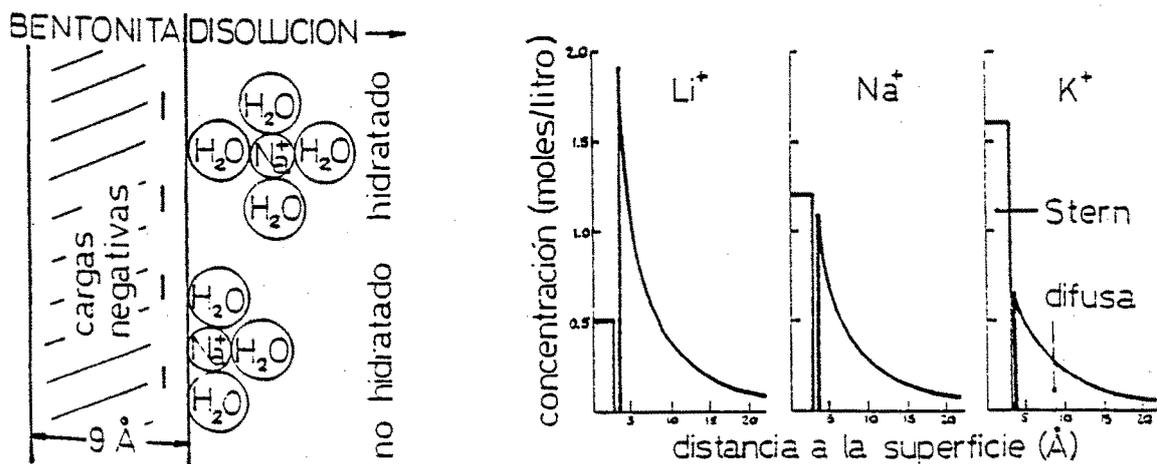


fig.1.13.- Representación esquemática de la distribución iónica y del potencial electrocinético frente a una superficie coloidal cargada negativamente, según los modelos derivados de la teoría de la "doble capa".

fig.1.14.- Influencia del radio de hidratación en el cálculo de la distribución iónica en torno a la Bentonita, considerando el modelo de la doble capa difusa, según Shainberg y Kemper (1966).



$U_d$  = función del potencial electrocinético

Para el sistema  $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$ , la ecuación |1.13| toma la expresión:

$$\frac{|\text{Na}|}{|\text{Na} + \text{Mg}|} = \frac{(\text{Na})}{2 \sqrt{Z} \sqrt{(\text{Mg})}} \operatorname{sen} h^{-1} \frac{2 \sqrt{Z} \sqrt{(\text{Mg})}}{(\text{Na}) + (\text{Mg}) \cdot U_d} \quad |1.14|$$

A partir de |1.14|, puede obtenerse una ecuación para la constante de equilibrio:

$$K = \frac{\operatorname{sen} h^{-1} \frac{2 \sqrt{Z} \sqrt{(\text{Mg})}}{(\text{Na}) + (\text{Mg}) \cdot U_d}}{1 - \frac{(\text{Na})}{2 \sqrt{Z} \sqrt{(\text{Mg})}} \operatorname{sen} h^{-1} \frac{2 \sqrt{Z} \sqrt{(\text{Mg})}}{(\text{Na}) + (\text{Mg}) \cdot U_d}} \quad |1.15|$$

El valor de dicha constante se mantiene invariable en un rango de concentraciones limitado. Los cálculos realizados para distintas concentraciones siempre que  $(\text{Na}^+) = (\text{Mg}^{2+})$ , tomando  $Z = 2$  (carga aproximada en la Montmorillonita) y  $U_d = 2$  (supuesta nula la interacción entre iones en el intercambio) muestran un incremento de (K) cuando decrece la concentración salina, lo que supone un ensanchamiento de la doble capa difusa. Mattson y Larson (117) estudiaron experimentalmente la influencia de la dilución para el sistema  $\text{NH}_4^+ / \text{Ca}^{2+}$  en bentonitas. Los valores obtenidos y los calculados teóricamente mediante la ecuación |1.15|, se correlacionan altamente considerando que las condiciones de experimentación utilizadas por dichos autores se aproximan a  $U_d = Z = 2$  y  $(\text{NH}_4^+) = (\text{Ca}^{2+})$  para todas las diluciones experimentadas.

Bolt y Peech (118) y Bolt (108,119) introducen nuevas aportaciones a fin de obtener una ecuación derivada y corregida de la teoría de Gouy-Chapman.

$$\Gamma_1/\Gamma = \frac{F}{\Gamma \sqrt{\beta}} \operatorname{arc\,sen} h \frac{\Gamma \sqrt{\beta}}{F + 4v_c \sqrt{C_2}} \quad |1.16|$$

$\Gamma$  = densidad de carga superficial

$v_c$  = función del potencial electrocinético ( $\psi$ ) que normalmente cumple  $\psi \cong 1$

$F = C_1 / \sqrt{C_2}$  (C en moles/l)

$\beta$  = constante

Estas modificaciones englobadas en un término energético secundario en la expresión diferencial de Boltzman-Poisson, origen de la nueva ecuación |1.16|, permiten tener en cuenta además de la valencia, el radio de hidratación del ión intercambiado, la energía de polarización y la interacción iónica (repulsión) que dependen del volumen iónico. El autor, manifiesta que la diferencia entre los resultados obtenidos por la aplicación de la teoría simple de Gouy-Chapman y la corregida, difieren muy poco si la carga superficial del coloide permanece inferior a  $2-3 \cdot 10^{-7}$  meq/cm<sup>2</sup> (valor máximo esperado en el caso de arcillas) para cálculos referentes a la presión osmótica o adsorción negativa. Sin embargo, estos factores de corrección pueden llegar a ser importantes en la evaluación de la adsorción relativa de los diferentes iones, llegando a diferir en un factor de 3 ó 4 los valores obtenidos de una u otra forma, ya que los datos experimentales demuestran que la adsorción relativa es mayor cuanto me-

nor es el radio de hidratación.

La ecuación |1.16| puede ser expresada de forma general para un sistema mono-di-valente según Lagerwerff y Bolt (120) por:

$$\frac{S \Gamma^+}{S \Gamma^{2+}} = \frac{1/\sqrt{\beta} \operatorname{arc} \operatorname{sen} h \frac{\sqrt{\beta} \Gamma}{r + 4v_c \sqrt{a^{2+}}}}{\Gamma - \frac{r}{\sqrt{\beta}} \operatorname{arc} \operatorname{sen} h \frac{\sqrt{\beta} \Gamma}{r + 4v_c \sqrt{a^{2+}}}} \quad |1.17|$$

siendo (S) la superficie del intercambiador en  $\text{cm}^2$ .

Shainberg y Kemper (121), tomando en consideración la energía de hidratación de los iones, posición de las cargas negativas en las arcillas y otros factores estéricos, han desarrollado la teoría de la doble capa difusa aplicada a la Bentonita. A partir de la diferencia neta de energía entre el ión hidratado y el ión adsorbido en la superficie mineral y la ecuación de Boltzman, obtienen la distribución relativa de iones ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Li}^+$ ) en cada estado, asociándolo a una capa difusa o de Stern respectivamente. Las distribuciones calculadas quedan reflejadas en la fig. 1.14, poniendo de manifiesto la influencia del radio de hidratación en la distribución de cada catión en el modelo de la doble capa difusa.

La simplificación de este tipo de ecuaciones derivadas de la doble capa, conduce a expresiones similares a las obtenidas por Gapon (122) desde un punto de vista termodinámico.

En definitiva, este tipo de ecuaciones proporciona

frente a otras fórmulas de cambio, un conocimiento no sólo de la influencia de las características de las especies catiónicas implicadas (naturaleza, concentración, valencia, radio de hidratación, etc.) sobre el equilibrio, si no también de la participación de las características del intercambiador a través de factores tales como densidad de carga, superficie de intercambio, posición de las cargas en el adsorbente, etc., dando una información mucho más completa y precisa del fenómeno.

#### 1.6.4.-Ley de Freundlich y ecuaciones derivadas.

En 1922 Freundlich (123) anunciaba una ley empírica que regulaba la adsorción que tenía lugar entre dos fases, mediante una sencilla ecuación exponencial donde (Q) representa la concentración del catión en el adsorbente, (C) la concentración en solución y (n) una constante superior a la unidad.

$$Q = K C^{1/n} \quad |1.18|$$

En el supuesto de que  $n = 1$ , la expresión toma el carácter de un coeficiente de distribución:  $Q/C = K$ .

Esta ecuación, establecida originalmente para la adsorción de gases, cuantifica el fenómeno de intercambio proporcionando información sobre la variación de las cantidades de ión adsorbido en función de la concentración en la solución de equilibrio, mostrando una variación ( $dy/dx$ ) elevada al inicio del intercambio para descender bruscamente en su fase final.

Wiegner y Jenny en 1927 (83) propone una ecuación más amplia derivada de la de Freundlich:

$$(a - x) = k (x / a - x)^{1/n'} \quad |1.19|$$

a = concentración inicial del catión en la solución de intercambio.

x = concentración final una vez alcanzado el equilibrio.

k = constante de equilibrio.

n' = constante superior a la unidad.

Si se considera la presencia de una especie catiónica inicialmente adsorbida y la influencia que ejerce sobre la adsorción de una segunda especie, siendo (Q) y (C) las concentraciones de ambas en la fase adsorbida tras alcanzar el equilibrio y (q) y (c) las concentraciones de las mismas en la fase acuosa, la ecuación |1.19| se transforma en:

$$Q = k (q/c)^{1/n'} \quad \text{ya que, } a - x = Q = c \quad |1.20|$$

Resulta pues, que la adsorción de una especie catiónica es función de la relación entre concentraciones de los iones adsorbido y desorbido en la fase acuosa, donde (k) tiene el significado de una adsorción selectiva frente a dos especies catiónicas en concentraciones equivalentes.

Por otra parte en 1918 Langmuir (124), introduce la capacidad de cambio ( $q_0$ ) como nuevo factor, expresando el proceso por la ecuación:

$$q/q_0 = \frac{k x}{1 + k x} \quad |1.21|$$

El significado de sus términos coincide con los de la ecuación de Freundlich y al igual que ésta, no considera la influencia del ión desplazado. Esta ecuación ha sido utilizada posteriormente por Woodruff y Kamprath (125) para determinar la capacidad de adsorción de fosfato por el suelo.

Otra ecuación derivada de las anteriores fue propuesta por Boyd y col. (126) para expresar el intercambio entre dos especies monovalentes:

$$(x/m) A^+ = \frac{k b_1 C_{A^+}}{1 + b_1 C_{A^+} + b_2 C_{B^+}} \quad |1.22|$$

donde,  $(x/m) A^+$  = cantidad de la especie iónica ( $A^+$ ) adsorbida por unidad de peso del intercambiador.

$K$ ,  $b_1$  y  $b_2$  = constantes.

Este tipo de ecuaciones, suele ser fruto del ajuste matemático de un conjunto de valores analíticos obtenidos en condiciones particulares, pero su principal ventaja es la de proporcionar relaciones de uso eminentemente práctico que contribuyan en gran medida al esclarecimiento de los mecanismos de intercambio.

#### 1.6.5.-Ecuaciones derivadas de consideraciones termodinámicas y cinéticas.

Los cationes intercambiables son fijados reversiblemente por los coloides del suelo mediante una serie de fuerzas de interacción, en las que se ven implicados enlaces iónicos y covalentes, de atracción molecular o de van der Waals y otras

fuerzas electrostáticas resultantes de la carga eléctrica superficial de las partículas coloidales. Por ello desde un punto de vista termodinámico, las reacciones de intercambio se caracterizan por la rotura y formación de determinados enlaces o interacciones entre el coloide y los cationes de cambio, que se hallan sujetos a las leyes de la termodinámica química:

$$\Delta G = - RT \ln K \quad |1.23|$$

$$\Delta H = - R \frac{d(\ln K)}{d(1/T)} \quad |1.24|$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad |1.25|$$

Dado un sistema de intercambio, éste se caracterizará por una constante de equilibrio termodinámica (K), que puede calcularse a partir de datos experimentales apoyándose en métodos que tienen como base la ecuación de Gibbs-Duheim (Martin y Laudelout (127)) aplicada a la fase adsorbida.

$$X_A d\ln X_A + X_B d\ln X_B = 0 \quad |1.26|$$

Así, Ganes y Thomas en 1953 (128) obtiene una expresión rigurosa de esta constante:

$$\ln K = \ln \left( \frac{\gamma_A^a}{\gamma_B^b} + \int_0^1 \ln K_c dX_A - \int_a^b n_w d \ln a_w \right) \quad |1.27|$$

$$\text{donde, } K_c = \frac{X_B C_A}{X_A C_B} \quad \text{y} \quad K = K_c \frac{\gamma_B}{\gamma_A}$$

$X_A, X_B$  = fracciones iónicas de las especies (A) y (B) en la superficie coloidal.

$C_A, C_B$  = concentración de ambas especies catiónicas en la solución.

$\gamma_A^a, \gamma_B^b$  = coeficientes de actividad en la fase adsorbida.

$n_w$  = número de moles de agua por equivalente de capacidad de cambio.

$a_w$  = actividad del agua.

La ecuación |1.27| puede simplificarse, llegando a una expresión del tipo:

$$\ln K = -1 + \int_0^1 \ln K_c d X_A \quad |1.28|$$

que es útil para la interpretación termodinámica del proceso.

A partir del cálculo de la constante termodinámica de equilibrio, se pone de manifiesto la utilidad de las expresiones que nos conducen a ( $\Delta H$ ), ( $\Delta G$ ), ( $\Delta S$ ), proporcionándonos información sobre la tendencia y reversibilidad de los sistemas de intercambio, así como una forma de constatar la validez y el ajuste de este tipo de interpretaciones a través de la determinación experimental de dichas magnitudes termodinámicas.

El cálculo de la constante termodinámica de equilibrio ( $K$ ), se obtiene empíricamente a partir de las "isotermas de adsorción" en un sistema integrado por el intercambiador y un determinado par de iones intercambiables. Las variaciones de concentración de ambos iones en la fase adsorbida y en solución, para cada relación inicial entre iones y temperatura dadas, permite obtener un conjunto de isotermas que hacen posible el cálculo de ( $K_c$ ), coeficientes de actividad, ( $K$ ), ( $\Delta G$ ) y otras mag-

nitudes termodinámicas.

Esta vía de información ha sido aplicada entre otros por Blanchet, 1959 (129); Martin y Laudelout, 1963 (127); Gilbert y van Bladel, 1970 (130); van Bladel, 1972 (131); Hanotiaux y Marlier-Geets, 1975 (132); Atsuyuki y Hideo, 1979 (133).

Según Bolt 1967 (134), estas aproximaciones carecen de influencias ligadas a modelos teóricos concretos, permitiendo la comparación entre los diferentes sistemas intercambiador-par de cationes intercambiables. Sin embargo, no permiten una predicción del intercambio fuera de aquellos sistemas en los cuales pueda experimentarse con anterioridad. Una excepción a estas limitaciones es la predicción del valor de la constante termodinámica de equilibrio para ciertos pares de cationes de cambio, de los cuales se conoce su constante respecto a un tercer catión común por determinación experimental. Poseen la ventaja de proporcionar a partir de datos experimentales, valores de la constante termodinámica de equilibrio y su variación en función de la concentración y temperatura, permitiendo obtener información sobre magnitudes como la energía libre, energía de retención de los iones en el intercambio y viabilidad de la reacción, ofreciendo una visión mucho más amplia y completa del fenómeno de cambio.

Otros investigadores han partido de consideraciones basadas en la termodinámica estadística o cinéticas, para la interpretación del fenómeno de cambio.

Así, Jenny en 1936 (135) desarrolla una ecuación derivada de interpretaciones basadas en la termodinámica estadística,

para expresar el intercambio entre iones homovalentes que conducen a ecuaciones del tipo:

$$W^2 \left(1 - \frac{V_K}{V_{Na}}\right) - W(S + N) + SN = 0 \quad |1.29|$$

N = nº de iones introducidos en el sistema.

W = nº de iones adsorbidos o desorbidos.

S = capacidad de cambio.

V = volúmenes de oscilación de los iones implicados.

Estas ecuaciones, derivan fácilmente hacia las obtenidas por aplicación de la Ley de Acción de Masas, como la de Kerr (102), careciendo de interés práctico en los suelos. Por el contrario, en sistemas heterovalentes la ecuación de Gapon (122) es muy utilizada, pudiéndose expresar según Harmsen (136) por:

$$K_G = \frac{N_A m_C^{1/Z_B}}{N_B n_C^{1/Z_A}} \quad |1.30|$$

N = fracciones equivalentes de las especies iónicas en la fase adsorbida.

C = concentración molar de las especies en solución.

Z = valencia.

Esta ecuación, resulta especialmente interesante por haber sido confirmada desde un punto de vista empírico, a través de numerosas experiencias realizadas en el Laboratorio de Salinidad de Riverside, USA (12).

A partir de la termodinámica estadística (Guggenheim, 1944 (137)) aplicada al intercambio iónico, se analizan las interacciones intercambiador-ión derivadas de la consideración estructural del intercambiador y la existencia de "posiciones de cambio" tridimensional y regulares, que influyen en la accesibilidad del catión a intercambiar. En esta línea, Davis 1950 (138), desarrolla estas teorías sobre el intercambio en suelos, llegando a ecuaciones que pueden expresarse por:

$$K_D = \frac{m_B^{z_A} \left( \sum_K h_K m_K \right)^{z_B - z_A} a_A^{z_B}}{m_A^{z_B} a_B^{z_A}} \quad |1.31|$$

$h_K$  = factor de ajuste determinado por las especies iónicas próximas al ión adsorbido.

$a$  = actividad.

$m$  = nº de moles de una determinada especie iónica adsorbidos.

$z$  = valencia.

Krishnamoorthy y col. 1948 (139) y Krishnamoorthy y Overstreet 1950 (107), deducen desde un mismo punto de vista, expresiones de la constante de intercambio análogas. Según Harmsen (136), las diferencias básicas entre las ecuaciones derivadas de la termodinámica estadística y las de Kerr, Vanselow y Gapon, son únicamente consecuencia de la no consideración en estas últimas de la estructura del adsorbente. La solución de Krishnamoorthy y Overstreet (107), según Harmsen, corresponde a un caso particular de la ecuación de Davis, muy adecuada para el

estudio del intercambio en arcillas.

Por otra parte, a pesar de que el estudio de la cinética del proceso adsorción-desorción entre fases sólido-líquido, es de fundamental importancia para el entendimiento del fenómeno de intercambio iónico, muchos son los estudios que se han dirigido hacia la determinación de la CIC y las relaciones de concentración iónica en el equilibrio y pocos los que han abordado el estudio de la cinética del intercambio en materiales del suelo. Malcolm (140), atribuye el hecho a que la rapidez del fenómeno indicada ya por Gedroiz (3) y Hissink (5) entre 1 y 3 minutos, no es un factor limitante en las experiencias de cambio; así como a la necesidad de técnicas especiales para la determinación de la cinética en reacciones rápidas.

A pesar de ello, algunos autores han utilizado diferentes aproximaciones para el estudio de la cinética de adsorción y fundamentalmente para el caso del anión fosfato. Los conceptos de leyes de proporcionalidad y orden de reacción, han sido utilizados por Amer y col. (141) y Griffin y Jurinak (142), mientras que Cole y col. (143) utilizan aproximaciones empíricas para describir la cinética de la adsorción de fosfato en calcita. El modelo de Langmuir, también ha sido utilizado para describir la adsorción de polímeros en solución por Peterson y Kwei (144) y la adsorción de fosfato en calcita por Kuo y Lotse (145).

Según Griffin y Jurinak (146), una seria limitación de este tipo de aproximaciones es la necesidad de determinar separadamente las constantes de adsorción y desorción. Así en el

sistema fosfato-calcita, la ecuación empírica obtenida por Griffin y Jurinak (142) muestra para la adsorción una reacción de segundo orden:

$$(1/c - 1/c_0) = k t \quad |1.32|$$

donde ( $c_0$ ) es la concentración inicial.

Sin embargo, Amer y col. (141) obtiene para la fase de desorción una ecuación de pseudo-primer orden:

$$\log |P_0 - (P-R)| = \log P - \frac{K-1}{2,303} t \quad |1.33|$$

$P_0$  = concentración de fosfato inicial.

$P-R$  = concentración de fosfato en la resina de intercambio.

$K-1$  = constante de desorción.

A fin de solucionar tal inconveniente, Lindstrom y col. (147) utilizan un modelo que resulta ser una aproximación de la ecuación general de Langmuir, para llegar a una expresión del tipo:

$$\frac{d\theta}{dt} = K_1 \left| (1-\theta) \left(1 - \frac{\theta}{2}\right) e^{-b\theta} \right| + K_2 \left| (1-\frac{\theta}{2}) e^{b(2-\theta)} - \frac{\theta}{2} e^{b\theta} \right| \quad |1.34|$$

$\theta$  = fracción adsorbida.

$K_1, K_2$  = constantes de adsorción y desorción.

$b = \alpha/RT$ , donde ( $\alpha$ ) es la constante energética de fatiga de la superficie adsorbente.

Tras estimar los valores de  $(K_1)$ ,  $(K_2)$  y  $(b)$ , a temperatura constante, utilizando los valores experimentales de  $(\emptyset)$  obtenidos según la técnica de Lindstrom y col. (147), los valores de  $(\emptyset)$  a cualquier tiempo  $(t)$  pueden ser obtenidos de la ecuación anterior según un esquema de integración numérica de Ruge-Kutta.

Las ventajas más significativas de este método, según Griffin y Jurinak (146), consisten en que los parámetros cinéticos del proceso de adsorción-desorción están en función de datos correspondientes a la fase de adsorción únicamente, y que la utilización del sistema de integración numérica por computadora, es rápida, conveniente y precisa, para la obtención de las soluciones de la ecuación.

Mediante este tipo de ecuaciones empíricas, se dispone de los datos de adsorción o desorción respecto al tiempo durante el fenómeno de intercambio, permitiéndonos relacionar los parámetros cinéticos con las variables termodinámicas a través de las ecuaciones pertinentes.

### 1.7.-ALGUNAS APLICACIONES DE LAS ECUACIONES DE CAMBIO.

En la actualidad, son muchos los trabajos que en orden a preveer acciones químicas o químico-físicas derivadas de procesos de cambio en el suelo, recurren a modelos cuantitativos del fenómeno. Entre las acciones derivadas de dichos procesos de cambio los hay que poseen gran trascendencia.

Así, para conocer el manejo de suelos sódicos, el Laboratorio de Salinidad de Riverside, U.S.A. (12), ha llevado a cabo estudios de la evolución del sodio en suelos salinos de riego, aplicando ecuaciones empíricas que responden al esquema de la ecuación de Gapon.

Análogamente, las investigaciones sobre la dinámica y movilización de cationes de gran importancia en la utilización agrícola del suelo ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), y los problemas de antagonismo (fundamentalmente Ca-K), o de evolución de las propiedades químico-físicas del suelo por interacción entre sistemas binarios Na-Ca y Al-K, utilizan las ecuaciones de cambio para su evaluación y predicción. En suelos calcáreos, Gheyi y van Bladel (148) utilizan las ecuaciones de Gapon y de la doble capa difusa para el estudio de las interacciones Ca-Na. Pasricha y Ponnamparuma (149) calculan las relaciones de actividades entre K-(Ca + Mg) en suelos salinos. Coulter y Talibuden (150) estudian las predicciones de Al intercambiable para el sistema Al-Ca en suelos, especialmente importante para la posterior evolución del pH.

Otro tipo de investigaciones destinadas a preveer interacciones entre los diferentes nutrientes del suelo, así como

los efectos producidos por la contaminación del suelo mediante la adsorción de metales pesados, (Zn , Cu, Co, Ni, Cd, Pb, etc.) son analizados desde la perspectiva de las ecuaciones de cambio y de los datos aportados por las isotermas de cambio. Para ello, se deducen a partir de diferentes ecuaciones, los denominados coeficientes de selectividad y su variación en función de parámetros tales como concentración, pH, etc., en muestras de suelo y sus diferentes fracciones (arcillas, óxidos e hidróxidos, alofanas, etc.). En esta línea, Bruggenwert y Kamphorst (151) ofrecen una extensa recopilación de coeficientes de selectividad y constantes termodinámicas del intercambio, determinadas por diferentes ecuaciones y modelos cuantitativos. Así mismo, McBride (152) obtiene valores de la constante de selectividad basándose en la Ley de Acción de Masas, para sistemas Na-K en Montmorillonitas; Jensen (153) los analiza a través de la ecuación de Vanselow; Stuanes (154) obtiene los coeficientes de selectividad para Zn, Cd, Hg,  $\text{NH}_4$  en arcillas; y Forbes y col. (155) estudia la adsorción específica de Cd, Co, Cu y Pb por parte de la Geothita.

Las ecuaciones más utilizadas en el caso de la adsorción de metales pesados y microelementos, son sin duda las de Langmuir. Wakatsuki y col. (156), deduce por este sistema las adsorciones específica y no específica de diferentes cationes inorgánicos; Soldatini y col. (157), estudia también de esta forma la contaminación por adsorción de Pb en suelos.

Otras líneas de interés, se encaminan a la búsqueda de los diferentes factores que contribuyen a la adsorción de

ciertas especies en determinados sistemas, para lo cual se analiza la influencia de parámetros tales como CIC, pH, área superficial, y presencia de materia orgánica, arcillas y óxidos de hierro y aluminio. Así, Bunzl (158) estudia la cinética de adsorción del Pb sobre la materia orgánica; Shuman (159) mediante las isothermas de Langmuir, detecta la influencia de los óxidos e hidróxidos en la adsorción de Zn por las arcillas, y Forbes y col. (155) estudian la influencia del área superficial y pH, sobre la adsorción en Goethita.

Finalmente cabe resaltar así mismo, el interés de las ecuaciones de cambio en el estudio de la constante de estabilidad de los complejos organo-metálicos y de las funciones implicadas en el intercambio. Este tipo de experiencias se llevan a cabo fundamentalmente por Schnitzer y Skinner (160), en la fracción orgánica del suelo, pero los resultados suelen estar muy influenciados por los pretratamientos de extracción y separación a que deben ser sometidas las muestras a estudio.

#### 1.8.- METODOS UTILIZADOS PARA LA DETERMINACION DE LA CIC.

Numerosos autores, se han interesado en el estudio de métodos cuantitativos para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico, hasta el punto que se hace difícil una revisión exhaustiva de las técnicas y modificaciones establecidas. Sin embargo, existen ciertos trabajos de recopilación y síntesis que permiten obtener una mejor visión de conjunto y facilitan el estudio comparativo de los principios, características y limitaciones, de las diferentes técnicas empleadas (Lefèvre, 1961 (161); Ruellan y Deletang, 1967 (60); García González y García Vicente, 1976 (162); Bache, 1976 (163); Giovagnotti (164).

Además del interés que el tema presenta para los investigadores, la gran cantidad de metodologías existentes hay que atribuirle básicamente a la poca exactitud y reproductibilidad de las técnicas empleadas, consecuencia derivada de los numerosos factores que influyen (naturaleza del adsorbente, ión saturante, concentración iónica, pH, hidrólisis, etc.) al considerar el fenómeno de cambio en un sistema heterogéneo como el suelo. Existen además otros factores que motivan el desarrollo de metodologías muy variadas, entre las que cabe mencionar las propias limitaciones de cada una de las técnicas empleadas (relacionadas con las condiciones particulares de trabajo) que no permiten su aplicación a cualquier tipo de suelo, así como la complejidad y el tiempo que la mayoría de técnicas requieren.

Ningún método actual, puede ser utilizado sin limitaciones en todo tipo de suelos, sin embargo, para algunos de

ellos y con fines prácticos, los resultados son aceptados siendo la simplificación y la rapidez de los métodos lo que ocupa la atención de las investigaciones. La determinación de la CIC es pues todavía un problema latente y controvertido.

Dada la complejidad de sintetizar la información existente sobre la metodología para la determinación de la CIC, el estudio de los diferentes métodos se ha realizado en función de los tipos de suelo a los que deben ser aplicados, analizando en cada caso, los métodos más importantes, los factores a tener en cuenta y la interpretación de los resultados obtenidos atendiendo a sus propias limitaciones.

#### 1.8.1.-Suelos no calcáreos, no salinos.

Muchos son los suelos que responden a esta característica y numerosos también los métodos establecidos que pueden ser aplicados a este tipo de suelos. Según el tipo de metodología utilizada, podemos subdividirlos en métodos directos (convencionales y especiales), e indirectos o de adición.

Los métodos directos, se caracterizan por efectuar la determinación de la CIC como medida única, y no como resultado de la utilización de otras magnitudes como la acidez de intercambio (AI) y bases intercambiables (BI), relacionadas con ella por ecuaciones más o menos rigurosas (métodos indirectos). Esto supone una mayor garantía de los valores obtenidos al reducir el número de factores que intervienen, siendo en la actualidad los más utilizados para la determinación de la CIC.

### 1.8.1.1.-Métodos convencionales.

Dentro de los métodos directos, la mayoría se caracterizan por aplicar un proceso global, integrado por las siguientes etapas:

- Desorción y saturación de la muestra con una especie catiónica determinada.
- Lavado del exceso de ión saturante.
- Desplazamiento del ión saturante mediante otra especie catiónica diferente.
- Determinación cuantitativa del ión desplazado o exceso de desplazante.

Las diferencias entre los distintos métodos y variantes, están pues en función de las condiciones de saturación (tipo de ión, concentración, pH del medio, nº de etapas y modalidad del tratamiento: percolación o centrifugación, etc.), de las condiciones de lavado (tipo de reactivo, volúmen utilizado, nº de lavados, etc.), de las condiciones de desplazamiento (variaciones análogas a las de la primera etapa) y de la técnica utilizada en la determinación cuantitativa (gravimetría, complexometría, colorimetría, fotometría, potenciometría, etc.).

El estudio de los diferentes métodos convencionales se realiza agrupandolos de acuerdo con la naturaleza del reactivo utilizado en la fase de saturación:

#### A.- Saturación mediante bases y ácidos.

Un primer grupo de técnicas analíticas simples, se basan en la saturación con bases (fundamentalmente  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  y

Ca(OH)<sub>2</sub> a dosis crecientes), desplazamiento del catión saturante mediante una disolución salina (MgSO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl) y valoración del exceso de ión desplazante por complexometría (Cecconi-Polesello (165)) o directamente el exceso de catión saturante (Morel (166), Joret (167)).

Análogamente, la saturación puede llevarse a cabo mediante ácidos inorgánicos, fundamentalmente HCl (0.05 - 0.001 N) u orgánicos como el HOAc 0.05 N. En estos casos, después de la saturación se realiza un lavado con agua o metanol, seguido de un desplazamiento mediante BaOH<sub>2</sub> y valoración del exceso de desplazante o valoración directa tras el lavado, de una muestra de la suspensión saturada con NaOH. (Golden (168), Bower y Truog (88)).

Estos métodos según Morel (166), son poco aplicables por la posible alteración de arcillas frágiles (Vermiculita y Sepiolita) dando en general CIC superiores a las obtenidas mediante otras técnicas habituales.

#### B.- Saturación mediante sales neutras de ácido fuerte.

Se utilizan generalmente como agentes saturantes, disoluciones de KCl, NH<sub>4</sub>Cl, NaCl, BaCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> y MnCl<sub>2</sub> a concentraciones que oscilan entre 0.5 y 1 N seguido de lavado en agua o alcohol (80-99%). Posteriormente se desplaza con diversos reactivos: NH<sub>4</sub>OAc o (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCl y NaCl o destilación directa del amonio con NaOH o MgO, Ba(OH)<sub>2</sub> o (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl y KCl, NH<sub>4</sub>Cl, NaCl o KCl y KCl, respectivamente y de acuerdo con el catión saturante empleado. Las determinaciones se efectúan según el método, por valoración del exceso de reactivo despla-

zante (Puri (169)), gravimetría del ión desplazado precipitado como CaOx (Bastisse (170)), o bien por colorimetría del fosfato-amónico-magnésico (Morel (166)) o del  $\text{MnO}_4^{2-}$  (Bower y Truog (88)).

Según Puri y Uppal (171), la utilización de sales neutras es criticable debido a que durante la saturación del complejo de cambio, la solución en equilibrio adquiere un pH próximo al del suelo y en estas condiciones, pueden mantenerse inactivas posiciones de cambio ligadas a funciones con  $\text{pK}_a$  superior al pH del suelo. Los valores de la CIC obtenidas por estos procedimientos, pueden ser inferiores a los obtenidos mediante otros métodos que actúan a pH superior.

Tucker (172) utiliza este tipo de reactivos, concretamente el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  M en EtOH al 60% ajustado a pH 8.5, y como agente desplazante solución al 15% de  $\text{KNO}_3$  y 6% de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , indicando la validez del método también para suelos calcáreos. Curtin y Smillie (173) determinan la CIC por  $\text{BaCl}_2$  a pH sin regular y regulado a 8.2 con TEA (trietanolamina), desplazando el  $\text{Ba}^{2+}$  adsorbido con  $\text{NaCl}$  N y determinándolo por absorción atómica. Sus resultados confirman que en condiciones de pH regulado, los valores medios encontrados son dobles a los obtenidos sin regular, considerando que en este último caso es detectada la capacidad de cambio "efectiva" por su mayor aproximación a las condiciones naturales del suelo.

#### C.-Saturación mediante sales a pH regulado.

Quizás los métodos basados en la saturación por disoluciones salinas a pH regulado sean menos abundantes pero posean

un interés especial, particularmente el método de Mehlich (174) basado en la saturación de la muestra de suelo mediante el  $\text{BaCl}_2$  a pH 8.1 con TEA, lavado con agua y desplazamiento mediante solución 0.6 N de  $\text{CaCl}_2$ , determinando posteriormente el  $\text{Ba}^{2+}$  por precipitación con  $\text{BaCrO}_4$  y posterior colorimetría del grupo aniónico.

En esta técnica, según manifiesta el propio autor en un trabajo anterior (175), al actuar con  $\text{Ba}^{2+}$  a pH 8.1 se obtiene el máximo desplazamiento de los hidrogenoiones de cambio, lo que es atribuido por Barrows y Drosdoff (176) a la especial capacidad de desplazamiento de los cationes bivalentes frente a los monovalentes. Por otro lado, el pH que presentan los suelos saturados en bases (según Bradfield y Allison (177)) es de 7.6-8.2, ya que según su criterio éstos se caracterizan por estar en equilibrio en presencia de un exceso de  $\text{CaCO}_3$ , a la presión parcial del  $\text{CO}_2$  existente en la atmósfera a 25°C. Ello hace suponer que el pH 8.1, es un pH óptimo para asegurar la total saturación del suelo, justificando así la utilización del  $\text{BaCl}_2$ -TEA a 8.1 para la determinación de la CIC.

Con posterioridad al método de Mehlich, se han desarrollado otros no menos interesantes, basados también en el  $\text{BaCl}_2$ , como el de Pratt y Holawaychuk (178) y Bascomb (179).

El método de Bascomb desarrollado en 1964, se basa en la saturación mediante  $\text{BaCl}_2$  0.5 N regulado con TEA a pH 8.1 y es aplicable así mismo a suelos calcáreos o ricos en materia orgánica. Este método, utilizado por el "Soil Survey" británico (180), es un método rápido y válido para el empleo en serie, ca-

racterizado por la saturación con  $Ba^{2+}$ , seguido de una sólo fase de lavado con agua a fin de evitar en lo posible el error por hidrólisis en la determinación de la CIC (Okasaki y col. (181)). El desplazamiento se efectúa con  $MgSO_4$  0.025 M a fin de favorecerlo con la precipitación del  $BaSO_4$ , y la valoración del  $Mg^{2+}$  en exceso por complexometría del EDTA. El método, según el autor, da resultados concordantes con el propuesto por la AOAC "Association of official Agricultural Chemists" (182) basado en el  $NH_4OAc$ . Las ventajas de este método, según Hesse (183) están en la rapidez, pH prácticamente constante durante la saturación, lavado no excesivo y completa saturación en una sola fase gracias a la gran relación solución saturante/suelo.

Otros autores, constatan la existencia de dificultades técnicas de difícil control que limitan el interés de este tipo de métodos. Así Lefèvre (161) llega a la conclusión de que el  $Ba^{2+}$  no es totalmente desplazado en el caso de utilizar  $CaCl_2$  como desplazante. Según van Hove y col. (184), el ión bario forma con el humus sales insolubles en  $CaCl_2$  y  $NH_4Cl$ , pero solubles en ácido HCl, por lo que parte del bario queda retenido aún después del desplazamiento. Otras fuentes de error, según Lefèvre, son la incompleta eliminación del exceso de bario mediante el lavado con las cantidades recomendadas y la posible hidrólisis con el uso de cantidades superiores. Ambos errores, no se compensan pues los valores obtenidos por dicho autor mediante el método de Mehlich, son inferiores a los obtenidos mediante  $NH_4OAc$ , según el método de Metson (185).

#### D.-Saturación con sales hidrolizables.

Este grupo de métodos, utiliza sales hidrolizables como disoluciones saturantes. El pH inicial de actuación, no permanece por lo tanto fuertemente regulado y hay que hacer uso de repetidos tratamientos de saturación para mantener un pH final análogo al de la solución saturante empleada. Pertenecen a este grupo los acetatos de  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  y  $NH_4^+$ .

El  $NH_4OAc$ , es sin duda el método más empleado para la determinación de la CIC y la suma de bases intercambiables, lo que supone la existencia de gran número de datos bibliográficos sobre la CIC en suelos y arcillas obtenidos por este método. Este reactivo, posee la ventaja de actuar en principio a un pH neutro ideal para la dinámica del suelo y la nutrición de la planta, además de ser el pH aproximado de un suelo saturado en bases en equilibrio con  $HCO_3^-$  y  $CO_2$ , a la presión parcial de  $CO_2$  correspondiente a un suelo fértil durante el período de crecimiento activo, es decir a una presión parcial de  $CO_2$  elevada debido a la fuerte actividad microbiana.

Por ello, el método del  $NH_4OAc$  ha sido uno de los más utilizados y tiene así mismo multitud de variantes: Chapman y Kelly, 1930 (186); Bower y Truog, 1940 (88); Mehlich, 1945 (187); Peech, 1945 (188); Schollemberg y Simon, 1945 (189); A.O.A.C., 1950 (182); Barshad, 1951 (190); Pratt y Holowaychuk, 1954 (178); Metson, 1956 (185), etc.

Los diferentes métodos, se basan fundamentalmente en la saturación de la muestra de suelo mediante  $NH_4OAc$  0.1 - 1 N, lavado con etanol (95-99%) y destilación directa de la muestra

saturada, con NaOH (1 N o sat.) o mediante MgO o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 5%; o bien desplazamiento con KCl o NaCl acidificado al 10% y destilación del  $\text{NH}_4^+$  desplazado.

Deben de tenerse en cuenta ciertas consideraciones en estos métodos basados en el uso del  $\text{NH}_4\text{OAc}$ . En la fase de saturación, existen variedad de procedimientos que se diferencian en la utilización de procesos de percolación, centrifugaciones sucesivas, agitación más o menos prolongada, etc., que no parecen tener marcada influencia en la determinación de la CIC. Metson (185) por el contrario, indica que percolaciones lentas o demasiado rápidas (duración normal 12 h) pueden causar error; mientras que Lefèvre (161) observa que en suelos no calizos, estas variaciones no son superiores al orden de precisión de las determinaciones y por tanto son admisibles. Para una duración normal, en el caso de saturación con  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{K}^+$  se producen aumentos en la CIC por este motivo que son del orden de un 27 y 11%, respectivamente.

Referente al pH de la disolución saturante, Mehlich (175) estima que el adecuado debe ser superior a la neutralidad de acuerdo con el criterio de Bradfield y Allison (177). Bower (191) operando a pH de saturación entre 8 y 11 por adición de amoníaco, no encuentra variación sensible respecto a la CIC obtenida a pH 7. Lefèvre (161) obtiene análogamente, una variación muy débil entre pH 7 y 10 e idéntica a la detectada en la utilización de NaOAc, mientras que para los acetatos de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  disminuye la CIC detectada al variar de 4 a 10 el pH de actuación.

En cuanto a la fase de lavado, de acuerdo con Peech y col. (192) hay pérdida de compuestos orgánicos de amonio al lavar con 95% de EtOH o 100% de MtOH. La neutralización del alcohol, aumenta la CIC detectada por fijación de nuevas cantidades de amonio durante el lavado, recomendando por ello el isopropanol.

Los inconvenientes más destacados, parecen ser sin duda, de desplazamiento y destilación. Así, en la fase de desplazamiento, Allison y Poller, 1955 (193), utiliza disoluciones de cloruro y HCl indicando que el desplazamiento efectuado por el NaCl es igual al del  $\text{NH}_4^+$  adsorbido, pero no así para el KCl, por lo que para dichos autores, el amonio "fijado" corresponde a la fracción no desplazada por el KCl. Tucker (194) obtiene un máximo desplazamiento con una mezcla de  $\text{KNO}_3$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  frente a otros nitratos sólo o combinados. En el caso de la destilación directa, Pratt y Holowaychuk (178) opinan que se produce un desplazamiento del amonio adsorbido en un 100%, mientras que la destilación indirecta del lixiviado sólo obtiene un desplazamiento del 97,5%. Barshad (190) también lo estima preferible afirmando que el  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  y  $\text{Na}(\text{OH})$  son más activos que el MgO empleados por Metson (185) durante la destilación, siendo así mismo el KOH menos activo, lo que permite diferenciar por ambos tipos de destilación directa, el amonio intercambiable del fijado. Lefèvre (161) indica que el amonio fijado no sobrepasa el 4% del total, alcanzando raramente el 10% y que la destilación con NaOH ataca a la materia orgánica presente (proceso apreciable por la coloración), mientras que el MgO no. Kelley (195) indica que la des-

tilación con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  elimina tal inconveniente.

Otro factor importante y fuente de error, es la solubilización de la materia orgánica reduciendo la adsorción y por tanto la CIC detectada al utilizar  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , según Puri y Uppal (171) y Golden y col. (168). Perkins (196) indica que la CIC determinada por el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  es más elevada que la obtenida mediante el  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , atribuyendo al acetato la solubilización de ciertos componentes de la fracción orgánica.

La composición mineralógica de las muestras es también causa de error. Así, Mehlich (187), Hanna y Redd (197), indican que el ión amonio no desplaza los hidrogenoiones de cambio fijados en los retículos cristalinos arcillosos tipo 1:1 (Caolinita y Halloisita) dando por ello resultados bajos; mientras que Barshad (190) encuentra que en arcillas tipo Vermiculita, Montmorillonita e Illita, se produce este desplazamiento pero el amonio queda entonces fijado irreversiblemente.

Además del  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , existen otros reactivos utilizados en la fase de saturación. El  $\text{Ba}(\text{OAc})_2$  es empleado por diversos autores que lavan posteriormente con agua o alcohol etílico y desplazan mediante el  $\text{NH}_4\text{OAc}$  o  $\text{HCl}$ . La determinación del  $\text{Ba}^{2+}$  se realiza normalmente por fotometría (Pratt y Holowaychuk (178)) o bien por gravimetría del  $\text{BaSO}_4$  (Bower y Truog (88) y Mehlich (174)).

Okazaki y col., desarrollan un método basado en la saturación con  $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ - $\text{BaCl}_2$  y desplazamiento con  $\text{NH}_4\text{OAc}$  a pH 7, eliminando la etapa de lavado con el fin de evitar errores por hidrólisis y determinando por pesada el exceso de sal satu-

rante retenida por las muestras, corrigiendo así el valor detectado en la solución desplazada. Mediante este método sin lavado, Okazaki y col. (198) demuestran que la CIC así determinada, no es función del catión empleado (concretamente  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ba}^{2+}$ ) si se trabaja a igual pH.

También el NaOAc a pH 8.2 de Bower y col. (199) puede ser utilizado y es especialmente válido para el caso de suelos salinos, utilizándose en el Laboratorio de Salinidad de Riverside, U.S.A. (12). El lavado en este caso se realiza con alcohol hasta conseguir una conductividad inferior a los 40  $\mu\text{mhos}$  y se desplaza posteriormente con  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , determinando el sodio por fotometría de llama.

Así mismo, el KOAc es usado por Swindale y Fieldes (200) en un método desarrollado para la determinación de la CIC en arcillas y suelos a escala semimicro (0.1 g de muestra). El método se basa en la percolación en columna con KOAc N a pH 7 y lavado con EtOH, desplazando con  $\text{NH}_4\text{OAc}$  a pH 7. El potasio desplazado, es determinado espectrofotométricamente y los valores obtenidos son análogos o comparables a los obtenidos por el método de Schollemberg, basado en el  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (189).

#### E.- Saturación con cationes orgánicos.

Existen algunos métodos basados en la saturación con cationes orgánicos de pequeñas dimensiones, tal es el caso del establecido por Morel (166) que utiliza el cloruro de monometilamina y cloruro de cobaltohexamina como agentes saturantes, determinando posteriormente el amonio en exceso por destilación,

o bien el cobalto en exceso por colorimetría. Otras especies como el bromuro de cetiltrimetilamonio es utilizado por van Olphen (201) y el bromuro de trifenilmetilfosfonio por Kalovoulos y Giesecking (202).

Mäkitie y Erviö 1966 (207) determina la CIC de suelos minerales, mediante la adsorción de azul de metileno, obteniendo valores comparables a los del  $\text{NH}_4\text{OAc}$  con un coeficiente de correlación 0.942. Así mismo, Hang y Brindley (204) utilizan el azul de metileno para la determinación del área superficial y la CIC en arcillas, y Chu y Johnson (205) aplican el método a arcillas standar y aluminosilicatos sintéticos.

#### 1.8.1.2.-Métodos especiales.

Este grupo de métodos, se apartan en cierta medida de los esquemas convencionales para la determinación de la CIC, por prescindir de algunas de sus etapas o bien por requerir el uso de técnicas o instalaciones especiales.

##### A.- Métodos por conteo radioactivo.

En los métodos basados en el uso de cationes marcados isotópicamente, no es imprescindible lavar el exceso de ión saturante ni desplazar el catión adsorbido, basta con reducir la concentración iónica hasta un nivel adecuado para el conteo posterior y marcar la suspensión con la especie isotópica. Alcanzando el equilibrio, se determina la presencia del catión índice en la solución y la distribución del isótopo en ambas fases por radiación, a fin de obtener el valor de su CIC.

Borland y Reitemeier (206) introducen el uso del  $^{45}\text{Ca}$ , mediante la utilización de  $\text{Ca}(\text{OAc})_2\text{N}$  a pH 7 para la saturación de las muestras y tras un lavado con alcohol al 50%, determinan la presencia del isótopo en la disolución y la fase adsorbida. En su estudio manifiesta que el tiempo necesario para la saturación de arcillas oscila entre 30 y 60 minutos.

Blume y Smith (207) utilizan también  $^{45}\text{Ca}$  y comparan los valores de la CIC obtenidos con el método de Peech y col., basado en el  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , encontrando coincidencia en ambos para la mitad de los suelos analizados, mientras en el resto obtienen valores superiores con el método isotópico. Sus resultados, para determinadas muestras, son así mismo concordantes con los obtenidos por Okazaki y col. (208) utilizando técnicas evidentemente distintas, que se caracterizan por no utilizar la fase de lavado para la eliminación del exceso de ión saturante.

Bergseth y col. (209) usan  $^{89}\text{Sr}$  como saturante y lavan su exceso con agua, encontrando una concordancia significativa entre las CIC determinadas por conteo y por fotometría de llama del  $^{89}\text{Sr}$ , en muestras sin presencia de carbonatos.

La utilización de cationes divalentes como el  $\text{Ca}^{2+}$  conduce a la formación de especies  $\text{Ca}(\text{OH})^+$ , sobrestimando la CIC detectada a pH neutros en un 5% (Carlson y Overstreet (210)), pero no así en el caso del  $\text{Ba}^{2+}$  a pH inferior a 9. Por ello es utilizado en la determinación de la CIC. Popa y col. (211) utiliza  $\text{BaCl}_2\text{-TEA}$  con  $^{140}\text{Ba}$  y Bache (212)  $\text{BaCl}_2$  0,5 M con  $^{133}\text{Ba}$ , indicando en este caso una saturación alta en un tiempo máximo de 30 minutos.

Francis (213) determina la CIC mediante  $^{85}\text{Sr}$  utilizando  $\text{SrCl}_2$  a pH no regulado y  $\text{Sr}(\text{OAc})_2$  a pH 7, obteniendo diferencias muy significativas con una mayor CIC detectada al utilizar el acetato. Estas diferencias, en determinadas muestras con baja CIC, representan un incremento del orden del 54-78% sobre la detectada mediante el  $\text{SrCl}_2$ .

Routson y col. (214) desarrollan un método para la determinación de la CIC en suelos arenosos con baja capacidad de cambio (2-5 meq.), basado en la saturación en columna con el  $\text{Sr}(\text{OAc})_2$  0.8 N y  $\text{SrCl}_2$  0.2 N, posteriormente realizan una nueva saturación con reactivo marcado isotópicamente ( $^{85}\text{Sr}$ ) y un lavado con polielectrolito no iónico. La determinación se efectúa por conteo del  $^{85}\text{Sr}$  y determinación del Sr total por absorción atómica. Los valores proporcionados, parecen ser coincidentes con los obtenidos mediante el uso de métodos sin fase de lavado, como el de Okazaki y col. (208).

Graham y Camillus (215) determinan la CIC mediante el uso de diversos radioisótopos  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  $^{27}\text{Mg}$ ,  $^{45}\text{Ca}$ , observando que la determinación mediante  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  posee una desviación media del orden del 5% y da valores de la CIC aproximadamente iguales a los obtenidos mediante el  $^{42}\text{K}$  y superiores a su vez a los obtenidos por  $^{45}\text{Ca}$  y  $^{27}\text{Mg}$ .

El uso de cationes monovalentes marcados isotópicamente ha sido menos frecuente, sin embargo Deist y Talibudeen utilizan  $^{24}\text{Na}$  y  $^{42}\text{K}$  para las determinaciones de la CIC.

### B.-Métodos potenciométricos.

Este tipo de métodos, se basan generalmente en la determinación de la CIC mediante el número de meq de base necesarios para neutralizar la muestra previamente saturada en forma ácida. En estos casos la fase de desplazamiento no es necesaria o bien se realiza simultáneamente a la determinación cuantitativa de la CIC, que normalmente se lleva a cabo por registro de la curva de neutralización. Inicialmente fueron utilizados para estudiar la CIC de la fracción arcillosa en determinadas condiciones de evolución natural; en las que ésta se halla saturada en forma ácida. La simulación de tales condiciones, se basa en el estudio de las H-arcillas obtenidas mediante procesos diversos entre los que cabe destacar, la electrodiálisis (Marshall y Bergman, 1942 (216)); el lavado con ácidos (Mukherjee y col., 1948 (217)); Colomen y Craig, 1961 (218)); Fernández y Hernández, 1962 (219)); Sawhney y Frink, 1966 (220)), o tratamiento con resinas ácidas de intercambio (Lewis, 1953 (221) ; Aldrich y Buchanan, 1958 (222); Volk y Jakson, 1964 (223); Shainberg y Dawson, 1967 (224), Barshad, 1969 (225); Kapoor, 1972 (226) y Baweja y col., 1978 (227)).

Las arcillas saturadas en forma ácida, pueden descomponerse con mayor o menor rapidez liberando Al o Fe reticular y conduciendo a especies tipo H-(Al-Fe)-Arcilla por retención parcial de los mismos en posiciones de cambio (Aldrich y Buchanan, 1958 (222); Barshad, 1960 (228); Coleman y Craig, 1961 (218). La extensión de tales alteraciones, dependen en gran medida de la severidad del tratamiento para la obtención de la

H-arcilla (Sawhney y Frink, 1966 (220); Fernández y Hernández, 1962 (219), de la temperatura de actuación (Coleman y Craig (218)) y otros factores dependientes de la naturaleza del intercambiador como son: CIC, densidad de carga superficial, etc. (Barshad y Foscolos, 1970 (229)).

En la actualidad, el método más adecuado para la saturación de las muestras y el menos agresivo, parece ser el tratamiento con resinas de intercambio, sin embargo son diversas las opiniones respecto al grado de alteración que puede llegar a producirse.

Así, Harward y Coleman (230), realizan un estudio potenciométrico y conductométrico de la neutralización de H-arcilla o Al-arcilla obtenidas por electrodiálisis, tratamiento con HCl 0.1 ó 1 N y  $\text{AlCl}_3$ , o por tratamiento con resinas ácidas; obteniendo curvas análogas para la arcilla electrodiálisis o tratada con HCl y  $\text{AlCl}_3$  que para el sistema Al-resina, con presencia de dos inflexiones. Por el contrario, la H-arcilla obtenida mediante percolación con resina ácida, da curvas análogas a la H-resina con un sólo punto de inflexión, afirmando que el tratamiento con resinas conduce a formas homoiónicas de la arcilla, pero no así la electrodiálisis donde por alteración se obtienen H-Al-arcillas.

Barshad (225) percolando rápidamente y con succión suspensiones diluidas de Montmorillonita (1 al 2%), a través de columnas de resina en serie del tipo  $(\text{H-R}) \rightarrow (\text{OH-R}) \rightarrow (\text{H-R})$ , consigue obtener arcillas en estado altamente homoiónico en  $\text{H}^+$ . Los resultados de la CIC por suma de  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , indican

muy bajo contenido en Al, a la vez que presenta valores del mismo orden que los obtenidos por tratamiento de saturación con  $\text{Na}^+$  o  $\text{NH}_4^+$ . Mediante difracción de rayos-X no observa variación de los espaciados reticulares ni de sus intensidades (indicadores de una posible alteración reticular), en contraste con lo reseñado para los tratamiento con ácidos fuertes que conducen a una disminución de la intensidad y variación de los espaciados reticulares.

Baweja y col. (227) utiliza así mismo, el sistema de resinas en serie para obtener la saturación de Vermiculita y Caolinita, pero mediante agitaciones sucesivas y no por percolación. En sus resultados, muestra por difracción de rayos-X un incremento en la intensidad de las difracciones características, del orden del 30% en la Vermiculita y del 10% en la Caolinita, pero ninguna variación en la posición de las mismas que indique alteración. Sin embargo, observa un pequeño descenso de la CIC obtenida mediante este proceso.

Otros autores como Mitra y Rajagopalan (231) estudian potenciométricamente la CIC de micas, caolinitas e illitas, saturándolas con HCl y obtienen curvas de neutralización con varios puntos de inflexión que el autor atribuye a neutralizaciones parciales del  $\text{H}^+$  retenido en cargas permanentes de cambio (sustitución isomorfa), y a la disociación de los grupos hidroxilo del retículo cristalino a pH superior. La CIC global obtenida por este procedimiento, es comparada con la determinada por saturación con  $\text{Ba}^{2+}$  a diferentes pH, observándose que ambas coinciden cuando el pH de actuación es elevado y atribuyendolo a que en ambos

casos se determina la CIC originada por sustitución isomorfa y por disociación de grupos hidroxilo reticulares.

Sawhney y Frink (220), trabajando con H-bentonitas obtenidas por tratamiento con HCl o por percolación en columna con resinas ácidas de intercambio, observa curvas potenciométricas de neutralización frente a NaCl N, que presentan dos inflexiones para muestras recién preparadas y cuatro para muestras envejecidas durante tiempos superiores a una semana. El autor lo justifica, por una posible alteración durante la fase de saturación que conduce con el tiempo a formas H-Al-arcilla, dando inflexiones parciales de neutralización de las diferentes especies ( $H^+$ ,  $Al^{3+}$ , y otras debido a las formas complejas del  $Al^{3+}$  o grupos hidroxilo del retículo arcilloso). Esta alteración, se hace más patente en el tratamiento con HCl y cuanto mayor es la concentración y tiempo de actuación o envejecimiento. La CIC determinada por neutralización total, se mantiene constante e igual a 85.3 durante una semana, decreciendo a tiempos de envejecimiento mayores hasta valores de 71.7 a los cuatro meses. Esta disminución, se atribuye al bloqueo de las posiciones de cambio por el Al liberado en la progresiva alteración. Análogamente, Mitra y Kapoor (232) llegan a conclusiones equivalentes para el caso de la H-Bentonita, obteniendo valores de la CIC por neutralización del orden de 89 meq, constantes durante nueve semanas de envejecimiento.

Shainberg y Dawson (224) por el contrario, obtienen en el análisis potenciométrico de H-montmorillonitas saturadas con resina ácida, una sola inflexión al neutralizar con NaOH.

La CIC así obtenida, es de 79.0 mientras que la determinada por  $\text{NH}_4\text{OAc}$  es de 79.2. La neutralización con otros reactivos como  $\text{Na}_2\text{BO}_4\text{O}_7$ ,  $\text{NaOAc}$ , presentan valores de neutralización inferiores, indicando que la CIC obtenida mediante el primero es debida a cargas permanentes, mientras que la obtenida mediante el segundo proporciona además la que corresponde al aluminio intercambiable. La CIC obtenida por valoración con  $\text{NaOH}$ , incluye además las cargas variables correspondientes a los grupos hidroxilo ligados al Si o Al.

Finalmente Kapoor (226) a partir de H-Nontronita obtenida mediante resina de intercambio, deduce diferentes inflexiones y una CIC por neutralización que permanece constante hasta un período de 240 h de envejecimiento, al igual que la suma de acidez intercambiable obtenida mediante extracción con solución salina neutra ( $\text{NaCl}$ ) de la H-arcilla y de la Na-arcilla.

En cuanto a la materia orgánica del suelo, Wells y Davey (233) determinan la CIC de horizontes orgánicos mediante neutralizaciones sucesivas hasta pH 7 con  $\text{NaOH}$  en presencia de soluciones salinas neutras, de materiales saturados inicialmente en forma ácida por electrodiálisis, afirmando que para análisis rutinarios es suficiente la determinación de la CIC por simple neutralización.

Schwertmann y Jackson (234) estudian la posible influencia de los grupos hidroxilo ligados al aluminio reticular de las H-Al-arcillas en las curvas de neutralización, atribuyendo la tercera de las inflexiones que presentan dichas curvas a la neutralización de los polímeros hidroxialumínicos, que sig-

nifican de un 30 a un 40% de la CIC total que presentan.

De todo ello se deduce, que la utilización de las curvas de neutralización para la determinación de la CIC en suelos o sus diversas fracciones, está condicionada por factores importantes entre los que deben de destacarse, el tratamiento inicial para la saturación ácida de las muestras, el envejecimiento de las mismas, y otros factores inherentes a la propia neutralización, como es la variación de pH experimentada por la muestra durante su determinación, que puede conducir a alteraciones relacionadas con los grupos hidroxilo ligados al silicio o al aluminio del retículo arcilloso (que no tienen lugar a pH normal del suelo) proporcionando una determinación de la CIC distinta de la real.

#### C.- Otros métodos especiales.

Dentro del grupo de técnicas calificadas como especiales, existen métodos con fundamento muy diverso que han sido desarrollados para su posible aplicación a la determinación de la CIC.

Dakshinamurti y Chandool, 1966 (235), estudian la relación entre la isoconductividad y la CIC que presentan diferentes fracciones arcillosas procedentes de suelos, así como la totalidad de los mismos, encontrando una relación lineal en un rango de CIC entre 10-105 meq/100 g e independiente del electrolito utilizado.

Dudas, 1973 (236), utiliza la técnica de activación por neutrones para la determinación de la CIC en muestras de ar-

cilla, empleando cantidades del orden de 5-50 mg. Las muestras son saturadas mediante una disolución normal del cloruro de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ , o  $\text{Cs}^+$ , lavando el exceso de solución saturante con agua y posterior secado. Las muestras así obtenidas, son irradiadas con neutrones para su activación dando lugar a la formación de los isótopos correspondientes  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{86}\text{Rb}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ , que son evaluados por conteo. Sin embargo, la CIC detectada varía con la cantidad de muestra analizada, y concretamente en el caso de la Montmorillonita se encuentran valores entre 96.0-101.8 y para la Caolinita entre 3.4-4.4, al variar de 5 a 50 mg la cantidad de muestra utilizada.

Finalmente Mucci y Stearns, 1977 (237), proponen un método rápido pero semicuantitativo para la determinación de la CIC, basado en la utilización de la técnica de fluorescencia de Rayos-X.

#### 1.8.1.3.-Métodos indirectos.

Los métodos indirectos o de adición, se basan en la obtención de la CIC a través de la determinación previa de la acidez intercambiable (AI) y de las bases intercambiables (BI), y la utilización posterior de la ecuación:

$$\text{CIC} = \text{AI} + \text{BI}$$

Debe de hacerse constar primeramente, las reservas y discrepancias que existen sobre las definiciones de los términos (AI) y (BI), lo que implica ya la obtención de un valor de la CIC un tanto incierto, máxime si se consideran además los

errores de las diferentes metodologías utilizadas en sus respectivas determinaciones. Por ello, la evaluación de la CIC por adición va siendo cada vez menos utilizada.

Los métodos para la determinación de la acidez intercambiable, se basan fundamentalmente en la saturación del suelo mediante disoluciones salinas de diferentes especies catiónicas con pH regulado o no, y la determinación posterior en el extracto de la acidez intercambiada. En el caso de utilizar sales con pH no regulado, el pH final del extracto en equilibrio se aproxima al del suelo y consecuentemente la acidez intercambiable que puede ser detectada por neutralización hasta pH inicial, corresponde a las especies catiónicas intercambiables capaces de originar hidrólisis ácida, y que son generalmente el  $\text{Al}^{3+}$  y el  $\text{H}^+$  presentes inicialmente en el complejo de cambio. Si se usa una disolución con pH regulado, la acidez detectada en el extracto incluye además, la acidez de intercambio dependiente del pH ligada a la disociación de funciones con carácter ácido y de  $\text{pK}_a$  inferior al pH de actuación.

De esta forma, los valores máximos de la acidez de intercambio, se obtendrán al tratar las muestras de suelo con disoluciones salinas de pH regulado a un valor superior al que presentan los suelos totalmente saturados (7.0 u 8.2 según los criterios de saturación).

Así, Hardy y Lewi 1929, percolan el suelo con solución neutra de  $\text{CaCl}_2$  y valoran la acidez del percolado mediante neutralización con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hasta pH 7. Otros autores como Shaw (238) y Barrows y Drosdoff (239) utilizan  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  0.5 N y

NaOH o  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  para su valoración hasta pH 8.8.

Bradfield y Allison (240) utilizan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  con pH regulado a 7.4 mediante amoníaco, mientras que Mehlich (174) utiliza  $\text{BaCl}_2$  regulado con TEA a pH 8.1 para la extracción, valorando una alícuota del percolado con HCl 0.004 N en presencia de verde de bromocresol-rojo de metilo y tomando como acidez intercambiable la diferencia entre la valoración del percolado y de una alícuota análoga del reactivo de extracción.

Según Innes y Birch (241), el método de Hardy y Lewi proporciona resultados bajos sobre todo en suelos orgánicos, mientras que el método de Bradfield y Allison conduce a valores comparables a los de Mehlich.

Otros métodos interesantes para la determinación de la acidez intercambiable, son el de Peech y col., (192) utilizando  $\text{BaCl}_2$ -TEA regulado a pH 8.0, y el de Black (242) con KCl N como reactivo de extracción. Más recientemente Mehlich (243), ha desarrollado un método a pH regulado para la determinación de la acidez intercambiable, utilizando como reactivo el glicerofosfato sódico/HOAc/TEA/ $\text{BaCl}_2$ / $\text{NH}_4\text{Cl}$  a un pH regulado entre un rango de valores de 3.8-6.6.

Los resultados obtenidos para la acidez de intercambio, resultan ser poco reproducibles en general y muy variables según el método utilizado, especialmente por la influencia del pH de actuación.

En cuanto a la determinación de las bases intercambiables, puede realizarse en el extracto de saturación o desorción obtenido en la fase previa de la determinación de la CIC, median-

te disoluciones salinas a pH regulado o no, siempre que el catión utilizado no interfiera posteriormente en la valoración de las bases  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$ . Dicha determinación, se halla por lo tanto sujeta a los inconvenientes y limitaciones de la fase de saturación expuestos en los métodos directos para la determinación de la CIC, especialmente en suelos con carbonatos, yeso o sales solubles, ya que la presencia de sales más o menos solubles conduce a determinaciones erróneas de las bases intercambiables, no siempre corregibles. En el caso particular de suelos no calcáreos y no salinos, las técnicas descritas para la determinación de la CIC en suelos, son totalmente válidas para la determinación de las bases intercambiables, siendo la más utilizada la del  $\text{NH}_4\text{OAc}$  N a pH 7, según la técnica oficial americana AOAC (182) y en menor extensión la de Tucker (172) con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  N a pH 8.5 y la de Mehlich (174) basada en la saturación con  $\text{BaCl}_2$ -TEA a pH 8.1.

#### 1.8.2.-Suelos calcáreos, no salinos.

El problema fundamental que se presenta en la determinación de la CIC de suelos con carbonatos (generalmente  $\text{CaCO}_3$  y en ocasiones  $\text{MgCO}_3$  y  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), es su posible solubilización parcial durante las etapas de saturación, lavado y desplazamiento (y particularmente en la primera), que puede conducir a errores importantes por formación de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  solubles, que compiten durante la fase de saturación ocupando posiciones de cambio, o bien dificultan la total desorción del  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  ini-

cialmente retenidos; y por bloqueo del ión saturante mediante formación del correspondiente carbonato insoluble. Esto hace que la mayoría de los métodos convencionales sean poco aconsejables en este tipo de suelos, mientras que el uso de disoluciones saturantes con pH regulado a 8.0 son especialmente recomendadas, a causa de la baja solubilidad que los carbonatos presentan a este pH, bajo una presión normal de  $\text{CO}_2$  (Yaalon y col. (244)).

Por estas causas, la utilización del  $\text{NH}_4\text{OAc}$  pH 7 resulta poco efectiva en este tipo de suelos (Hanna y Reed (197), Blume y Smith (207), Mehlich (174), Bower y col. (199)) y los valores de la CIC obtenidos son normalmente bajos. Champman y Kelly (186) han observado una reducción del 10% en la CIC obtenida mediante este método, al adicionar carbonatos a muestras de suelo no calcáreos. Bower y col. (199) estiman un aumento de la CIC por eliminación de carbonatos, entre un 3.5 y 7.5%. Toujan (245) estiman finalmente, que una corrección del orden del 10% en la CIC obtenida, es acertada cuando se utiliza el método del  $\text{NH}_4\text{OAc}$  en suelos calcáreos.

Los métodos basados en el uso de  $\text{Ba}(\text{OAc})_2$  tampoco dan buenos resultados en los suelos calcáreos según Leenheer y Maes (246), debido a la formación de  $\text{BaCO}_3$  durante la fase de saturación que puede solubilizarse posteriormente al desplazar con  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Sin embargo, Cecconi y Polesello (165) afirman obtener excelentes resultados utilizando el  $\text{Ba}(\text{OAc})_2$  al 10% a pH 7.

En cuanto a los métodos basados en la utilización de sales de ácido fuerte, entre los que destacan los cloruros de

los metales alcalinos y alcalino-terreos, para la determinación de la CIC en suelos calcáreos, Tucker (247) utiliza  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en medio alcohólico a pH 8.5 indicando que no tiene lugar la disolución de carbonatos. Yaalon y col. (244) sugiere la utilización de  $\text{LiCl-LiOAc}$  regulado a pH 8.2, y  $\text{Ca(OAc)}_2$  para el desplazamiento, eliminando la fase de lavado. Cuando se utilizan los cloruros de sodio y potasio a pH regulado, se obtienen diferencias en la CIC detectada, atribuibles en el caso del  $\text{KCl}$  a una posible solubilización de carbonatos puesto que los valores así obtenidos son semejantes a los encontrados con el uso del  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , mientras que en el caso del  $\text{NaCl}$  se obtienen valores superiores incluso al del  $\text{BaCl}_2$  según Dell'agnola y Maggioni (248).

Papanicolaou (249) utiliza  $\text{CaCl}_2$  a pH 7 como solución saturante en sucesivos tratamientos con centrífuga, omitiendo el lavado y utilizando como desplazantes  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{Mg(NO}_3)_2$  o también  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  y  $\text{CsCl}$ . Los resultados obtenidos, ponen de manifiesto que la CIC determinada es independiente del desplazante a excepción del  $\text{Mg(NO}_3)_2$  y su valor coincide totalmente con los obtenidos por tratamiento isotópico con  $^{133}\text{Ba}$ . Mediante el método de Bower y col. (199) basado en el  $\text{NaOAc}$  a pH 8.2, obtiene valores tan sólo ligeramente inferiores pero significativos, mientras que por el  $\text{NH}_4\text{OAc}$  a pH 7 son considerablemente bajos. Papanicolau (250) afirma también, que aún actuando a pH 7 no se produce adsorción significativa de formas complejas  $\text{Ca(OH)}^+$  que pueden alterar sensiblemente los valores de la CIC obtenidos.

Los métodos más adecuados, parecen ser los que se basan en el uso de disoluciones reguladas a pH aproximado de 8.0 y

en particular los que utilizan  $\text{BaCl}_2$ , destacando el de Mehlich (174) y el de Bascomb (179). Mehlich, comprueba que la disolución de carbonatos es muy pequeña en estas condiciones y Jackson (251) indica que el  $\text{BaCO}_3$  que puede formarse durante la etapa de saturación, forma una película protectora sobre la superficie de la calcita y dolomita evitando su posterior solubilización, por lo que en la fase de desplazamiento mediante  $\text{CaCl}_2$  no podrá producirse la liberación del  $\text{Ba}^{2+}$  precipitado como carbonato en la fase anterior. Así mismo, Hana y Reed (197) demuestran que la CIC detectada por dicho método, no se ve afectada por la presencia de carbonatos.

Stoica (252) en sus trabajos, manifiesta que tales indicaciones sólo son válidas si el suelo es débilmente calcáreo, pero no si se alcanzan valores superiores al 12-15% y 0.5-0.7% de  $\text{CaCO}_3$  o  $\text{MgCO}_3$ , respectivamente.

El método de Bower y col. (199) basado en el empleo de  $\text{NaOAc}$  regulado a pH 8.2, obtiene para suelos no calcáreos sin y con adición de  $\text{CaCO}_3$  al 5%, CIC con diferencias poco significativas, alegando que puede ser aplicado sin interferencias en presencia de carbonatos y sales solubles. El  $\text{NaOAc}$  a pH 8.2, no parece disolver tampoco a los carbonatos y permite obtener valores de la CIC aceptables, siendo recomendado por varios autores. Sin embargo, la utilización de un ión monovalente hace pensar que la saturación o desplazamiento de los iones divalentes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  pueda no ser total (Kelley (195)). Además, existe la posibilidad de una disolución posterior, durante la fase de desplazamiento con  $\text{NH}_4\text{OAc}$  a pH 7.

El uso de métodos con iones marcados isotópicamente a base de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$ , no parecen dar buenos resultados debido a su posible fijación en forma de carbonatos, lo que conduce a valores elevados de la CIC detectada (Blume y Smith (207), Bergseth y col. (209), Carlson y Overstreet (210)). Pero Lahav y Bolt (254), afirman que la difusión del  $^{45}\text{Ca}$  en carbonato cristalizado es inhibido en suelos calcáreos y sistemas que contienen arcillas o silicato sódico. Reiniger y col. (255) utilizan  $^{45}\text{Ca}$  en suelos calcáreos, encontrando mejores resultados que con el uso de  $\text{LiCl}$  a pH 8.2 o  $\text{BaCl}_2\text{-TEA}$ .

Van Bladel y col. (256) estudian la CIC mediante tres de los métodos más empleados en suelos calcáreos,  $\text{NaOAc}$  a 8.2,  $\text{BaCl}_2\text{-TEA}$  a pH 8.1 y  $^{45}\text{Ca}$ , obteniendo valores muy comparativos entre los dos primeros métodos pero no así para el  $^{45}\text{Ca}$  que daba valores elevados, si bien en este caso la eliminación previa de los carbonatos conduce a valores más concordantes con los métodos anteriores.

Otras técnicas utilizadas en suelos calcáreos para la determinación de la CIC, se basan en eliminar inicialmente los carbonatos presentes mediante tratamiento con ácido ( $\text{HCl}$  o  $\text{HOAc}$ ). Entre este tipo de técnicas, se hallan las de Hoyos (257) Stoica (252) y van Bladel (256). Tales tratamientos, parecen alterar las condiciones normales del suelo pudiendo afectar incluso la estabilidad de los retículos arcillosos y evidentemente la determinación de la CIC.

Finalmente, en cuanto a los métodos indirectos o de adición, son muy poco aptos para la determinación de la CIC en

suelos calcáreos, ya que a los inconvenientes apuntados en suelos no calcáreos no salinos, deben de incorporarse los derivados de la determinación de una posible acidez intercambiable por neutralización, y de la suma de bases intercambiables. Este parámetro (BI), presenta iguales o mayores problemas de determinación que la CIC, especialmente derivados de la posible solubilización del  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  durante la fase de extracción de los cationes intercambiables y que conduce a valores elevados de las bases de intercambio. Sin embargo, Carpena y col. (258) proponen un método para su determinación en suelos calcáreos, basado en la obtención de los cationes extractables mediante un tratamiento efectuado con reactivo de Mehlich (259), y corrección posterior por el  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  solubles procedentes de los carbonatos del suelo, obtenidos mediante una segunda extracción. Papanicolaou (249) determina los cationes intercambiables en este tipo de suelos, por diferencia entre los extractados y los solubles en agua, utilizando como reactivos de extracción el LiCl, NaCl, KCl y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a pH 7, y determinando el  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  así como los carbonatos y bicarbonatos solubilizados, para proceder a su corrección.

### 1.8.3.- Suelos salinos.

Se incluyen en este grupo todos aquellos suelos con presencia de sales más o menos solubles en agua, contengan o no carbonatos.

La presencia de sales fuertemente solubles (cloruros y sulfatos de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  generalmente) o poco solubles como

el  $\text{CaSO}_4$ , dificulta considerablemente la determinación de la CIC al poder provocar una saturación incompleta de las muestras, si no se eliminan previamente. Así mismo, afecta a la determinación de las bases intercambiables, por lo que deben de analizarse separadamente las sales solubles y efectuar una corrección posterior, para una determinación real y su posible aplicación a la obtención indirecta de la CIC.

Por otro lado, la utilización de metodologías que operen con reactivos a pH inferior al del suelo, pueden provocar una acción hidrolítica notable y por tanto una alteración grave del estado inicial del complejo de cambio, que inhabilita la muestra para el estudio posterior de determinados parámetros como las bases intercambiables y la CIC. Además, la baja permeabilidad frente a soluciones acuosas o alcohólicas que presentan los suelos salinos, representa un importante problema técnico para los análisis que se efectúan mediante percolación en columna.

Junto a los inconvenientes generales que se plantean en los suelos salinos para la determinación de la CIC, debe considerarse la posibilidad de que éstos contengan además sales poco solubles como el yeso y/o presencia de carbonatos, que obligan a tomar precauciones especiales.

Teniendo en cuenta estos problemas, puede establecerse una clasificación de los métodos para la determinación de la CIC, en función del sistema adoptado para minimizarlos.

#### A.- Determinación directa de la CIC.

En la actualidad, el método de Bower y col. (199) que emplea el NaOAc a pH regulado 8.2 y no requiere tratamiento pre-

vio alguno, es el más utilizado en este tipo de suelos con ciertas ventajas. En primer lugar, la utilización del sodio (que en los suelos salinos suele ser uno de los cationes más frecuentes) reduce enormemente el riesgo de saturación incompleta al evitar la desorción total de la muestra y reducir las competencias con otras especies iónicas solubles; y en segundo lugar, el pH de actuación evita posibles acciones de hidrólisis. Posteriormente a la saturación de las muestras, se realizan lavados sucesivos con alcohol hasta una conductividad inferior a los 40  $\mu\text{mhos/cm}$ , controlando nuevamente el riesgo de hidrólisis por lavado.

Sin embargo, Kelley (195) objeta al respecto que en presencia de sales de calcio y magnesio, el  $\text{Na}^+$  no puede efectuar una saturación totalmente efectiva, por lo que las CIC obtenidas por este método pueden ser bajas, especialmente en suelos con yeso por su acentuada solubilidad en  $\text{NaOAc}$ . Así mismo, muchos suelos salinos y alcalinos presentan un pH superior a 8.2, lo que puede conducir a una disminución de la CIC por actuar a pH inferior al del suelo.

El uso de métodos basados en el  $\text{BaCl}_2$ , como el de Mehlich (174) analizado por Dzubay (260) o el de Bascomb (179), aptos para suelos con presencia de carbonatos, no son aceptables según Stoica (252) en presencia de  $\text{CaSO}_4$  o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  debido a que su solubilidad puede conducir inicialmente a una insaturación y bloqueo del  $\text{Ba}^{2+}$  por precipitación, así como una posterior solubilización durante la fase de desplazamiento que puede afectar la valoración final de la CIC.

En el caso de la presencia de yeso y carbonatos de

calcio o magnesio, puede ser más conveniente el uso del método de Nijensohn (253) que utiliza una disolución saturante de  $\text{CaSO}_4$  y como desplazante  $\text{NH}_4\text{Ox}$  0.4 N a pH 8.5, puesto que el  $\text{Ca}^{2+}$  junto con el  $\text{Na}^+$  son los elementos presentes con más frecuencia en los suelos salinos.

Giavagnotti (164) en terrenos calcáreos con fuerte cantidad de sales solubles, obtiene una correlación altamente significativa entre los valores conseguidos mediante los métodos de Bower y Nijensohn, mientras que son bajos los obtenidos por el método de Mehlich, y considera al método de Bower como el más eficaz.

Polemio (261), ha propuesto recientemente un método apto para la determinación de la CIC en presencia de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaSO}_4$ . La saturación se realiza mediante tratamientos sucesivos con solución etanólica al 60% de  $\text{NaOAc-NaCl}$  prescindiendo de lavados, y desplaza el  $\text{Na}^+$  adsorbido mediante el  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  a pH 7. El  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  totales desplazados son determinados a fin de corregir y obtener el sodio intercambiable. Mediante este método, que según el autor no solubiliza las sales presentes debido a sus especiales condiciones de trabajo, se obtienen valores de la CIC invariables al adicionar a las muestras  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaSO}_4$ , condiciones que no se mantienen con el método de Bascomb.

#### B.- Eliminación previa de las sales solubles.

Esta fase preliminar, puede realizarse por lavado con  $\text{EtOH}$  al 40% precedido de otro lavado en agua si existe presencia de pequeñas cantidades de sulfatos, y posteriormente aplicar al suelo desalinizado uno de los métodos generales para suelos no

salinos. Este procedimiento, es poco factible si existe presencia de carbonatos o sulfato de calcio, pues su eliminación por lavado resulta enormemente difícil. Otro inconveniente que se plantea en este tipo de procedimientos, es la hidrólisis capaz de producirse al lixiviar con agua y las consiguientes modificaciones del equilibrio iónico original.

Abdel-Aal y Bergseth (262) utilizan resina ácida de intercambio iónico para la eliminación de carbonatos en suelos salinos y calcáreos, y determina posteriormente la CIC con  $^{89}\text{Sr}$ , obteniendo valores equiparables al método del  $\text{NH}_4\text{OAc}$  a pH 7, pero inferiores a los proporcionados por el  $\text{NaOAc}$  a 8.2.

#### C.-Determinación indirecta de la CIC.

Considerando que este tipo de suelos presentan un complejo de cambio normalmente saturado, la determinación de la CIC por adición se reduce a la determinación de las bases intercambiables (BI), que en principio pueden ser evaluadas por diferencia entre las extractables y las solubles. Este sistema ha sido utilizado por diversos autores.

Bower (199), Richards (12), Dzubay (260) y Nijensohn (253), determinan las bases intercambiables mediante este procedimiento, sin embargo la determinación de los cationes solubles depende mucho de las condiciones de extracción. Reitemeir (263) ha demostrado que el contenido en sales solubles de un suelo varía con el volumen de agua utilizado en la extracción, por lo que cuanto más próxima a las condiciones reales del suelo sea ésta, tanto más exacto será el valor detectado. Existen pues dos criterios interesantes para la determinación de las sales solu-

bles. Uno de ellos es el propuesto por el Laboratorio de Salinidad de Riverside, U.S.A. (12), que efectúa una extracción en pasta saturada determinando paralelamente el porcentaje de saturación del extracto. Otro método interesante, es el basado en la determinación de los cationes solubles en un contenido de agua correspondiente a una tensión determinada tal como  $pF = 0$ , o al porcentaje de saturación real (Nijensohn (253)).

En el caso de la presencia de  $CaSO_4$  o  $CaCO_3$ , las bases determinadas por extracción no pueden ser tenidas en cuenta para la determinación de  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  intercambiables, a pesar de las correcciones por sales solubles, lo que supone un inconveniente para la determinación de la CIC. Existe sin embargo la posibilidad, de obtener los cationes intercambiados (Ca + Mg) mediante las correcciones correspondientes y después de determinar  $HCO_3^-$  y  $CO_3^{2-}$  presentes en el extracto (Papanicolaou (249)).

#### 1.8.4.-Suelos con materiales amorfos de naturaleza coloidal.

La determinación de la CIC en suelos volcánicos, o ácidos tropicales (amenudo altamente alterados y con contenidos notables de materiales amorfos), es extremadamente importante por sus particulares características. La CIC de este tipo de suelos, presenta normalmente valores elevados debido a una acción combinada de materiales inorgánicos (óxidos e hidróxidos de Fe y Al, y alumino-silicatos amorfos) y de considerables cantidades de sustancias orgánicas (Fieldes y col. (264)).

Su determinación presenta problemas especiales por la variabilidad de los datos analíticos encontrados, ocasionada es-

ta por la presencia de la Alófana (aluminio-silicatos amorfos) de composición variable y relaciones  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  entre 0.5-2.0; y también por la metodología utilizada para la determinación de la CIC y particularmente del pH del medio, del cual tiene fuerte dependencia.

Los estudios realizados hasta el momento en este tipo de suelos, parecen confirmar la existencia de una baja capacidad de cambio debida a cargas permanentes (CICp), mientras que la originada por cargas variables (CICv) resultan ser débiles a pH bajo pero elevadas a pH superior a 7. Estas características, junto a los procesos de hidrólisis y retención salina que se manifiestan en la determinación de la CIC, parecen constituir la causa de que los diversos métodos comunmente utilizados esten sujetos a múltiples errores, cuando se hallan presentes materiales amorfos en cantidades considerables.

Guerrero y Bornemisza (265) llevan a cabo un interesante estudio en suelos volcánicos, determinando la CIC por diversos métodos como el del NaOAc a pH 8.2,  $\text{NH}_4\text{OAc}$  a pH 7,  $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ , y  $\text{BaCl}_2$ -TEA a 8.2. Los resultados obtenidos, ponen de manifiesto que los suelos desarrollados sobre ceniza volcánica reciente se caracterizan por presentar bajas capacidades (4-25 meq/100 g), mientras que los más evolucionados presentan valores elevados de 30-50 meq. La desecación de las muestras al aire, reduce la CIC detectada por los métodos del acetato de sodio y amonio, mientras que los que usan cationes divalentes, presentan tendencias ligeramente contrarias. Se estima además que la eliminación de la materia orgánica aumenta la CIC, lo que

se atribuye al bloqueo inicial por parte de ésta de determinadas posiciones de cambio, además de la posible alteración de la muestra por el tratamiento con  $H_2O_2$  utilizado en la destrucción de dicha materia orgánica. Así mismo, se observan valores más altos de la CIC al utilizar cationes monovalentes y correlaciones altamente significativas entre métodos que emplean  $Na^+$  y  $NH_4^+$ . El  $BaCl_2$  parece proporcionar valores que se desvían del resto, afirmando que es muy difícil establecer relaciones entre los diversos métodos para este tipo de suelos, aún trabajando al mismo pH.

Mehlich, desarrolla un método (266) basado en la carga característica de los suelos en diferentes condiciones. En él determina la CIC mediante el  $BaCl_2$ -TEA a pH 8.2 ( $CIC_{8.2}$ ), la CIC permanente ( $CIC_p$ ) mediante solución acuosa de  $BaCl_2$  sobre la muestra pretratada con ácido (a fin de desorber los cationes de las posiciones de carga variable), y la CIC variable ( $CIC_v$ ) por diferencia entre ambos valores ( $CIC_{8.2} - CIC_p$ ).

Posteriormente, van Rosmalen (267) utiliza otro método basado en los de Mehlich (266) y Okazaki y col. (208), que consiste en la percolación sucesiva con  $BaCl_2/NH_4NO_3/BaCl_2$ -TEA- $HNO_3$  a pH 8.2/ $NH_4NO_3$ , sin fase de lavado con agua o alcohol. La CIC a pH 8.2, así como la determinada a pH no regulado, se obtienen por sustracción de los iones cloruro hallados en la última fase de percolación ( $NH_4NO_3$ ), del ión bario hallado en las fases última y segunda, respectivamente. El autor aplica el método a suelos ácidos tropicales y volcánicos, afirmando que no se producen errores motivados por adsorción aniónica o salina.

Según Jou y col. (268), el proceso más real para sue-

los tropicales es la obtención de la CIC por adición, mediante determinación de las bases intercambiables con  $\text{NH}_4\text{OAc}$  y la acidez intercambiable por  $\text{KCl}$ . La comparación de la denominada por él "capacidad de cambio efectiva" (CCE), con las CIC obtenidas por los métodos de F.A.O. ( $\text{NaOAc}$ ) y por el de adición según U.S.D.A (269) ( $\text{NH}_4\text{OAc}$  para las bases intercambiables y  $\text{BaCl}_2$ -TEA a 8.0 para la acidez), pone en evidencia valores muy superiores para estos últimos, siendo la CCE la más baja pero más próxima a la obtenida por el método de la F.A.O. La diferencia es atribuida a los diversos pH y concentraciones iónicas de actuación, afirmando que la CCE es más real por su baja concentración salina y pH, reduciendo el efecto de incremento de la carga negativa.

De forma análoga, se manifiesta Guillman (270) al utilizar un método derivado del de Bascomb (179), donde la diferencia fundamental es la no regulación del pH y la baja concentración de la solución de  $\text{BaCl}_2$  empleada. Los valores obtenidos, concuerdan con los de la CCE de Juo y col., pero son muy inferiores a los obtenidos por  $\text{NH}_4\text{OAc}$  a pH 7.

2.- OBJETO.

De acuerdo con el estudio teórico realizado en los apartados anteriores sobre la CIC y su cuantificación en suelos, parece evidente que este tipo de determinaciones presentan una problemática especial derivada del gran número de factores que intervienen, entre los que cabe destacar como fundamentales los relacionados con el tipo de suelo, así como el pH, naturaleza y concentración de la disolución iónica saturante utilizada, y que justifican en cierta medida la existencia de un elevado número de métodos para la determinación de la CIC.

A pesar de los numerosos métodos desarrollados, sólo un pequeño grupo entre los que se encuentran aquellos basados en el uso del  $\text{NH}_4\text{OAc}$  a pH 7, el  $\text{BaCl}_2\text{-TEA}$  a pH 8.0-8.2 y el  $\text{NaOAc}$  a pH 8.2, son utilizados de una forma general y sistemática. Cada uno de estos métodos, puede ofrecernos ventajas concretas en unos determinados tipos de suelo (caracterizados por unos parámetros químico-físicos particulares) pero no son aplicables a cualquiera de ellos y presentan además ciertos inconvenientes generales que debieran subsanarse. Sin embargo, a pesar de sus limitaciones, debe constatararse que han permitido establecer unos valores de la CIC de referencia, en los que apoyarse para el establecimiento de posibles correlaciones y la realización de estudios posteriores.

Desde un punto de vista objetivo, parece más adecuado aproximar las condiciones experimentales de la determinación de la CIC, a las condiciones de campo en las que se halla el suelo, especialmente en lo que respecta a factores considerados como vitales para su equilibrio químico-físico, como son el pH y

la concentración o actividad iónica. Efectivamente, las variaciones de la CIC detectada por los diferentes métodos e incluso en cada uno de ellos, son debidas fundamentalmente a los distintos valores de pH alcanzados por el sistema suelo-solución saturante, y éstas resultan tanto más pronunciadas cuanto más ácido es el suelo y mayor contenido en materia orgánica y materiales amorfos presenta.

Reducir a un mínimo la dependencia de la CIC respecto al pH, supone en la actualidad utilizar métodos basados en disoluciones de pH no regulado que puedan adquirir en el equilibrio, tras suficientes etapas de saturación, un pH próximo al del suelo. A pesar de ello, su aplicación supone una mayor laboriosidad y no consiguen evitar determinados problemas derivados de la adsorción negativa, formación de especies complejas tipo  $\text{Me}(\text{OH})_x^{(n-x)+}$ , bloqueo de ión saturante, saturación incompleta por presencia de sales más o menos solubles, solubilización de materia orgánica, etc.

Además, de acuerdo con Bache (163), si el interés se halla en identificar y clasificar los suelos o conocer la CIC potencial de los mismos, hay razones poderosas de homogeneidad para realizar las determinaciones a un pH standar previamente seleccionado, a pesar de que los valores de la CIC así obtenidos difieran de la realidad; y en todo caso debería de realizarse en ambas condiciones, es decir a pH standar y a pH real del suelo. Sin embargo, el estudio de las influencias que ejerce cualquier factor que actúa directa o indirectamente en las reacciones químico-físicas ligadas al intercambio iónico, debe realizarse ine-

ludiblemente al pH del suelo considerado, al igual que todo estudio destinado a conocer el estado actual y real del complejo de cambio.

En cuanto a la concentración de la solución salina saturante, es frecuente en la actualidad el uso de soluciones próximas a 1 N, a fin de favorecer en lo posible la completa saturación en el menor número de etapas y tiempo de contacto. Tales condiciones, se encuentran también distantes de la realidad, por cuanto que la concentración iónica de la fase líquida en equilibrio con el suelo en condiciones de campo, es del orden de  $10^{-3}$  N (Guillman (270)).

Por otra parte según Bache (163), la determinación de la CIC en muestras naturales está sujeta a un margen de error del 20%, límite en el que se mantienen la mayoría de los métodos experimentales utilizados, realizando determinaciones por duplicado de una misma muestra.

Junto a estas consideraciones de carácter general, cabe señalar las particulares del tipo de metodología utilizada. Así, en el caso de los métodos tradicionales, las etapas de saturación, lavado y desorción, comportan errores por saturación incompleta (197,208), retención estructural (187,190,197), desplazamiento incompleto (270), hidrólisis (181,186,199,208,272), etc., además de requerir numerosas etapas de centrifugación o lentas percolaciones que hacen largo y laborioso el proceso, aumentando las posibilidades de error y dificultando su puesta en práctica para el análisis en serie.

En cuanto a los métodos con isótopos radioactivos,

que poseen la ventaja de reducir algunas etapas y errores respecto de los procesos clásicos, no están exentos de las dificultades que presenta la fase de saturación y las condiciones generales de actuación, en especial el pH y la concentración iónica, además del coste que supone la instalación y el material a utilizar en este tipo de métodos.

También los métodos potenciométricos actuales, distan mucho de ofrecer buenas condiciones para este tipo de determinaciones. Las técnicas basadas en la curva de neutralización de la muestra previamente saturada en forma ácida, además de las dificultades que la fase de saturación implica, somete a la muestra a unas variaciones de pH que pueden ocasionar alteraciones estructurales de los retículos arcillosos ya afectados por los tratamientos previos de saturación ácida, (generalmente demasiado intensos), influyendo en el resultado y en la dinámica del proceso, y facilitando la formación de especies complejas  $\text{Me}(\text{OH})_x^{(n-x)+}$  que junto a procesos de precipitación básica, conducen a detecciones erróneas de la CIC.

Por todo ello, conscientes de los problemas planteados en la determinación de la CIC en suelos, o cualquiera de sus fracciones (no subsanables en su mayor parte por los métodos actuales) y de la reticencia que normalmente existe frente a los cambios de metodología, se pretende proponer, estudiar y establecer en su caso, un nuevo método potenciométrico para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) en suelos y arcillas.

Evidentemente, todo nuevo método debe encaminarse a

superar las condiciones ofrecidas por los ya existentes, y en particular a obtener medidas de la CIC por un sistema menos laborioso, adecuado a las necesidades de las determinaciones en serie y que pueda ser aplicado en las condiciones reales del suelo, aumentando si cabe su precisión y reproductibilidad.

De acuerdo con estas consideraciones y basándose en los trabajos realizados previamente por J. Cardús y A. Pons (273,274) "Método electrométrico para determinar la capacidad de cambio" y "Nuevo método de la capacidad de cambio radicular de los vegetales", se intenta establecer un método para la determinación de la CIC en suelos o arcillas mediante potenciometría, manteniendo durante el proceso condiciones de pH y concentración iónica prácticamente constantes e iguales a los valores reales previamente determinados para cada suelo, u otros valores standar elegidos convenientemente.

El nuevo método a establecer, se basaría en la saturación previa de las muestras en forma ácida, evitando el tratamiento con ácidos minerales para no provocar alteración de las mismas, problema especialmente importante y difícil de solucionar mediante los métodos actuales (apartado 1.8.1.2.), y que podría efectuarse según los estudios realizados previamente por R. Cequiel (305), utilizando resinas de intercambio catiónico. Las muestras saturadas en forma ácida podrían someterse posteriormente a intercambio frente a una solución salina de una determinada especie catiónica desplazante, a concentración y pH previamente elegidos, y en un medio donde pudieran ser controladas potencialmente dichas variables fundamentales y también el pro-

ceso de intercambio que tuviera lugar.

El planteamiento de este nuevo método que se pretende establecer, difiere considerablemente de los tradicionalmente empleados. Así, frente a una desorción parcial o total de la muestra, dependiente del pH de actuación de la solución saturante (casi siempre distinto al pH del suelo) y que condiciona la actividad de ciertos grupos funcionales presentes en la muestra, se intenta efectuar una desorción y saturación paralela máxima, homoiónica e independiente del pH del medio, mediante el uso de resina de intercambio catiónico, que a priori puede también eliminar del sistema las posibles interferencias derivadas de la presencia de carbonatos y sales más o menos solubles. Posteriormente, se pretende cuantificar las posiciones de cambio (ya saturadas en forma ácida) que se mantienen activas frente al intercambio a un pH determinado, previamente seleccionado, controlable y particularmente coincidente con el pH real del suelo.

A priori, este planteamiento debe permitir actuar y obtener información no proporcionada por los planteamientos tradicionales, y puede ser aplicado independientemente del tipo de suelo considerado, resolviendo así uno de los principales problemas planteados actualmente en la determinación de la CIC.

Sin embargo, dada la complejidad y heterogeneidad químico-física del suelo, la realización del objetivo propuesto, depende de la resolución de determinados problemas (particularmente localizados en la fase de saturación ácida), cuya solución requiere estudios detallados. Así mismo, es totalmente imprescindible realizar un estudio suficientemente amplio con

el fin de obtener las condiciones idóneas para la determinación de la CIC según la nueva metodología, su precisión y reproducibilidad; así como emprender un estudio comparativo entre el nuevo método potenciométrico propuesto y otros métodos de uso generalizado en la actualidad. Análogamente, deben de intentar deducirse las relaciones existentes entre los valores de la CIC obtenidos y el pH del medio o la concentración iónica desplazante utilizada en los diferentes tipos de suelos, e información sobre la dinámica del intercambio y su posible relación con la naturaleza de las muestras estudiadas.

3.- MATERIALES Y METODOS.

### 3.1.-ESQUEMA DE TRABAJO.

Para desarrollar con efectividad los objetivos expuestos, se ha planificado un esquema de trabajo (fig. 3.1) que permita obtener una información progresiva y sistemática encaminada al establecimiento del nuevo método potenciométrico para la determinación de la CIC en suelos y arcillas y un mejor conocimiento del complejo de cambio.

El primer aspecto que se plantea, es la necesidad de establecer las bases de la nueva metodología propuesta a fin de preveer las necesidades y los problemas que puedan surgir.

En segundo lugar, deben seleccionarse muestras de suelo y arcilla lo suficientemente representativas para asegurar la validez de las conclusiones a las que pudiera llegarse, y adecuar las mismas mediante los tratamientos previos necesarios (usuales en el estudio de este tipo de muestras) para una mayor representatividad y homogeneidad.

Una vez seleccionadas las muestras, es necesario realizar una serie de análisis químicos, físicos y mineralógicos para una total identificación y un conocimiento suficientemente preciso de sus principales características, con las que poder relacionar resultados posteriores. Como parte complementaria de este estudio analítico, se considera también imprescindible, la determinación de la CIC por diferentes métodos ya establecidos y de uso generalizado, a fin de obtener unos valores comparativos de referencia.

Con estas bases, se pueden realizar una serie de estudios previos derivados de los planteamientos del nuevo método

propuesto, expuestos en el objeto de la Tesis y detallados en el apartado 3.2., relacionados con la naturaleza de las muestras y las características limitantes del equipo instrumental utilizado.

Solucionados determinados problemas técnicos que a priori pudieran plantearse, es conveniente desarrollar la fase del estudio destinada a obtener las condiciones óptimas del proceso para la determinación de la CIC en suelos, en cada una de sus etapas (saturación, lavado y determinación cuantitativa) así como su estabilidad con el tiempo y su reproductibilidad y precisión a nivel estadístico.

Posteriormente, los valores de la CIC obtenidos en condiciones óptimas deben ser comparados y contrastados estadísticamente con los procedentes de otros métodos de referencia, con la finalidad de obtener correlaciones entre ellos y estudiar su dependencia respecto de la naturaleza de las muestras de suelo consideradas. Análogamente, deben deducirse como consecuencia, las posibilidades de su aplicación y las correspondientes limitaciones en función del tipo de suelo considerado, estableciendo de una forma definitiva la metodología propuesta.

Finalmente, se ha considerado interesante estudiar las nuevas posibilidades ofrecidas por el método en cuestión, analizando su posible aplicación y adaptación a arcillas tipo y a las diferentes fracciones texturales de los suelos anteriormente estudiados, deduciendo posibles relaciones de dependencia entre la CIC de los diferentes suelos y la de sus correspondientes fracciones, especialmente la arcillosa. Análogamente, se

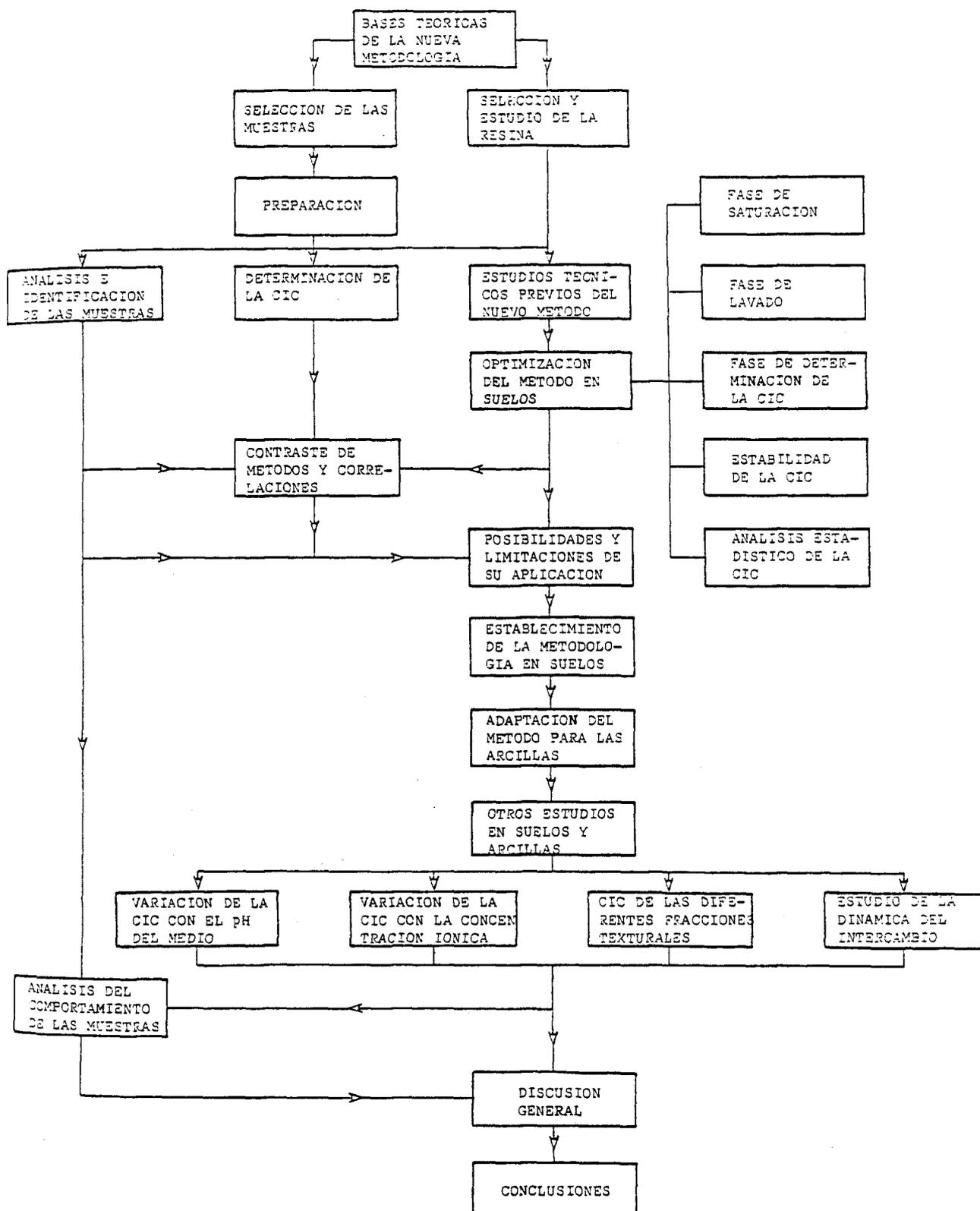


fig. 3.1.- Esquema de trabajo para el establecimiento y aplicación de un nuevo método potenciométrico, para la determinación de la CIC en suelos y arcillas.

plantea el estudio de la CIC de suelos y arcillas en función de parámetros tales como el pH, o concentración iónica de la solución desplazante, y el estudio de la dinámica del intercambio, deduciendo ha de ser posible relaciones entre el comportamiento observado y la naturaleza de las muestras consideradas o el estado de su complejo de cambio.

Como consecuencia lógica del estudio realizado y tras la discusión global de los resultados obtenidos, deben de constatare aquellas conclusiones que hayan quedado patentes a lo largo de los experimentos previstos en este esquema de trabajo.

### 3.2.-BASES DE LA METODOLOGIA PROPUESTA.

En consonancia con el objetivo de esta Tesis y considerando los criterios y planteamientos que a priori deben de tenerse en cuenta, para el establecimiento de un nuevo método potenciométrico para la determinación de la CIC en suelos y arcillas (apartado 2), es necesario plantear como hipótesis de trabajo sobre el que realizar posteriores estudios y optimizaciones, un esquema práctico del proceso y sus diferentes etapas.

En una primera fase, se condiera la posibilidad de saturar en forma ácida las muestras cuya CIC se pretende determinar, al tiempo que se produce la desorción de los cationes intercambiables presentes en el complejo de cambio y la solubilización de carbonatos y sales más o menos solubles, si las hubiere. Esta primera fase, se pretende realizar con resina de intercambio catiónico, sometiendo una cantidad de la misma a intercambio con las muestras en un medio acuoso y proporcionando al conjunto agitación mecánica para favorecer el proceso. La muestra ya saturada en forma ácida se puede separar posteriormente de la resina por filtración.

La centrifugación del filtrado una vez separada la resina, permite decantar la solución en equilibrio y las sales solubilizadas durante la fase de saturación ácida. Sin embargo, parece a priori necesario recurrir a una fase de lavado de las muestras, para eliminar la posible retención de sales disueltas o exceso de acidez de intercambio, mediante líquidos con mayor o menor polaridad ( $H_2O$ , EtOH, etc.), teniendo en cuenta la preservación de las muestras saturadas de una posible hidrólisis

parcial del ión saturante.

Con posterioridad a las fases de saturación y lavado, puede someterse una alícuota de las muestras suspendidas en agua, a intercambio frente a una solución salina de una especie catiónica determinada, en un equipo de valoración automática. El intercambio, se provoca al adicionar a la solución salina desplazante a pH y concentración previamente seleccionados, la suspensión de muestra saturada en forma ácida, produciéndose un descenso inicial del pH que puede ser compensado constantemente por adición de una solución básica del mismo catión desplazante, restituyendo el pH inicial y la concentración del catión hasta el final del proceso de intercambio.

La fase de terminación cuantitativa, finaliza cuando se ha restablecido el pH inicial del sistema. A partir del volumen de base añadido para compensar los meq de hidrogenión intercambiado, la concentración del reactivo utilizado y la cantidad de muestra introducida en el sistema (determinable por el peso de residuo a 105°C de una alícuota de la suspensión), puede deducirse la CIC de las muestras expresándose en meq/100 g.

El proceso puede ser registrado automáticamente, proporcionando información del número de meq intercambiados en función del tiempo y por tanto de la dinámica del intercambio.

### 3.3.-MUESTRAS SELECCIONADAS.

Basándose en el esquema de trabajo propuesto, se han seleccionado una serie de muestras de suelos y arcillas representativas de los diversos tipos de muestra que con mayor frecuencia suelen presentarse. Concretamente, se han seleccionado nueve muestras de suelo y seis muestras de arcilla, cuyas características se detallan a continuación.

#### 3.3.1.-Suelos.

Con el fin de analizar la efectividad del método propuesto en diferentes tipos de suelo y atendiendo al interés eminentemente práctico que la CIC posee en fertilidad y nutrición, se ha considerado conveniente la selección de suelos (algunos de cultivo) con características variables respecto de los tres parámetros básicos que determinan cambios de metodología en la determinación de la CIC, es decir, contenidos variables respecto a la materia orgánica, carbonatos y sales solubles. Se han elegido muestras del "Banco de Suelos" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.) destinado a la normalización de métodos de análisis, por ser consideradas representativas de la variedad de tipos de suelo existentes a nivel nacional, y más concretamente aquellas que permiten disponer de unas variaciones graduales pero considerables respecto de los tres parámetros ya mencionados.

Las muestras dotadas de código de identificación con caracteres alfabéticos relacionado con la provincia de procedencia y dígitos numéricos que las diferencian dentro de la misma

zona geográfica, presentan en síntesis unas variaciones analíticas que cubren contenidos de materia orgánica entre un 0 y 8%, con un contenido medio del 1 al 3%; mientras que los carbonatos oscilan entre un 0% (suelos ácidos o neutros) y un 50%, y su contenido en sales solubles varía desde los catalogados como no salinos hasta los salinos, con predominio de sales diversas entre los que cabe mencionar los suelos salinos-yesosos y los salinos-sódicos.

Todas las muestras seleccionadas se han obtenido de la superficie o capa arable (0-30 cm de profundidad), de acuerdo con las técnicas habituales de muestreo medio para suelos. Tras el muestreo, se han secado al aire y tamizado para obtener la fracción menor de 2 mm de  $\emptyset$  (fracción activa desde el punto de vista edafológico) y posteriormente almacenadas en botellas de polietileno con tapón a presión, con el fin de preservarlas de las variaciones de humedad.

Los datos de interés referentes a su nomenclatura, procedencia y uso, así como algunas de las características que permiten su identificación y diferenciación, se exponen a continuación:

muestra nº 1

código de identificación	PO-3
procedencia .....	Misión biológica de Galicia. Pontevedra
aspecto o morfología .....	Fotografía nº 1
clase textural (internacio- nal) .....	Franco-arenosa

color en seco (cartas Mun-  
 sell)..... 10 YR 4/2, pardo-gris oscuro  
 utilización.....  
 características especiales.. Suelo ácido, no calcáreo y no  
 salino

muestra nº 2

código de identificación.... B-2  
 procedencia..... Instituto de Edafología y Biolo-  
 gía Vegetal de Barcelona.  
 Barcelona  
 aspecto o morfología..... Fotografía nº 1  
 clase textural (internacio-  
 nal)..... Franco-arenosa  
 color en seco (cartas Mun-  
 sell)..... 10 YR 5/4, pardo-amarillento  
 utilización..... Floricultura  
 características especiales.. Suelo neutro, débilmente calcáreo  
 y débilmente salino

muestra nº 3

código de identificación.... MA-2  
 procedencia..... Estación Experimental "La Mayora".  
 Caleta de Velez (Málaga)  
 aspecto o morfología..... Fotografía nº 1  
 clase textural (internacio-  
 nal)..... Franco-arenosa

color seco (cartas Mun-  
sell)..... 2.5 Y 6/2, gris-pardo claro  
utilización.....  
características especiales.. Suelo básico, moderadamente cal-  
cáreo y no salino

muestra nº 4

código de identificación.... Z-6  
procedencia..... Estación experimental "Aula Dei"  
Zaragoza  
aspecto o morfología..... Fotografía nº 1  
clase textural (internacio-  
nal)..... Ligeramente arcillosa  
color en seco (cartas Mun-  
sell)..... 10 YR 7/3, pardo muy pálido  
utilización..... Culvitos anuales de regadío  
características especiales.. Suelo aluvial situado a 2 m so-  
bre el nivel del río Gállego.  
Suelo básico, fuertemente calcá-  
reo y no salino

muestra nº 5

código de identificación.... GR-2  
procedencia..... Estación experimental del Zaidin.  
Granada  
aspecto o morfología..... Fotografía nº 1  
clase textural (internacio-  
nal)..... Franco-arcillo-arenosa

color en seco (cartas Munsell)..... 7.5 YR 5/4, pardo  
 utilización.....  
 características especiales.. Suelo básico, moderadamente cal-  
 cáreo y no salino

muestra nº 6

código de identificación.... SE-2  
 procedencia..... Centro de Edafología y Biología  
 Aplicada del Cuarto. Sevilla  
 aspecto o morfología..... Fotografía nº 1  
 clase textural (internacio-  
 nal)..... Fuertemente arcillosa  
 color en seco (cartas Munsell)..... 7.5 YR 5/0, gris  
 utilización.....  
 características especiales.. Suelo básico, moderadamente cal-  
 cáreo y salino

muestra nº 7

código de identificación.... TF-2  
 procedencia..... Centro de Edafología y Biología  
 Aplicada de Tenerife. Sta. Cruz  
 de Tenerife.  
 aspecto o morfología..... Fotografía nº 1  
 clase textural (internacio-  
 nal)..... Fuertemente arcillosa

color en seco (cartas Munsell)..... 2.5 YR 5/2, rojo pálido  
 utilización.....  
 características especiales.. Suelo básico, notablemente calcáreo y salino-sódico

muestra nº 8

código de identificación.... MU-10  
 procedencia..... Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura. Murcia  
 aspecto o morfología..... Fotografía nº 1  
 clase textural (internacional)..... Ligeramente arcillosa  
 color en seco (cartas Munsell)..... 10 YR 8/2, blanco  
 utilización..... Cultivo del melocotón  
 características especiales.. Suelo básico, notablemente calcáreo y salino-yesoso (Xeric Gypsiorthid según la clasificación por la Soil Taxonomy, U.S.D.A.)

muestra nº 9

código de identificación.... MU-8  
 procedencia..... Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura. Murcia  
 aspecto o morfología..... Fotografía nº 1  
 clase textural (internacio-

nal)..... Ligeramente arcillosa  
 color en seco (cartas Mun-  
 sell)..... 10 YR 8/1, blanco  
 utilización..... No cultivado  
 características especiales.. Suelo básico, fuertemente calcá-  
 reo, salino y débilmente yesoso  
 (Gypsic-Calciorthid según la cla-  
 sificación por la Soil Taxonomy,  
 U.S.D.A.)

### 3.3.2.-Arcillas.

El interés de la determinación de la CIC en arcillas, obedece al hecho de que éstas participan muy activamente en los fenómenos de cambio del suelo, y por ser además la CIC una característica válida para la identificación de las arcillas, junto a otras técnicas tales como rayos-X y térmico diferencial o térmico gravimétrico. En consecuencia, se han seleccionado seis muestras de arcilla tipo, representativas de las especies que se hallan en la fracción arcillosa del suelo con mayor o menor grado de evolución, a fin de poder observar el comportamiento de cada una de ellas frente al fenómeno de intercambio catiónico.

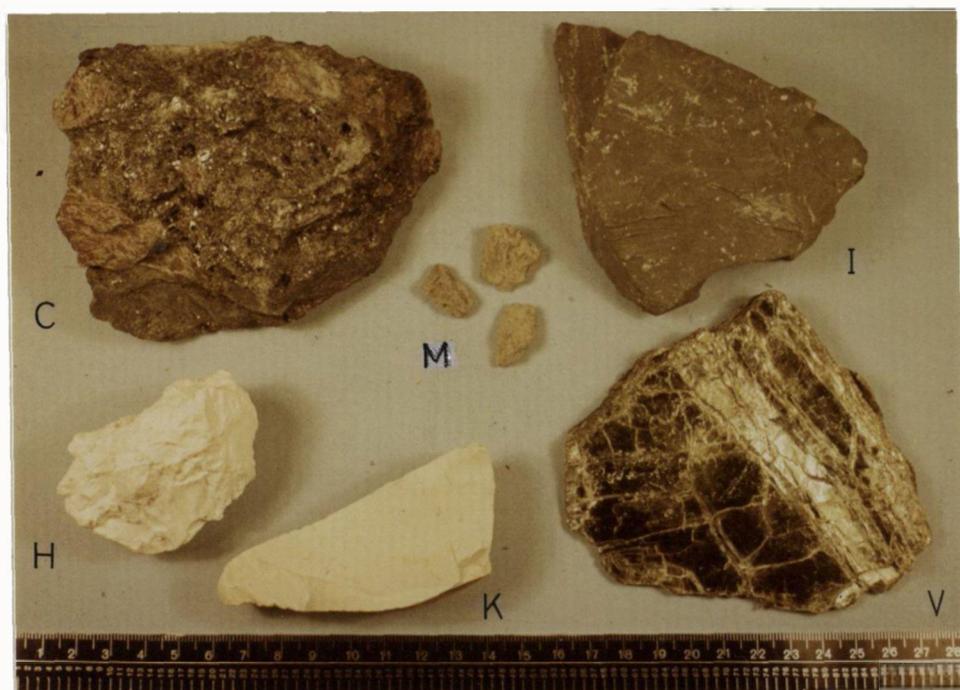
Como especies pertenecientes al grupo de la Caolinita, se han seleccionado la Caolinita y la Halloisita que son las más comunes en la fracción arcillosa del suelo y poseen baja CIC. Del grupo de las arcillas micáceas (de CIC media), la seleccionada ha sido la Illita, mientras que la Montmorillonita lo ha sido dentro de las Smectitas, caracterizándose por su notable

muestra nº	código de identifi- cación	especie	localidad de procedencia	ref. WARD'S	ref. API	aspecto morfológico
1	K	Caolinita	Mesa Alta (New Mexico)	48W0290	9	fotografía nº 2
2	H	Halloisita	Eureka (Utah)	48W0130	13	"
3	I	Illita	Rochester (New York)	46W0315	35	"
4	M	Montmorillo- nita (Bento- nita)	Clay Spur (Wyoming)	46W0435	26	"
5	V	Vermiculita (Zonolita)	Libby (Montana)	46W8580	-	"
6	C	Clorita	Calaveras Co. (California)	46W1850	-	"

tabla 3.1.- Datos característicos de las diferentes muestras de arcilla seleccionadas.



fotografía nº 1.- Aspecto morfológico de las diversas muestras de suelo seleccionadas.



fotografía nº 2.- Aspecto morfológico de las diversas muestras de arcilla tipo seleccionadas.

capacidad de cambio. Así mismo, la Vermiculita (con valores máximos de la CIC) y la Clorita, se han elegido como representantes más características de sus respectivos grupos, a los cuales dan nombre.

Estas arcillas tipo, han sido proporcionadas por WARD'S Stabliment Inc Company de Rochester, NY (USA), distribuidora de arcillas procedentes de yacimientos con elevada pureza. Pertenecen al proyecto de recolección de minerales arcillosos standar del American Petroleum Institute (API) o equivalentes, siendo materiales de estudio utilizados en la mayoría de los trabajos actuales relacionados con el tema.

Las muestras suministradas en masas compactas de un tamaño comprendido entre 5-10 cm<sup>3</sup>, se han homogeneizado por trituración y molturación en molino de bolas hasta un tamaño de partícula inferior a 200  $\mu$ m de  $\emptyset$  y almacenadas en botellas de polietileno con tapón a presión.

Las características de las muestras de arcilla seleccionadas, relacionadas con su naturaleza, procedencia, referencia o equivalencias API y morfología, se resumen en la tabla 3.1 .

### 3.4.- CARACTERISTICAS DEL EQUIPO DE VALORACION AUTOMATICO.

De acuerdo con las bases de la metodología expuesta en el apartado 3.2., es necesario utilizar un equipo de valoración adecuado, capaz de controlar y compensar de forma automática las variaciones de pH, y que permita registrar simultáneamente la dinámica del proceso.

El equipo seleccionado para el desarrollo del nuevo método potenciométrico propuesto, para la determinación de la CIC en suelos y arcillas, ha sido el conjunto de valoración automática RTS-822 de Radiometer (fotografía nº 3), compuesto de los siguientes elementos:

- Medidor de pH, pHM-84. Medidor digital de pH de alta resolución ( $\pm 0.001$  unidades de pH) dotado de mandos de ajuste, sensibilidad, compensador de temperatura e iso-pH.

- Bureta automática ABU-80. Módulo para la adición automática de reactivo, dotado con contador digital de volumen vertido, bureta de 2.5-0.25 ml, depósito de reactivo y regulador de velocidad de vertido entre 5 y 160 (expresada en % del volumen total de la bureta en ml/min). El contador digital de vertido, proporciona lectura con cifras significativas del orden de 0.001 ó 0.0001 y precisión de  $\pm 0.7 \mu\text{l}$  ( $\pm 0.3 \%$ ) ó  $\pm 0.15 \mu\text{l}$  ( $\pm 0.5\%$ ), actuando con volúmenes de 25 y 0.25 ml respectivamente, en un rango de temperaturas de 5 a 40 °C.

- Unidad electródica TTA-80 (fotografía nº 4). Módulo de alojamiento para los electrodos y recipiente de reacción, con cabezal dotado de agitador a 2500-5000 rpm, entrada y salida de gases para trabajo en atmósfera controlada, entrada capilar

de reactivo dosificado por la bureta automática y aberturas para entrada o toma de muestras y control de temperatura. Los recipientes de reacción son de polietileno con una capacidad práctica entre 5 y 50 ml, cierre ajustado con el cabezal fijo y posible adaptación de camisa termostática. La unidad electródica va provista del par de electrodos vidrio-calomelanos tipo G2040 y K4040 de Radiometer respectivamente.

- Registro gráfico REC-80. Módulo para el registro gráfico, con ancho de registro útil de 25 cm y velocidad controlable e independiente del papel de registro y trazador, con el fin de poder actuar según la forma seleccionada, siendo la precisión de su desplazamiento del orden de  $\pm 0.2\%$  y  $\pm 0.05\%$  respectivamente. Está dotado así mismo de escalas de ampliación, selección del punto de origen y punto final de trazado, así como de unidad de derivación automática REA-260 que proporciona la función derivada.

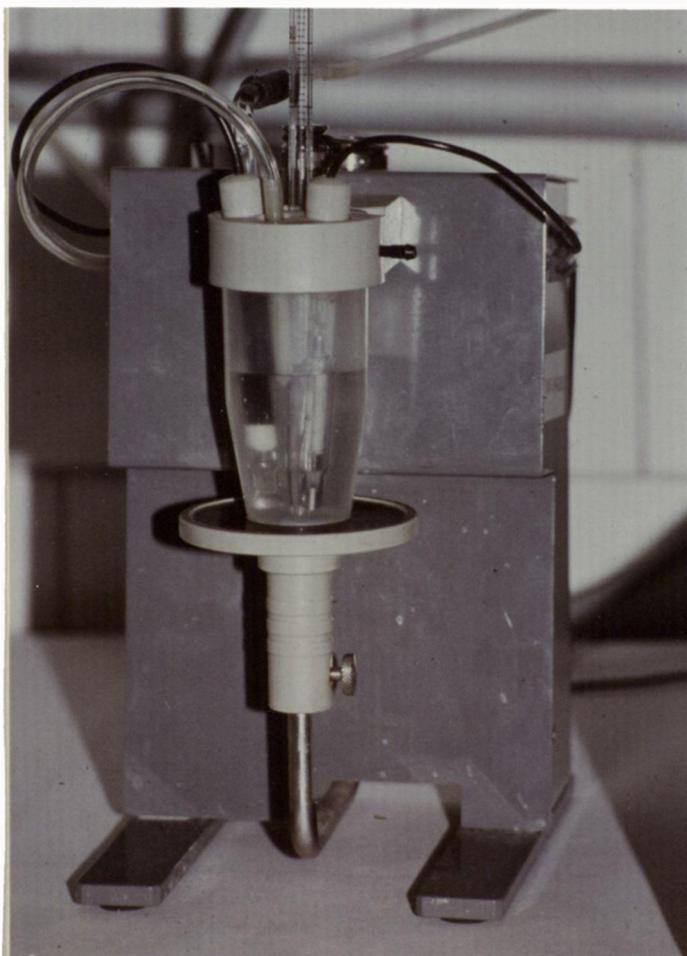
- Unidad de control TTT-80. Módulo de control automático diseñado para controlar y coordinar la acción conjunta de los restantes módulos del equipo. Está dotado de selector para la elección de la modalidad de actuación (neutralización convencional, neutralización controlada, valoración a pH constante, etc), selector de pH final y mando para seleccionar el margen de variación de pH controlable.

El conjunto de valoración automática RTS-822 permite trabajar en las modalidades siguientes:

- Variación de pH en función del tiempo
- Neutralización convencional



fotografía nº 3.- Conjunto de valoración automático RTS-822 de Radiometer, utilizado para la determinación de la CIC por el nuevo método potenciométrico.



fotografía nº 4.- Aspecto de la unidad electródica TTTA-80 donde se realiza el intercambio iónico.

- Neutralización controlada
- Valoración a pH constante

La determinación de la CIC por el nuevo método en estudio , debe realizarse mediante la actuación del equipo de valoración automática en la modalidad de pH constante, efectuando adiciones de reactivo de forma controlada y siempre que sea necesario, a fin de que el sistema sometido a control se mantenga a un pH constante preseleccionado. Paralelamente, se puede obtener el registro gráfico de la cantidad de reactivo adicionado en función del tiempo. El consumo de reactivo es constatado por el movimiento discontinuo de la carta de registro, mientras que el trazador analiza el tiempo transcurrido moviendose a velocidad constante, siendo las velocidades de ambos movimientos independientes y previamente seleccionables.

El mantenimiento del pH constante durante la reacción, es posible a través del sistema de señal eléctrica generada por descompensación del pH inicial registrado, que indica y controla la respuesta del equipo en cada instante. Dado un sistema con un pH inicial que se pretende mantener fijo, si éste varía a consecuencia de una reacción interna o acción externa provocada, se establece una diferencia de potencial proporcional a dicha variación que genera instantaneamente la orden de adición de reactivo (a flujo de vertido constante previamente seleccionado). Esta adición se efectua mediante la bureta automática, produciendose una disminución de la variación de pH inicial y consecuentemente de la diferencia de potencial generada, hasta que su valor final sea inferior o superior (según el sentido de la variación de pH)

al punto de compensación en una medida preestablecida (banda proporcional o margen de fluctuación y control). En este momento se produce un control automático de las adiciones de reactivo, haciéndolas de duración proporcional a la diferencia de potencial todavía por compensar y creciendo o decreciendo controladamente el pH hasta alcanzar nuevamente el pH inicial.

Este proceso, tiene lugar de forma instantánea y continuada permitiendo así, un control efectivo del pH con márgenes de fluctuación seleccionables entre 0 y 5 unidades de pH.

### 3.5.-OTRAS TECNICAS Y METODOLOGIAS UTILIZADAS.

Además de la metodología propuesta para la determinación de la CIC, cuyas bases se han descrito en el apartado 3.2., para la realización de este estudio se han utilizado otras técnicas y metodologías, la mayoría de las cuales son habituales en el estudio de suelos y arcillas. En este apartado se pretende pues describir el fundamento de dichas técnicas, proporcionando además las fuentes bibliográficas donde se hallan descritos con detalle.

#### 3.5.1.-Técnicas empleadas en el análisis de suelos.

El estudio de las muestras, además de recopilar la información sobre su procedencia, morfología, utilización, etc., requiere una serie de análisis de tipo físico, químico y mineralógico que permitan conocer sus características más importantes.

Estos análisis se han efectuado, mientras no se especifique lo contrario, en la fracción menor de 2 mm de  $\emptyset$  seca al aire y los resultados expresados en % o meq/100 g de suelo seco a 105 °C, mediante corrección por el porcentaje de humedad retenida.

##### A.-Toma de muestras y tratamientos previos.

Se ha efectuado mediante un muestreo medio de las correspondientes parcelas o áreas geográficas homogéneas, obteniéndose en cada caso, un mínimo de 20 tomas de la superficie o parte arable (0 a 30 cm de profundidad).

Posteriormente, se han extendido las muestras para su

secado del aire (temperatura de 20-30° C y humedad relativa del 20 al 60%) durante un mínimo de 24 horas. Esta operación es absolutamente necesaria, debido a que una desecación a 105 °C, pueden producir alteraciones que modifican posteriormente el resultado de ciertas técnicas analíticas.

Después del secado al aire, se tamizan las muestras para obtener la "tierra fina" o fracción activa del suelo desde un punto de vista edafológico, constituida por las partículas de tamaño inferior a 2 mm de Ø. El proceso se efectúa manual o mecánicamente cuidando de deshacer los agregados de partículas por presión.

Las muestras así tratadas, son almacenadas en recipientes de polietileno con tapón a presión, a fin de evitar contaminaciones y variaciones importantes de humedad.

Los detalles de la toma de muestras así como de los tratamientos previos, han sido descritos por Jackson (251).

#### B.-Color.

El color se ha determinado sobre el suelo seco al aire por comparación visual de las muestras y las cartas de color "Munsell", basadas en una ordenación sistemática de la gama de coloraciones posibles en el suelo según el sistema Munsell, descrito con detalle en la "Soil Taxonomy" del U.S.D.A. (37).

La coloración obtenida, se proporciona con la notación numérica decimal de sus componentes ("hue", "value" y "chroma"), y su denominación tradicional correspondiente.

### C.- Humedad.

El contenido en agua de la fracción inferior a 2 mm de  $\phi$  de las muestras secas al aire, se determina a través de la pérdida de peso por secado a 105 °C hasta peso constante, según Bascomb (180). La cantidad de muestra utilizada es del orden de 5 g con precisión de 0.01 g y el tiempo de secado normal de 12-24 h, después del cual deben enfriarse las muestras en desecador hasta su pesada final. El resultado se expresa en porcentaje de agua retenida por el suelo seco al aire.

### D.- Análisis granulométrico y clasificación textural.

El análisis granulométrico, refleja la cantidad existente en peso, de las diversas fracciones presentes en la muestra (atendiendo al tamaño de partícula), expresada en porcentaje respecto al peso de muestra seca a 105 °C.

El análisis, se ha realizado mediante el método de la pipeta Robinson, adoptado por la International Soil Sci. Soc. (ISSS), que se basa en determinar el peso de residuo seco a 105 °C presente en unas alicuotas de la suspensión de muestra previamente dispersada, tomadas a los tiempos de sedimentación libres previstos por la Ley de Stokes, para un tamaño de partícula, temperatura y nivel de toma de muestra considerados.

Los pormenores del método son descritos por Day (276) y el U.S.D.A. (269), mientras que los pretratamientos necesarios se han realizado según Robert y Tessier (277).

Unos 10 g de muestra con precisión 0.001 g, son sometidos a tratamiento previo (según el método de Roberts), para la

destrucción de los agentes cementantes causantes de la agregación de las partículas (carbonatos y materia orgánica), mediante tratamientos reiterativos con disolución de NaOAc (M) - HOAc (0.5 M) amortiguada a pH 5 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% respectivamente, hasta su destrucción. Posteriormente se lavan las muestras hasta eliminar la presencia de sales poco solubles como el yeso, que dificultan la dispersión de la muestra.

Eliminados los agentes cementantes y las sales presentes, se seca la muestra durante 12 h a 105 °C, pesando el residuo con precisión 0.001 para conocer el peso seco de referencia. La muestra es dispersada en agua a continuación, adicionando 10 ml de solución de hexametáfosfato sódico-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y sometiéndola a agitación mecánica. Paralelamente se determina el residuo seco de dispersante utilizado.

Una vez dispersa la muestra, se filtra por tamiz de 0.05 mm a fin de separar la fracción (2-0.05 mm) que es secada a 105 °C y tamizada nuevamente para obtener subfracciones de la fracción anterior. El filtrado, recogido en probeta de 1 litro enrasado y homogeneizado, se deja sedimentar seleccionando los tiempos de toma de muestra mediante la tabla 1 del anexo, para obtener las alicuotas correspondientes a las fracciones (20-50 μ) (2-20 μ) y (< 2 μ), mediante succión y con ayuda de una pipeta "Robinson" de 20 ml de capacidad, a una profundidad de 10 cm de la superficie libre. Las alicuotas obtenidas, se secan a 105 °C con el fin de obtener el porcentaje en peso de cada fracción calculado respecto al peso seco a 105 °C inicial o de referencia.

En este caso, se han determinado los porcentajes de

las fracciones (2-1), (1-0.5), (0.5-0.2), (0.2-0.1), (0.1-0.05), (0.05-0.02), (0.02-0.002) y ( $< 0.002$ ), expresadas en mm de diámetro. A partir de ellos se han detenido las curvas de distribución de frecuencias y los porcentajes de las fracciones arena, limo y arcilla, respecto al peso seco de referencia (sin agentes cementantes ni sales solubles) o al peso inicial seco a 105 °C, en los sistemas U.S.D.A. e internacional de acuerdo con sus respectivas clasificaciones proporcionadas en la tabla 2 del anexo. Estos porcentajes de arena, limo y arcilla, permiten obtener a partir de los correspondientes diagramas triangulares de textura (fig. 1 del anexo), la clasificación textural que define la proporción entre dichas fracciones y el tipo de partículas que marcarán fundamentalmente las propiedades físicas y el comportamiento de la muestra global analizada.

#### E.- Obtención de las diversas fracciones texturales.

Para obtener las distintas fracciones texturales de las muestras de suelo, con posibilidad de ser utilizadas en estudios de tipo mineralógico y en la determinación de ciertas propiedades químico-físicas, no resulta adecuado practicar la dispersión con hexametáfosfato indicada en el análisis granulométrico y utilizada en el método internacional. Por ello, se ha aplicado el método de Robert y Tessier (277) en su totalidad.

Se parte de 20-30 g de suelo seco al aire y tamizado (según el contenido en carbonatos y sales solubles) y tras efectuar los pretratamientos necesarios para eliminar los agentes cementantes tal y como se indicó en el análisis granulométrico, se trata la muestra con NaCl N/10. Después de la saturación sódica

durante una noche, sedimentación y decantación posterior, se dispersa mediante agitación mecánica durante un mínimo de 4 h, con 300 ml de agua a pH 9 por adición de NaOH 0.5 N. Nuevamente se sedimenta el filtrado en probeta de 1, y se separan las correspondientes fracciones empezando por la de menor tamaño, mediante sifonación y dispersión sucesivas a tiempos y profundidades establecidas de acuerdo con la Ley de Stokes, al igual que en el método internacional anteriormente descrito.

Las suspensiones obtenidas, son neutralizadas a 6.5 con HCl 0.2 N y floculadas con  $MgCl_2$  N, y posteriormente decantadas y lavadas hasta eliminación de cloruros. Estas fracciones se secan al aire o en estufa a 30-40°C y se homogenizan por ligera molturación en mortero de ágata, excepto la cantidad necesaria de fracción fina ( $< 2 \mu m$  de  $\emptyset$ ) que debe conservarse en condiciones de humedad, para la preparación de los correspondientes agregados orientados utilizados en la determinación mineralógica por difracción de rayos-X.

#### F.- Mineralogía de la fracción gruesa.

El estudio mineralógico de la fracción gruesa, se ha efectuado por microscopía óptica mediante un microscopio polarizante o petrográfico modelo "Nikon S-P".

La fracción gruesa seleccionada para el estudio mineralógico de las muestras de suelo estudiadas, es de 50-500  $\mu m$  que corresponde básicamente a la fracción arena fina, por cuanto las fracciones inferiores enmascaran el reconocimiento óptico de los minerales en grano, y la presencia de la arena de tamaño superior a los 0.5 mm de  $\emptyset$  no permite obtener una buena homogenei-

dad de la muestra para su observación. Esta fracción de 50-500  $\mu$ m se consigue por tamización de la fracción superior a los 50  $\mu$ m, procedente de la separación de las diversas fracciones del suelo indicada en el apartado anterior (E), o bien del análisis granulométrico (apartado D).

Una vez obtenida la fracción gruesa más homogénea para el análisis mineralógico, se procede a una separación densimétrica con bromoformo ( $d \approx 2.9$ ) para la obtención de las fracciones "pesada" y "ligera" que deben someterse directamente a examen, después de lavadas con alcohol, secadas a 105 °C y pesadas para conocer el porcentaje en peso de cada una de ellas.

El estudio de ambas fracciones, se realiza montando una parte de las mismas en portaobjetos con bálsamo de Canadá (fracción pesada) y mezcla de nitrobenzol y clorobenzol en proporción 10.5:4 ml (fracción ligera). En ambos casos se procede a la identificación de especies minerales y recuento del número de granos de cada una de ellas, así como de opacos y transparentes, expresándose el resultado en porcentaje respecto al número total de granos observados o bien mediante una estimación cuantitativa basada en la escala de Tyler y Marden.

La identificación de las diversas especies mineralógicas se consigue mediante el análisis con luz ortoscópica y conoscópica, observando parámetros tales como color, brillo, hábito, exfoliación, fractura, pleocroismo, isotropía y anisotropía, extinción, carácter y signo óptico, etc. Sin embargo, se ha restringido a las especies minerales más significativas y de mayor importancia en suelos. En el caso de la fracción ligera (integra-

da básicamente por Cuarzo y Feldespato ), se utiliza su diferente visibilidad al incluirlos en nitrobenzol-clorobenzol para su diferenciación.

El proceso seguido y los criterios de identificación utilizados, se basan en la metodología expuesta por J. Perez Mateos (275).

#### G.-Mineralogía de la fracción fina.

El análisis mineralógico de la fracción fina, se realiza por difracción de rayos-X sobre muestra inferior a los 2  $\mu\text{m}$  de  $\phi$ , obtenida en la separación de las diversas fracciones textuales de las muestras de suelo mediante el método de Robert y Tessier (según se indica en el apartado E) y no del análisis granulométrico.

La fracción arcilla así obtenida, saturada con  $\text{Mg}^{2+}$  y conservada en estado húmedo, es utilizada posteriormente para la preparación de las correspondientes láminas o agregados orientados que serán sometidos a difracción de rayos-X. Las láminas de arcilla orientadas, se preparan a partir de una suspensión de dicha fracción en agua, homogeneizada y dispersada por agitación previa, con la que se cubren totalmente los portas (adecuados para el difractómetro a utilizar) que por deposición reposada y secado al aire durante un mínimo de 24 h, quedan recubiertos de una fina capa de arcilla.

Estas placas orientadas (obtenidas por triplicado para cada muestra) con depósito de arcilla magnésica y contenido en humedad homogéneo, se exponen a diferentes tratamientos para su posterior estudio. En cada muestra, una de las láminas orien-

tadas se conserva en las condiciones iniciales (N), mientras que las otras se someten respectivamente a un tratamiento de saturación con etilenglicol en estufa a 110 °C durante 3 ÷ 4 h (EG) y a un tratamiento térmico de igual duración a 550 °C (Q).

Los agregados orientados previamente tratados, se han analizado por difracción de rayos-X en un aparato Philips PW-11-30 dotado de monocromador de grafito y anticátodo de Cu, utilizando la radiación  $K_{\alpha}$  principal. En estas condiciones, se obtienen los correspondientes difractogramas que permiten deducir los espaciados reticulares característicos de los principales tipos de arcilla presentes en la muestra, así como sus intensidades relativas. La identificación se ha realizado en función de dichos parámetros y sus variaciones, de acuerdo con los criterios expuestos por Thorez (278) sintetizados en la tabla 3 del anexo.

#### H.- pH.

El pH de las muestras, se ha determinado en agua (pH actual) y en KCl N (pH potencial) mediante el método de la pastasaturada descrito por Jackson (251).

La pasta saturada se consigue a partir de la muestra de suelo seca al aire y tamizada, adicionando sucesivamente pequeñas dosis del reactivo ( $H_2O$  o KCl), hasta conseguir por agitación manual un grado de humedad uniforme en toda la muestra, y suficiente para que la fluidez de la misma permita la propia recuperación de las deformaciones producidas en su superficie, sin que aparezca un sobrenadante de agua.

En estas condiciones, se deja reposar el sistema a

fin de favorecer el equilibrio entre las fases sólida y líquida, restableciendo las posibles pérdidas por evaporación, y se determina el pH del sistema por inmersión del grupo electródico. En este caso, se ha utilizado un pH-metro modelo 29 equipado con electrodo combinado tipo 6K2401 de Radiometer.

### I.-Carbonatos.

El contenido de carbonatos totales en las muestra, se determina por volumetría del  $\text{CO}_2$  desprendido al atacar las mismas con HCl 1:1. El proceso se realiza en el calcímetro de Bernard, donde el  $\text{CO}_2$  desprendido en el ataque provoca un desnivel del agua saturada de  $\text{CO}_2$  contenida en un tubo en "U" de ramas graduadas. Paralelamente y para evitar la influencia de las condiciones de presión y temperatura, se realiza una prueba en blanco con  $\text{CaCO}_3$  anhidro previamente desecado. El resultado se expresa en porcentaje de carbonatos en forma de  $\text{CaCO}_3$  sobre suelo seco a 105 °C.

El método tiene una precisión del 10% para contenidos en  $\text{CaCO}_3$  del orden de 5% si se utiliza un gramo de muestra, debiéndose utilizar cantidades del orden de 10-20 g si se desea determinar contenidos del orden del 1% con errores del mismo tipo.

En nuestro caso se han utilizado cantidades de muestra entre 1 y 20 g debido a la gran variación del contenido en carbonatos que presentan las muestras. La técnica utilizada es descrita por Bascomb (180) y Allison y Moodie (276).

### J.- Salinidad.

El contenido en sales solubles de una muestra de suelo, está directamente relacionado con la conductividad eléctrica (CE) que presenta un extracto acuoso del mismo, por ello la determinación de la CE es el procedimiento normalmente utilizado en suelos para detectar el grado de salinidad presente. (Jackson (251), Richards (12)).

Se ha utilizado un extracto acuoso de las muestras, obtenido por agitación mecánica durante 2 horas de 10 g de muestra seca al aire y tamizada (con precisión 0.01 g) y agua en una relación 1:5 p/v, seguido de una sedimentación durante 30 minutos y filtrado.

En el extracto obtenido, se determina la conductividad mediante conductímetro y célula conductimétrica, expresándose en mmhos/cm a 25 °C, lo que supone realizar una corrección de la lectura en función de la temperatura.

La conductividad del extracto en relación 1:5 multiplicada por el factor 2.5, proporciona un valor aproximado de la CE obtenida en extracto a pasta saturada, con el que poder comparar el grado de salinidad de las muestras de acuerdo con el criterio establecido por el personal del Laboratorio de Salinidad de Riverside, U.S.A. (12) (fig. 2 del anexo).

El conductímetro y célula conductimétrica utilizados, son del tipo CDM2e y CDC104 de Radiometer respectivamente.

La identificación de las especies iónicas más importantes relacionadas con la presencia de sales solubles en el suelo ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ), también se ha

realizado en el extracto acuoso 1:5 p/v obtenido anteriormente.

En el caso de las especies catiónicas,  $K^+$  y  $Na^+$  se han detectado en el extracto mediante fotometría de llama, con ayuda de curvas de calibrado de 0-10 y 0-15 ppm respectivamente. El  $Ca^{2+}$  y el  $Mg^{2+}$ , han sido determinados por complexometría con EDTA N/50, en un medio a pH convenientemente seleccionado para la determinación conjunta ( $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ ) o aislada del  $Ca^{2+}$ , y en presencia de NET y calconcarboxílico respectivamente como indicadores.

En cuanto a los aniones, los carbonatos y bicarbonatos se han determinado en una alícuota del extracto por neutralización con  $H_2SO_4$  0.01 N, hasta viraje de la fenolftaleína ( $CO_3^{2-}$ ) y posteriormente del anaranjado de metilo ( $HCO_3^-$ ). Los cloruros ( $Cl^-$ ) han sido determinados por valoración con  $AgNO_3$  utilizando  $K_2CrO_4$  saturado de  $AgNO_3$  como indicador. En el caso de los sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ) la determinación se ha realizado por gravimetría del  $BaSO_4$ , previa eliminación de los carbonatos por neutralización con HCl hasta viraje del naranja de metilo y ebullición en exceso de ácido. Eliminados los carbonatos, se precipita el  $BaSO_4$  con  $BaCl_2$  manteniendo el sistema en baño maría hasta precipitación completa, se lava con agua caliente, y se filtra el precipitado que posteriormente es llevado a calcinación.

A partir de los cationes presentes en el extracto expresados en meq/l, se obtiene un valor de especial interés en suelos salinos, como es el SAR (relación de adsorción de sodio).

$$\text{SAR} = \frac{\text{Na}^+}{\sqrt{\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}{2}}}$$

La totalidad de los métodos indicados para la determinación de las diversas especies iónicas presentes en el extracto acuoso, son detallados por Jackson (251) y Richards (12).

#### K.-Carbono y materia orgánica.

El contenido en carbono de las muestras, se determina por el método de Walkley-Black descrito por Allison (276). Se basa en la oxidación de la materia orgánica presente en muestras de suelo del orden de 1 g  $\pm$  0.01 (secas al aire y tamizadas), con  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  N en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado durante 30 minutos. Después de la oxidación, se valora el exceso de reactivo no consumido con sal de Mohr  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  0.5 N, en presencia de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado y difenilamina como indicador, hasta viraje. Paralelamente se realiza una prueba en blanco, a fin de corregir la alteración de la sal de Mohr.

El resultado se expresa en porcentaje de carbono orgánico (% C) respecto al peso de suelo seco a 105 °C, o bien en porcentaje de materia orgánica (% MO) multiplicando el % C por el factor 1.724 (factor de Bammelen), obtenido experimentalmente mediante análisis de los diferentes tipos de materia orgánica presente en el suelo.

### L.- Fraccionamiento de la materia orgánica.

Se ha realizado para un mejor conocimiento de la naturaleza de la materia orgánica presente en las muestras de suelo, utilizando el método propuesto por M. Colas y J. Saña (279).

Consiste en tratar  $8 \text{ g} \pm 0.001$  de fracción activa y seca al aire de suelo, previamente molturada a  $200 \mu\text{m}$ , con solución extractante ( $\text{NaOH } 0.1 \text{ M} - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \text{ } 0.1 \text{ M}$ , 1:1) en proporción 1:10 durante media hora, con agitación en baño termostático a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y en atmósfera de nitrógeno.

Después de centrifugar y decantar, se neutraliza el líquido sobrenadante con  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 5 \text{ N}$ , sometiendo el residuo a una nueva extracción y finalmente a lavados consecutivos con 10 ml de solución extractante y de agua destilada. Los extractos y lavados obtenidos, después de neutralizados se reúnen en aforado de 250 ml, para la determinación posterior de ácidos fúlvicos (AF) y ácidos húmicos (AH). El residuo, se seca a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  y se reserva para el análisis de las huminas (H) y la materia orgánica no humificada o libre (L).

En una porción del extracto, se determina el contenido global de AF y AH por oxidación con  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ N}$  en medio sulfúrico concentrado y valoración colorimétrica del  $\text{Cr}^{3+}$  a  $590 \text{ nm}$ , con ayuda de patrones de glucosa igualmente tratados. En otra porción del mismo, se determinan AH por idéntico procedimiento, previa precipitación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y redisolución con  $\text{NaOH } 0.1 \text{ N}$ .

En una parte del residuo, (del orden de  $4 \text{ g} \pm 0.1 \text{ mg}$ ) se practica la separación densimétrica con etanol-bromoformo 1:1 ( $d = 2.0$ ) por dos veces consecutivas, secando el residuo (frac-

ción pesada o huminas) a 105 °C. En 0.5-1.5 g  $\pm$  0.01 de la fracción pesada y del residuo global, se determina el carbono orgánico mediante el método de Walkley-Black descrito en el apartado anterior. Por diferencia, puede conocerse el contenido en materia orgánica no humificada.

Los resultados, se expresan en porcentaje de carbono orgánico en sus diversas formas, respecto al peso de muestra seca a 105 °C o bien respecto del carbono orgánico total. (% C, % C<sub>AF</sub>, % C<sub>AH</sub>, % C<sub>H</sub>, % C<sub>L</sub>).

#### M.- Nitrógeno total.

La determinación del nitrógeno total se basa en el método semimicro-Kjeldahl modificado, descrito por Bremner (276). El nitrógeno es determinado en las muestras de suelo (1g  $\pm$  0.01 seco al aire y tamizado) por mineralización previa del mismo durante 45 minutos en baterías de ataque Kjeldahl, en presencia K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para facilitar el aumento de temperatura en la digestión y de un catalizador integrado por CuSO<sub>4</sub> y Se, provocando la transformación del nitrógeno total (excepto nitratos, en proporción ínfima respecto al nitrógeno amoniacal y orgánico) a nitrógeno amoniacal. Una vez digerida la muestra, se procede al destilado del NH<sub>3</sub> en un aparato "Bouat" por la acción de solución saturada de NaOH y calor, recogiénolo sobre NCl N/70 con indicador (rojo de metilo-verde de bromocresol) y neutralizándolo por adición de reactivo mediante microbureta.

El resultado se expresa en porcentaje de nitrógeno (% N) respecto al peso de muestra seco a 105 °C.

N.-CIC y bases extractables por  $\text{NH}_4\text{OAc}$  N a pH 7.

El método más extendido para la determinación de la CIC y de las bases extractables (solubles más intercambiables) en suelos, es sin duda el del  $\text{NH}_4\text{OAc}$  a pH 7 adoptado como técnica oficial americana. Este método tiene algunas variantes, pero el aplicado en este caso es el de percolación en columna con desplazamiento y destilación semimicro-Kjeldahl, descrito por la U.S.D.A. (269).

Consiste en desplazar los cationes extractables y saturar paralelamente en forma amónica el complejo de cambio del suelo, al percolar en columna sobre  $10 \pm 0.01$  g de suelo seco al aire y tamizado, 250 ml de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  N a pH 7. En el extracto recogido en aforado de 250, se determinan las bases extractadas  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  (por fotometría de llama) y  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (por complexometría con EDTA).

Posteriormente, se lava la muestra con EtOH del 96% hasta eliminar el exceso de ión amonio (comprobable por el reactivo de Nessler) y se desplaza con 250 ml de NaCl acidulado al 10%, recogiendo el percolado en aforado a fin de utilizar una alícuota de dicha solución para la obtención de la CIC, mediante la determinación del  $\text{NH}_4^+$  retenido por destilación semimicro-Kjeldahl. La determinación se realiza por destilación con NaOH y calor, recogiendo el destilado sobre HCl 0.05 N en presencia de indicador (rojo de metilo y verde de bromocresol) y neutralizando paulatinamente por adición del reactivo mediante microbureta.

A través de este método, pueden obtenerse en un mis-

mo proceso la CIC expresada en meq/100 g de suelo seco a 105 °C y la suma de bases extractables ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ), parámetros ambos de gran interés para definir el estado del complejo de cambio. Sin embargo, tan sólo en el caso de suelos no calcáreos no salinos, el término bases extractables coincide con el de bases intercambiable, mientras que en el resto de casos es necesario efectuar una corrección en función de los cationes solubilizados, no siempre factible de realizar (apartados 1.8.2.-1.8.3.).

#### 0.- CIC mediante $\text{BaCl}_2$ -TEA a pH 8.1.

Este método, establecido por Bascomb (179) y adoptado por el "Soil Survey" inglés (180), se basa en el método de Melich en cuanto al reactivo de saturación, pero tiene variaciones muy importantes en la fase de desplazamiento y en la determinación cuantitativa. En principio, es aplicable a suelos calcáreos y no calcáreos, no salinos, y a las arcillas o fracciones arcillosas ( $< 2 \mu\text{m}$  de  $\emptyset$ ).

Las muestras de  $5 \text{ g} \pm 0.01$  de suelo seco al aire y tamizado, son taradas en tubo de centrífuga de 250 ml y tratadas con 100 ml de  $\text{BaCl}_2$ -TEA N a pH 8.1 durante 1 h, centrifugando y decantando a continuación el líquido sobrenadante (tratamiento sólo necesario para suelos calcáreos). Posteriormente, se mantienen en contacto durante una noche con 200 ml del mismo reactivo a fin de saturar las muestras y se decanta nuevamente previa centrifugación. El lavado se realiza con 200 ml de agua anotando nuevamente el peso del conjunto después de centrifugar y decantar. El desplazamiento se realiza mediante tratamiento

con 100 ml de  $\text{MgSO}_4$  0.05 N durante 2 h y tras nueva centrifugación y decantación se determina el  $\text{Mg}^{2+}$  en exceso presente en una alícuota del líquido en equilibrio, por complexometría con EDTA 0.02 N en medio amoniacal y en presencia de NET como indicador.

A partir de la valoración de la muestra y de la prueba en blanco, se puede calcular la CIC previa corrección por el volumen de agua retenido durante el lavado de la muestra (factor de dilución controlable por la diferencia de peso). El método es igualmente aplicable a arcillas o fracciones arcillosas, tratando  $0.5 \text{ g} \pm 0.001$  de muestra con 25 ml de  $\text{BaCl}_2$  y de  $\text{H}_2\text{O}$ , y utilizando 20 ml de  $\text{MgSO}_4$ .

P.- CIC mediante NaOAc a pH 8.2.

Método establecido por Bower y col. (199) para la determinación de la CIC, especialmente en suelos salinos y adoptado posteriormente por el Laboratorio de Salinidad de Riverside, USA (12).

Consiste en tratar  $5 \pm 0.01 \text{ g}$  de suelo seco al aire y tamizado, durante 3 veces consecutivas con 33 ml de NaOAc N a pH 8.2 en tubo de centrifuga, procediendo al centrifugado y decantado del líquido sobrenadante en cada ocasión. Posteriormente, se efectúan 3 etapas de lavado como mínimo, con 33 ml de EtOH del 95% y se determina la CE del tercer lavado que debe ser inferior a los  $40 \mu\text{mhos/cm}$ . El desplazamiento, se efectúa con un triple tratamiento con 33 ml de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  N a pH 7 recogiendo el extracto en matraz aforado de 100, en una porción del cual se determina el  $\text{Na}^+$  por fotometría de llama, permitiendo calcu-

lar la CIC en meq/100 g de suelo seco a 105 °C.

### 3.5.2.-Técnicas empleadas en el análisis de arcillas.

Muchas de las técnicas empleadas en el análisis de suelos, carecen de utilidad o significación en el caso de las arcillas, cuya identificación se basa fundamentalmente en los datos de procedencia, el conocimiento de su naturaleza mineralógica y el análisis químico global, aunque pueda complementarse con otros datos de tipo físico, químico-físico y cristal-químico.

En el caso de los minerales arcillosos, la técnica de mayor utilidad para proporcionar información fundamental sobre la naturaleza mineralógica, es sin duda la difracción de rayos-X. Por ello, teniendo en cuenta que en este caso se trata de muestras de arcilla tipo, procedentes de yacimientos de alta pureza y previamente verificadas, se ha limitado su estudio a la comprobación mineralógica mediante difracción de rayos-X, realización de un análisis granulométrico para conocer información adicional sobre la distribución de tamaños de partícula y obtención de las diferentes fracciones texturales para su posterior estudio, así como la determinación de la CIC de la fracción fina ( $< 2 \mu\text{m}$ ) de cada una de las muestras.

#### A.-Tratamientos previos.

Debido a que las arcillas tipo suministradas, se presentan en masas compactas de  $5-10 \text{ cm}^3$ , es necesario acondicionar la muestra para asegurar una mayor homogeneidad y representatividad de las subfracciones. Por ello, se han sometido las muestras

a trituración y molturación ligera en molino de bolas de ágata, hasta conseguir un tamaño de partícula inferior a los 200  $\mu\text{m}$ . Las muestras así preparadas, se han conservado en frascos de polietileno con tapón a presión para evitar alteraciones importantes de la humedad.

Los análisis efectuados sobre las muestras de arcilla se han realizado pues sobre fracción inferior a los 200  $\mu\text{m}$  seca al aire, excepto que se indique lo contrario.

#### B.- Análisis granulométrico.

En el caso de las arcillas, el método utilizado para el análisis granulométrico es el de la pipeta Robinson adoptado por la ISSS (269,276), al igual que en las muestras de suelo y descrito en el apartado 3.5.1.D. Sin embargo, se ha realizado a partir de 10 g  $\pm$  0.01 de muestra seca al aire e inferior a los 200  $\mu\text{m}$ , omitiendo los pretratamientos destinados a eliminar los agentes cementantes (materia orgánica y carbonatos) y sales solubles, por carecer de ellos en cantidades apreciables.

Las fracciones que se han obtenido, son (0.2-0.1) (0.1-0.05), (0.05-0.02), (0.02-0.002) y ( $< 0.002$ ) en mm de  $\emptyset$ , y a partir de los porcentajes de cada una de ellas sobre peso inicial seco a 105  $^{\circ}\text{C}$ , se han obtenido las correspondientes distribuciones de frecuencia.

#### C.- Obtención de las diversas fracciones texturales.

El método utilizado en este caso es el de Robert y Tessier (277), descrito anteriormente en el apartado 3.5.1.E., y aplicado también a las muestras de suelo, a fin de evitar la

dispersión con hexametáfosfato que inhabilita a las muestras para posteriores estudios mineralógicos y químico-físicos. Al igual que en el análisis granulométrico, la cantidad de muestra utilizada es de  $10 \text{ g} \pm 0.01$  seca al aire e inferior a los  $200 \mu\text{m}$  y se han omitido los tratamientos previos, obteniéndose las mismas fracciones indicadas en el apartado anterior saturadas en forma magnésica y conservando la fracción  $< 2 \mu\text{m}$  en estado húmedo para la preparación de las correspondientes láminas orientadas, empleadas con posterioridad en el análisis por difracción de rayos-X.

#### D.- Mineralogía de la fracción fina.

Se ha realizado sobre lámina orientada y por difracción de rayos-X tal y como se ha indicado para la fracción fina de las muestras de suelo (apartado 3.5.1.G.). La fracción utilizada es la inferior a  $2 \mu\text{m}$  de  $\emptyset$ , obtenida en el apartado anterior (C) al separar las diversas fracciones texturales por el método de Robert y no por el método internacional empleado en el análisis granulométrico.

#### E.- CIC mediante $\text{BaCl}_2$ -TEA a pH 8.1.

Se ha determinado según el método de Bascomb (179) recogido por el "Soil Survey" inglés (180) y basado en el uso del  $\text{BaCl}_2$ -TEA a pH 8.1 como reactivo saturante. Su descripción se ha realizado previamente en el apartado 3.5.1.0., para las muestras de suelo. La única modificación de interés, consiste en el peso de muestra inicial que en este caso es de  $0.5 \pm 0.001 \text{ g}$  seca al aire e inferior a  $2 \mu\text{m}$ .

Este método, se ha elegido por ser el que presenta mayores ventajas para el trabajo con pequeñas cantidades de muestra, ya que requiere un menor número de etapas y son efectuadas mediante el uso de centrífuga.