

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) 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.

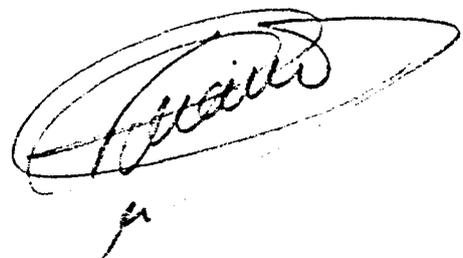
ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados 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) 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 the letter 'A'.

4.10.- CONTRASTE DE METODOS Y POSIBLES CORRELACIONES.

Después del estudio estadístico de los valores de la CIC, obtenidos en condiciones óptimas mediante la nueva metodología propuesta, se dispone de unos valores suficientemente representativos de cada una de las muestras analizadas, que deben ser comparados con los valores procedentes de otros métodos ya establecidos y de uso generalizado. Como métodos comparativos se han seleccionado el del NH_4OAc a pH 7, por ser el más extendido y el método oficial del USDA (Departamento de Agricultura de los Estados Unidos) especial para suelos no calcáreos no salinos; el método del NaOAc a pH 8.2 de Bower y col, recomendado por Laboratorio de Salinidad de Riverside (California, USA) para suelos salinos con o sin carbonatos; y el método del BaCl_2 a pH 8.1 de Bascomb, recomendado por el Soil Survey of England, para suelos no salinos sean calcáreos o no. El conjunto de estos métodos, cubren la determinación de la CIC en la absoluta mayoría de suelos aunque individualmente no puedan ser aplicados con idéntica satisfacción en todos y cada uno de ellos. Su descripción detallada así como las ventajas e inconvenientes de cada método, se ha tratado previamente en los apartados 1.8. y 3.5.

Mediante los métodos seleccionados, se ha determinado la CIC de cada una de las muestras por quintuplicado, a fin de disponer de unos valores medios suficientemente representativos y otros parámetros de índole estadística. Los valores medios así obtenidos para una misma muestra, pueden diferir entre sí debido (entre otras causas) a las diferencias del tipo de tratamiento empleado (percolación o centrifugación), tipo de ión sa-

turante (mono y divalente), pH de dicha solución (7, 8.1 o 8.2), tipo de lavado (H_2O o EtOH), solución desplazante ($NaCl$, $MgSO_4$, NH_4OAc) y técnica de determinación cuantitativa empleada (determinación Kjeldahl del nitrógeno amoniacal, complexometría del Mg^{2+} con EDTA y fotometría de llama para el Na^+ ; lo que supone variar una amplia gama de condiciones todas ellas importantes para la determinación de la CIC. La cantidad de muestra empleada es a todos los casos del orden de $5-10 \pm 0.01$ g de suelo seco al aire y tamizado a 2 mm ϕ .

4.10.1.- Método del NH_4OAc a pH 7.

Los valores obtenidos mediante este método, se detallan en la tabla 4.56 y puede deducirse a partir de ellos, que los valores medios de la CIC en las diferentes muestras se hallan comprendidos entre 5.78 y 50.13 meq/100 g con una media de 16.71, y que evidentemente dependen de la naturaleza de las muestras analizadas.

Las desviaciones standar, oscilan entre unos valores mínimo y máximo de 0.07 y 1.84 respectivamente con una media de 0.73, correspondiendo los valores más altos a las muestras PO y B (1.84 y 1.07) con porcentajes de materia orgánica notables, y MU-8 (1.21) con un contenido máximo en carbonatos. Otras muestras como MA y SE con contenidos también importantes de materia orgánica, poseen valores de 0.69 y 0.63, y MU-10 de máximo contenido en yeso de 0.55, mientras que TF con un marcado carácter salino-sódico posee un valor mínimo de 0.07, lo que parece indicar una clara correlación con el contenido de materia orgánica y en me-

nor grado de carbonatos y yeso.

En cuanto a los porcentajes de las desviaciones standar, estan situados sobre una media alta de 7.13% y con valores mínimo y máximo de 0.14 y 12.83 respectivamente, observándose claramente que en las muestras PO, B y MA, se obtienen valores del orden del 10% y en las muestras salino-yesosas con contenidos considerables de carbonatos se alcanzan valores del 13%. Estos valores son considerablemente superiores a los que presentan las no orgánicas no yesosas de 1.5 a 4.0%, incluso para valores de la CIC del mismo orden, corroblando así las correlaciones antes mencionadas respecto a la influencia de la materia orgánica y también de los carbonatos y yeso.

Comparativamente los valores de la CIC obtenidos por este método, son significativamente inferiores en todas y cada una de las muestras, a los proporcionados por el resto de métodos y aunque la desviación standar sea sólo ligeramente superior, el porcentaje de la misma adquiere valores muy por encima del resto. Esto es una clara indicación de las desventajas que el método posee, no sólo en muestras con cantidades importantes de materia orgánica sino también en aquellas que poseen un predominio de materiales illiticos o presencia de carbonatos y sales solubles, que causan una detección de la CIC inferior a la real.

Paralelamente, se han observado ciertas cuestiones de tipo práctico interesantes de constatar. La percolación en columna requiere en general tiempos excesivamente elevados, especialmente cuando existe notable presencia de materiales arci-

llosos así como yeso y carbonatos (y en menor grado cantidades elevadas de materia orgánica), condicionando notablemente el tiempo total del proceso que oscila entre las 12 y 30 h, alcanzándose valores extremos de 40 h como en el caso de Z. En la fase de saturación, el líquido percolado posee un importante grado de coloración pardo-amarillenta, indicativa de solubilización de materia orgánica poco humificada, especialmente en muestras como B y MA, y en menor grado PO y SE, muestras todas ellas que poseen valores importantes de materia orgánica. Otra de las fases problemáticas es la de desplazamiento con NaCl acidulado al 10%, debido a su acción sobre los carbonatos que origina desprendimientos gaseosos de CO_2 , alterando sensiblemente la disposición y homogeneidad de la muestra en la columna; así como a la solubilización de materia orgánica poco humificada que también se produce por formación de los humatos sódicos correspondientes, particularmente en PO donde el fenómeno es especialmente notorio, mientras que en el resto de las muestras suele ser de inferior intensidad que el observado en la etapa de saturación.

Consecuentemente, como inconvenientes generales del proceso, algunos de los cuales pueden estar directamente relacionados con la baja CIC obtenida y el elevado porcentaje de desviación standar, deben de señalarse, la lentitud y el difícil control de la velocidad de percolación que resta homogeneidad al tratamiento y dificulta en cierta forma la realización de determinaciones en serie, por el desfase entre las diversas muestras y la atención constante que ello implica; la dificultad en mantener la disposición homogénea de la muestra en la co-

lumna, en caso de suelos calcáreos; y la solubilización de materia orgánica débilmente humificada en las fases de percolación y de desplazamiento.

4.10.2.- Método del BaCl_2 a pH 8.1.

En este caso, los valores obtenidos (tabla 4.57) muestran una variación extrema entre 7.46 y 49.07 meq/100 g con una media de 23.49, y son considerablemente superiores a los obtenidos en el método del NH_4OAc , aunque se debe destacar que la CIC no ha podido ser detectada en el caso de las muestras con yeso (MU-10 y MU-8) por la influencia del Ca^{2+} soluble en las fases de saturación, desplazamiento y determinación cuantitativa de la CIC mediante complexometría.

Las desviaciones standar sin embargo, están comprendidas entre 0.27 y 3.75 con una media de 1.03 superior a la del NH_4OAc , aunque a excepción de PO con 3.75 y TF con 1.45, el resto se mantenga con valores inferiores al 0.6. Se observa pues una marcada influencia sobre la desviación standar, de elevados contenidos en materia orgánica (PO, 3.75) y del contenido en sales o arcillas de elevado CIC (TF, 1.45 y SE, 0.63), mientras que en muestras como Z con elevado contenido en carbonatos se obtiene un valor mínimo de 0.27.

Los porcentajes de desviación standar oscilan entre 1.54 y 11.79, con una media de 4.28% considerablemente inferior a la obtenida en el caso del NH_4OAc a pH 7, alcanzándose valores máximos en PO con un 11.79% y en MA con 5.50 mientras en el resto se mantienen entre 2.5-3.0; confirmándose así la influen-

cia de la materia orgánica cuando está presente en cantidades importantes y la no dependencia del contenido en carbonatos, aunque si parece existir cierta relación con las sales solubles que alcanza valores importantísimos en el caso del yeso.

Los valores de la CIC alcanzados mediante el uso del BaCl_2 a pH regulado de 8.1, parecen indicar una saturación más efectiva que en el caso del NH_4OAc a pH 7, especialmente en muestras con notable contenido en materia orgánica y con predominio de materiales illíticos. Paralelamente, se produce una ligera disminución de la desviación standar en las muestras con materia orgánica, a excepción de PO donde aumenta considerablemente pero es neutralizada por el incremento del valor de la CIC, permaneciendo así invariable el porcentaje de la desviación standar. La influencia negativa que ejercían los carbonatos en el método anterior, queda sin efecto, pudiendo observarse claramente en el descenso de la desviación standar experimentada en la muestra Z, que posee un contenido en carbonatos elevado. Por el contrario, en TF aumenta ligeramente indicando una menor homogeneidad de los valores obtenidos cuando se hallan presentes sales solubles y especialmente el yeso.

En cuanto a las características puramente prácticas del método, debe destacarse la moderada duración del mismo frente a los elevados tiempos necesarios en el caso de percolación con NH_4OAc , aunque el trabajo con centrífuga limite generalmente el número de muestras que pueden realizarse en serie. El corto número de etapas del proceso, permite rebajar el tiempo empleado pero no evita otros inconvenientes como la pérdida de

muestra por decantación, especialmente de la materia orgánica no humificada que se mantiene en flotación, aunque si se reduce la pérdida de materia orgánica poco humificada que se solubiliza durante la fase de desplazamiento en muestras con contenidos notables de materia orgánica. Sin embargo, el relativamente corto número de etapas (1 ó 2 etapas de saturación según la presencia o no de carbonatos, 1 etapa de lavado y 1 de desplazamiento) puede traer consecuencias importantes, concretamente una saturación poco efectiva y un desplazamiento incompleto de las muestras saturadas, que puede conducir a una CIC ligeramente por debajo del valor real. Finalmente, comentar el riesgo que supone la fase de lavado con agua al favorecer posibles acciones hidrolíticas, que podrían ser la causa de las mayores desviaciones observadas en presencia de cantidades respetables de materia orgánica; la necesidad de trabajar con tubos de centrífuga previamente tarados, para realizar la corrección posterior de la valoración cuantitativa efectuada, en función del agua retenida por la muestra en la etapa de lavado; y la nula efectividad del método en presencia de sales de Ca y Mg y especialmente yeso, que por su baja solubilidad interfiere en la fase de saturación, lavado y desplazamiento, proporcionando valores no detectables o erróneos de la CIC.

4.10.3.- Método del NaOAc a pH 8.2.

Los valores medios de la CIC obtenidos mediante este método (tabla 4.56) están comprendidos entre 7.99 y 49.92 meq/100 g con un valor medio de 19.94 algo superior al obtenido por

el método del NH_4OAc pero inferior al de BaCl_2 .

Los valores mínimo y máximo de la desviación standar son de 0.13 y 2.45 respectivamente con una media de 0.66, algo menores que los del NH_4OAc a pH 7 y muy uniformes e inferiores a 0.5, excepto en PO que posee un valor de 2.45 y GR con 1.02. Consecuentemente, sólo parece destacar el contenido elevado de materia orgánica presente en PO como único aspecto posiblemente relacionado con valores altos de la desviación standar, no observándose relación alguna con la presencia de carbonatos o sales solubles (exceptionalmente yeso), lo que supone en principio una valoración positiva del método en cuestión, frente a los anteriormente estudiados.

Los porcentajes de la desviación standar son en este caso muy variados (0.80 y 11.01) con una media de 4.37% notablemente inferior al alcanzado en el método del NH_4OAc y muy similar al del BaCl_2 . Los valores más significativos son los de PO con un 11.01% y GR con 10.66, que se corresponden con los valores máximos de la desviación standar encontrados, mientras que en el resto oscilan entre 0.5 y 6.0% siendo de destacar MU-10 con 6.13 (imputable al bajo valor absoluto de su CIC, y necesariamente a su alto contenido en yeso) y MA y Z con valores mucho menores de 3.60 y 2.76%, que poseen cantidades apreciables de materia orgánica y carbonatos respectivamente.

En definitiva, parece ser que el único factor importante para la determinación de la CIC, es efectivamente el elevado contenido en materia orgánica y tan sólo en el caso particular de PO por sus especiales características, ya que esta in-

fluencia no ha sido detectada en otras muestras con valores algo inferiores; aunque quizá si deba tenerse en cuenta una posible influencia debida a la presencia de arcillas de tipo illítico, por cuanto que GR presenta también valores altos de la desviación standar y su porcentaje, sin poseer cantidades considerables de materia orgánica. Por contra, no pueden indicarse efectos relacionables con el contenido en carbonatos ya que para un contenido máximo de ellos se obtiene una desviación mínima (MU-8), ni tampoco con el contenido en sales solubles por cuanto los valores de la desviación standar en estos casos, no pueden considerarse significativamente diferentes del resto de muestras (excepto MU-10).

Además de la interpretación de los datos obtenidos, desde un punto de vista práctico, cabe tener presente que el método a pesar de actuar por centrifugación, resulta algo engorroso por la cantidad de etapas necesarias (4 de saturación, 3 etapas mínimas de lavado, 3 de desplazamiento y 1 de valoración final), lo que supone un tiempo considerable y la imposibilidad de llevar un número elevado de muestras en serie, además de sufrir pérdidas de materia orgánica no humificada en los sucesivos decantados, por flotación de la misma. Por otro lado, los tratamientos de saturación con NaOAc producen solubilización de materia orgánica poco humificada, en muestras donde ésta es elevada (MA, B, SE, PO) y también en los líquidos del primer lavado con EtOH (apreciable por su coloración característica). Finalmente, cabe considerar que los lavados en EtOH hasta conductividades del orden de los 40 μ mhos, de la muestra previamente saturada con Na^+ , provoca en ocasiones la peptización de las muestras

con elevado contenido en arcillas (Z, SE y TF) y pérdida importante de materia en la decantación; y que con las sucesivas etapas del proceso, estas muestras arcillosas (especialmente Z y TF) muestran un incremento de su plasticidad que dificulta la acción de los tratamientos y su efectividad. Por contra el mayor número de etapas del proceso, parece proporcionar un mayor grado de saturación que se traduce en un incremento importante de la CIC respecto al NH_4OAc y en determinadas muestras también sobre el BaCl_2 .

4.10.4.- Estudio comparativo.

A partir del conjunto de valores de la CIC obtenidos por los diferentes métodos utilizados (tablas 4.56 y 4.57) que se hallan representados gráficamente en las figs. 4.39 y 4.40, se pueden establecer comparaciones que nos permitan deducir la validez o fiabilidad de los valores obtenidos para cada muestra y los problemas que plantea específicamente cada uno de los métodos, en función de sus propias limitaciones y la naturaleza de las muestras analizadas.

Parece ser que la CIC obtenida mediante el método del NH_4OAc a pH 7 es mínima, mientras que dichos valores aumentan para cada una de las muestras al aplicar el método del NaOAc a pH 8.2 y en menor grado el del BaCl_2 a pH 8.1. Este incremento especialmente importante entre los dos primeros métodos considerados y que puede ser debido en parte al distinto pH de actuación, es notorio en las muestras con contenidos elevados de materia orgánica donde las variaciones son del orden del 30 al 60%,

incremento que puede extenderse incluso a muestras sin tanto contenido en materia orgánica como Z y GR y caracterizadas por un predominio de materiales illíticos. Además, también sufren variaciones importantes del orden del 100%, muestras como MU-10 de máximo contenido en yeso y en menor grado MU-8 con máximo contenido en carbonatos, de lo que parece deducirse que tanto la materia orgánica y los materiales illíticos, como los carbonatos y las sales solubles afectan al valor de la CIC obtenido por el método del NH_4OAc a pH 7, proporcionando valores probablemente inferiores a los reales. De esta forma, a pesar de tener una desviación standar media de la CIC aceptable (aunque con valores extremos importantes), la reducción del valor de la CIC nos proporciona valores del porcentaje de desviación standar elevados para todas las muestras en general.

El método del NaOAc a pH 8.2, proporciona valores de la CIC superiores en cada una de las muestras, mientras que las desviaciones standar sólo son significativamente superiores en muestras como PO (de especiales características en cuanto al contenido y naturaleza de la materia orgánica) y GR, aunque en el primero de los casos queda compensado por el incremento del valor de la CIC, obteniéndose porcentajes de desviación standar análogos a los del NH_4OAc . En el resto de muestras, la desviación standar no parece estar relacionada con la presencia de carbonatos o sales solubles, ni con la predominancia de materiales illíticos (al menos de una forma notoria), lo que supone la desaparición de las influencias específicas importantes que caracterizaban al método del NH_4OAc a pH 7, excepto la del yeso.

tabla 4.56.- CIC y otros parámetros estadísticos relacionados con ella, obtenidos en las diferentes muestras de suelo, mediante diversos métodos

muestra	NH ₄ OAc pH 7.0			NaOAc pH 8.2		
	CIC (meq/100 g)	ds	%ds	CIC (meq/100 g)	ds	%ds
PO	17.71	1.84	10.39	22.26	2.45	11.01
B	11.76	1.07	9.10	15.27	0.34	2.23
MA	6.76	0.69	10.21	10.82	0.39	3.60
Z	9.12	0.35	3.84	12.66	0.35	2.76
GR	5.78	0.13	2.25	9.57	1.02	10.66
SE	35.69	0.63	1.76	39.32	0.40	1.02
TF	50.13	0.07	0.14	49.92	0.40	0.80
MU-10	4.04	0.55	13.61	7.99	0.49	6.13
MU-8	9.43	1.21	12.83	11.62	0.13	1.12
valores medios	16.71	0.73	7.13	19.94	0.66	4.37

tabla 4.57.- CIC y otros parámetros estadísticos relacionados con ella, obtenidos en las diferentes muestras de suelo, mediante diversos métodos.

muestra	BaCl ₂ pH 8.1			método potenciométrico pH 8.1			CIC (meq/100g)
	CIC (meq/100 g)	ds	%ds	CIC (meq/100 g) s.t.	ds	%ds	
PO	31.80	3.75	11.79	35.31	1.64	4.64	35.31
B	13.67	0.33	2.41	17.45	0.47	2.69	17.31
MA	7.46	0.41	5.50	13.40	0.30	2.24	12.80
Z	9.75	0.27	2.74	20.37	0.29	1.42	13.71
GR	11.91	0.36	3.03	11.36	0.28	2.46	10.25
SE	40.74	0.63	1.54	55.52	0.71	1.28	49.47
TF	49.07	1.45	2.95	58.17	0.84	1.44	49.68
MU-10	-	-	-	27.17	0.61	2.25	8.68
MU-8	-	-	-	30.17	0.77	2.55	14.17
valores medios	23.49	1.03	4.28	29.88	0.66	2.33	23.49

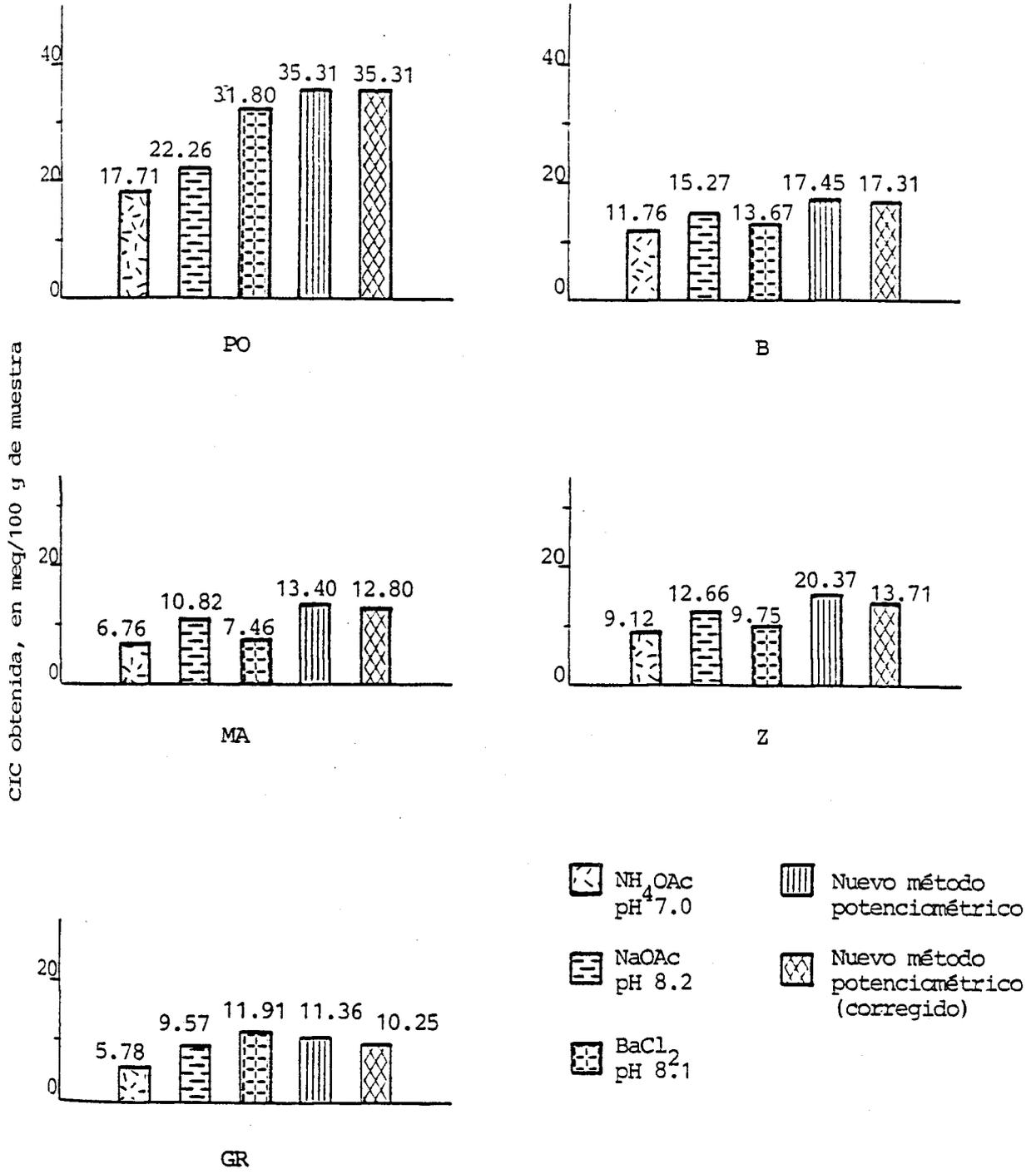


fig.4.39.- CIC obtenida para las diversas muestras de suelo, en función del método empleado para su determinación.

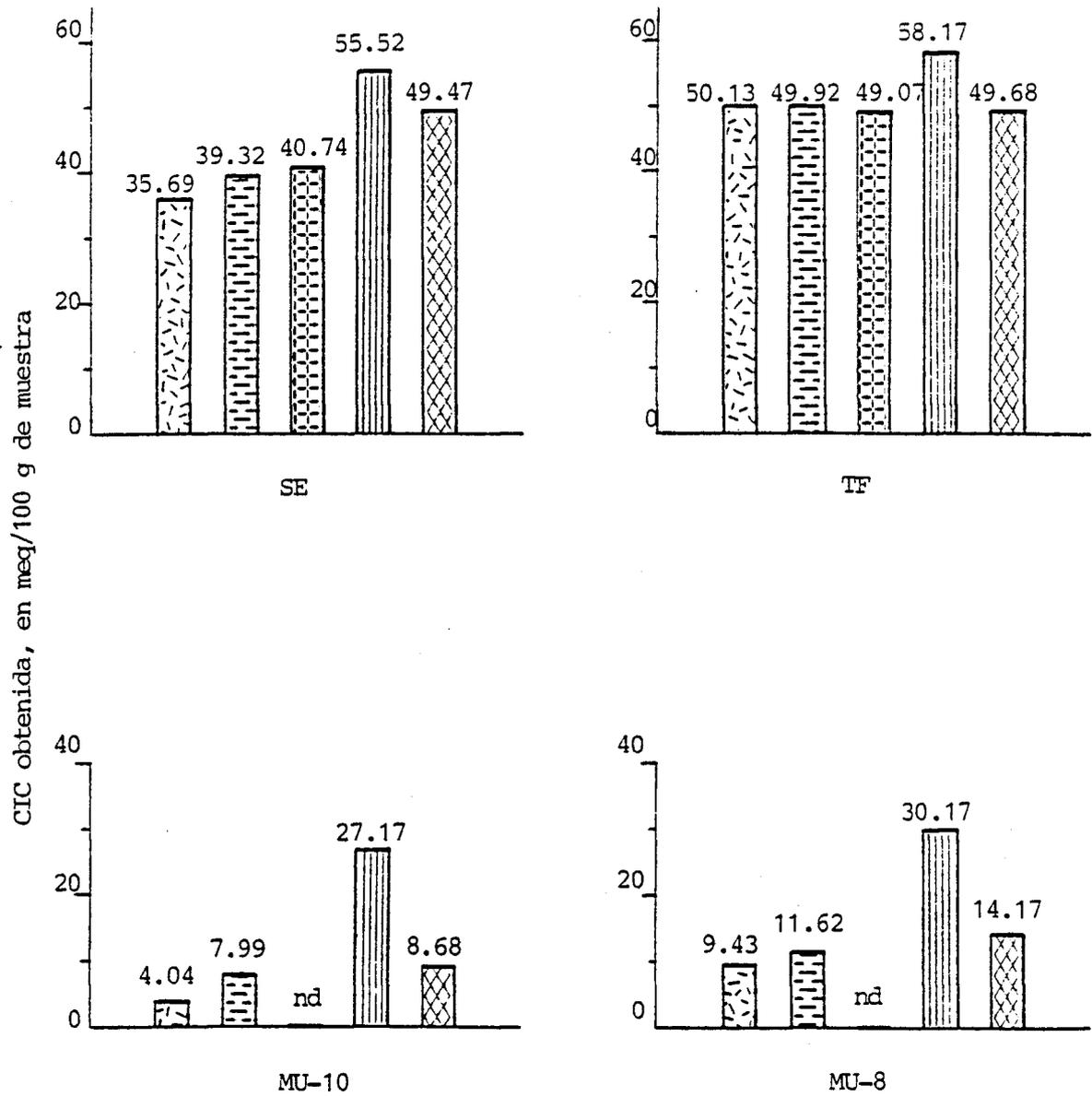


fig.4.40.- CIC obtenida para las diversas muestras de suelo, en función del método empleado para su determinación.

En cuanto al método del BaCl_2 a pH 8.1, podemos afirmar que a pesar de que la media de los valores de la CIC obtenidos sea superior a la del NaOAc pH 8.2, en realidad no han sido detectados dos de estos valores y los demás son ligeramente inferiores, a excepción de PO y GR donde los incrementos son del 45 y 35% respectivamente. Los valores de la desviación standar son muy similares, excepto en PO que tiene valores significativamente más altos y en SE y TF en menor cuantía, lo que parece indicar posibles inconvenientes derivados del tipo y cantidad de materia orgánica en el caso particular de PO y de la presencia de sales, especialmente yeso, en cuyo caso se hace inviable la determinación de la CIC. No existe sin embargo, evidencia alguna de influencias derivadas de la presencia de carbonatos al igual que en el método del NaOAc.

Consecuentemente, respecto de los métodos ya establecidos parecen confirmarse los inconvenientes generales expuestos en el estudio bibliográfico del apartado 1.8.

Efectivamente, la elevada influencia de la materia orgánica y la predominancia de materiales illíticos, carbonatos y sales más o menos solubles (especialmente el yeso) sobre la CIC detectada por el método del NH_4OAc a pH 7, hay que atribuirle principalmente a la solubilización que se ejerce sobre la materia orgánica poco humificada (originada por la acción del anión AcO^- y la formación de humatos de amonio solubles), al bloqueo del ión saturante NH_4^+ por parte de los materiales illíticos, y a la solubilización parcial a pH 7 de los carbonatos y otras sales presentes que interfieren en las fases de saturación, lavado y

desplazamiento, conduciendo a valores de la CIC netamente inferiores en la mayoría de los suelos. Hay que considerar además, la posibilidad de que al actuar a un pH 7 inferior al de otros métodos, no puedan determinarse posiciones de cambio dependientes del mismo, reduciendo sensiblemente la CIC detectable.

En cuanto al método del NaOAc a pH 8.2, actúa también solubilizando parte de la materia orgánica no humificada por acción del anión AcO^- y por formación de los correspondientes humatos alcalinos, aunque en menor grado que en el método precedente, y al actuar por centrifugación se producen también pérdidas considerables de materia orgánica no humificada en sus múltiples decantaciones. Sin embargo, no existen fenómenos de retención de Na^+ por los retículos arcillosos, ni se solubilizan cantidades influyentes de carbonatos a pH 8.2, aunque sí las sales solubles, y si éstas no son de tipo alcalino (en especial el yeso) pueden mermar la efectividad de las diversas fases del proceso, lo que puede ser compensado por el mayor número de etapas repetitivas que se realiza en cada una de las fases del mismo. A consecuencia de este mayor número de etapas que garantiza la efectividad del tratamiento, se logran valores superiores de la CIC y menores dispersiones, lo que le confirma como más adecuado para suelos salinos con presencia o no de carbonatos.

Finalmente, el método del BaCl_2 a pH 8.1, carece prácticamente del inconveniente que afecta de forma casi específica a los métodos que utilizan reactivos de saturación a base de acetatos alcalinos, como es la solubilización de la materia orgánica poco humificada, pero presenta en cambio pérdidas de la no hu-

mificada durante las decantaciones, a pesar de ser mínimo el número de etapas que lo requieren. Este método, posee además la ventaja de actuar a pH 8.1 evitando la solubilidad de los carbonatos, y de utilizar un catión divalente como el Ba^{2+} de mayor poder desplazante. Estas características, deberían de permitirle obtener valores máximos de la CIC y menores desviaciones, lo que sólo ocurre en determinadas muestras (especialmente PO) puesto que en general al reducir al mínimo el número de etapas del proceso (3 ó 4) para acortar el tiempo empleado, se dificulta el logro de una saturación, lavado y desplazamiento máximos. Además, la existencia de una fase de lavado en agua con el consiguiente riesgo de hidrólisis, contribuye a la obtención de valores de la CIC en ocasiones algo menores que los correspondientes al NaOAc a pH 8.2. De cualquier forma, las CIC obtenidas por este método son aceptables y particularmente para suelos con elevado contenido en materia orgánica, porque su elevado poder desplazante permite saturar posiciones de cambio que resultan difíciles de desorber mediante la acción de cationes monovalentes; aunque paralelamente se pueda producir un mayor grado de dispersión en los valores de la CIC detectados posteriormente, por la dificultad de la propia saturación y la especial sensibilidad a las acciones hidrolíticas por lavado en agua que presentan este tipo de posiciones de cambio, ligadas generalmente a grupos funcionales orgánicos. El método, resulta pues válido para muestras con o sin carbonatos (especialmente los ácidos con elevado porcentaje de materia orgánica) pero no para suelos salinos y particularmente yesosos.

Si además de considerar los valores obtenidos por los métodos ya establecidos, tenemos en cuenta los procedentes del método potenciométrico propuesto (detallados en la tabla 4.57), podemos observar claramente un incremento de los valores de la CIC respecto a los obtenidos mediante el NH_4OAc que puede evaluarse entre un 10 y un 500 %. Respecto a los del NaOAc estas cifras descienden notablemente a valores del 10-250%, pero siguen siendo superiores especialmente en el caso de PO, Z, SE, MU-10 y MU-8 cuyos incrementos son del orden del 59, 67, 41, 237 y 173% respectivamente. Evidentemente esta diferencia de valores no puede ser atribuida ni a una posible alteración de las muestras durante la fase de saturación, ni a la ineffectividad de la fase de lavado, puesto que ambas posibilidades fueron estudiadas anteriormente con detalle.

El elevado rango de tales diferencias, está motivado básicamente por la eliminación total de carbonatos y sales solubles presentes en la muestra durante la etapa de saturación ácida, ya que ello implica determinar la CIC sobre muestra integrada fundamentalmente por minerales primarios y el complejo de cambio, y supone una reducción considerable de peso respecto de la muestra de suelo inicial. Consecuentemente, los valores de la CIC obtenidos por el método potenciométrico propuesto, corresponden a meq/100 g de suelo tratado (exento de carbonatos y sales) seco a 105-110 °C, frente a meq/100 g de suelo inicial seco a la misma temperatura. Ambos tipos de valores, no pueden ser comparados si no se efectúan las correcciones oportunas en función del contenido en sales solubles y carbonatos, presentes ini-

cialmente en las muestras, lo que equivale a reducir la CIC detectada por la nueva metodología en un porcentaje igual a la suma de los porcentajes de carbonatos y sales presentes inicialmente en la muestra seca a 105 °C.

Realizando estos ajustes o correcciones siempre que se hallen en cantidades significativas ($\geq 1\%$), lo que afecta tan sólo a los carbonatos y sulfatos puesto que en las muestras consideradas los cloruros no están presentes en cantidades importantes, se obtienen otros valores de la CIC derivados de la nueva metodología, recogidos también en la tabla 4.57 y representados gráficamente en las figs. 4.39 y 4.40.

Los valores obtenidos tras la corrección, son mucho más concordantes con los del NaOAc y BaCl₂, pero se mantienen ligeramente superiores en porcentajes del 0-60%, siendo PO la muestra que mantiene máxima diferencia respecto al NaOAc con un 59% (pero tan sólo del 11% respecto del BaCl₂), mientras que en el caso de MU-8 es del 36%, SE 26%, MA 17%, B un 13%, y el resto en cantidades inferiores al 10. Hay que constatar que a excepción de MU-8, las muestras mencionadas se caracterizan por un notable contenido en materia orgánica (2-8%) por lo que cabe pensar que el método propuesto presenta en general una mayor efectividad, especialmente notoria cuando se trata de posiciones de cambio relacionadas con funciones orgánicas y en particular derivadas de grupos funcionales ácidos. Efectivamente el poder de desplazamiento ejercido por el hidrogenoión, que además puede estar ya presente en determinadas posiciones de cambio si el suelo es ácido como en el caso de PO, unido al gran poder de adsorción de

otras formas catiónicas por parte de la resina ácida utilizada, permite una máxima efectividad durante la fase de saturación para la obtención de muestras homoiónicas de naturaleza ácida. En cuanto a la muestra MU-8 con máximo contenido en carbonatos, las notables diferencias encontradas pueden justificarse al considerar que la eliminación total de los carbonatos en la fase de saturación ácida, impide el posible bloqueo de posiciones de cambio presentes en la muestra por la acción de películas o recubrimientos calizos.

Si analizamos también la desviación standar obtenida mediante la metodología propuesta, se observa que los valores mínimo y máximo están comprendidos entre 0.28 y 1.64 con un valor medio de 0.66, que es el mínimo de los valores medios obtenidos por los métodos analizados. En el caso de las muestras no salinas, los valores son ligeramente inferiores a los del NaOAc o cualquier otro método, especialmente en el caso de PO donde desciende de 2.45 a 1.64; lo que conduce a porcentajes de desviación inferiores, debido también al aumento de la CIC en valor absoluto y concretamente en PO, donde el porcentaje varía de 11.01 a 4.64%. En las muestras de tipo salino, se observa un incremento de la desviación standar respecto de las no salinas y también respecto de los valores obtenidos en NaOAc para el mismo tipo de muestras, indicando posiblemente una mayor heterogeneidad de valores motivada por la presencia de sales y su posible influencia en la fase de lavado; o bien de la naturaleza de la fracción arcillosa de las mismas (caracterizada por dominancia de arcillas con CIC elevada) puesto que en realidad no se observa una depen-

dencia de la desviación standar con el grado de salinidad ni tipo de sales presentes. Este incremento, se ve compensado de cualquier forma por el aumento de valor absoluto de la CIC obtenido por el nuevo método potenciométrico, conduciendo a porcentajes de desviación standar inferiores o en todo caso análogos a los obtenidos por el método del NaOAc, independientemente del tipo de muestras y sales presentes.

Por tanto, debemos de deducir que los valores corregidos de la CIC, obtenidos según la nueva metodología propuesta, son del mismo orden o ligeramente superiores que los proporcionados por otros métodos ya establecidos, exceptuando el NH_4OAc que da valores inferiores a los de cualquier otro método ensayado. Además, no sólo es especialmente adecuado para suelos ácidos o neutros, no calcáreos y no salinos, con elevadas cantidades de materia orgánica, si no que los resultados obtenidos permiten afirmar que es igualmente válido para suelos calcáreos y salinos independientemente de la naturaleza y cantidad de sales presentes. Sin embargo, debe constatarse que los valores obtenidos por el método en cuestión, a diferencia de otros, corresponden a la CIC de las muestras libres de carbonatos y sales solubles, lo que no debe ser considerado en modo alguno como una desventaja, puesto que este valor está más directamente relacionado con la naturaleza del complejo de cambio, eliminando posibles desvirtuaciones de la CIC real por la presencia de sales. Ello es especialmente importante en su aplicación al estudio y clasificación de suelos a través de sus perfiles, ya que para un mismo tipo de complejo de cambio el valor de la CIC puede cambiar considerable-

mente, por la presencia o acumulación de carbonatos y sales solubles en un determinado horizonte de diagnóstico. El método en cuestión, permite pues obtener directamente un valor de la CIC de mucha mayor utilidad e información sobre la naturaleza del complejo de cambio, a la vez que puede ser corregido debidamente para obtener un valor equivalente al que nos proporcionan los métodos ya establecidos.

4.10.5.- Establecimiento de posibles correlaciones.

Comparados de forma general los resultados obtenidos por los diferentes métodos sometidos a estudio, resulta conveniente establecer las posibles correlaciones estadísticas que nos permitan observar con mayor detalle el grado de correspondencia entre los valores de la CIC obtenidos. Así mismo, es conveniente observar cual es la relación entre los valores de la CIC detectados y determinados parámetros tales como el porcentaje de materia orgánica o de arcilla presente en las muestras (de los cuales depende fundamentalmente la CIC), a fin de conocer si es posible las tendencias del método en cuestión con respecto a ellos y las ecuaciones que nos permitan evaluar con aproximación el valor de la CIC en función de su contenido en las muestras.

Para ello, se han calculado primeramente las rectas de regresión y el correspondiente coeficiente de regresión lineal de cada uno de los métodos respecto al de referencia (NH_4OAc a pH 7), así como de todos ellos respecto al método potenciométrico propuesto. Hay que considerar que los valores de la CIC utilizados, correspondientes al método potenciométrico, son los valo-

res previamente corregidos por ser los únicos totalmente comparables.

De los resultados expresados en la tabla 4.58 y representados gráficamente en la fig. 4.41, puede observarse que tomando como referencia el método del NH_4OAc a pH 7, el que presenta valores de la CIC mejor correlacionados linealmente con él, es el NaOAc a pH 8.2 con un coeficiente de regresión del orden de 0.9975, mientras que para el BaCl_2 y el método potenciométrico los valores son de 0.9533 y 0.9448 respectivamente. Como es lógico, la máxima coincidencia se presenta entre los dos métodos que tienen en común la utilización de cationes monovalentes e idéntico anión (AcO^-) en la fase de saturación, decreciendo ligeramente el grado de correlación cuando se utiliza un ión divalente como el Ba^{2+} o incluso monovalentes especiales como el H^+ . Así mismo, hay que observar que la pendiente y la ordenada en el origen que indican las diferencias de la CIC detectada respecto a la del NH_4OAc , aumentan del NaOAc al potenciométrico, observándose una diferencia mínima entre el NaOAc y el BaCl_2 y máxima entre éstos y el método potenciométrico.

En lo que respecta a las correlaciones entre los métodos estudiados y el potenciométrico propuesto, puede observarse claramente que siendo todas ellas aceptables, la de menor coeficiente de regresión corresponde al NH_4OAc aumentando gradualmente en el caso del NaOAc y del BaCl_2 hasta situarse en 0.9822. Las pendientes y ordenadas en el origen, parecen indicar una mayor concordancia de valores con el NaOAc a pH 8.2 y en menor grado con el BaCl_2 a pH 8.1, hallándose las máximas di-

ferencias con el método del NH_4OAc a pH 7.

Por otro lado, se han cuantificado las posibles correlaciones entre la CIC detectada y el % de materia orgánica y arcilla presentes en las muestras, como máximos responsables de ella. Según muestra la tabla 4.59 y la fig. 4.42, cuando se intenta correlacionar los valores de la CIC con el % de materia orgánica utilizando los resultados de todas las muestras analizadas (9 pares de valores excepto en el caso del BaCl_2), se obtienen coeficientes de regresión lineal del orden de 0.025 a 0.030 que indican la pésima relación existente, siendo menos mala (si cabe) en el método potenciométrico. Si se prescinde de los pares de valores correspondientes a las muestras SE y TF clasificadas texturalmente como "arcillosas" y donde predominan totalmente las características derivadas de la arcilla frente a otras, se obtienen unos coeficientes de regresión lineal bastante significativos comprendidos entre 0.88 y 0.94, siendo el valor máximo el correspondiente al método potenciométrico propuesto. Ello indica claramente que siempre que las muestras no sean predominantemente arcillosas ($\% \text{ arcilla} \geq 40$), el porcentaje de materia orgánica es el parámetro que condiciona la CIC de las muestras y el método potenciométrico el que recoge con mayor fidelidad la participación de dicha fracción en la CIC total; mientras que el NH_4OAc es el que presenta una correlación menos efectiva con coeficiente de 0.8874. Además, el método potenciométrico presenta un valor de la pendiente de la recta de regresión, doble que la de los métodos que utilizan el anión acetato (AcO^-), corroborando con ello la mayor potenciación de la CIC dependiente de la ma-

ria orgánica por parte del método en cuestión.

Por el contrario, cuando se analiza la relación entre la CIC y el % de arcilla, se obtienen coeficientes de regresión aceptables aunque menos significativos en todos los métodos. Los valores oscilan entre 0.75 y 0.86, obteniéndose valores máximos para el NH_4OAc y NaOAc de 0.86 mientras que el potenciométrico alcanza sólo un 0.79. Por tanto, los cationes monovalentes utilizados en la fase de saturación, parecen ser más eficaces para proporcionar una CIC directamente relacionada con la fracción arcilla, pero a la vez con un grado de correlación menor respecto de la materia orgánica.

Finalmente, según se aprecia a partir de los datos de la tabla 4.60 y la fig. 4.43, las desviaciones standar de cada uno de los métodos utilizados se pueden correlacionar en cierta medida con el % de materia orgánica, resultando coeficientes de regresión de 0.72 y 0.82, con grado máximo en el caso del NH_4OAc y mínimo en el caso del método potenciométrico, indicando con ello que son respectivamente los métodos con una mayor y menor influencia de la materia orgánica en la reproductibilidad de los valores obtenidos. Por el contrario, con el % de arcilla son totalmente inexistentes las correlaciones, en cualquiera de los métodos analizados y por lo tanto se trata de un factor poco influyente en la desviación standar observada de la CIC.

En el caso concreto del método potenciométrico, se ha analizado también de forma paralela, la posible correlación de la desviación standar con el contenido de carbonatos y salinidad de las muestras, sin obtener resultado positivo alguno, corroborándose así las deducciones obtenidas en apartados anteriores.

tabla 4.58.- Correlaciones lineales entre valores de la CIC obtenidos en suelos por diferentes métodos analíticos, respecto del NH_4OAc y el método potenciométrico propuesto.

(y)	NaOAc pH 8.2	BaCl_2 pH 8.1	Potenciom.pH 8.1
(x) NH_4OAc pH 7.0	$r = 0.9975$	$r = 0.9533$	$r = 0.9448$
	$m = 0.9369$	$m = 0.9465$	$m = 0.9997$
	$b = 4.2780$	$b = 4.9673$	$b = 6.7789$
	$n = 9$	$n = 7$	$n = 9$
	$y = 0.9369x + 4.2780$	$y = 0.9465x + 4.9673$	$y = 0.9997x + 6.7789$
(x) Potenciom.pH 8.1	$r = 0.9625$	$r = 0.9822$	$r = 0.9448$
	$m = 0.8544$	$m = 0.9430$	$m = 0.8930$
	$b = -0.1301$	$b = -1.9131$	$b = -4.2604$
	$n = 9$	$n = 7$	$n = 9$
	$y = 0.8544x - 0.1301$	$y = 0.9430x - 1.9131$	$y = 0.8930x - 4.2604$
(y)	NaOAc pH 8.2	BaCl_2 pH 8.1	NH_4OAc pH 7.0

tabla 4.59.- Correlaciones lineales entre los valores de la CIC obtenidos en suelos por diferentes métodos analíticos y el porcentaje de materia orgánica y arcilla (referidos a peso de suelo seco a 105 °C).

(y)	(x) % materia orgánica	% materia orgánica (excluidas SE,TF)	% arcilla (USDA)
NH ₄ OAc pH 7.0	r = 0.0226	r = 0.8874	r = 0.8649
	m = 0.1414	m = 1.4611	m = 0.7941
	b = 16.3620	b = 5.3651	b = -1.1875
	n = 9	n = 7	n = 9
	y = 0.1414x + 16.3620	y = 1.4611x + 5.3651	y = 0.7941x - 1.1875
NaOAc pH 8.2	r = 0.0252	r = 0.9321	r = 0.8627
	m = 0.1492	m = 1.6026	m = 0.7439
	b = 20.5769	b = 8.6465	b = 3.1669
	n = 9	n = 7	n = 9
	y = 0.1492x + 20.5769	y = 1.6026x + 8.6465	y = 0.7439x + 3.1669
BaCl ₂ pH 8.1	r = 0.1532	r = 0.8984	r = 0.7537
	m = 0.9238	m = 2.7663	m = 0.6725
	b = 20.8649	b = 6.0603	b = 6.6709
	n = 7	n = 5	n = 7
	y = 0.9238x + 20.8649	y = 2.7663x + 6.0603	y = 0.6709x + 6.6709
Potenciom pH 8.1	r = 0.3007	r = 0.9407	r = 0.7944
	m = 1.9932	m = 3.0564	m = 0.7718
	b = 18.5347	b = 7.9508	b = 6.0893
	n = 9	n = 7	n = 9
	y = 1.9932x + 18.5347	y = 3.0564x + 7.9508	y = 0.7718x + 6.0893

tabla 4.60.- Correlaciones lineales entre las desviaciones standar de las CIC obtenidas en suelos por diferentes métodos analíticos y el porcentaje de materia orgánica y arcilla (referidos a peso de suelo seco a 105 °C).

(y)	(x) % materia orgánica	% arcilla (USDA)
NH ₄ OAc pH 7.0	r = 0.8292	r = -0.4453
	m = 0.1863	m = -0.0147
	b = 0.2638	b = 1.0572
	n = 9	n = 9
	y = 0.1863x + 0.2638	y = -0.0147x + 1.0572
NaOAc pH 8.2	r = 0.7358	r = -0.3099
	m = 0.2078	m = -0.0128
	b = 0.1470	b = 0.9526
	n = 9	n = 9
	y = 0.2078x + 0.1470	y = -0.0128x + 0.9526
BaCl ₂ pH 8.1	r = 0.7389	r = -0.1240
	m = 0.3358	m = -0.0083
	b = 0.0759 n = 7	b = 1.2370 n = 7
	y = 0.3358x + 0.0759	y = -0.0083x + 1.2370
	Potenciom. pH 8.1	r = 0.7270
m = 0.1232		m = 0.0009
b = 0.3507		b = 0.6364
n = 9		n = 9
y = 0.1232x + 0.3507		y = 0.0009x + 0.6364

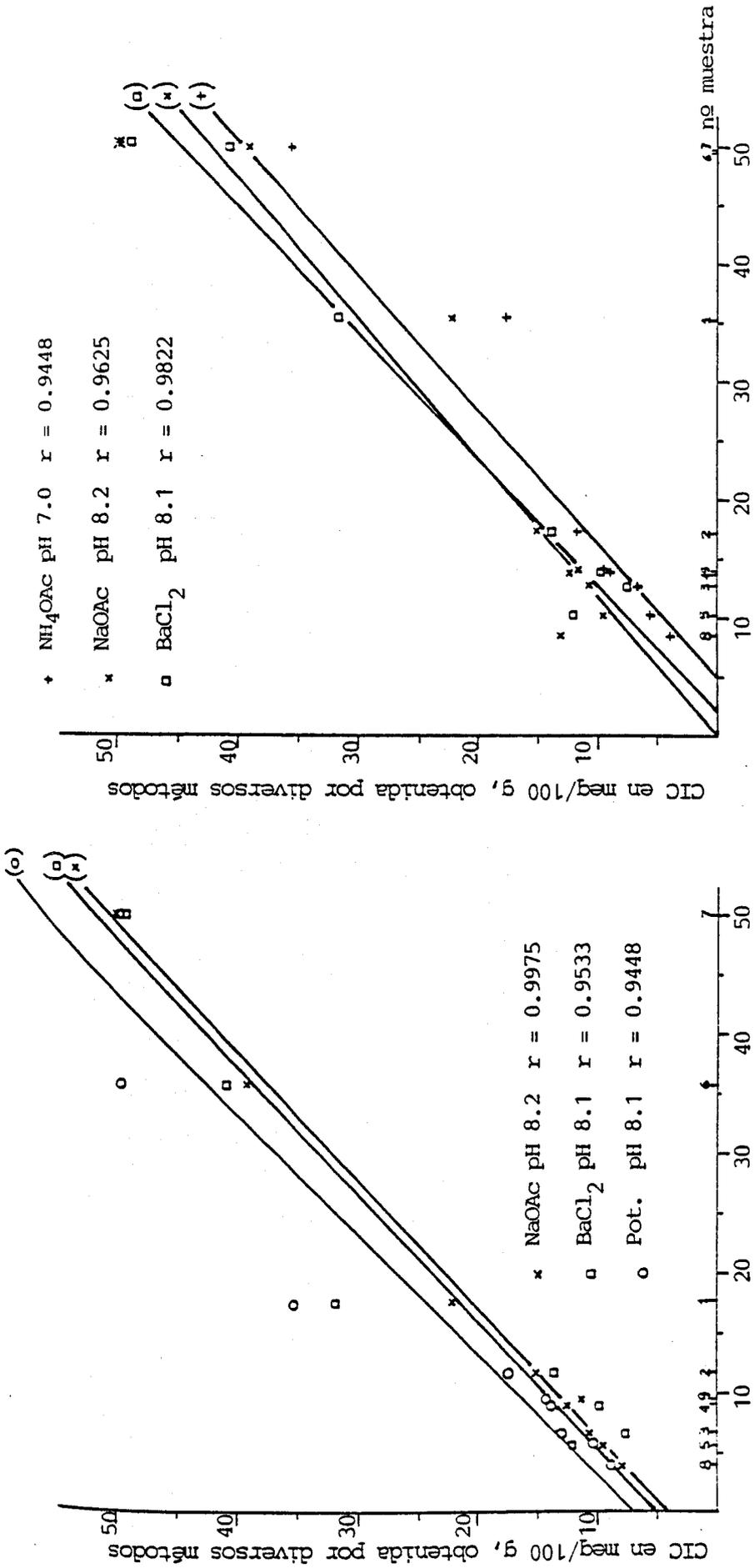


fig.4.41.- Rectas de regresión entre los valores de la CIC obtenidos en suelos por diversos métodos, respecto de los obtenidos mediante el NH_4OAc (a) o el método potenciométrico (b), respectivamente.

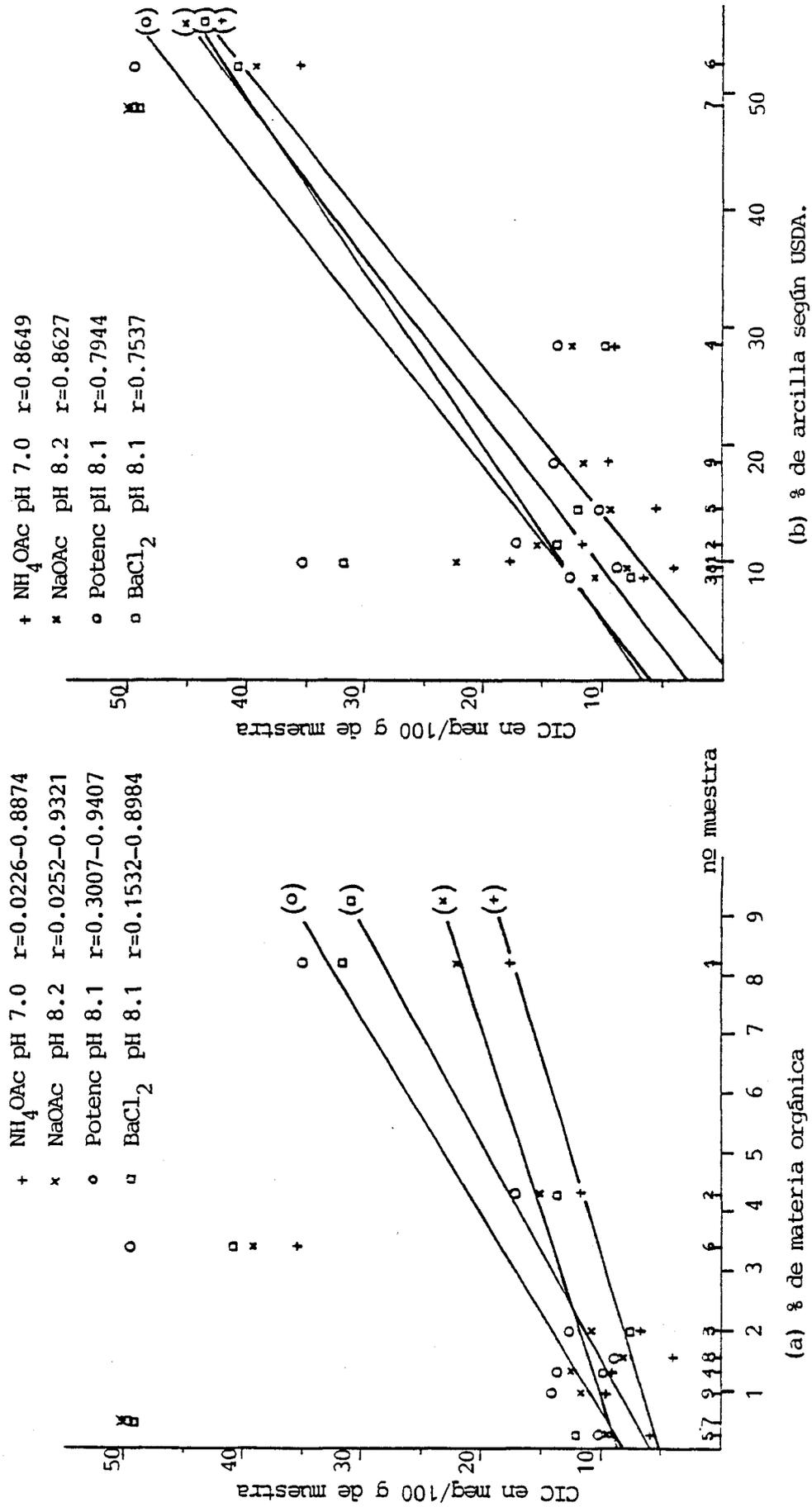


fig.4.42.- Correlaciones lineales entre los valores de la CIC obtenidos en suelos por diversos métodos analíticos y el contenido de materia orgánica (a) o de arcilla (b).

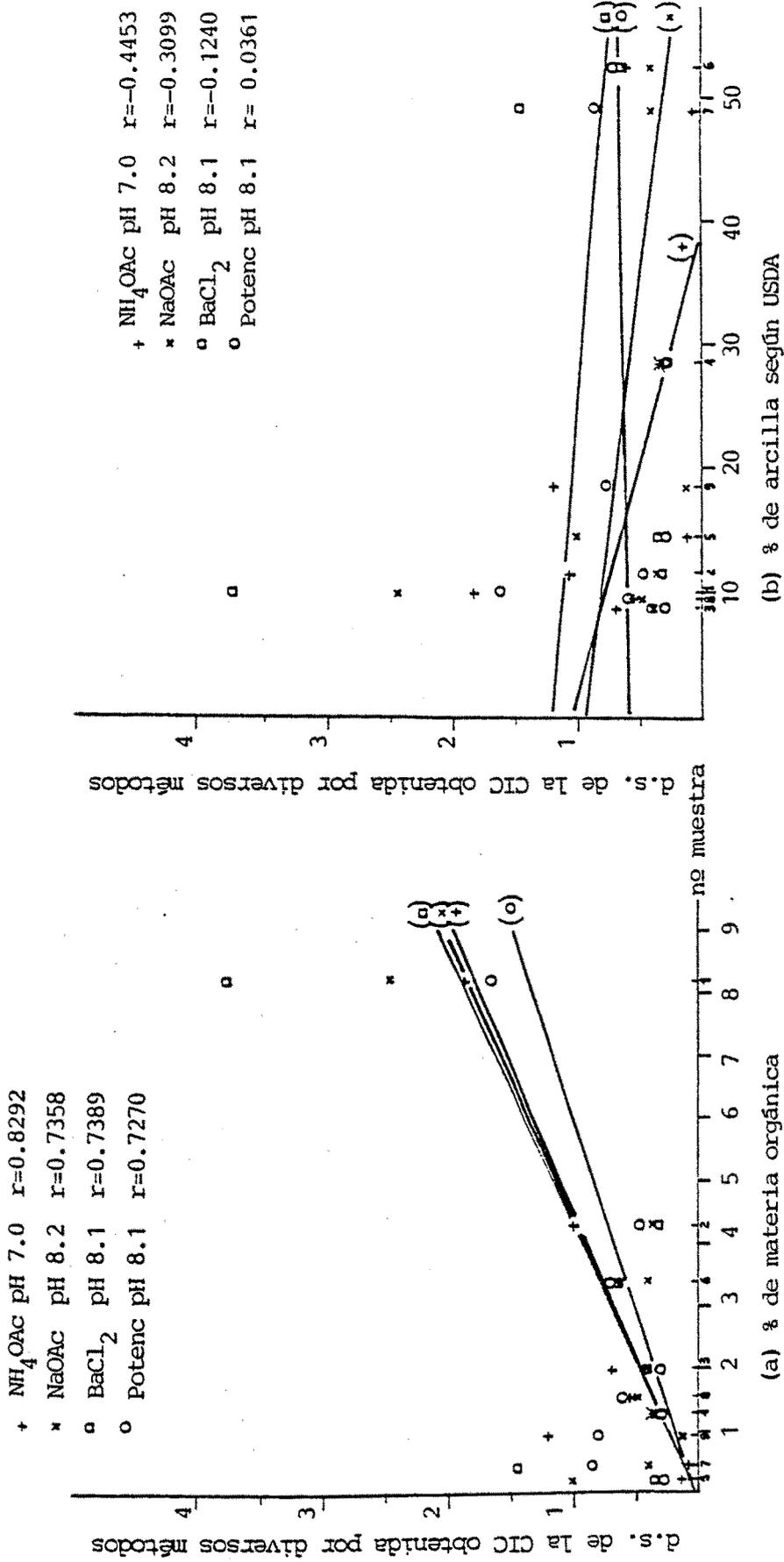


fig.4.43.- Correlaciones lineales entre los valores de la desviación standar de la CIC, obtenidos en suelos por diversos métodos analíticos y el contenido de materia orgánica (a) o de arcilla (b) de los mismos.

4.11.- POSIBILIDADES Y LIMITACIONES DEL METODO QUE SE PROPONE.

Después de la optimización del método y de los estudios estadísticos y comparativos efectuados, podemos considerar que los valores de la CIC obtenidos por el método potenciométrico propuesto, son valores que corregidos de acuerdo con el porcentaje de carbonatos y sales presentes, se corresponden con los encontrados por otros métodos ya establecidos con valores iguales o ligeramente superiores a estos, excepto en el caso del NH_4OAc de valores netamente inferiores a cualquier otro método utilizado.

Las diferencias más significativas entre los valores de la CIC, obtenidos por este nuevo método y los restantes, se manifiestan en presencia de cantidades importantes de materia orgánica (>2%). Estos incrementos, al igual que los que se presentan en otras muestras, son totalmente justificables por las condiciones de actuación del método (particularmente por la efectividad del tratamiento de saturación con resinas de intercambio fuertemente ácidas y de la fase de desplazamiento con BaCl_2 a pH 8.1, y en ningún modo relacionables con procesos de alteración.

El método, resulta ser especialmente adecuado para suelos ácidos o neutros, no calcáreos y no salinos, aún en presencia de cantidades elevadas de materia orgánica (como demuestran los estudios de correlación efectuados); e igualmente válido para suelos calcáreos y salinos, independientemente de la naturaleza y cantidad de sales presentes, puesto que no ha sido observada ninguna influencia notable ni en el valor de la CIC

ni en el de su desviación standar.

Las desviaciones standar observadas, son en general inferiores o en todo caso iguales a las obtenidas por otros métodos con una media del 0.66 (valor mínimo encontrado), y el porcentaje de desviación standar se mantiene para todas las muestras prácticamente por debajo de los valores obtenidos por otros métodos y a su vez inferiores al 3% (o al 5% en el caso límite), valor muy aceptable si tenemos en cuenta que son frecuentes los valores superiores al 5% de media y que el método desarrollado pertenece a una escala analítica de trabajo de tipo semi-micro.

Debe de constatararse que los valores de la CIC obtenidos directamente por el método en cuestión, a diferencia de otros, corresponde a la CIC de 100 g de muestra libre de carbonatos sales, lo que lejos de ser un inconveniente resulta ventajoso, si se tiene en cuenta que estos valores se corresponden mayormente con la naturaleza del complejo de cambio, permitiéndonos deducir información sobre el mismo, independientemente de la presencia o no de sales que pueden desvirtuarnos el significado real de la CIC y por tanto del propio complejo de cambio. Ello, como ya se ha reseñado con anterioridad, es especialmente interesante en el estudio de perfiles para la clasificación de los suelos. El método en cuestión, nos permite pues obtener directamente un valor de la CIC de mayor utilidad, a la vez que puede corregirse en función del contenido en carbonatos y sales solubles, para deducir su valor equivalente respecto de los otros métodos utilizados.

Desde un punto de vista puramente práctico, el tiem-

po necesario para la determinación de la CIC mediante el nuevo método que se propone, se ve reducido enormemente frente a los otros métodos considerados (ya sea por percolación o por centrifugación), puesto que además de reducir considerablemente el número de etapas y requerir una menor atención y participación, el tratamiento de saturación (12 h) se realiza por agitación mecánica durante la noche, y la fase de lavado y determinación cuantitativa de la CIC requiere tan sólo un período máximo de 4 h para el tratamiento de 12 muestras en serie. Además, la utilización de los reactivos de saturación y lavado no presenta en forma apreciable problemas de solubilización de materia orgánica poco humificada y las dos únicas etapas de centrifugación y decantación, no contribuyen prácticamente a la pérdida de muestra, pero en cualquier caso sería mínima su influencia en la CIC obtenida, por cuanto que el peso de muestra utilizada se determina en la suspensión final a valorar.

En definitiva, lo único que en principio parece condicionar la utilidad del método en cuestión, es la ineludible necesidad de utilizar suspensiones suficientemente homogéneas de las muestras, lo que requiere por tanto una ligera molturación previa de las mismas a un tamaño de partícula inferior a los 200 μm . Proceso que por otro lado, se realiza con toda garantía para 10 g de muestra, con 5 min de agitación mecánica en molino de bolas de ágata de 250 ml de capacidad.

4.12. ESTABLECIMIENTO DEFINITIVO DE LA NUEVA METODOLOGIA EN SUELOS

Los resultados y experiencias obtenidas hasta el momento, nos permiten ya seleccionar unas condiciones óptimas para la práctica del método, cuyas características iniciales fueron descritas en el apartado 4.4. La incorporación de las experiencias deducidas de los estudios realizados anteriormente, nos conduce al establecimiento definitivo de un nuevo método potenciométrico para la determinación de la CIC en suelos, capaz de ser utilizado en posteriores experimentos con el fin de obtener informaciones adicionales, que son posibles por la naturaleza y singularidad del método en cuestión. La descripción detallada de la nueva metodología cuya representación esquemática corresponde a la fig. 4.44, es pues en condiciones óptimas la siguiente:

Muestras de suelo seco al aire y tamizado a 2 mm de diámetro, en cantidad aproximada a los 10 g, se someten a una suave molturación en molino centrífugo con bolas de ágata, de 250 ml de capacidad (Pulverisette nº 6 de Fritsch) durante 5 min con selector de velocidad en posición 8-9. Homogeneizadas las muestras a tamaño inferior a los 200 μm (comprobar si se desea que la totalidad de la muestra pasa por el tamiz correspondiente), pesar una cantidad de muestra de 0.1 ± 0.01 g (o un mínimo de 0.05 g) y colocar en botellas de polietileno de 100 ml de capacidad con tapón de cierre a presión, junto a cantidades de resina de intercambio catiónico fuerte saturada en forma ácida y seca al aire (Amberlite IR-120), y agua destilada en la propor-

ción 1:10:500 p/p/v. El conjunto, se somete a agitación mecánica en un agitador rotativo de 60 rpm y con capacidad para 12-24 muestras, durante un tiempo mínimo de 12 h. Concluida la fase de saturación ácida, se separa la suspensión de muestra de la resina, por filtración en embudo filtrante con placa de vidrio sintetizado "porosidad 0", recogiendo la suspensión en tubo de centrífuga de 75 ml de capacidad práctica y sometiéndola a centrifugación durante 5 min a 3000 rpm (en centrífuga tipo UJIS de Heraeus) seguida de una decantación máxima. El lavado se realiza por adición de un volumen de 20 ml de EtOH al 96% en el mismo tubo de centrífuga y homogeneización máxima por agitación manual con ayuda de espátula si es necesario, a fin de deshacer los posibles agregados formados en el fondo del tubo durante la centrifugación, y aumentar la eficacia del lavado. Transcurridos 10 min se centrifuga y decanta nuevamente la muestra al máximo. La suspensión final de la muestra saturada y lavada, se realiza en el mismo tubo de centrífuga con agua destilada en la proporción 1:200 p/v y se homogeniza nuevamente la muestra por agitación manual. Finalmente, se determina la CIC de una alícuota de la suspensión acuosa, en el conjunto de valoración automático RTS-822 de Radiometer, programado en la modalidad de pH constante, donde previamente 25 ml de BaCl_2 N situados en la unidad electródica bajo atmósfera de nitrógeno y agitación continua superior a las 3000 rpm, han sido llevados a pH standar 8.1 u otro previamente establecido, por adición automática y controlada de Ba(OH)_2 0.025 N a una velocidad de vertido de 10-20% del volumen total V/10 (0.25 ml) y banda de control de pH de 0.5-

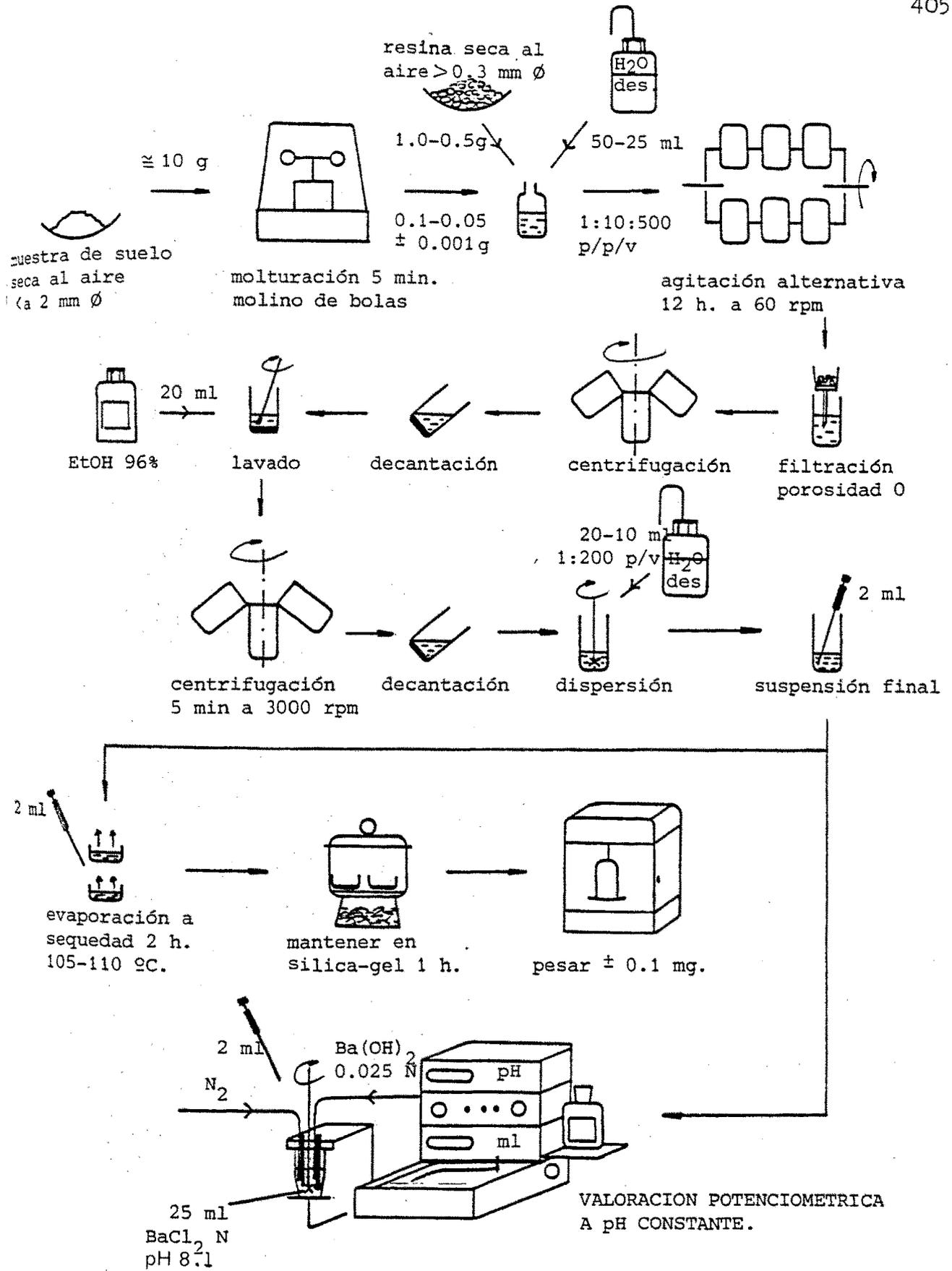


fig.4.44.- Representación esquemática de la metodología establecida, para la determinación de la CIC en suelos.

0.2. Tras la puesta a cero del volumen de vertido de la bureta automática, una alicuota de 2 ml de la suspensión de muestra se introduce en el sistema en equilibrio con ayuda de una pipeta de émbolo y se valora automáticamente a velocidad de 60-120%, manteniendo constante el pH previamente establecido ± 0.05 unidades de pH (BP 0.05).

La CIC de la muestra (expresada en meq/100 g de muestra tratada) puede determinarse a partir del volumen y normalidad real del $\text{Ba}(\text{OH})_2$, proporcionado por el medidor digital del volumen de vertido de la bureta automática, y del peso real de muestra utilizada. El peso real es determinable por el residuo seco a 105-110 °C de sendas alicuotas de 2 ml de la suspensión final de las muestras en agua, desecadas en vasos de cristalización de 20 ml de capacidad previamente tarados, durante un mínimo de 2 h en estufa y posterior enfriado en desecador de sílica-gel durante 1 h.

Obtativamente, puede realizarse una "prueba en blanco" a fin de eliminar la posible influencia de la dilución producida al adicionar la suspensión de muestra a la solución desplazante, en el pH del sistema y el volumen de base consumido. Sin embargo, tan sólo es absolutamente necesario en el caso de actuar en condiciones muy diferentes de las condiciones standar y en especial si se realizan determinaciones a distinto pH y con diferentes volúmenes de muestra.

Es de destacar, que el método en cuestión es también aplicable en idénticas condiciones, a cualquier fracción textural del suelo (excepto la arcillosa) ya que los valores de su CIC son

siempre inferiores y los inconvenientes que pueden plantearse idénticos a los estudiados en la globalidad de la muestra de suelo. La cantidad de muestra recomendada en estos casos es también de 0.1 ± 0.01 g, aunque puede usarse 0.05 g si se han efectuado los pretratamientos para la eliminación de carbonatos y sales solubles, antes de la obtención de la fracción textural a estudiar.

4.13. INFLUENCIA DE ALGUNOS PARAMETROS EN LA CIC DEL SUELO

El nuevo método potenciométrico, por sus especiales características, permite realizar estudios respecto a la variación de la CIC frente a determinados parámetros considerados como básicos por su posible repercusión en el valor de la misma, como pueden ser el pH y la concentración o actividad iónica, del medio en los que se produce el intercambio. Por ello, se ha utilizado el nuevo método con la intención de obtener la máxima información al respecto en cada una de las muestras de suelo consideradas, y poder establecer relaciones entre la magnitud de las variaciones y la naturaleza de las muestras.

4.13.1.- Influencia del pH.

Para su estudio, se ha determinado la CIC que presentan las diferentes muestras de suelo una vez saturadas y lavadas en condiciones óptimas, frente a BaCl_2 N a diferente pH, manteniendo prácticamente constante la concentración iónica desplazante e igual a la utilizada en la determinación de la CIC en condiciones standar. El pH se ha variado dentro de un rango de valores de 3 a 11 y la técnica empleada para la determinación de la CIC es la expuesta en el apartado anterior 4.12., teniendo en cuenta que la colocación previa del BaCl_2 al pH requerido se ha realizado inicialmente y de forma aproximada con ayuda de unas gotas de HCl o Ba(OH)_2 convenientemente diluido (0.1-0.01 N) si el pH necesario es $6.0 > \text{pH} > 9.0$ respectivamente, para evitar la utilización de cantidades de reactivo (Ba(OH)_2 0.025 N) superiores al volumen máximo previsto para la operatividad de la

unidad electródica.

Los datos obtenidos, mostrados en la tabla 4.61 y representados gráficamente en la fig. 4.45, permiten observar que la variación de la CIC respecto al pH del medio es muy importante en todas las muestras de suelo consideradas, en el intervalo de pH analizado de 3 a 11.

Una de las primeras características que se observa, es que independientemente de la naturaleza de las muestras analizadas, la CIC que se muestra activa incluso frente a un medio desplazante como $\text{BaCl}_2 \text{ N}$, es nula si el pH del medio es del orden de 3 o inferior. Es precisamente en la zona de pH comprendida entre 3 y 4, donde empieza a mostrarse una cierta CIC activa que no sobrepasa en ningún caso los 5 meq/100 g, aun en aquellas muestras caracterizadas por una tenencia importante en arcillas de CIC elevada (montmorillonitas y vermiculitas) o materiales illíticos con cantidades notables de materia orgánica ($\geq 3\%$). Contrariamente, las muestras que no presentan ninguna de las condiciones anteriores e incluso MU-10, no muestran una CIC activa hasta alcanzar un pH entre 4 y 5 manteniéndose inferior a los 5 meq/100 g de suelo tratado; mientras el grupo anteriormente reseñado junto con MU-10, en este mismo intervalo, presentan ya CIC entre los 5 y 25 meq, característica muy significativa para la diferenciación de ambos tipos de muestra.

En general, para todas las muestras puede hablarse de una zona inicial de pH entre 3 y 6, donde la CIC activa experimenta los incrementos más importantes pasando de 0 a 5-40 meq/100 g suelo tratado según el tipo de muestra. A partir

de pH 6 y hasta un pH 8, parece existir otra zona de variaciones menos intensas donde se alcanzan valores máximos de 10 a 60 meq con excepción de PO (en cuyo caso entre un pH de 6 a 9 parece producirse la variación máxima); a partir de valores de pH próximos a 8 se producen nuevos incrementos enormemente importantes en determinadas muestras (particularmente a pH superior a 9), alcanzándose valores de la CIC que oscilan entre los 15 y 115 meq/100 g de suelo tratado a pH 11, donde se advierte una notable dispersión de valores de la CIC poco reproducibles.

Además de la tendencia anteriormente expuesta, que responde a un comportamiento general, existen otras particularidades dignas de atención. En la primera zona considerada (pH entre 3 y 6) la pendiente media de los gráficos aumental al aumentar el contenido de arcilla y materia orgánica (especialmente en arcillas con elevada CIC teórica); comportamiento que sigue manteniéndose en la zona de pH de 6 a 8 presentando incluso una variación casi lineal en el caso de muestras con predominio de materiales illíticos (B, MA, GR y Z), mientras que si el predominio corresponde a los materiales arcillosos de elevada CIC o existe la presencia de cantidades notables de materia orgánica, aparecen unas inflexiones mucho más acusadas.

Es especialmente importante constatar también, que en el intervalo de pH comprendido entre 6 y 8 aparecen en todas las muestras la presencia de uno o varios puntos de equivalencia o neutralización (inflexiones), indicando el fin de la actividad de un determinado tipo de acidez de cambio y el inicio o puesta en activo de otro distinto. Estos puntos de equivalencia apare-

cen por lo general a pH 7.5, aunque en el caso de PO, SE y TF se encuentran ya a pH 6 y en B a 6.5, mientras en Z aparece a pH 8 al igual que el segundo punto de equivalencia que presentan las muestras SE y TF. Parece existir pues, una cierta relación entre el pH del primer punto de equivalencia y el contenido de materia orgánica, puesto que muestras como PO y B que poseen respectivamente valores del orden de 8 y 4% de materia orgánica, son las que presentan su punto de equivalencia a valores de pH inferiores a 7.5, pH que presentan las otras muestras como MA, GR, etc., con valores inferiores al 2% de materia orgánica. Análogamente, la presencia de importantes cantidades de arcilla de elevada CIC teórica (SE y TF) parece desplazar el pH del primer punto de equivalencia hacia valores de pH próximos a 6, a la vez que parece ser el único factor causante de la presencia de un segundo punto a pH de 8 en la zona considerada.

Finalmente, en el último tramo de las curvas analizadas, aparecen incrementos de la CIC muy significativos y especialmente en muestras con predominio de arcillas tipo Montmorillonita y Vermiculita, pero a excepción de SE y TF, no aparecen nuevos puntos de equivalencia indicativos de nuevas posiciones de cambio. En estos dos casos concretos, que presentaban ya un segundo punto de neutralización a pH 8, se insinúa la posible existencia de un tercero a pH próximo a 10 y al parecer también sólo detectable en presencia de elevadas cantidades de arcilla de alta CIC teórica. En cuanto a los importantes incrementos de la CIC que pueden aparecer en esta zona, hay que establecer una marcada diferencia de comportamiento sobre las muestras como PO,

B y GR que parecen alcanzar un valor límite de la CIC entre pH 10 y 11, sin marcadas diferencias a partir de pH 9, y aquellas muestras como MA, Z, SE, TF, MU-8 y MU-10 que muestran un incremento progresivo de la CIC, significativamente importante a partir de pH 9 y que en ocasiones muestra una tendencia netamente exponencial.

Hay que resaltar, la coincidencia o paralelismo altamente significativa, existente entre las formas de las curvas correspondientes a las muestras SE y TF, que se caracterizan por tener respectivamente un 52 y 49% de arcilla de elevada CIC (sobre peso inicial de suelo), así como entre MU-8 y MU-10, donde el contenido en arcilla es muy inferior (y quizá por ello sólo pueda ser detectado un punto de equivalencia), y también entre muestras como B, MA, Z y GR caracterizadas por un contenido bajo en arcilla predominando los materiales illíticos.

Por otra parte, constatar en todos los casos la importante variación de la CIC con el pH del medio, perfectamente apreciable en la serie de curvas obtenidas mediante el método potenciométrico, así como por las diferencias entre la CIC obtenida por métodos que actúan a distinto pH. El caso, es patente en muestras como PO y B cuyos valores mediante el método potenciométrico a pH 8.1 (35.31 y 17.71 meq/100 g suelo tratado) y a pH 7 (23.86 y 15.38), o mediante el NH_4OAc a pH 7 (17.71 y 11.76), muestran que dichas diferencias se reducen al igualarse el factor pH en los diferentes métodos, aunque no se anulen por la existencia de otros factores no menos importantes como el poder de desplazamiento, presencia de materiales illíticos, etc.

tabla 4.61.- CIC (en meq/100 g de suelo tratado) obtenida mediante el método potenciométrico propuesto, frente a BaCl_2 N de diferente pH y concentración iónica prácticamente constante

muestra	pH								
	3	4	5	6	7	8	9	10	11
PO	nd	4.03	12.04	17.20	23.86	36.02	49.54	53.80	57.20
B	nd	2.19	7.53	12.09	15.38	18.69	22.92	26.76	25.75
MA	nd	nd	2.59	7.01	10.23	13.26	16.14	22.17	34.69
Z	nd	nd	3.64	11.71	16.02	20.32	24.40	29.26	57.06
GR	nd	nd	1.28	5.29	8.20	10.59	13.78	15.54	16.40
SE	nd	5.86	25.07	37.19	47.44	54.93	65.25	80.52	107.60
TF	nd	2.91	25.89	39.58	50.31	57.22	64.05	83.91	104.76
MU-8	nd	3.86	12.99	20.78	26.76	31.39	38.88	53.35	70.11
MU-10	nd	nd	5.63	15.47	22.60	28.52	36.79	59.12	115.05

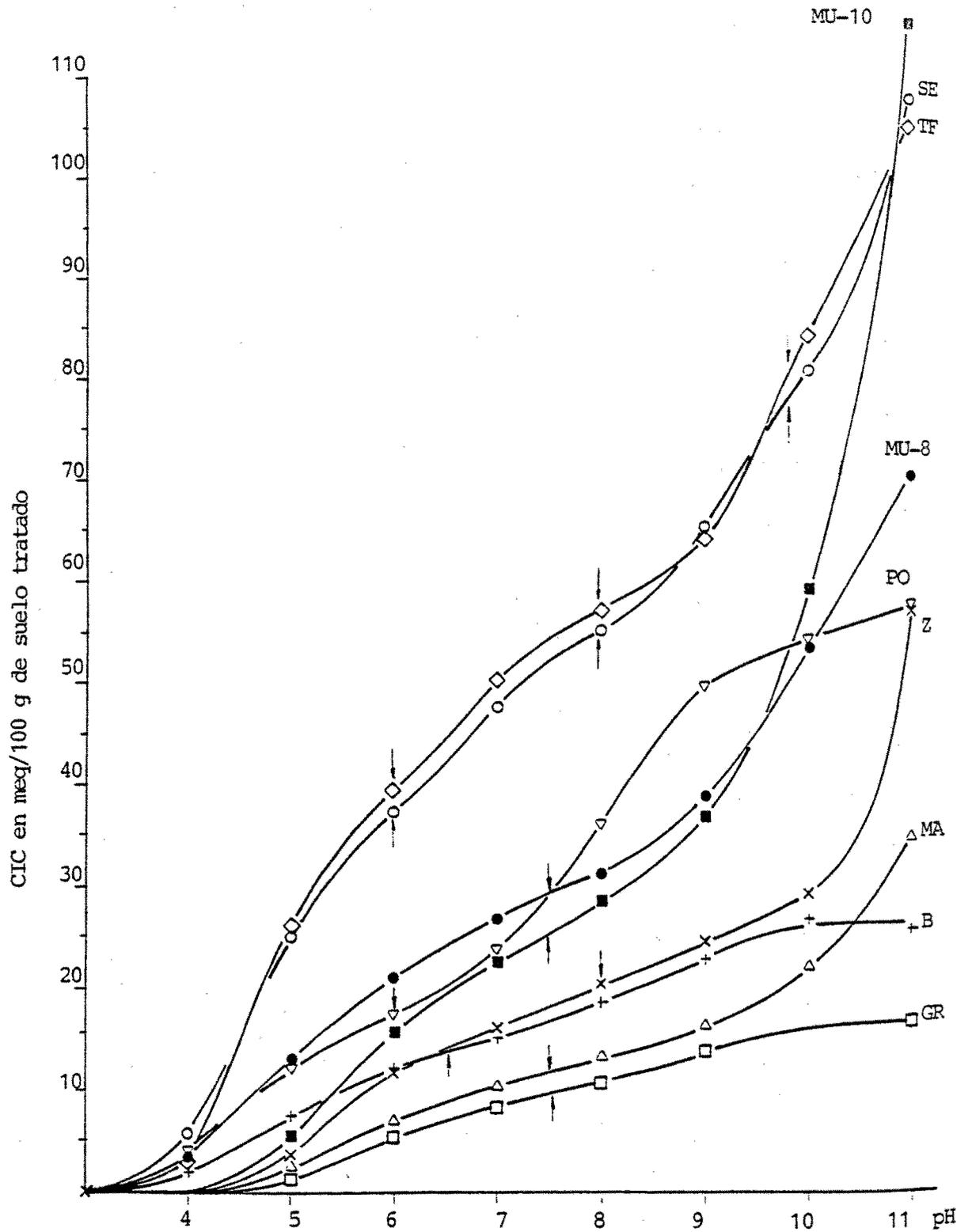


fig.4.45.- Variación de la CIC de las muestras de suelo respecto al pH del medio, determinada mediante el método potenciométrico propuesto en condiciones standar (frente a BaCl_2 N a pH 8.1)

Consecuentemente, cualquier valor de la CIC determinado a un pH standar previamente seleccionado, es poco significativo por cuanto que el pH real de los mismos puede ser muy distinto del pH considerado, especialmente en suelos ácidos donde la CIC sufre reducciones considerables frente a los valores obtenidos a pH standar de 7 u 8. Análogamente, hay que tener presente que la variación de la CIC detectada no significa una variación de la CIC potencial del sistema, ya que no responde necesariamente a una creación o destrucción de grupos estructurales o funcionales capaces de participar en el intercambio; si no que la variación de las condiciones del medio y en especial el pH, determinan cuantos y cuales de los grupos potenciales implicados se manifiestan activos en tales condiciones, detectándose en cada caso valores de la CIC distintos.

Lógicamente, los diversos puntos de equivalencia presentes en las curvas de variación de la CIC con el pH, deben relacionarse con la existencia de diferentes tipos de posiciones de cambio ligadas a la arcilla y la materia orgánica particularmente, que por su distinta naturaleza pueden mostrarse activas a diferente pH del medio. Estos tipos de posiciones de cambio, al parecer con notables diferencias entre si, pueden estar relacionados de acuerdo con su actividad a pH creciente, con las cargas potenciales negativas generadas en las arcillas por sustitución isomorfa, disociación de diversos grupos funcionales orgánicos de naturaleza ácida, o desprotonación de grupos estructurales Al-OH, Mg-OH, y posiblemente del Si-OH de las arcillas; siendo quizá esta última causa la responsable de las brus-

cas variaciones de la CIC experimentadas a pH superiores, así como la materia orgánica del posible enmascaramiento o modificación de los puntos de equivalencia correspondientes a la sustitución isomorfa y disociación de grupos hidroxilo, especialmente en suelos con bajo contenido en arcillas de baja CIC teórica.

A partir de los puntos de equivalencia obtenidos en las distintas curvas, se puede hacer una estimación cuantitativa de los diversos tipos de posiciones de cambio detectables y el porcentaje que representan respecto de la CIC detectada a pH 10, no contabilizando por tanto la posible disociación de grupos estructurales activos a pH superiores por ser valores inalcanzables en suelos.

Los datos obtenidos para cada una de las muestras, se han reflejado en la tabla 4.62, y de ellos se deduce claramente un comportamiento relacionado con la naturaleza de las muestras. Así, en SE y TF donde existe un elevado porcentaje de arcillas con CIC teórica elevada, además de la existencia de tres tipos de posiciones de cambio netamente diferenciadas (hasta pH 10) y que las distingue del resto de muestras, se observa que cada uno de ellos representa un porcentaje distinto del total, siendo el primero el de máxima importancia con un valor del orden del 42%, mientras que el segundo y tercer tipo de posiciones de intercambio significan un 25 y un 33% respectivamente. En el caso de MU-10 y MU-8, no poseen entre sí (ni tampoco con los anteriores) un paralelismo tan notorio, quizá justificable por la menor cantidad y la naturaleza de la arcilla presente,

tabla 4.62.- Participación de los diferentes tipos de posiciones de cambio detectadas en suelos, correspondientes a los diversos puntos de equivalencia deducidos de las curvas de variación de la CIC con el pH del medio, respecto de la CIC total determinada a pH 10.

	PO	muestra								
		B	MA	Z	GR	SE	TF	MU-10	MU-8	
ZONA 1	pH	6.0	6.5	7.2	7.7	7.5	5.5	5.7	7.0	7.5
	CIC	17.5	14.0	11.0	19.5	9.5	32.0	38.0	22.5	29.0
	Δ CIC	17.5	14.0	11.0	19.5	9.5	32.0	38.0	22.5	29.0
	% Δ CIC	31.0	53.8	50.0	66.1	61.3	39.8	45.2	38.1	54.2
ZONA 2	pH	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	7.7	7.7	10.0	10.0
	CIC	56.5	26.0	22.0	29.5	15.5	53.5	56.0	59.0	53.5
	Δ CIC	39.0	12.0	11.0	10.0	6.0	21.5	18.0	36.5	24.5
	% Δ CIC	69.0	46.2	50.0	33.9	38.7	26.7	21.5	61.9	45.8
ZONA 3	pH	-	-	-	-	-	10.0	10.0	-	-
	CIC	-	-	-	-	-	80.5	84.0	-	-
	Δ CIC	-	-	-	-	-	27.0	28.0	-	-
	% Δ CIC	-	-	-	-	-	33.5	33.3	-	-

CIC expresada en meq/100 g suelo tratado

así como el distinto grado de disociación de posibles agrupaciones Si-OH que en ambas parece detectarse; pero en cualquier caso los dos tipos de posiciones de cambio observables participan de una forma similar o con un ligero predominio de cualquiera de ellos, como demuestran los valores de 38 y 62% o 54 y 46% obtenidos en ambas muestras.

El resto de muestras a excepción de PO, parecen tener un comportamiento similar y característico del bajo contenido en arcilla con predominio de materiales illíticos, presentando dos tipos de posiciones de intercambio detectables al igual que MU-8 y MU-10, con la salvedad de que en esta ocasión la primera zona de intercambio representa cuantitativamente más del 50% (llegando incluso al 70%) mientras que la segunda contribuye en menor cuantía oscilando entre un 30 y un 50%. En el caso particular de PO, la situación se invierte por cuanto que es el segundo tipo de posiciones de intercambio detectables la que tiene mayor participación (69%), lo que debe ser interpretado como influencia de la materia orgánica presente (en este caso un 8%) que actúa enmascarando los puntos de equivalencia derivados de la posible sustitución isomorfa y disociación de grupos Al-OH y Mg-OH de las arcillas presentes, conduciendo a la detección de un único punto de equivalencia que se desplaza a valores de pH más bajos cuanto mayor es el contenido de materia orgánica y por tanto disminuye el porcentaje de la CIC correspondiente al primer intervalo, en favor del segundo.

Por otro lado, resulta interesante observar las posibles diferencias entre los valores de la CIC obtenidas mediante

el método potenciométrico a distinto pH y los procedentes de la curva de neutralización frente a BaCl_2 N deducidos a los mismos valores de pH, especialmente al de equivalencia o neutralización deducido de la curva de neutralización y el pH standar de 8.1 (apartado 4.8.2.). A partir de los datos de la tabla 4.63, puede apreciarse que efectivamente los valores de la CIC obtenidos por curva de neutralización en el punto de equivalencia son notablemente inferiores a los detectados a pH constante de 8.1, especialmente en el caso de PO (con elevado contenido en materia orgánica), así como SE, TF, MU-8 y MU-10 caracterizadas por el predominio de arcillas con elevada CIC teórica; mientras que en el resto de muestras, estas diferencias son inferiores aunque porcentualmente puedan significar más de un 100% del valor alcanzado por neutralización. Tales diferencias son totalmente justificables por el distinto pH del medio en que se actúa, que condiciona los grupos estructurales y funcionales que pueden mostrarse activos para el intercambio.

Cuando se comparan los valores de la CIC obtenidos por ambos métodos a un mismo pH y concretamente a pH de neutralización, se observa una diferencia mucho menor aunque con valores superiores por parte del método potenciométrico. Las máximas diferencias se presentan en muestras como SE, TF, MU-8 y en menor grado PO (ΔCIC de 8-15) mientras que en el resto son del orden de 3-6 meq/100 g.

Si la comparación de valores se establece a un pH de 8.1, puede observarse que entre ambos métodos todavía siguen existiendo ciertas diferencias con valores superiores por parte

de la CIC obtenida a pH constante mediante el método potenciométrico. Estas diferencias, son máximas en el caso de SE y TF y en menor grado PO y MU-8 (Δ CIC entre 6-12), siendo MU-10 la única muestra donde los valores de la CIC por curva de neutralización a pH 8.1, son superiores. Las diferencias obtenidas a pH standar 8.1, son pues mínimas (0-3 meq/100 g) a excepción de aquellas muestras donde existen cantidades importantes de materia orgánica o arcilla con elevada CIC teórica. Sin embargo, las diferencias encontradas a pH 8.1 en SE, TF y PO, siguen siendo del mismo orden que sus correspondientes a pH de neutralización, mientras en el resto de muestras la diferencia desciende entre 2 y 4 meq, excepto en MU-8 y MU-10 que lo hacen en 9 y 21 meq, respectivamente.

A tenor de los resultados obtenidos, especialmente en las muestras con cantidades importantes de materia orgánica y arcilla de alta CIC, parece producirse durante la curva de neutralización un efecto que podríamos denominar "efecto pantalla" por parte de los nuevos iones que son retenidos por intercambio, consistente en dificultar en cierta medida el desplazamiento posterior del resto de cationes presentes inicialmente en la muestra y no necesariamente de posiciones de cambio cuya actividad sea dependiente del pH del medio. Ello explicaría, las diferencias de CIC encontradas en favor del método potenciométrico cuando se determinan a pH del punto de equivalencia y particularmente las que corresponden a SE, TF, PO, MU-8 y MU-10, que son las más significativas y donde aparecen como características comunes, una CIC elevada, una variación de la CIC máxima

tabla 4.63.- Diferencias entre las CIC obtenidas en suelos mediante el método potenciométrico propuesto y por curva de neutralización, a distinto pH y frente a $\text{BaCl}_2 \text{ N}$. Los valores de la CIC están expresados en meq/100 g de suelo tratado.

muestra	(A)			(B)		(B) - (A)		
	curva de neutralización			nuevo método potenciométrico		diferencias entre ambos		
	pH_{pe}	CIC_{pe}	$\text{CIC}_{8.1}$	CIC_{pe}^*	$\text{CIC}_{8.1}^*$	$\text{CIC}_{8.1-\text{pe}}$	CIC_{pe}	$\text{CIC}_{8.1}$
PO	6.87	14.68	26.05	23.0	35.31	20.63	8.32	9.26
B	7.02	12.48	17.03	15.5	17.45	4.97	3.02	0.42
MA	7.10	6.15	11.91	10.5	13.40	7.25	4.35	1.49
Z	7.05	10.43	17.73	16.5	20.37	9.94	6.07	2.64
GR	7.10	5.16	10.01	9.0	11.30	6.14	3.84	1.29
SE	6.77	32.43	43.13	45.0	55.52	23.09	12.57	12.39
TF	6.50	32.59	45.95	44.5	58.17	25.58	11.91	12.22
MU-10	7.05	19.68	45.65	23.0	27.17	7.49	3.32	-18.48
MU-8	6.95	12.02	24.40	26.5	30.17	18.15	14.48	5.77

(*) los valores de la CIC correspondientes al nuevo método potenciométrico a pH del punto de equivalencia y 8.1, proceden de la extrapolación en la gráfica $\text{CIC} = f(\text{pH})$ y de la media de una serie de determinaciones directas, respectivamente.

con el pH (mediante el nuevo método potenciométrico) en el intervalo inferior a pH 6 y por tanto por debajo del punto de equivalencia en la curva de neutralización ($\text{pH} \approx 7$), y finalmente en algunas de ellas, el inicio de una segunda fase de intercambio a pH 6 inferior también al punto de neutralización. Las diferencias experimentadas entre ambos métodos a igual pH, pueden disminuir al aumentar el mismo, debido fundamentalmente a que el valor de la CIC obtenido por curva de neutralización a pH superior al de equivalencia, puede ser superior al real desvirtuando la verdadera diferencia y disminuyendo ésta en determinadas muestras. El origen de este posible efecto comprobado a pH 8.1, hay que atribuirlo a que mediante la curva de neutralización, el volumen de reactivo consumido hasta un pH superior al punto de equivalencia, no necesariamente responde al intercambio efectuado, si no también al necesario para alcanzar dicho pH, tanto más cuanto menos sean las posiciones de cambio que puedan activarse en este intervalo, dependientes del pH.

4.13.2.- Influencia de la concentración y actividad iónica de la disolución desplazante.

En esta ocasión, se programaron los experimentos con el fin de determinar la CIC que presentaba cada una de las muestras previamente saturadas en forma ácida y lavadas, al someter alicuotas de las mismas a valoración automática mediante el nuevo método potenciométrico, frente a 25 ml de BaCl_2 en condiciones de pH standar (1.1), pero con concentraciones de ión Ba^{2+} variables entre 0.001 y 1 N. Intervalo suficientemente amplio para englobar

los valores de concentración iónica posibles en los diversos tipos de suelo.

Los valores de la CIC obtenidos en estas condiciones (expresado en meq/100 g suelo tratado seco a 105 °C), se hallan en la tabla 4.64 y su representación gráfica en la fig. 4.46. De su análisis, resulta evidente que la variación de la CIC en función de la concentración iónica de la solución desplazante, es notoria aunque menos importante que la obtenida respecto al pH.

Efectivamente, al variar las concentraciones de Ba^{2+} de 0.0005 a 0.5 M, se observa para una misma muestra, incrementos de la CIC entre 3 y 14 meq/100 g de suelo tratado. En principio, las muestras que presentan un menor incremento (B, MA, Z y GR), sufren variaciones del orden de 3-5 meq y se caracterizan todas ellas por una predominancia de illitas en la fracción arcilla, aunque algunas puedan tener cantidades nada despreciables de materia orgánica que a estos niveles (<5%) no parece tener efecto positivo apreciable sobre la variación de la CIC respecto de la concentración iónica. En el caso de PO, con un 8% de materia orgánica y debido a la naturaleza de la misma, se experimenta un incremento casi máximo de 11 meq/100 g muy superior al de las muestras anteriores, indicando la importancia de contenidos altos en materia orgánica y de su propia naturaleza en la dependencia de la CIC respecto de la concentración iónica, incluso en materiales con predominio de illitas. Las muestras como SE, TF, MU-10 y MU-8, con predominio de arcillas de CIC elevada, presentan incrementos comprendidos entre 7 y 14 meq que

representan los incrementos máximos obtenidos, tan sólo comparables al de PO.

Entre otros datos interesantes de comentar, es necesario mencionar que porcentualmente los incrementos de la CIC obtenidos se cifran en su mayoría entre un 20-50%, con valores extremos del 80% en muestras como GR, siempre tomando como referencia el valor de la CIC a concentración desplazante mínima (0.0005 M). Otra consideración de interés, es la homogeneidad de las variaciones sufridas por la CIC. Así, en las muestras illíticas con materia orgánica inferior al 5%, la variación es prácticamente lineal con la concentración iónica, mientras que PO con mayores cantidades de materia orgánica, presenta un incremento con pendiente progresivamente creciente y análogo al experimentado por SE y TF, que se distinguen por la presencia de arcillas de alta CIC a la vez que contienen cantidades notables de materia orgánica y óxidos de hierro respectivamente. En el caso de MU-8 y MU-10, se presenta un comportamiento muy paralelo pero a la vez marcadamente heterogéneo, puesto que la variación de la CIC no es uniforme si no que presenta una zona de concentración intermedia (0.0025 a 0.025 M) con valores constantes, flanqueada por zonas de variación lineal y pendiente prácticamente idéntica, que corresponde a un comportamiento especialmente característico.

Finalmente, indicar que la tendencia general de la CIC determinada, es la de aumentar en relación directa respecto de la concentración de la solución iónica desplazante, con una dependencia más o menos acusada en función de la naturaleza de

tabla 4.64.- CIC (en meq/100 g de suelo tratado) obtenidas mediante el nuevo método potenciométrico a pH 8.1, al variar la concentración iónica del medio.

muestra	concentración del BaCl ₂ (molar)							ΔCIC	% ΔCIC
	0.0005	0.0025	0.005	0.025	0.05	0.25	0.5		
PO	22.70	23.86	24.80	27.26	28.70	32.68	33.91	11.21	49.38
B	13.93	15.13	15.72	16.18	16.55	17.55	17.80	3.87	27.78
MA	9.26	9.59	10.09	11.33	11.50	12.57	13.15	3.89	42.01
Z	17.75	18.12	18.31	19.24	19.33	20.82	21.37	3.62	20.39
GR	6.16	6.99	7.82	8.92	9.13	10.05	11.07	4.91	79.71
SE	45.93	47.43	47.49	49.45	51.27	53.74	54.78	8.85	19.27
TF	45.71	48.66	49.49	52.31	53.47	58.22	59.04	13.33	29.16
MU-10	20.46	22.99	22.66	23.29	24.23	26.76	27.38	6.92	33.82
MU-8	22.45	24.89	24.64	25.54	26.68	28.63	30.41	7.96	35.46

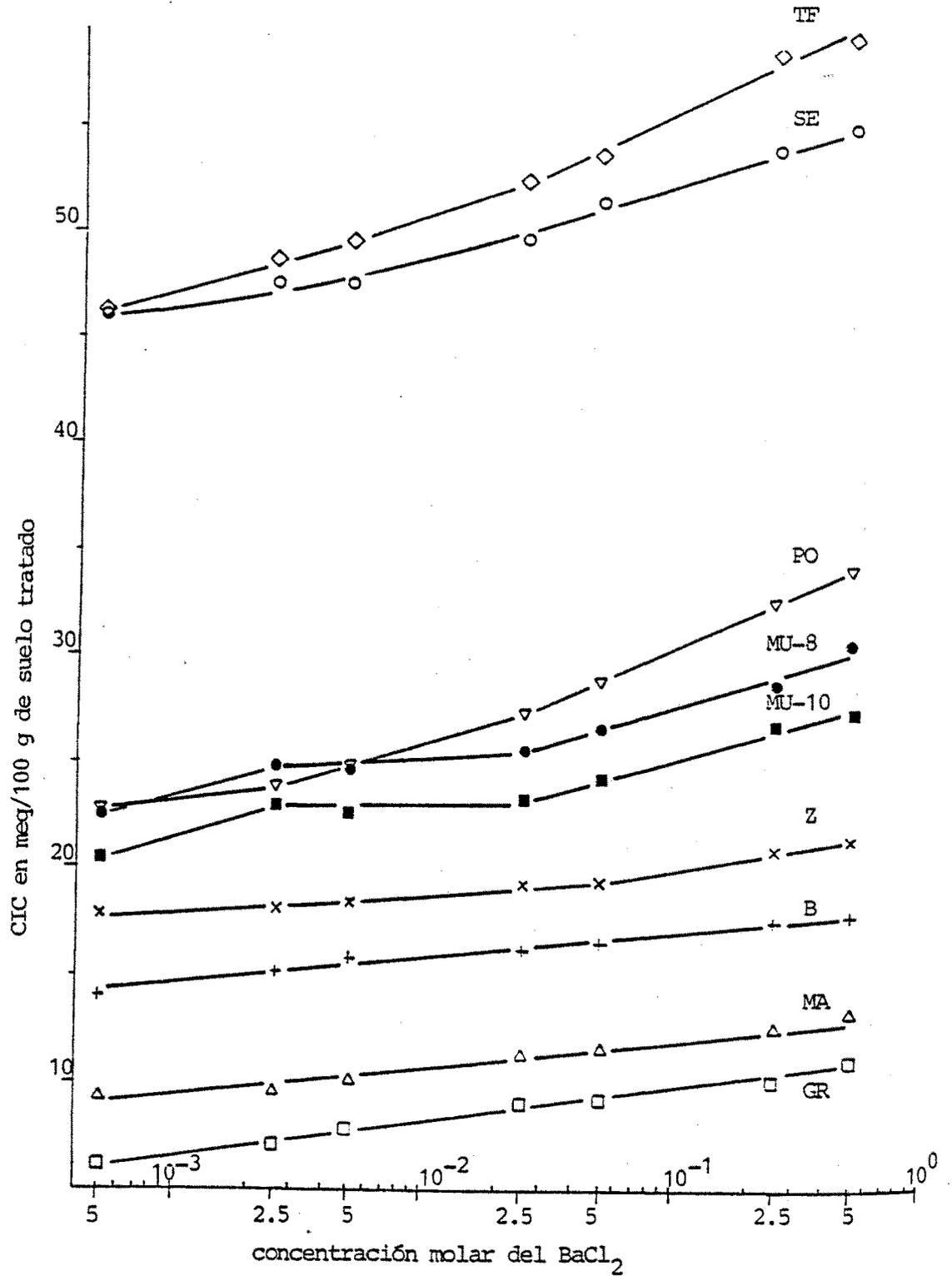


fig.4.46.- Representación semilogarítmica de la variación de la CIC en suelos, determinada por el nuevo método potenciométrico, respecto de la concentración iónica del medio.

las muestras y especialmente de la materia orgánica y fracción arcillosa. La dependencia es prácticamente lineal en el caso de presentar bajos contenidos de arcilla y dominancia de materiales illíticos, mientras que en presencia de materia orgánica elevada (> 5%) y arcillas de alta CIC, la variación de la CIC es tanto más intensa cuanto mayor es la concentración iónica del medio, presentándose en algunos casos particulares una zona intermedia con valores de la CIC constantes.

A fin de comprobar si la sustitución de la concentración iónica de la solución desplazante por su actividad media podía ejercer una influencia importante en la dependencia de la CIC, se ha procedido a calcular los coeficientes de actividad y actividades medias del BaCl_2 a las concentraciones utilizadas, mediante las ecuaciones de Debye Hückel y las de H.P. Meissner (282), debido a que el rango de fuerza iónica a que deben de ser aplicadas, sobrepasaba el límite de fuerza iónica 0.1 establecido para la validez de la primera de ellas.

Partiendo de las reacciones:

$$a_A = f_A |A| \quad a_{\pm} = (a_{A^{q+}}^p + a_{B^{p-}}^q)^{1/p+q} \quad I = 1/2 m \sum (v_i z_i^2)$$

donde, (a) es la actividad de una determinada especie iónica, (a_{\pm}) la actividad media del electrolito, (f) coeficiente de actividad de un ión, (I) la fuerza iónica del medio, (M) la concentración molal, (Z_i) la carga del ión y (v_i) el coeficiente estequiométrico. Y teniendo en cuenta las ecuaciones siguientes:

$$-\log f_A = \frac{0.5085 z_A^2 I^{1/2}}{1 + 0.3281 \alpha_A I^{1/2}} \quad (\text{Debye Mückel})$$

$$f_{\pm}^{1/z_1 z_2} = |1 + B(1 + 0.1 I)^q - B| \sigma^* \quad (\text{Meissner})$$

siendo: $B = 0.75 - 0.065 q$, $\log \sigma^* = -0.5107 I^{1/2} / 1 + C I^{1/2}$,
 $C = 1 + 0.055 q \exp(-0.023 I^3)$, y (α_A) el diámetro efectivo del ión hidratado, con valores de 5 y 3 para el Ba^{2+} y el Cl^- respectivamente; se pueden obtener las correspondientes actividades medias en función de la fuerza iónica del medio, a través de la ecuación de Debye Hückel. Sin embargo, para la resolución de la de Meissner, es necesario obtener el factor (q) que es dependiente del electrolito, rango de concentración y temperatura. Este factor se ha calculado mediante la utilización de una CompuCorp 325 - Scientist, previa elaboración del programa correspondiente, y a partir de los datos tabulados de (f_{\pm}) para BaCl_2 a 25 °C de diversas concentraciones y fuerzas iónicas (que abarcan las concentraciones de nuestro experimento), procedentes de Robinson y Stokes (283) y J. Moore (284).

Los resultados parciales y finales obtenidos por ambos procedimientos, figuran en la tabla 4.65 y de ellos se deduce que los factores de actividad media, son en nuestro caso totalmente concordantes hasta fuerzas iónicas de 0.15 y sólo a valores de 0.75 y superiores se detectan diferencias significativas.

Partiendo de los valores calculados mediante la ecua-

tabla 4.65.- Parámetros necesarios para el cálculo de la actividad media del BaCl_2 en función de su concentración, según Debye-Hückel (1) y Meissner (2).

conc. molar	f.iónica (I)	coefact. $f_{\text{Ba}^{2+}}$ (1)	coefact. f_{Cl^-} (1)	coefact. $f_{-\text{BaCl}_2}^+$ (1)	coefact. reduc $\sigma^+(2)$	coefact. $f_{-\text{BaCl}_2}^+$ (2)	coefact. $a_{-\text{BaCl}_2}^+$ (2)	act media
0.0005	0.0015	0.84	0.96	0.91	0.96	0.91	0.91	$4.6 \cdot 10^{-4}$
0.0025	0.0075	0.70	0.91	0.83	0.91	0.83	0.83	$2.1 \cdot 10^{-3}$
0.005	0.015	0.62	0.87	0.78	0.88	0.78	0.78	$3.9 \cdot 10^{-3}$
0.025	0.075	0.41	0.78	0.63	0.78	0.63	0.63	$1.6 \cdot 10^{-2}$
0.05	0.15	0.33	0.72	0.55	0.72	0.55	0.55	$2.8 \cdot 10^{-2}$
0.25	0.75	0.19	0.58	0.40	0.59	0.41	0.41	$1.0 \cdot 10^{-1}$
0.5	1.50	0.15	0.52	0.35	0.53	0.39	0.39	$1.9 \cdot 10^{-1}$

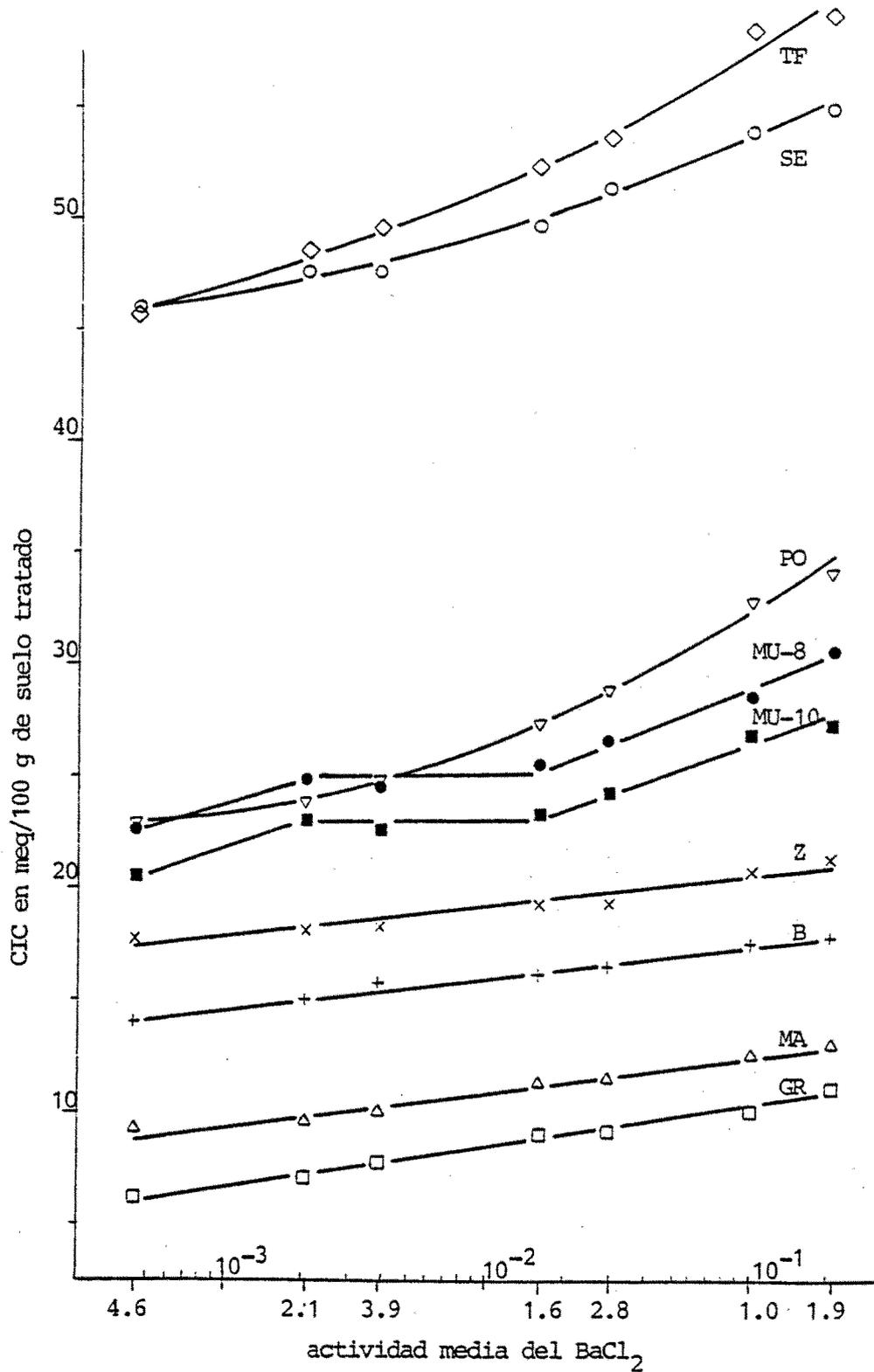


fig.4.47.- Representación semilogarítmica de la variación de la CIC en suelos, determinada por el método potenciométrico propuesto, respecto de la actividad iónica media de la solución desplazante.

ción de Meissner (única que cubre el rango de concentración estudiado), se representa en escala semilogarítmica, la CIC encontrada para cada muestra de suelo en función de la actividad media del electrolito, incorporando así al sistema las correcciones derivadas de la presencia de otros iones distintos al Ba^{2+} presentes durante el intercambio (fig. 4.47), no apreciándose diferencias significativas entre éstas y las representaciones frente a la concentración iónica de la disolución desplazante, y por tanto del tipo de dependencia de la CIC con la concentración o actividad iónica.

4.13.3.- CIC de las muestras de suelo, en condiciones de pH y concentración iónica próximas a las reales.

Observada la dependencia que la CIC mantiene respecto de los parámetros pH y concentración iónica de la solución desplazante, se ha considerado conveniente determinar la CIC de las muestras en condiciones próximas a las que cada una de ellas posee en su medio natural, respecto del pH y concentración iónica.

Para ello, es imprescindible conocer previamente el pH en agua que presenta cada muestra en condiciones de pasta saturada (estado real correspondiente a máxima capacidad de retención de agua), y la salinidad que presentan sus extractos acuosos en idénticas condiciones. Este último parámetro, puede conocerse de forma aproximada mediante la determinación de su conductividad eléctrica y el uso de las correlaciones experimentales establecidas por el Laboratorio de Salinidad de Riverside, Cali-

fornia (USA), que nos proporcionan la concentración aproximada de sales solubles presentes en el equilibrio (fig. 3 del anexo). Obtenidos ambos valores, podemos adecuar las condiciones en que debe efectuarse la valoración automática de las muestras saturadas en forma ácida y lavadas, a las condiciones particulares de cada una de ellas (sin duda mucho más reales) con el fin de obtener sus correspondientes valores de la CIC.

Los valores encontrados en estas condiciones (expresados en meq/100 g suelo tratado seco a 105 °C) se detallan en la tabla 4.66, junto con otros datos de interés. A partir de ellos, pueden establecerse comparaciones con el valor de la CIC obtenido en condiciones standar (pH 8.1 y BaCl₂ N), observándose importantes diferencias en muestras tales como PO, B y MA, del orden de los 23 meq/100 g, en el caso de PO y de 7 o 4 meq en B y MA respectivamente, lo que representa descensos de 65, 41 y 44% respecto de la CIC en condiciones standar. Estos valores resultan altamente significativos, si tenemos en cuenta que dichas muestras presentan un pH y una concentración iónica real muy distintas de las condiciones standar, especialmente PO con un pH de 5.98 y concentración iónica de 0.01 N. Por otro lado, Z, GR y SE, presentan variaciones menos notables del orden del 15%, MU-8 del 12%, MU-10 del 6% y finalmente TF con un 0%, en cuyo caso concreto el pH real es de 8.24 y la concentración iónica de 0.05 N, condiciones más próximas a las condiciones standar.

Las diferencias encontradas, ponen pues de manifiesto, una correlación directa entre la disminución de la CIC y la diferencia entre las condiciones reales y las standar, especial-

tabla 4.66.- CIC (en meq/100 g suelo tratado) determinada mediante el nuevo método potenciométrico, en condiciones de pH y concentración iónica próximas a las reales (CIC_R) y en condiciones standar (CIC_S) para cada una de las muestras de suelo.

muestra	pH_{H_2O}	conc. iónica (N)	CIC_R	CIC_{Sm}	CIC_{Sm-R}	$\% (\Delta CIC_{Sm-R} / CIC_{Sm})$
PO	5.98	0.01	12.31 (12.31)*	35.31	23.00	65.14
B	6.82	0.03	10.31 (10.23)	17.45	7.14	40.92
MA	7.73	0.01	9.28 (8.86)	13.40	4.12	44.40
Z	7.92	0.01	17.32 (11.66)	20.37	3.05	14.97
GR	8.12	0.01	9.49 (8.56)	11.36	1.87	16.46
SE	7.52	0.05	45.66 (40.68)	55.52	9.86	17.76
TF	8.24	0.05	58.07 (49.59)	58.17	0.10	0.17
MU-10	7.68	0.07	25.46 (8.13)	27.17	1.71	6.29
MU-8	7.50	0.07	26.40 (12.40)	30.17	3.77	12.50

() * CIC en condiciones próximas a las reales, corregidas en función del contenido en carbonatos y sales solubles.

mente del pH por ser éste un factor de mayor influencia que la concentración iónica. Sin embargo, entre muestras con pH similar, pueden observarse disminuciones de la CIC en condiciones reales, mucho más significativas cuanto menor es la concentración iónica real de la muestra.

4.14.-ESTUDIO DE LA DINAMICA DEL INTERCAMBIO CATIONICO EN SUELOS.

Además de analizar la variación de la CIC frente a parámetros tales como el pH y actividad iónica desplazante, el método propuesto permite la obtención automática del registro gráfico del proceso de intercambio, que tiene lugar entre el hidrogenoión saturante y el catión de la solución desplazante, posibilitando así la obtención de una información adicional para mejor conocimiento de la dinámica del proceso.

Los registros gráficos de intercambio, se obtienen para cada una de las muestras previamente saturadas en forma ácida y lavadas, en condiciones óptimas. Para ello, se someten a intercambio x ml de la suspensión acuosa correspondiente, frente a $25-x$ ml de BaCl_2 en condiciones standar (concentración 1 N y pH 8.1), bajo unas condiciones de control automático con velocidad de respuesta máxima (velocidad de vertido del 160% y banda de control de pH de 0.2), a fin de controlar mejor las fuertes variaciones de pH que pueden provocarse sobre la solución desplazante en equilibrio, al introducir la totalidad de la suspensión de forma casi instantánea mediante pipeta con émbolo. El seguimiento del proceso de intercambio, se realiza mediante el registro del tiempo transcurrido por el movimiento horizontal del trazador, y del volumen de base necesaria para el mantenimiento del pH constante mediante el movimiento del papel de registro que actúa de forma discontinua (sincronizadamente con las adiciones de reactivo) pero a velocidad constante durante su funcionamiento. El tiempo máximo de registro puede oscilar entre 2.8 y 70 min para una amplitud de registro de 25 cm de acuer-

do con las necesidades, pero en nuestro caso se han utilizado escalas de trabajo de 7 y 14 min cubriendo con ello el tiempo de respuesta de las muestras analizadas.

En el registro gráfico del proceso, efectuado para todas las muestras en condiciones idénticas a las ya descritas, se observa siempre un mismo tipo de curva (fig. 4.48) con ligeras variaciones. La forma de las mismas, recuerda totalmente las "isotermas de adsorción" obtenidas por diferentes autores, y se caracteriza por presentar un primer intervalo con una variación diferencial de los meq de base consumidos con el tiempo muy elevado, es decir una velocidad de intercambio inicial sumamente rápida que posteriormente va decreciendo paulatinamente hasta anularse, originando una curva de meq intercambiados con el tiempo que llega a alcanzar un valor máximo y constante, que se corresponde con la totalidad de meq intercambiables presentes en la muestra utilizada.

Las diferencias en las curvas de intercambio de una y otra muestra, consisten fundamentalmente en los meq de base necesaria para mantener el pH constante (dependiente de la cantidad de muestra analizada y de su CIC); en la variación diferencial de los meq intercambiados con el tiempo, lo que se traduce en una variación más o menos amortiguada de la pendiente de la curva (dependiente de la naturaleza de la muestra sometida a intercambio); y finalmente en el tiempo necesario para alcanzar el final del proceso que sin duda depende de la cantidad de muestra y de su propia naturaleza.

Del análisis de las curvas obtenidas, se deduce la

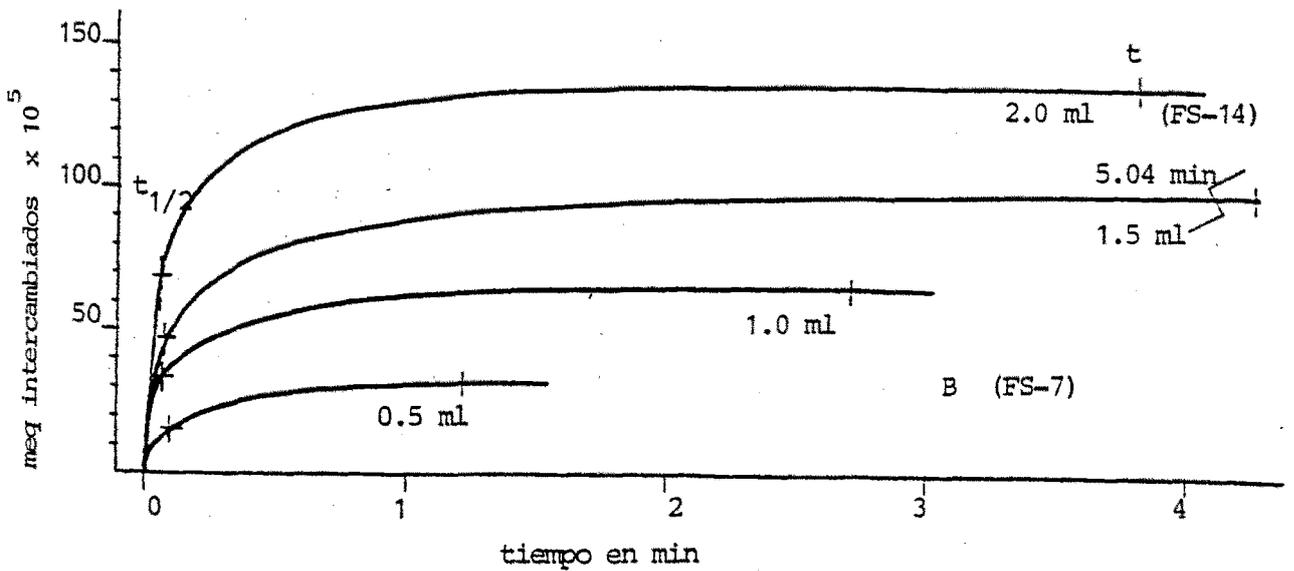
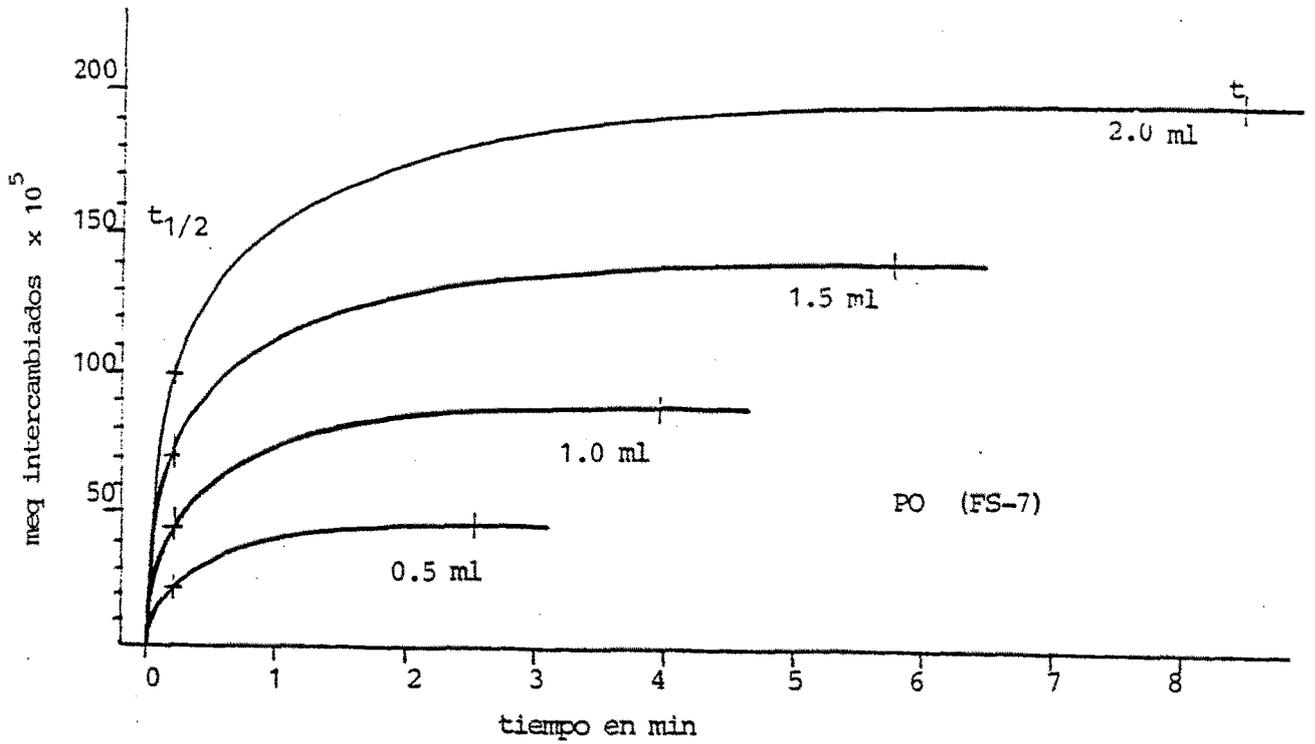


fig.4.48.- Registros gráficos del proceso de intercambio, obtenidos por el método propuesto en condiciones standar para las diversas muestras de suelo, a distintas concentraciones iniciales de ión intercambiable.

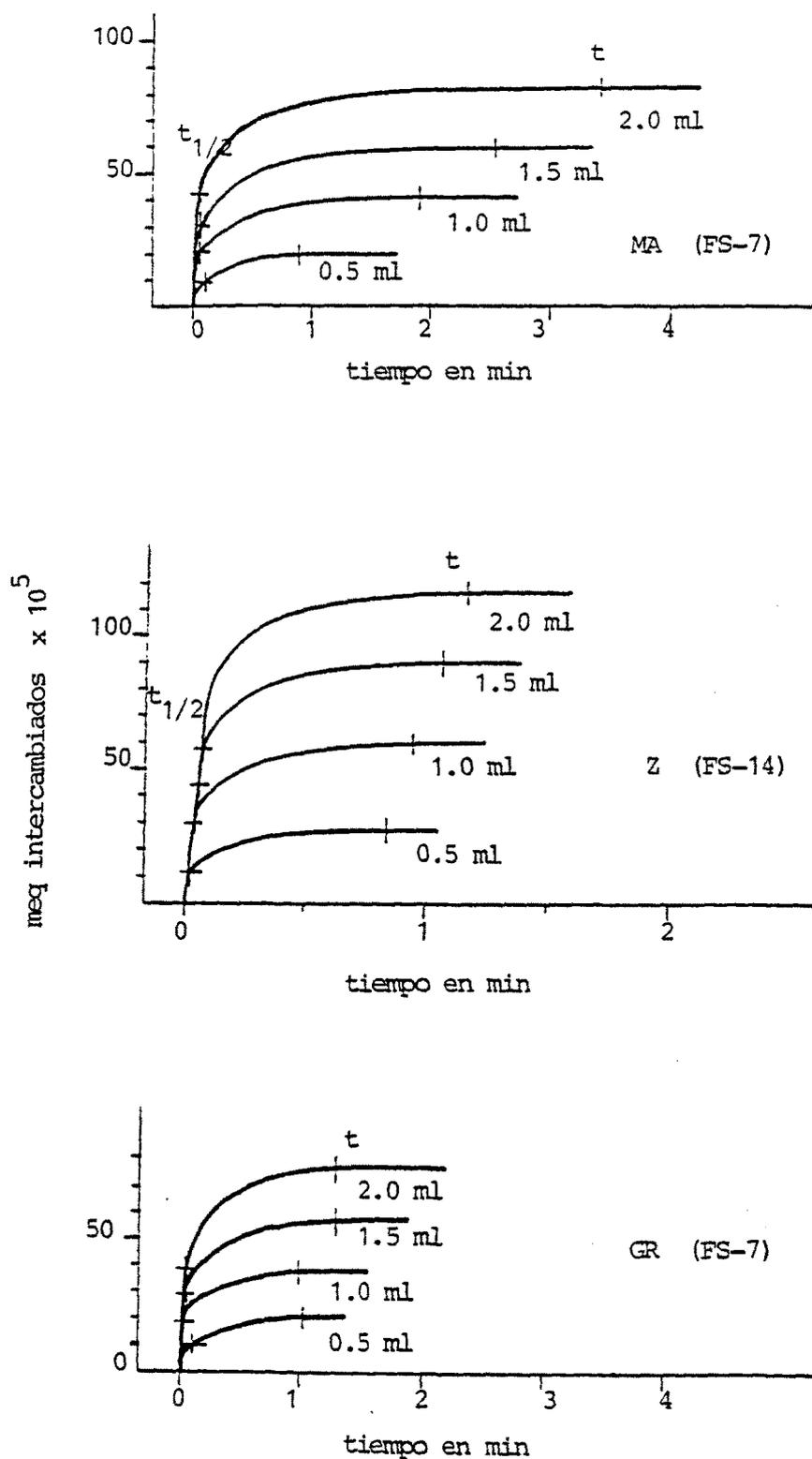


fig.4.49.- Registros gráficos del proceso de intercambio, obtenidos por el método propuesto en condiciones standar para las diversas muestras de suelo, a distintas concentraciones iniciales de ión intercambiable.

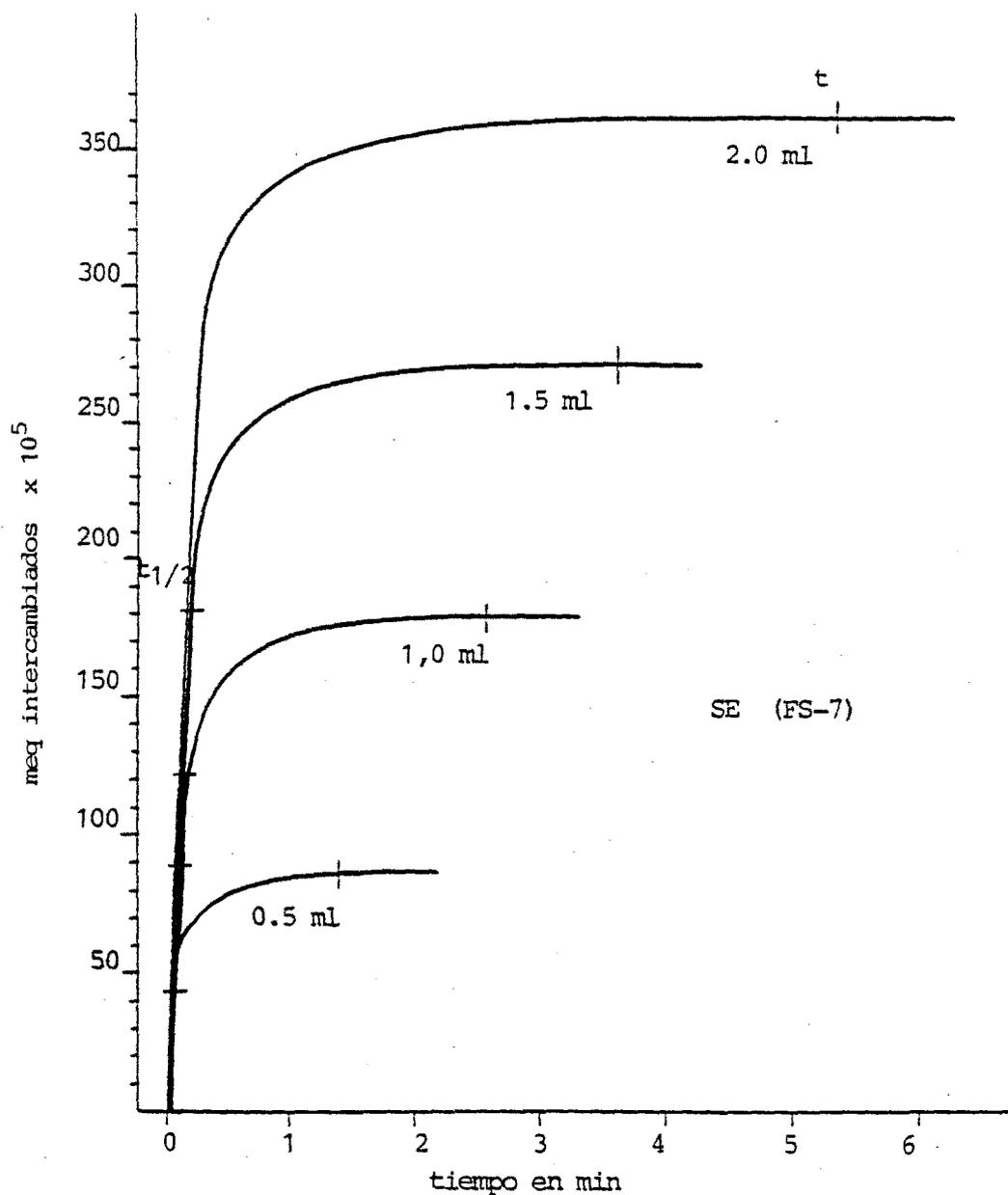


fig.4.50.- Registros gráficos del proceso de intercambio, obtenidos por el método propuesto en condiciones standar para las diversas muestras de suelo, a distintas concentraciones iniciales de ión intercambiable.

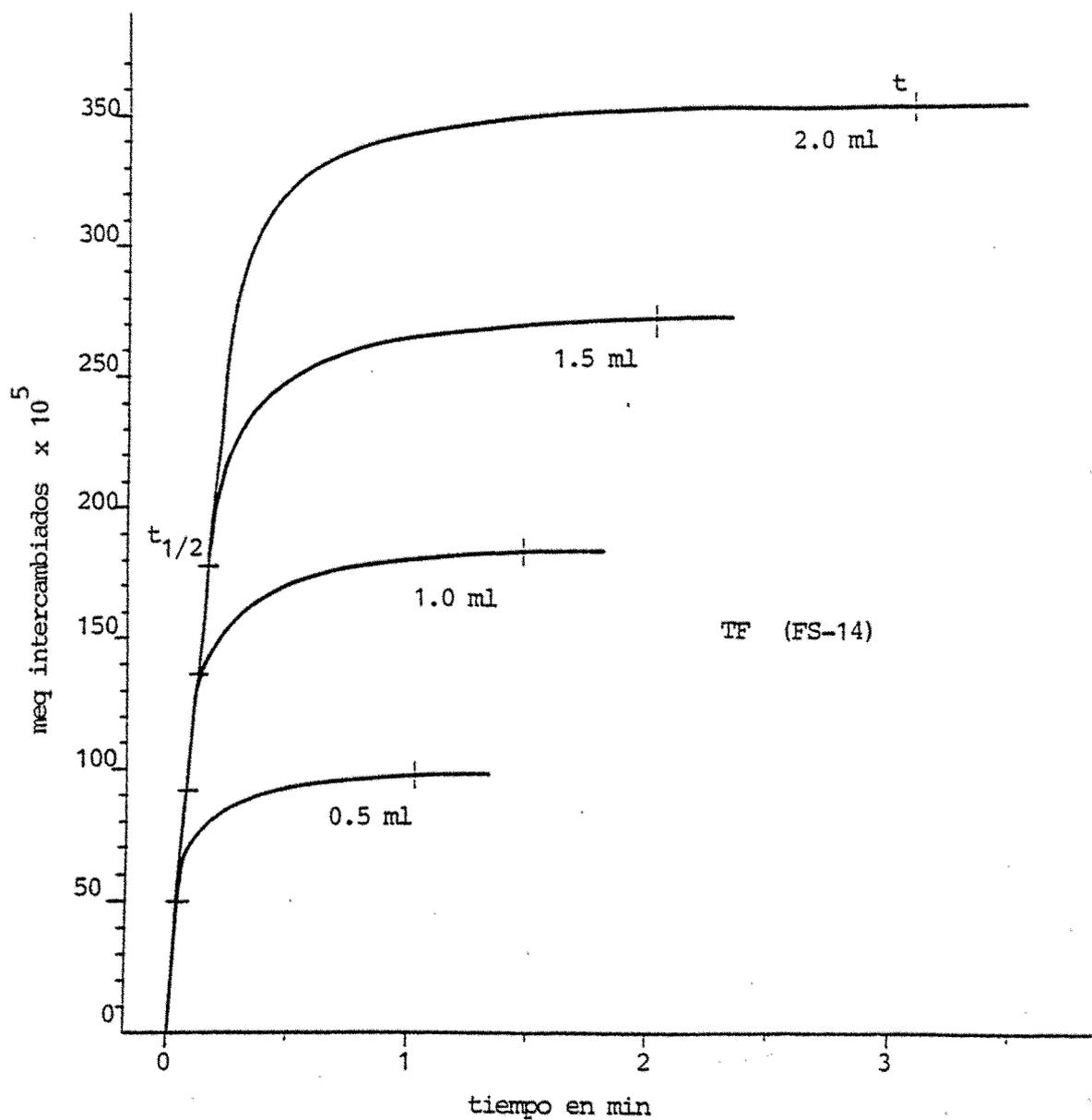


fig.4.51.- Registros gráficos del proceso de intercambio, obtenidos por el método propuesto en condiciones standar para las diversas muestras de suelo, a distintas concentraciones iniciales de ión intercambiable.

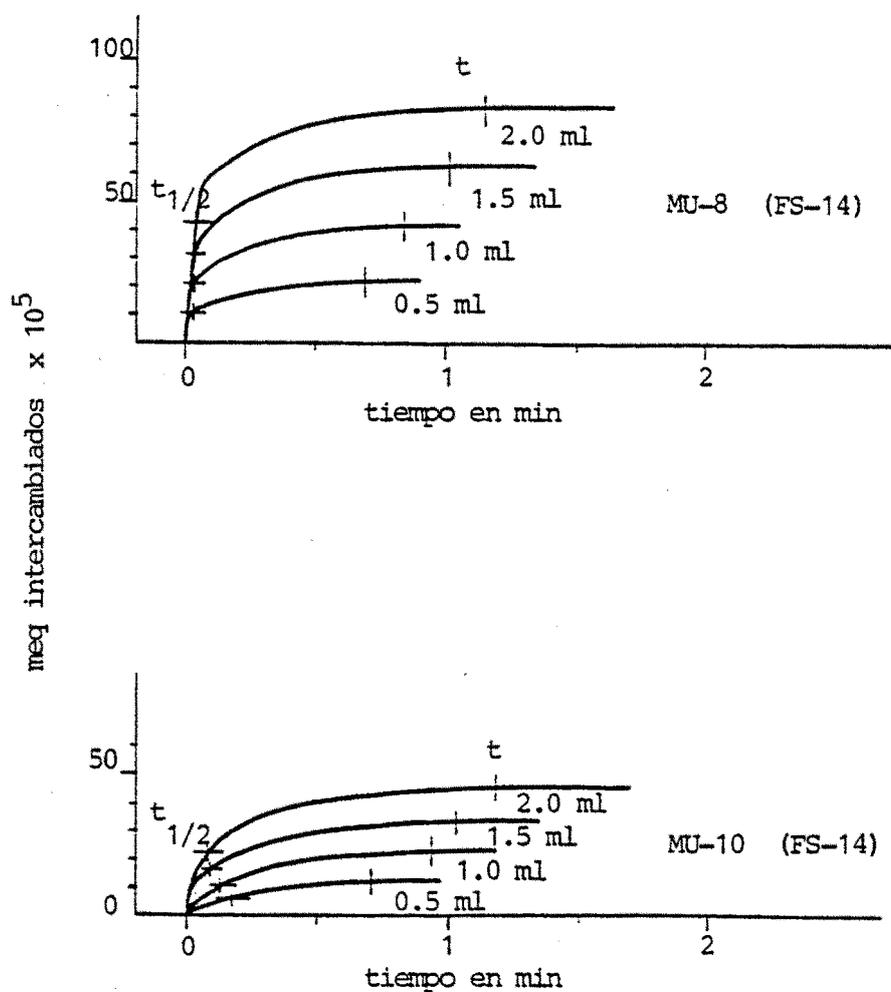


fig.4.52.- Registros gráficos del proceso de intercambio, obtenidos por el método propuesto en condiciones standar para las diversas muestras de suelo, a distintas concentraciones iniciales de ión intercambiable.

tabla 4.67.- Parámetros de interés para el estudio de la dinámica del intercambio en diversas muestras de suelo, deducidos de sus correspondientes registros gráficos.

muestra	meq (H ⁺) _o intercambiable	H ⁺ _o interc. (eq/l)	log H ⁺ _o	t _{1/2} (s)	t _T (min)	log(t _{1/2})
PO	46.94 10 ⁻⁵	1.88 10 ⁻⁵	-4.73	12.0	2.52	1.08
	93.87	3.76	-4.42	12.0	3.92	1.08
	140.87	5.63	-4.25	12.0	5.75	1.08
	187.75	7.51	-4.12	12.0	8.51	1.08
B	33.55 10 ⁻⁵	1.34 10 ⁻⁵	-4.87	6.0	1.23	0.78
	67.10	2.68	-4.57	4.0	2.73	0.60
	100.65	4.03	-4.39	4.0	5.04	0.60
	134.20	5.37	-4.27	6.0	7.60	0.78
MA	20.50 10 ⁻⁵	0.82 10 ⁻⁵	-5.09	5.0	0.89	0.70
	40.99	1.64	-4.78	3.0	1.90	0.48
	61.49	2.46	-4.61	3.0	2.49	0.48
	81.98	3.28	-4.48	4.0	3.36	0.60

tabla 4.68.- Parámetros de interés para el estudio de la dinámica del intercambio en diversas muestras de suelo, deducidos de sus correspondientes registros gráficos.

muestra	meq (H ⁺) _o intercambiable	H ⁺ _o interc. (eq/l)	log H ⁺ _o	t _{1/2} (s)	t _T (min)	log (t _{1/2})
Z	29.22 10 ⁻⁵	1.17 10 ⁻⁵	-4.93	1.0	0.84	0.00
	58.44	2.34	-4.63	2.0	0.94	0.30
	87.66	3.51	-4.45	3.0	1.06	0.48
	116.87	4.67	-4.33	4.0	1.19	0.60
GR	18.30 10 ⁻⁵	0.73 10 ⁻⁵	-5.13	5.0	1.03	0.70
	36.60	1.46	-4.83	3.0	1.03	0.48
	54.90	2.20	-4.66	3.0	1.29	0.48
	73.20	2.93	-4.53	4.0	1.29	0.60
SE	88.75 10 ⁻⁵	3.55 10 ⁻⁵	-4.45	2.0	1.34	0.30
	177.51	7.10	-4.15	5.0	2.55	0.70
	266.26	10.65	-3.97	8.0	3.58	0.90
	355.02	14.20	-3.85	11.0	5.43	1.04

tabla 4.69.- Parámetros de interés para el estudio de la dinámica del intercambio en diversas muestras de suelo, deducidos de sus correspondientes registros gráficos.

muestra	meq (H ⁺) _o intercambiable	H ⁺ _o interc. (eq/l)	log H ⁺ _o	t _{1/2} (s)	t _T (min)	log(t _{1/2})
TF	86.25 10 ⁻⁵	3.45 10 ⁻⁵	-4.46	3.0	1.04	0.48
	172.51	6.90	-4.16	5.0	1.50	0.70
	258.76	10.35	-3.98	7.5	2.04	0.87
	345.01	13.80	-3.86	10.5	3.14	1.02
MU-10	10.86 10 ⁻⁵	0.43 10 ⁻⁵	-5.36	10.5	0.70	1.02
	21.72	0.87	-5.06	7.5	0.98	0.87
	32.57	1.30	-4.88	5.0	1.04	0.70
	43.43	1.74	-4.76	4.0	1.19	0.60
MU-8	20.13 10 ⁻⁵	0.80 10 ⁻⁵	-5.09	2.0	0.70	0.30
	40.26	1.61	-4.79	2.0	0.84	0.30
	60.39	2.41	-4.62	2.0	1.02	0.30
	80.52	3.22	-4.49	2.0	1.16	0.30

posibilidad de estudiar como parámetros dinámicos del proceso, relacionados con la naturaleza de la muestra, el tiempo total de intercambio y el período medio o tiempo necesario para intercambiar la mitad de los meq de la especie cationica presente inicialmente en la muestra. Sin embargo, ambos parámetros dependen o pueden depender de la cantidad de muestra, lo que implica la necesidad de estudiarlos a diferentes concentraciones de muestra inicial y deducir su dependencia, y posiblemente el orden de reacción parcial y la velocidad media de intercambio.

En consecuencia, se han obtenido los registros del intercambio en las mismas condiciones descritas con anterioridad, pero realizándose para cada muestra, a cuatro concentraciones iniciales diferentes, logradas por adición de 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 ml de las correspondientes suspensiones de las muestras saturadas en forma ácida, en 25-x ml de $BaCl_2$ en condiciones standar. De esta forma, se obtuvieron un conjunto de cuatro curvas de intercambio a concentración inicial distinta, para cada muestra (figs. 4.48-4.52), donde se determinó gráficamente el tiempo total empleado en el intercambio, así como el periodo medio y también los meq totales intercambiados (concentración inicial de hidrogenoión intercambiable presente en la muestra). Los datos obtenidos, figuran en las tablas 4.67-4.69.

4.14.1.- Período medio y orden de reacción parcial.

A pesar de que la reacción de intercambio iónico entre las partículas del suelo y la disolución salina, es un fenómeno complejo de naturaleza químico-física, a priori y desde un

punto de vista estrictamente químico, debe de ser considerada como una reacción de naturaleza heterogénea, iónica, reversible y bimolecular; sin embargo, teniendo en cuenta las condiciones operativas del método potenciométrico propuesto para la determinación de la CIC, y la naturaleza coloidal de las partículas sólidas principalmente implicadas en el intercambio, podría considerarse hipotéticamente próxima a una reacción homogénea, iónica e irreversible, que tiene lugar en reactor discontinuo de volumen constante. En estas condiciones, podemos considerar la reacción:



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a C_B^b$$

Si los reactantes están presentes en proporción estequiométrica, en cualquier instante se cumple que $C_B/C_A = \beta / \alpha$, y:

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = k C_A \left(\frac{\beta}{\alpha} C_A\right)^b = k \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^b C_A^{a+b}, \quad -\frac{dC_A}{dt} = k' C_A^n,$$

$$n = a + b$$

Integrando para $n \neq 1$, tenemos:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = k'(n-1)t$$

Y definiendo el periodo medio de reacción $t_{1/2}$, como el tiempo necesario para que la concentración de los reactantes descienda a la mitad de su valor inicial, resulta:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k'(n-1)} C_{A0}^{1-n} \quad \log t_{1/2} = (1-n) \log C_{A0} + C$$

Es decir, que la representación de $\log t_{1/2}$ frente a $\log C_{A0}$ proporciona una recta de pendiente $m = 1-n$.

Evidentemente, mediante el método del periodo medio, a través de los valores obtenidos de $t_{1/2}$ para diferentes concentraciones iniciales de los reactivos, podemos deducir el orden global de la reacción. La conversión fraccional de los reactivos en un tiempo dado, se eleva al aumentar la concentración para ordenes mayores que la unidad, disminuye para ordenes menores que la unidad y es independiente de la concentración inicial para reacciones de primer orden.

Cuando todos los reactantes presentes, están en exceso excepto uno de ellos (tal y como ocurre en la determinación de la CIC mediante el nuevo método potenciométrico, donde $|H^+| \ll |Ba^{2+}| \approx \text{cte.}$), se puede aplicar el mismo criterio para conocer el orden de reacción parcial respecto de este reactivo, deduciéndose expresiones equivalentes a las anteriores para $t_{1/2}$ a partir de la nueva ecuación general:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k'' C_A^a \quad \text{donde, } k'' = k (C_{B0}^b) \quad \text{y } C_B = C_{B0}$$

Aplicando el tratamiento teórico expuesto, a los datos de las tablas 4.67-4.69 (obtenidos de las gráficas de intercambio a diferentes concentraciones), se consiguen representaciones logarítmicas del periodo medio en función de la concentra-

ción de hidrogenoión intercambiable inicialmente retenido por las muestras (fig. 4.53). En ellas, puede observarse el carácter marcadamente lineal de su dependencia, aunque con pendientes diversas en función de la naturaleza de las muestras, excepto en algunos casos donde la representación gráfica está integrada por segmentos rectilíneos de pendiente distinta.

A partir del cálculo de las rectas de regresión correspondientes y de la pendiente de las mismas, se dedujeron los ordenes de reacción parcial para cada una de las muestras analizadas, respecto del hidrogenoión intercambiable (table 4.70-4.72) observándose diferentes cuestiones. A excepción de B, MA y GR, las muestras presentan una representación gráfica de naturaleza logarítmica y lineal, con coeficientes de regresión entre 0.9880 y 0.9999, representativos de la alta correlación existente. Sin embargo, su pendiente conduce a ordenes parciales de reacción que varían según las muestras. Así mientras Z, SE y TF, presentan un orden de reacción parcial próximo a 0, lo que implica periodos medios proporcionales a la concentración de hidrogenoión intercambiable inicialmente presente; otras muestras como PO y MU-8 parecen ser de primer orden, es decir de periodo medio independiente de la concentración inicial de ión a intercambiar; y MU-10 de orden fraccionario próximo a 1.7, lo que supone que el periodo medio se acorte al aumentar la concentración inicial de hidrogenoión. Por el contrario, las muestras como B, MA y GR presentan un comportamiento singular y totalmente paralelo entre si, caracterizado por una representación gráfica integrada por fragmentos lineales con pendiente distinta, que conduce a orde-

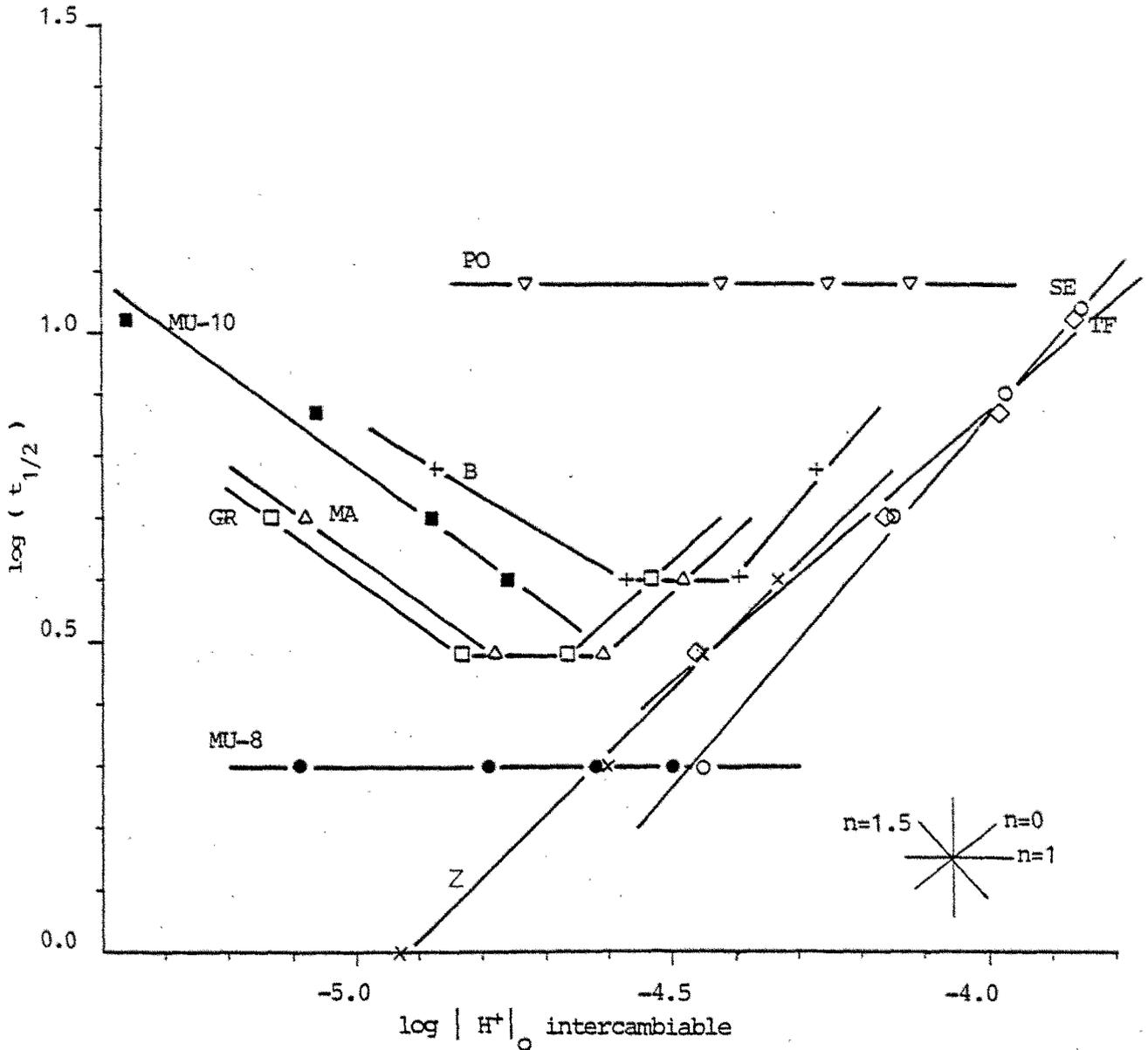


fig.4.53.- Representación logarítmica del periodo medio de intercambio, en función de la concentración inicial de hidrogenión intercambiable presente en las diversas muestras de suelo.

tabla 4.70.- Correlaciones lineales entre los valores logarítmicos del período de semi-intercambio (y) y de la concentración de ión intercambiable inicialmente presente en las muestras de suelo (x). Deducción del orden parcial de la reacción de intercambio (n).

PO		
1.88 - 7.51 10^{-5}	r = 0.9999	y = 1.0800
eq/l (H ⁺) _o interc.	m = 0.0000	n = 1-m = 1.0
	b = 1.0800	
B		
< 2.68 10^{-5}	r = 1.0000	y = 0.6x - 2.1420
	m = -0.6000	n = 1-m = 1.6
	b = -2.1420	
2.68 - 4.03 10^{-5}	r = 1.0000	y = 0.6
	m = 0.0000	n = 1-m = 1.0
	b = 0.6000	
> 4.03 10^{-5}	r = 1.0000	y = 1.5x + 7.185
	m = 1.5000	n = 1-m = -0.5
	b = 7.1850	
Z		
1.17 - 4.67 10^{-5}	r = 0.9999	y = x + 4.93
	m = 1.0000	n = 1-m = 0.0
	b = 4.9300	

tabla 4.71.- Correlaciones lineales entre los valores logarítmicos del periodo de semi-intercambio (y) y de la concentración de ión intercambiabile inicialmente presente en las muestras de suelo (x). Deducción del orden parcial de la reacción de intercambio (n).

MA		
$< 1.64 \cdot 10^{-5}$ eq/l (H ⁺) _o interc.	$r = 1.0000$ $m = -0.7097$ $b = -2.9122$	$y = -0.7097x - 2.9122$ $n = 1 - m = 1.71$
$1.64 - 2.46 \cdot 10^{-5}$	$r = 1.0000$ $m = 0.0000$ $b = 0.4800$	$y = 0.48$ $n = 1 - m = 1.0$
$> 2.46 \cdot 10^{-5}$	$r = 1.0000$ $m = 0.9231$ $b = 4.7354$	$y = 0.9231x + 4.7354$ $n = 1 - m = 0.08$

GR		
$< 1.46 \cdot 10^{-5}$	$r = 1.0000$ $m = -0.7333$ $b = -3.0620$	$y = -0.7333x - 3.0620$ $n = 1 - m = 1.7333$
$1.46 - 2.20 \cdot 10^{-5}$	$r = 1.0000$ $m = 0.0000$ $b = 0.4800$	$y = 0.48$ $n = 1 - m = 1.0$
$> 2.20 \cdot 10^{-5}$	$r = 1.0000$ $m = 0.9231$ $b = 4.7815$	$y = 0.9231x + 4.7815$ $n = 1 - m = 0.08$

tabla 4.72.- Correlaciones lineales entre los valores logarítmicos del periodo de semi-intercambio (y) y de la concentración de ión intercambiable inicialmente presente en las muestras de suelo (x). Deducción del orden parcial de la reacción de intercambio (n).

SE		
3.55 - 14.20 10^{-5}	r = 0.9986	y = 1.2525x + 5.8736
eq/l (H ⁺) _o interc.	m = 1.2525	n = 1-m = -0.25
	b = 5.8736	
TF		
3.45 - 13.80 10^{-5}	r = 0.9935	y = 0.8832x + 4.4021
	m = 0.8832	n = 1-m = 0.12
	b = 4.4021	
MU-10		
0.43 - 1.74 10^{-5}	r = -0.9883	y = -0.7026x - 2.7263
	m = -0.7026	n = 1-m = 1.7026
	b = -2.7263	
MU-8		
0.80 - 3.22 10^{-5}	r = 0.9999	y = 0.3
	m = 0.0000	n = 1-m = 1.0
	b = 0.3000	

nes de reacción parcial variables próximos a 1.7, 1.0 y 0.0, al aumentar la concentración.

Cabe tener en cuenta a tenor de los resultados, que los ordenes parciales de reacción, como tales, pueden ser fraccionarios, ya que el orden total dependerá así mismo del orden parcial correspondiente a la influencia de la concentración de ión Ba^{2+} presente en el sistema de intercambio, y que el orden encontrado es una característica propia de cada muestra y lógicamente dependiente de su naturaleza. Por ello, la heterogeneidad en la composición de las diferentes muestras de suelo (materia orgánica, arcilla, etc.) hace que aun existiendo determinadas características generales comunes (como es el caso de SE, TF, MU-8 y MU-10, que poseen predominio de arcillas de elevada CIC), se muestren entre si ligeramente diferentes (SE y TF) e incluso notablemente diferentes frente a la dinámica del intercambio (MU-8 y MU-10). Sin embargo, al parecer, las muestras con predominio de arcilla illitica a excepción de PO (caracterizada por importante contenido en materia orgánica), presentan un comportamiento singular y paralelo, al ser las únicas que presentan ordenes de reacción parcial variables con la concentración de hidrogenoión intercambiable inicial, si estas son bajas, para convertirse en orden 0 a partir de ciertas concentraciones en adelante.

Debe constatarse pues, que el orden de reacción parcial puede ser o no fraccionario y depende de cada muestra de suelo, respondiendo a la naturaleza y proporción de cada uno de sus diversos constituyentes, si la concentración inicial del ión

intercambiable es suficientemente alta. A pesar de ello, no puede ser utilizado inequívocamente para la identificación de determinados componentes del suelo por ser enormemente influenciado por todos y cada uno de ellos.

Análogamente, los periodos medios determinados (siempre inferiores a los 10 segundos en las condiciones estudiadas excepto en PO con un $t_{1/2}$ de 125, lo que supone una mayor lentitud en la fase inicial de intercambio debido quizá al mayor contenido en materia orgánica), sólo pueden ser utilizados como característica dinámica para la identificación de las muestras, en aquellas de primer orden parcial, por cuanto que sólo en estas condiciones el periodo medio es constante e independiente de la concentración de ión intercambiable, y consecuentemente característico de la muestra correspondiente (PO y MU-8).

4.14.2.- Tiempo y velocidad media de intercambio.

Otro de los parámetros que a priori puede tener interés práctico para expresar la dinámica del intercambio en las diferentes muestras y que puede ser evaluado a partir de los registros gráficos, es la duración o tiempo total empleado en el intercambio y su posible dependencia de la concentración inicial de ión intercambiable, de donde parecen deducibles la velocidad media de intercambio y su relación con la naturaleza de las muestras.

En las condiciones de trabajo utilizadas, los tiempos totales de intercambio observados han sido siempre inferiores a los 10 minutos, si bien existen grandes diferencias entre una

y otra muestra puesto que tan solo superan los 3 min PO, B y SE, caracterizados por su importante contenido en materia orgánica. La representación de los meq totales de hidrogenoión intercambiado en función del tiempo total empleado, obtenidos para cada muestra de los registros gráficos del proceso a diferentes concentraciones iniciales, nos permitieron construir el gráfico de la fig. 4.54, donde se observa que los meq intercambiados por unidad de tiempo pueden considerarse independientes de la concentración inicial, puesto que las representaciones son lineales con coeficientes de regresión del orden de 0.96-0.99, excepto en GR donde su valor es de 0.8944.

Las pendientes deducidas de las correspondientes rectas de regresión (tabla 4.73), permiten evaluar una velocidad media de intercambio independiente de la concentración inicial de ión a intercambiar, que oscila entre los 15 y 250 x 10⁻⁵ meq/min, siendo mínimas para las muestras como PO, B y MA (de 15 a 25 x 10⁻⁵), medias para SE y MU-10 (del orden de 65 x 10⁻⁵) y máximas es TF, MU-8, GR y Z (120-250 x 10⁻⁵). Evidentemente estas velocidades encontradas para el intercambio en suelos, son muy pequeñas debido a que representan velocidades de tipo medio en un fenómeno cuya dinámica viene representada por curvas de tipo "isoterma", en las que existe un intercambio muy rápido y cuantioso en los primeros instantes del proceso para decrecer posteriormente de forma amortiguada, necesitando tiempos prolongados para realizar el intercambio de la pequeña fracción final de iones todavía por intercambiar.

Al intentar observar la posible relación entre la ve-

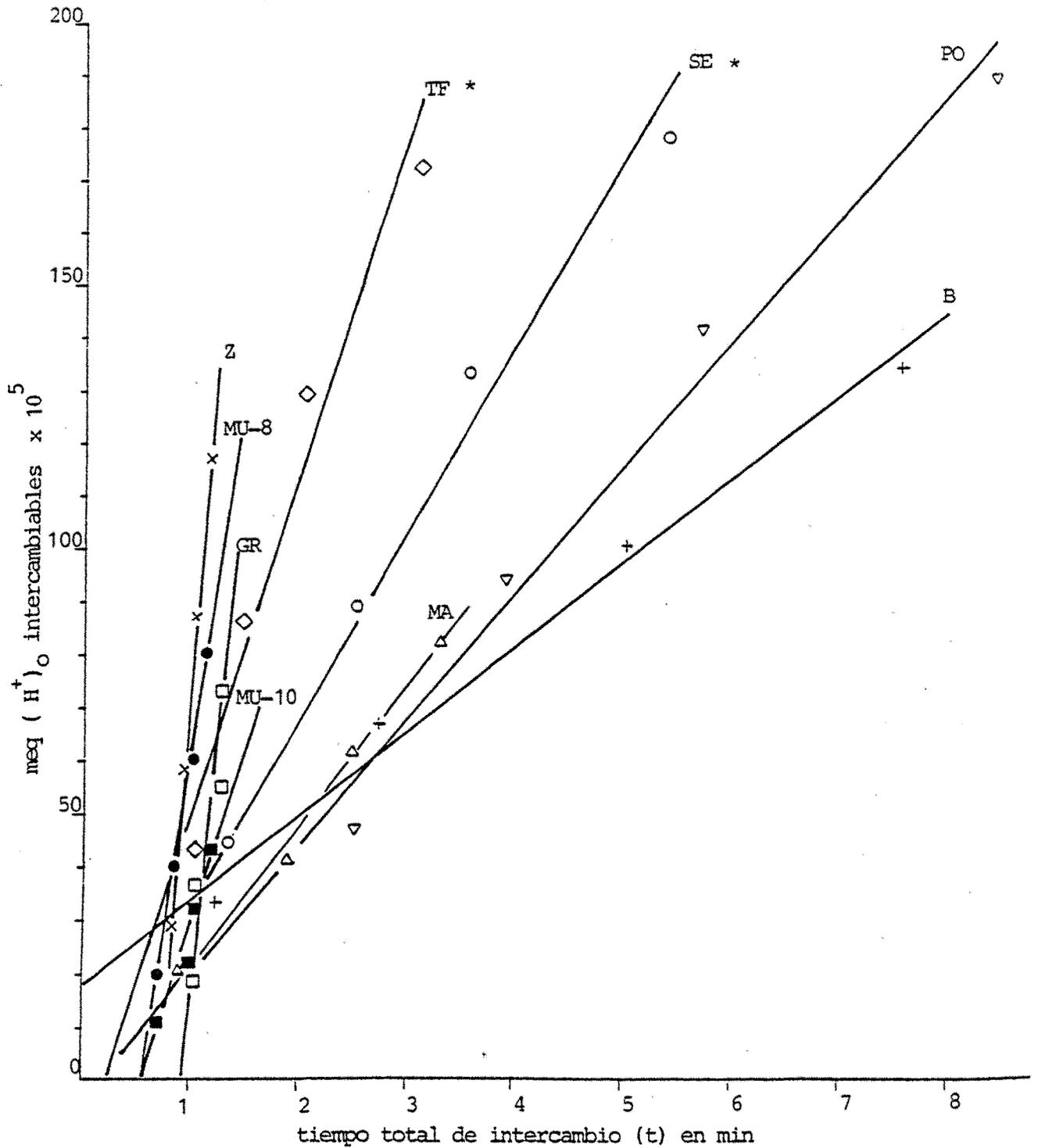


fig.4.54.- Variación del tiempo total de intercambio respecto a la concentración inicial de hidrogenión intercambiable, presente en las diversas muestras de suelo. (*) Valores en ordenadas x 2.

tabla 4.73.- Correlaciones lineales entre los valores del tiempo total empleado en el intercambio (x) y la concentración inicial de hidrogenoión intercambiabile (y) presente en las muestras de suelo. Dedución de la velocidad media de intercambio en meq/min (m).

PO	$r = 0.9881$ $m = 23.145 \cdot 10^{-5}$ $b = -2.4328 \cdot 10^{-5}$ $y = (23.145x - 2.4328) \cdot 10^{-5}$	SE	$r = 0.9915$ $m = 65.602 \cdot 10^{-5}$ $b = 10.318 \cdot 10^{-5}$ $y = (65.602 + 10.318) \cdot 10^{-5}$
B	$r = 0.9936$ $m = 15.463 \cdot 10^{-5}$ $b = 19.703 \cdot 10^{-5}$ $y = (15.463x + 19.703) \cdot 10^{-5}$	TF	$r = 0.9765$ $m = 120.24 \cdot 10^{-5}$ $b = -16.439 \cdot 10^{-5}$ $y = (120.24x - 16.439) \cdot 10^{-5}$
MA	$r = 0.9954$ $m = 25.388 \cdot 10^{-5}$ $b = -3.6006 \cdot 10^{-5}$ $y = (25.388x - 3.6006) \cdot 10^{-5}$	MU-10	$r = 0.9635$ $m = 65.878 \cdot 10^{-5}$ $b = -37.250 \cdot 10^{-5}$ $y = (65.878x - 37.250) \cdot 10^{-5}$
GR	$r = 0.8944$ $m = 140.77 \cdot 10^{-5}$ $b = -117.54 \cdot 10^{-5}$ $y = (140.77x - 117.54) \cdot 10^{-5}$	MU-8	$r = 0.9987$ $m = 128.70 \cdot 10^{-5}$ $b = -69.366 \cdot 10^{-5}$ $y = (128.70x - 69.366) \cdot 10^{-5}$
Z	$r = 0.9983$ $m = 248.88 \cdot 10^{-5}$ $b = -177.70 \cdot 10^{-5}$ $y = (248.88x - 177.70) \cdot 10^{-5}$		

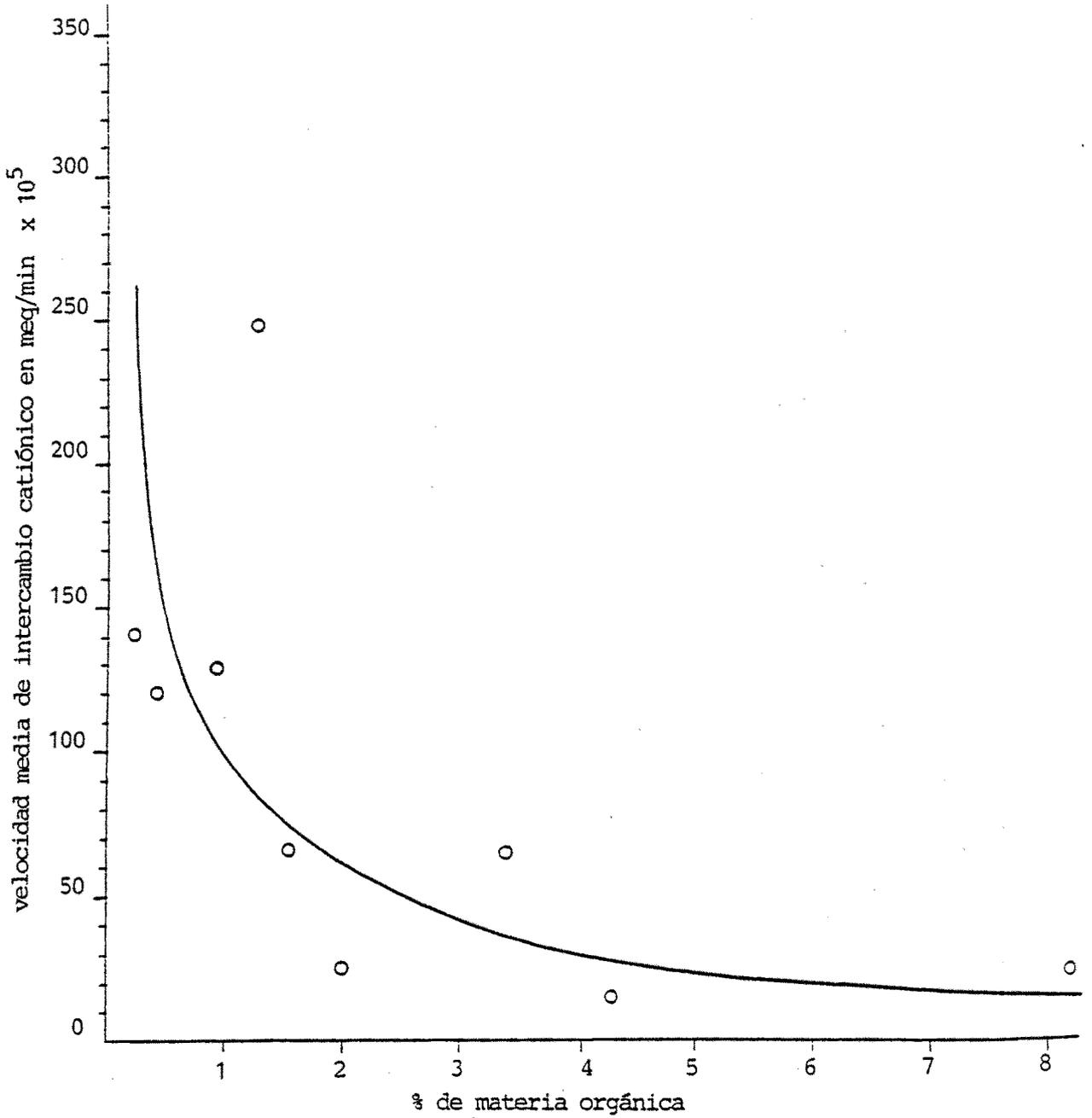


fig.4.55.- Variación de la velocidad media de intercambio que presentan las diversas muestras de suelo, respecto a su contenido en materia orgánica.

locidad media de intercambio y la naturaleza de las muestras analizadas, sólo se aprecia cierta dependencia respecto del contenido de materia orgánica. La relación existente parece ser de signo negativo (fig. 4.55), decreciendo de forma notable la velocidad media de intercambio al incrementar el contenido de materia orgánica del 0 al 2%, para decrecer más suavemente y asintóticamente hacia velocidades nulas en presencia de cantidades superiores. Este comportamiento por parte de la materia orgánica, obedece sin duda al papel de agente cementante o estructurador que ejerce frente al resto de componentes del suelo (arcillas, óxidos de hierro y aluminio, etc.), estableciendo uniones de tipo físico y químico mediante sus correspondientes grupos funcionales (algunos de ellos quelantes) y a través de puentes de naturaleza catiónica, generando el complejo órgano-mineral, con una merma de su capacidad de intercambio inicial y un aumento de la dificultad de penetración e intercambio con las posiciones potencialmente activas del suelo.

4.15.- ESTUDIO Y ADAPTACION DEL METODO POTENCIOMETRICO PROPUESTO PARA LA DETERMINACION DE LA CIC EN ARCILLAS.

Establecidas las condiciones operativas óptimas y comprobada la viabilidad del nuevo método potenciométrico en suelos, se procede a estudiar su posible aplicación en arcillas. Para ello, se utilizan una serie de 6 muestras de arcilla tipo, de máxima representatividad en suelos (apartado 3.3.2.) y una serie de 9 muestras correspondientes a las fracciones arcillosas de cada una de las muestras de suelo ya estudiadas, que constituyen mezclas reales de diversos tipos de arcillas, y cuyas condiciones de formación y alterabilidad pueden ser sustancialmente distintas de aquellas.

El estudio de las posibilidades del método en arcillas (fracción textural $< 2 \mu\text{m}$) o fracción arcillosa de suelos, se ha realizado aplicando a las nuevas muestras las condiciones generales ya establecidas en suelos y comprobando su respuesta. Sin embargo, en la fase de saturación ácida, se precisa un estudio más detallado destinado a encontrar la proporción muestra/resina más adecuada, debido a que la mayor variabilidad de los valores de la CIC existente en las arcillas, puede afectar en principio a la relación óptima establecida en suelos.

Por otro lado, la nula o escasa presencia de sales (carbonatos, yeso, etc.) en este tipo de muestras (debido a los pretratamientos recomendados para su eliminación, antes de obtener las fracciones texturales sometidas a estudio), hace innecesario acentuar o intensificar las condiciones óptimas encontradas en las muestras de suelo dependientes de la presencia de sa-

les, como puede ser el tiempo de tratamiento en la fase de saturación, volumen y etapas de lavado, etc.

Por tanto, debe estudiarse de forma particular la fase de saturación ácida y comprobar la respuesta que pueda producirse como consecuencia de las modificaciones que tengan lugar, en especial la estabilidad de la CIC detectada y el posible grado de alteración de las muestras, además de verificar la validez de la utilización de aquellas fases y condiciones ya aplicadas en suelos, que no requieran modificación alguna.

4.15.1.- Fase de saturación ácida. Proporción muestra/resina.

Las muestras de arcilla han sido tratadas por molturación previa a tamaño de partícula inferior a los 200 μm y posteriormente separada la fracción inferior a 2 μm por dispersión, sifonación, floculación y decantaciones sucesivas, tal y como se indica en el apartado 3.5.2.C. La fracción arcilla de las muestras de suelo analizadas, se ha obtenido por igual procedimiento a partir de las muestras de suelo (inferior a 2 mm de \emptyset y secas al aire) previamente tratadas para eliminar los carbonatos, materia orgánica y sales solubles presentes (apartado 3.5.1.E.)

En el estudio de la fase de saturación ácida se han empleado cantidades de muestra del orden de 0.05 ± 0.01 g seca al aire sometiéndolas a agitación en 25 ml de agua durante un mínimo de 12 h, con 0.25, 0.50, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 g de resina ácida seca al aire, respectivamente. Tras la saturación en forma ácida, las muestras fueron tratadas en las condiciones óptimas establecidas para las muestras de suelo, tanto en la fa-

se de lavado como en suspensión final en agua, y la determinación cuantitativa de la CIC mediante el nuevo método potenciométrico en condiciones standar (apartado 4.12). En estas condiciones y para cada muestra, se obtiene la variación de la CIC en función del tratamiento de saturación aplicado pudiendo deducirse las condiciones de trabajo más convenientes para la saturación total de las muestras de arcilla.

Parte de los resultados obtenidos (tabla 4.74) se hallan representados en la fig. 4.56 y nos muestran la variación de la CIC obtenida en cada muestra de arcilla tipo, al variar la proporción muestra/resina utilizada. En el caso de la K, H, C e I, el tipo de curvas de saturación ácida a tiempo único de 12h de tratamiento, tienen una forma semejante entre si y a la vez muy similar al tipo de curvas encontradas a igual tiempo, para la globalidad de las muestras de suelo. Presentan CIC inferiores a los 30 meq/100 g y se caracterizan por poseer un intervalo común de constancia para la CIC detectada, entre 0.5-1.0 g de resina por 0.05 g de muestra; iniciándose un incremento de la CIC a cantidades superiores de carácter más o menos lineal según el tipo de arcilla y que puede ser atribuido a un inicio de alteración estructural, al igual que en las muestras de suelo. Debe constatarse que esta alteración es prácticamente de carácter lineal, excepto en la H, y se corresponde con la experimentada por las muestras de suelo PO, B y MA, donde predominan los materiales illíticos. Esta alteración, parece ser ligeramente más intensa en la C que en la I, siendo la menos importante la experimentada por la K.

En el caso de la V si bien su CIC es considerablemente más elevada (superior a los 100 meq/100 g), el tipo de curva de saturación no se aparta en demasía de las comentadas anteriormente, aunque si se advierten ciertas particularidades. Así, el intervalo de valores constantes de la CIC se inicia a los 0.75-1.0 g de resina y se prolonga hasta los 3.0, a partir del cual la CIC aumenta notablemente debido quizá a un posible proceso de alteración.

Sin embargo, el comportamiento más singular, corresponde a la M. Al igual que en la V, parece alcanzarse un primer intervalo de constancia para la CIC detectada, a 0.75-1.0 g de resina, pero su amplitud es considerablemente reducida, puesto que con 2 y 3 g de resina los valores de la CIC obtenidos aumentan nuevamente y de forma notoria, pasando de 60-65 meq/100 g a 90 meq, lo que representa una variación del orden del 50% respecto de la CIC inicialmente obtenida o 33% sobre la CIC máxima. Durante el intervalo de 3 a 4 g, la CIC vuelve a permanecer constante y a partir de este punto sufre unas variaciones especialmente intensas, indicadoras de una posible alteración reticular. En el caso de la Montmorillonita analizada, aparece pues un comportamiento singular caracterizado por la presencia de dos zonas de saturación estables aunque reducidas, en torno a 1 y 3.5 g de resina por 0.05 g de muestra, entre las que existe una zona de transición donde la CIC es variable con un incremento máximo de la CIC del orden del 50%.

Es interesante destacar, que precisamente los valores de la CIC reseñados como más frecuentes para las montmorilloniti-

tas, están comprendidos entre los 60 y 90 meq/100 g, aunque puedan tener CIC inferiores o superiores a éstas, considerándose como valor medio el de 80 meq/100 g. Estos valores límite dentro de los más frecuentes, coinciden aproximadamente con los límites de la zona de inestabilidad de la CIC detectada en sus curvas de saturación. Por otro lado, las montmorillonitas con elevada CIC suelen ser denominadas "bentonitas", aunque estrictamente debería reservarse este término para aquellas arcillas formadas por alteración "in situ" de materiales de origen volcánico. Esto conduce a pensar que tal vez en este tipo de arcillas montmorilloníticas, exista una CIC adicional detectable en su totalidad mediante tratamientos de saturación ácida más drásticos (3.5 g de resina/0.05 g muestra), que les distingue del resto de arcillas montmorilloníticas; o bien no existe tal diferenciación y esta zona de inestabilidad intermedia de la CIC obedece a una alteración parcial de ciertos montmorillonitas, que culmina con el tratamiento mediante 3 g de resina. En cualquier caso, esto supone que la CIC pueda variar con la agresividad del tratamiento si estos se realizan con cantidades de resina superiores a 1 g.

Como consecuencia de todo ello, se debe tener presente que en el caso de trabajar con arcillas tipo, parece necesario utilizar 0.05 g de muestra y 1 g de resina en 25 ml de agua destilada, es decir relación 1:20:500 p/p/v (superior a la encontrada en suelos), si se pretende que el tratamiento sea válido para los diversos tipos de arcilla. Esta diferencia de proporción frente a la obtenida en suelos, cabe relacionarla con la mayor CIC de

tabla 4.74.- CIC que presentan los diferentes tipos de arcilla después de su saturación ácida con diversas cantidades de resina, expresada en meq/100 g de muestra y determinada por el método potenciométrico propuesto en condiciones standar.

peso en g,de resina ácida utilizada	muestra					
	K	H	I	M	V	C
0.25	4.26	12.20	20.43	34.05	69.03	14.51
0.50	6.01	12.09	24.55	42.48	98.54	16.02
1.00	6.67	12.25	25.27	62.08	111.51	15.92
2.00	7.43	17.69	27.48	70.61	111.91	18.63
3.00	8.79	19.62	30.86	90.50	112.17	22.43
4.00	-	-	-	90.28	131.80	-
5.00	-	-	-	126.88	-	-

las muestras tratadas (caso de M y V que son las que requieren un valor de resina de 1 g para su saturación, frente a los 0.5 g realmente necesarios para el resto de arcillas tipo), y también con un mayor grado de cristalinidad de las mismas frente a la fracción arcillosa del suelo posiblemente más alterada. Sin embargo, en estas condiciones, la CIC detectada puede no ser la CIC máxima en determinadas montmorillonitas, ya que ésta no es posible obtenerla si no se trabaja en condiciones de saturación más drásticas y concretamente a proporciones muestra/resina de 1:70 p/p.

Cuando se somete a estudio la fase de saturación ácida de las fracciones arcillosas obtenidas a partir de los suelos ya analizados, se observan ciertas cuestiones de interés (tabla 4.75 y fig. 4.57).

En primer lugar, las curvas de saturación se corresponden en la forma, con las obtenidas a tiempo de 12 h para las muestras de suelo respectivas, indicando la participación mayoritaria de la fracción arcilla en el conjunto de las muestras de suelo. En la serie de curvas de saturación puede observarse además, la existencia de un intervalo común entre 0.5 y 1.0 g de resina extensible a 1.5 g prácticamente, que proporciona CIC constantes y que engloba los valores óptimos encontrados en el caso de muestras de suelo (0.5 g) y también en arcillas tipo (1 g). Así mismo, debe observarse que en ambos casos (suelos y sus correspondientes fracciones arcillosas) aparece en las curvas de saturación y a valores superiores a 1 g de resina, un inicio de posible alteración estructural que se traduce en un aumento

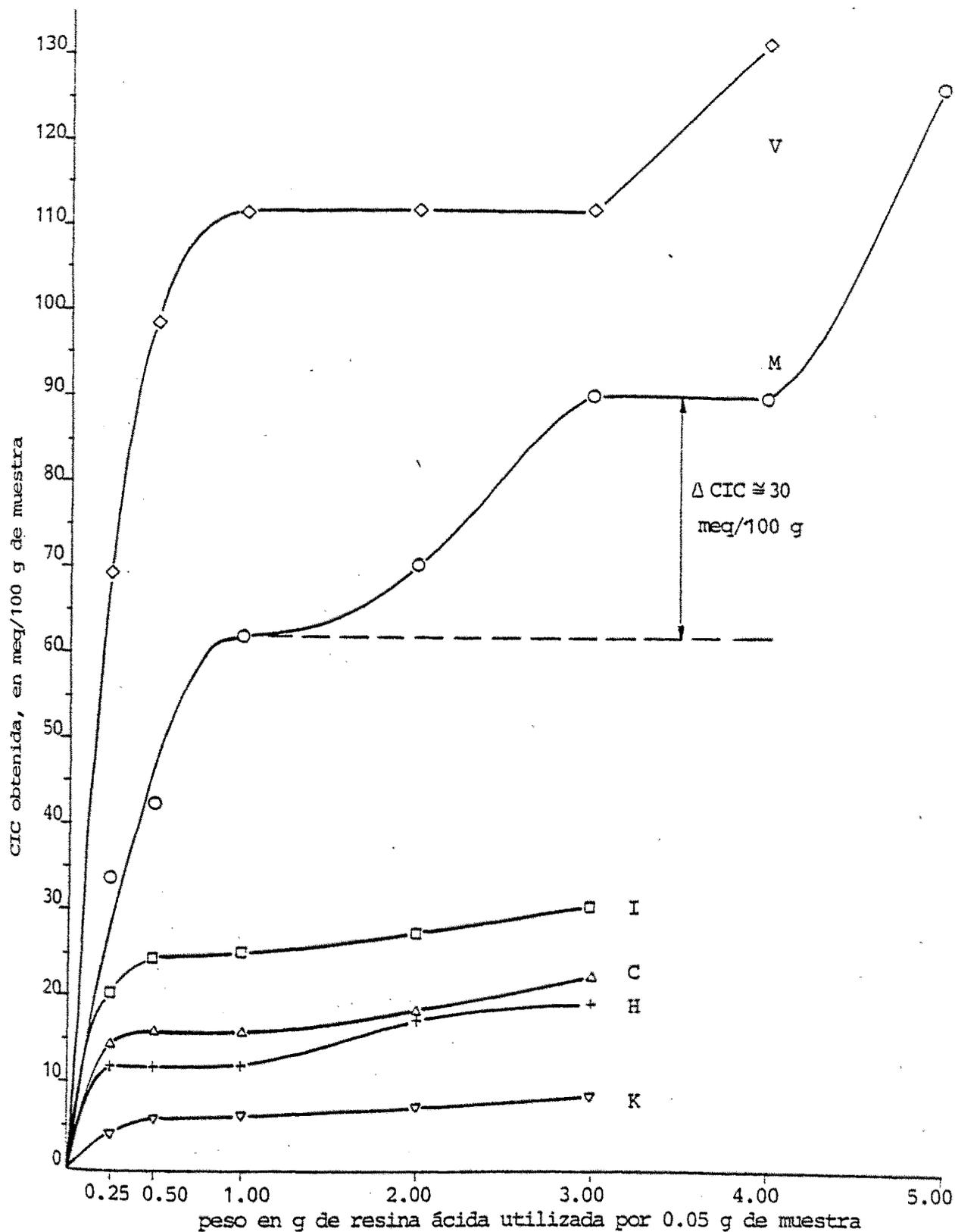


fig.4.56.- Variación de la CIC obtenida mediante el nuevo método potenciométrico en condiciones standar, en las diversas muestras de arcilla, al saturarlas en forma ácida mediante distintas cantidades de resina.

paulatino de la CIC obtenida. Pero esta alteración, es notoriamente menos acusada en la fracción arcillosa que en el caso de las muestras de suelo (especialmente MU-8 y MU-10), y sin duda está relacionada con la no presencia de sales en la fracción arcillosa, ya que éstas pueden producir un descenso importante de pH durante la saturación contribuyendo a una alteración de mayor intensidad y consecuencias.

Análogamente, puede apreciarse una cierta correspondencia entre la forma de las curvas de las fracciones arcillosas y las de las arcillas tipo, aunque en este caso sean menos claras por la coexistencia de diversos tipos de arcilla en una misma fracción; pero si puede observarse en ambos tipos de curvas de saturación, una menor intensidad de alteración en muestras con predominio de arcillas de baja CIC y particularmente de tipo illítico, que es máxima en presencia de materiales con elevada CIC (M y V fundamentalmente). Sin embargo, en las curvas de saturación obtenidas a partir de la fracción arcillosa de las muestras SE y TF, con predominio de M, V y CIC entre los 65 y 90 meq/100 g, no se observa ninguna similitud con el comportamiento singular presentado por la arcilla tipo Montmorillonita, ya que presentan un único intervalo común de estabilidad de la CIC entre 0.5 y 1.0 g de resina.

Consecuentemente, teniendo en cuenta que la fracción arcillosa TF, posee a priori las condiciones para ser designada como bentonítica (elevada CIC del orden de 90 meq y originada a partir de materiales volcánicos), hemos de suponer que el comportamiento singular detectado en la Montmorillonita tipo, no obede-

tabla 4.75.- CIC obtenida mediante el método potenciométrico propuesto en condiciones standar, en las fracciones arcillosas de las diversas muestras de suelo, después de su saturación ácida con distintas cantidades de resina, expresada en meq/100 g.

muestra	peso en g, de resina ácida utilizada				
	0.25	0.50	1.00	2.00	3.00
PO	60.32	62.26	61.81	63.50	65.13
B	47.26	51.30	52.21	52.73	54.17
MA	46.29	45.04	45.15	46.42	49.00
Z	33.60	35.56	35.45	36.72	37.79
GR	45.91	49.48	49.52	50.39	51.13
SE	68.74	68.96	69.02	69.25	71.40
TF	63.99	84.62	87.49	92.61	94.13
MU-10	46.31	46.40	47.03	47.27	50.87
MU-8	48.17	51.22	52.44	53.92	58.54

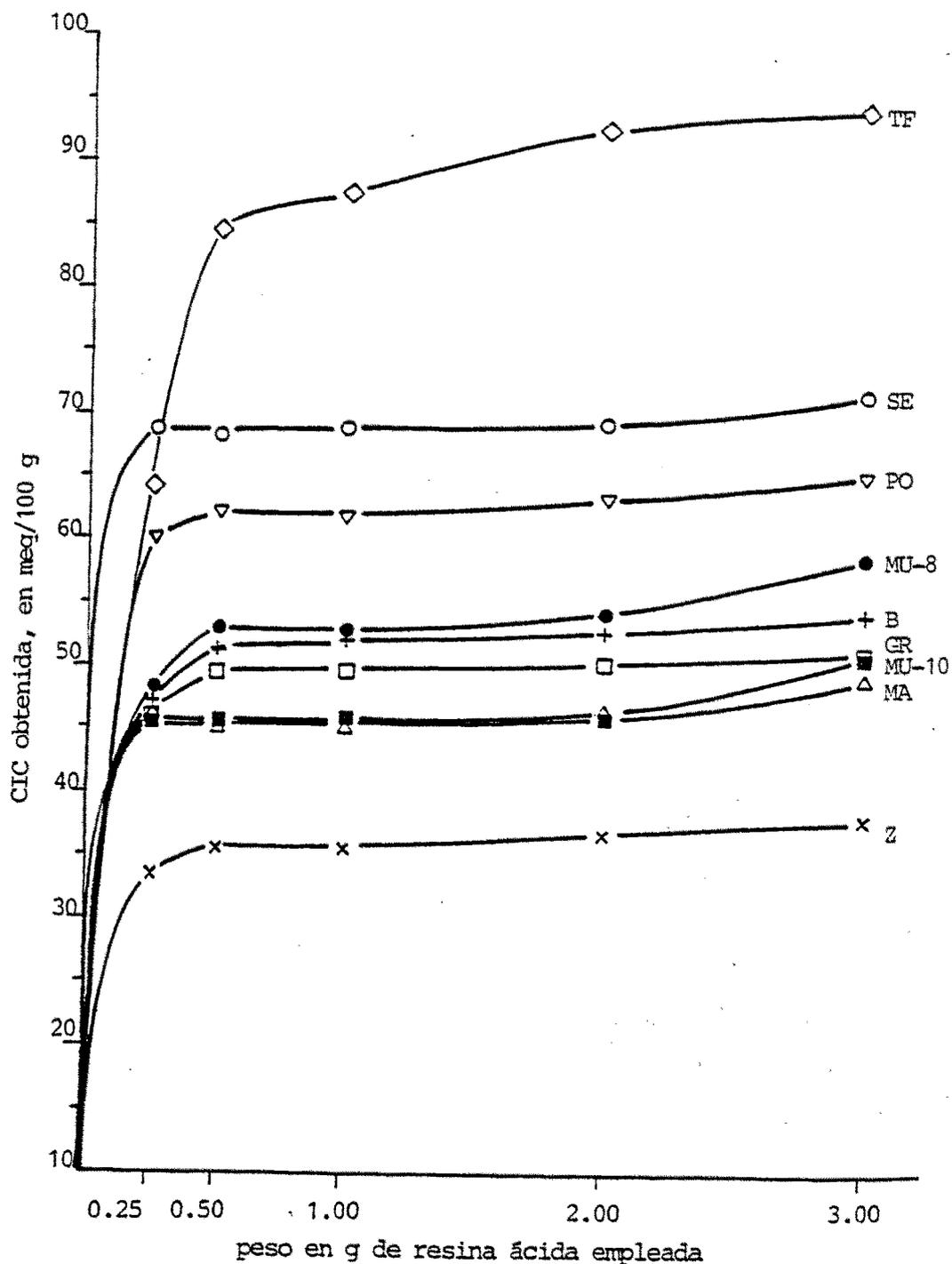


fig.4.57.- Variación de la CIC obtenida mediante el método potenciométrico propuesto, en las diversas fracciones arcillosas de suelo, al saturarlas en forma ácida con distintas cantidades de resina.

ce necesariamente a la naturaleza bentonítica. Además, el hecho de que con 1 g de resina, el tratamiento de saturación sea suficiente para conseguir valores máximos de la CIC en arcillas tipo de mayor valor de CIC que la Montmorillonita en cuestión (Vermiculita), inclina a considerar que la CIC adicional detectada en ella al utilizar tratamientos más agresivos, es originada por una alteración parcial capaz de producirse en determinadas muestras de tipo montmorillonítico. Por tanto, se debe considerar que el tratamiento óptimo para la saturación ácida de las arcillas tipo, es el efectuado con proporción 1:20:500 (p/p/v) de muestra/resina/agua en peso seco al aire, tratamiento que puede ser extendido a las fracciones arcillosas de las muestras de suelo, y que corresponde a una proporción resina/muestra doble que la establecida en las condiciones óptimas de saturación para todas las muestras de suelo.

4.15.2.- Fase de saturación ácida. Variación del pH.

Al igual que en el caso de las muestras de suelo, se ha estudiado en las fracciones arcillosas de las mismas y las arcillas tipo, la variación de pH del sistema durante la fase de saturación, con el fin de obtener una mayor información respecto de la posible alteración reticular, capaz de producirse por el tratamiento de las muestras con elevadas cantidades de resina ácida.

Para ello, se ha determinado el pH de las suspensiones de 0.05 g de muestra en 25 ml de agua destilada, antes (pHa) y después (pHo) de la adición de las cantidades correspondientes de resina y tras las 12 h de agitación necesarias para conseguir

la saturación máxima (pH_f). En el caso de las fracciones arcillosas de suelo, la cantidad de resina utilizada ha sido de 0.75 g, mientras que para las arcillas mineralógicas se han empleado cantidades de 1 g tal y como corresponde a las condiciones de saturación idóneas deducidas en el apartado anterior; a excepción de la K y M que han sido también tratadas con 3.5 g, que corresponde a una cantidad de resina suficiente para obtener una CIC máxima y una posible alteración parcial.

Los resultados obtenidos y presentados en las tablas 4.76 y 4.77, muestran como en el caso de arcillas tipo las suspensiones iniciales en agua alcanzan valores de pH entre 6 y 7, siendo la K y H las que presentan valores más bajos (6.1) mientras que C, I, M y V presentan valores de 6.7-6.9. Al adicionar 1 g de resina ácida al sistema, el pH desciende a un mínimo en el caso de la C (4.4) y 4.6-4.7 para el resto de las muestras, excepto en la I que alcanza el valor de 5.6, dependiendo lógicamente de la naturaleza de las muestras y de su grado de saturación inicial pero generalmente inferiores a un pH de 5.0 que corresponde al sistema resina-agua en idéntica proporción. Cuando la cantidad de resina añadida es de 3.5 g, el pH se mantiene en el caso de la K, pero en la M se aprecia un descenso acusado del mismo hasta valores de 4.0. Transcurridas las 12 h de agitación mecánica, la situación en el equilibrio se caracteriza por un pH del orden de 3.7-4.1 si la resina incorporada es de 1 g, siendo la M la de pH inferior pero con mínimas variaciones entre las diferentes muestras y por lo menos media unidad de pH por debajo del sistema resina-agua; sin embargo, cuando la cantidad de resi-

na empleada es de 3.5 g, la K presenta idéntico pH pero no así la M que alcanza valores de 2.8 lo que supone una variación de 4 unidades de pH respecto al pH inicial (en ausencia de resina) y una unidad por debajo del valor mínimo encontrado al tratar el resto de muestras con 1 g , que puede significar la posibilidad de que se produzcan alteraciones reticulares parciales, capaces de proporcionar incrementos de la CIC respecto a los tratamientos con 1 g de resina, no previsibles en principio para la K.

En cuanto a las fracciones arcillosas de las muestras de suelo, los valores de pH detectados en ausencia de resina, son de 6.7-7.2 con notable homogeneidad y análogos a los de las arcillas tipo I, M, V y C. Estos valores, descienden al adicionar 0.75 g de resina ácida a un pH comprendido entre 6.0 y 6.4 y al cabo de las 12 h de equilibrio alcanzan valores de 3.6-4.2, que coinciden totalmente con el pH final encontrado para las arcillas tipo y con el de las muestras de suelo globales, que se mantienen entre 3.9 ± 0.2 a excepción de aquellas muestras con presencia elevada de sales (especialmente yeso) como MU-8 y MU-10; cuyo pH final es de 2.5-3.0. Estos valores tan bajos, no pueden ser alcanzados en el caso de las arcillas, al estar exentas de sales por su eliminación en los tratamientos previos de separación fraccionada.

Parece pues claro que el pH resultante en la fase de saturación ácida de las fracciones arcillosas de las muestras de suelo, responde al tipo de arcilla predominante y coincide totalmente con el que presenta el suelo en su globalidad si no existen importantes cantidades de sales, lo que pone de manifiesto el

tabla 4.76.- pH que presentan las suspensiones de 0.5 g de las diversas muestras de arcilla tipo en 25 ml de agua, antes (pH_a) y después (pH_o) de la adición de resina ácida para su saturación y tras 12 h de tratamiento (pH_f)

muestra	pH_a	pH_o	pH_f
K (1 gr)	6.1	4.6	4.1
K (3.5 gr)	6.2	4.6	4.2
H (1 gr)	6.1	4.6	4.0
I (1 gr)	6.9	5.6	3.8
M (1 gr)	6.7	4.7	3.7
M (3.5 gr)	6.8	4.0	2.8
V (1 gr)	6.9	4.7	3.8
C (1 gr)	6.7	4.4	3.9

tabla 4.77.- pH que presentan las suspensiones de 0.5 g de las fracciones arcillosas de las diversas muestras de suelo en 25 ml de agua, antes (pH_a) y después (pH_o) de la adición de 0.75 g de resina ácida para su saturación y tras 12 h de tratamiento (pH_f).

muestra	pH_a	pH_o	pH_f
PO	7.0	6.0	3.6
B	7.1	6.1	3.7
MA	7.2	6.3	4.0
Z	6.8	6.2	4.1
GR	6.7	6.4	4.2
SE	7.0	6.4	3.9
TF	7.2	6.4	3.8
MU-10	6.8	6.4	3.8
MU-8	6.7	5.2	3.8

peso de la fracción arcilla en el conjunto del suelo y el comportamiento que éste presenta en la fase de saturación ácida. Análogamente, parece que los resultados obtenidos al saturar determinadas muestras con 3.5 g de resina, indican una respuesta especial por parte de la M que conlleva un pH final del orden de 2.8, frente a 3.7-4.1 (rango de valores en los que se mantienen todas las muestras tratadas con 1 g de resina ácida e incluso la K cuando se trata con 3.5 g), reforzando la hipótesis de que la saturación de ciertas arcillas montmorilloníticas con cantidades superiores a 1 g de resina, puede conducir a una alteración parcial reticular y la determinación de una CIC más elevada pero errónea.

4.15.3.- Estabilidad del grado de saturación alcanzado.

Observado el análogo comportamiento entre las fracciones arcillosas de las muestras de suelo y las arcillas tipo predominantes, tanto por la forma de las curvas de saturación, por el pH del sistema en equilibrio tras la saturación de las mismas, así como por la posibilidad de tratar con igual proporción muestra/resina (1:20 p/p) a ambos tipos de muestra sin alejarse de las condiciones óptimas, y teniendo en cuenta la necesidad de comprobar la estabilidad de los valores de la CIC obtenidos en estas condiciones, para verificar la validez del tratamiento de saturación; se ha realizado el estudio correspondiente tan sólo en las muestras de arcilla tipo, por ser las que presentaban mayores riesgos de alteración y comportamientos singulares (Montmorillonita).

La estabilidad de los valores de la CIC obtenidos, se ha seguido por la variación de la misma a través del tiempo transcurrido desde la fase de saturación (tiempo de envejecimiento), cubriendo el intervalo de 1 a 24 h que corresponde respectivamente al tiempo mínimo necesario para la separación de la resina, centrifugación, lavado y suspensión final en agua de una serie de 12 muestras, y a un tiempo suficientemente amplio para detectar cualquier posible alteración derivada de la saturación ácida y que sobrepasa en mucho el tiempo máximo requerido para el tratamiento completo de la serie (tiempo máximo de 4 h).

La saturación de las muestras se ha realizado en las condiciones óptimas encontradas para las arcillas (relación 1:20:500) pero tomando 0.1 g de muestra y 2 g de resina en 50 ml de agua y con agitación de 12 h, a fin de disponer de mayor cantidad de suspensión final. Después de saturadas, se lavan con 20 ml de EtOH y se suspenden en 20 ml de agua. La CIC se determina por el método potenciométrico y en condiciones standar, a partir de alicuotas de 2 ml de una misma suspensión de cada una de las muestras previamente saturadas.

Los resultados, mostrados en la tabla 4.78 y en el gráfico de la fig. 4.58, muestran de forma clara y contundente que las muestras estudiadas presentan una CIC constante durante la totalidad del periodo analizado, a excepción de la V, en cuyo caso se observa un ligero incremento de la CIC a partir de las 8 h de envejecimiento. Debe tenerse en cuenta, que durante las 24 h de seguimiento no se observan indicios de agregación y floculación, a diferencia de lo que ocurre en el caso de las

tabla 4.78.- CIC obtenida potenciométricamente en condiciones standar, en las diversas muestras de arcilla tipo previamente saturadas en forma ácida y lavadas en condiciones óptimas, a distintos tiempos de envejecimiento.

muestra	tiempo transcurrido en h			
	1	4	8	24
K	7.26	6.76	6.61	7.51
H	12.48	12.58	12.48	12.88
I	25.28	25.57	25.96	25.96
M	62.46	61.49	61.98	62.46
V	105.36	106.87	104.92	109.80
C	15.08	15.21	15.78	14.93

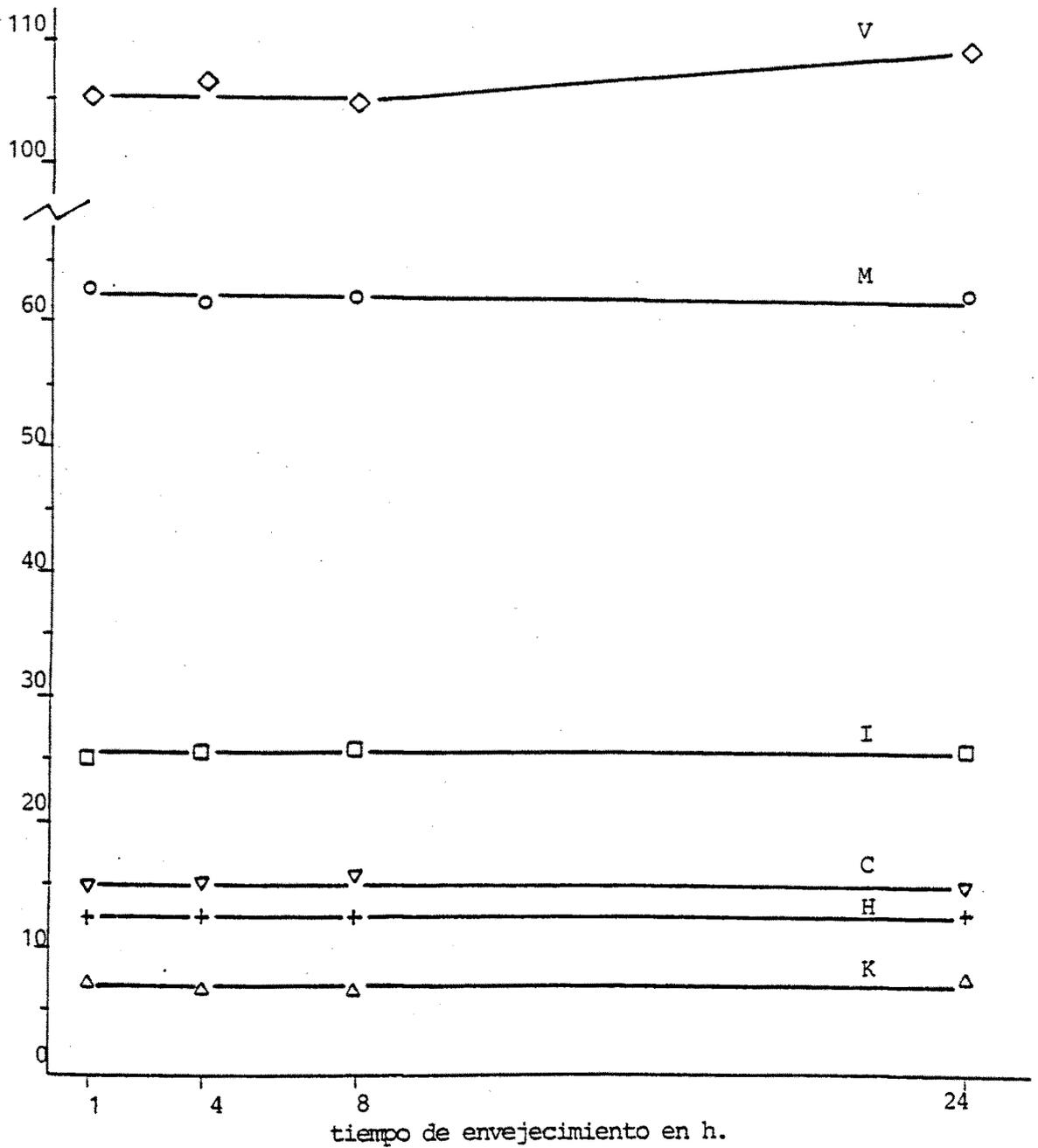


fig.4.58.- Estabilidad de la CIC obtenida potenciométricamente en condiciones standar en las diversas muestras de arcilla, respecto al tiempo transcurrido desde su saturación en condiciones óptimas.

muestras de suelo a tiempos superiores y que origina un descenso de la CIC atribuible a la acción de puentes de hidrógeno.

Parece por lo tanto que en los intervalos de tiempo considerados, no existe evidencia de posibles alteraciones por envejecimiento de las muestras o derivadas de una saturación ácida inadecuada. Es decir, se corrobora que las condiciones de saturación ácida empleadas, resultan ser óptimas por proporcionarnos CIC de orden máximo y a la vez estables a corto y medio plazo.

4.15.4.- Estudio de las curvas de neutralización.

Con el fin de asegurar por otra metodología, la viabilidad de la saturación ácida aplicada y observar las alteraciones reticulares que se presuponen en la Montmorillonita, al ser tratada en condiciones de saturación drásticas, se obtuvieron las curvas de neutralización de las muestras de arcilla previamente saturadas en las condiciones óptimas anteriormente expuestas (relación 1:20 p/v), a excepción de la Montmorillonita, que además del tratamiento óptimo, ha sido saturada en proporción 1:70 es decir 0.1 g de muestra y 7.0 g de resina en 50 ml de agua. Las curvas de neutralización se han obtenido frente al H_2O o $BaCl_2$ a partir de 2 ml de la suspensión final en agua (20 ml), en idénticas condiciones de valoración automática que las expuestas para el caso de suelos en el apartado 4.8.2., y a un tiempo de 4 h después de su saturación (tiempo máximo requerido para el tratamiento en serie de 12 muestras).

La serie de pares de curvas obtenidas, representadas en las figs. 4.59-4.62, nos permiten deducir una serie de datos

presentes en la tabla 4.79 y otras informaciones de interés.

El tipo de curvas obtenidas para todas las muestras saturadas en condiciones óptimas, parece indicar un comportamiento ácido de fuerza superior a la observada en las muestras de suelo y un pH inicial de la suspensión entre 4.6-5.7 en H₂O y 3.8-6.0 en BaCl₂ dependiendo de la naturaleza de la muestra y la cantidad de la misma presente en la suspensión a valorar. En cuanto a los puntos de equivalencia, tan sólo aparece un punto de neutralización (al igual que en suelos) tanto en H₂O como en BaCl₂, lo que no pone en evidencia que exista alteración alguna en los retículos arcillosos durante la saturación, que conduzca a la formación de Al-H-arcilla, detectable en principio por la presencia de un par de puntos de equivalencia en las correspondientes curvas de neutralización.

Sin embargo, de su análisis puede deducirse otras consideraciones de interés. Los puntos de neutralización en cada una de las muestras, presentan un pH en H₂O y BaCl₂ muy semejantes entre si o ligeramente más ácidos en presencia de Ba²⁺ (6.25-7.0 en H₂O y 6.25-6.8 en BaCl₂), y la forma de las curvas parece indicar un menor poder de amortiguación del pH de estas muestras respecto de los suelos, con pendientes aproximadas en el punto de neutralización de 81-86° en H₂O y 78-83 en BaCl₂. Este poder de amortiguación es ligeramente superior en presencia de BaCl₂ y en particular para la V e I, seguidas de la M y en menor grado el resto de muestras analizadas, haciéndose más notorio a pH básico (por la disociación de grupos con CIC dependiente del pH) especialmente en la M, V y C.

Los valores de la CIC obtenidos de las curvas de neutralización a partir de los meq de base consumidos hasta el punto de equivalencia, parecen indicar una relativamente escasa influencia del Ba^{2+} en el desplazamiento del correspondiente H^+ intercambiable, puesto que son muy similares los valores deducidos de ambas curvas al pH de neutralización, excepto en la V, donde la CIC frente al $BaCl_2$ es enormemente superior a la detectada en agua (15 y 51 meq/100 g respectivamente) y en la C y H donde la CIC en agua a pesar de ser tan sólo superior en 1.5 y 3 meq/100 g respectivamente, es un incremento importante porcentualmente debido a los bajos valores que presentan y la imprecisión que supone la determinación gráfica del punto de equivalencia. A pH 8.1, las CIC obtenidas por ambas curvas de neutralización son notablemente superiores y siguen manteniéndose tan sólo pequeñas diferencias (3-5 meq) a excepción de la M y la V, donde éstas son del orden de los 8 y 33 meq/100 g en favor de la CIC detectada frente al $BaCl_2$.

Las diferencias entre las CIC deducidas de ambas curvas de neutralización, son pues mínimas en todas las muestras a pH de equivalencia exceptuando la V, mientras que a pH de 8.1 son ya la M y la V las que presentan notables diferencias. Esto se corresponde con los datos obtenidos en el caso de muestras de suelo, puesto que a pH 7 se presentan en este tipo de muestras pequeñas diferencias que a pH 8.1 aumentan considerablemente y en especial en aquellas muestras con importante contenido en arcillas de alta CIC teórica o bien con importantes cantidades de materia orgánica.

Por otro lado, se han realizado también las curvas de neutralización en H_2O y $BaCl_2$, correspondientes a la M saturada en forma ácida mediante un tratamiento más drástico (proporción arcilla/resina de 1:70 p/p), capaz de proporcionarnos una CIC del orden de los 90 meq/100 g frente a los 60 conseguidos por el tratamiento normal (proporción 1:20). La comparación de las curvas de neutralización obtenidas a partir de la Montmorillonita saturada por ambos procedimientos, figs. 4.61 a y b, muestran un comportamiento análogo en el caso del $BaCl_2$, a excepción de los valores de la CIC que son evidentemente superiores en el tratamiento de saturación más intenso. Sin embargo, la curva de neutralización en H_2O permite apreciar claramente la presencia de dos puntos de equivalencia o neutralización en el caso de haber sido saturada mediante el tratamiento más enérgico, lo que pone en evidencia la formación de Al-H-arcilla indicativa de una alteración parcial de la muestra. Se justifica pues la alteración, por la presencia de los dos puntos de neutralización a pH de 5.1 y 6.65 y CIC de 35.79 y 63.44 meq/100 g respectivamente, con una diferencia del orden de los 30 meq coincidente con la encontrada entre las CIC determinadas por el método potenciométrico propuesto a pH 8.1, en la Montmorillonita saturada mediante el tratamiento óptimo y el de mayor agresividad (1:20 y 1:70 p/p).

Estos resultados ponen claramente de manifiesto, la necesidad de tratar a la Montmorillonita durante su saturación ácida, de igual forma que el resto de arcillas (1:20 p/p) pues tratamientos de saturación más agresivos conducen a alteraciones parciales claramente observables por las curvas de neutraliza-

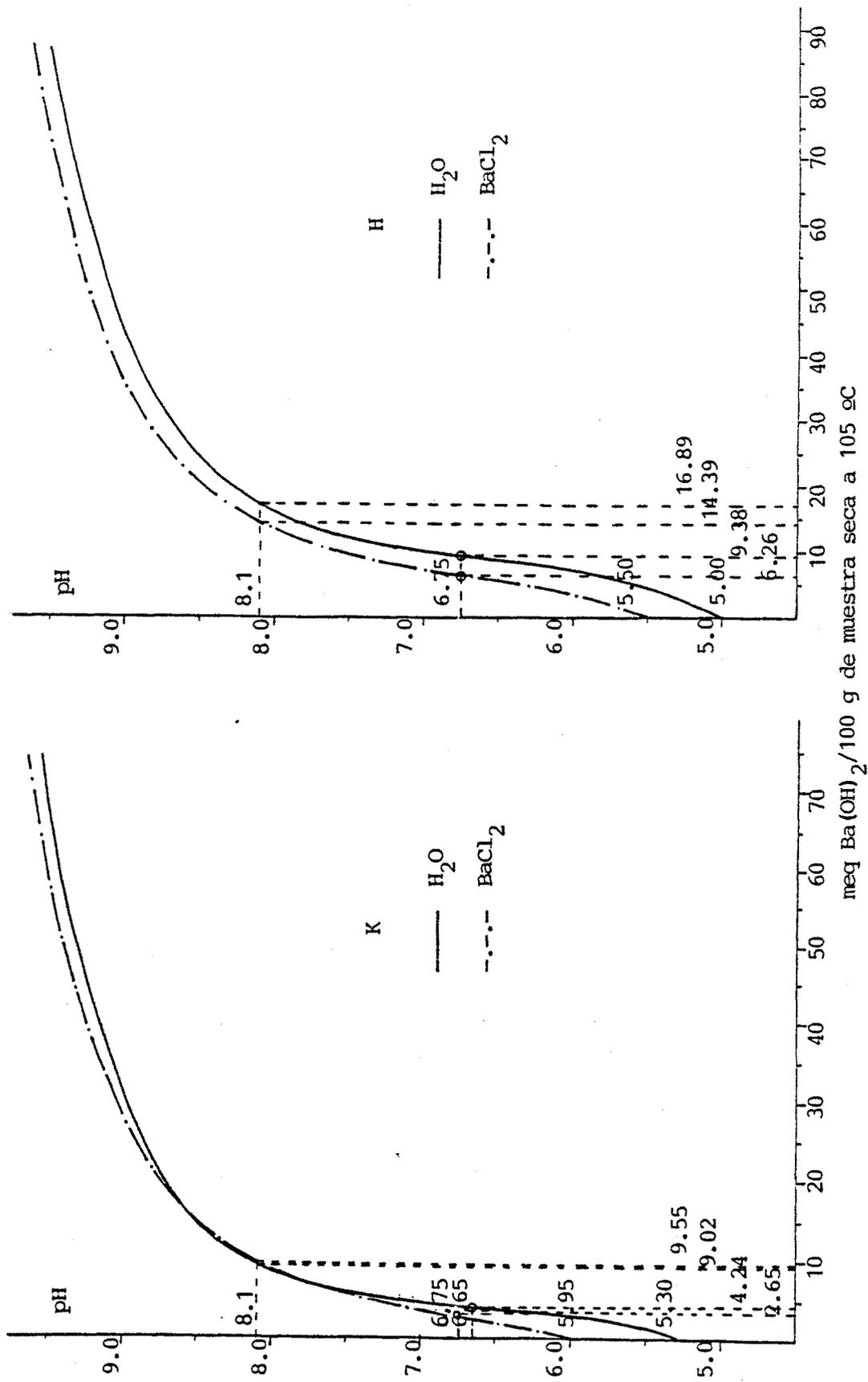


fig.4.59.- Curvas de neutralización controlada en H₂O y en BaCl₂ N, obtenidas a partir de una suspensión de las muestras de arcilla, previamente saturadas en forma ácida y lavadas en condiciones óptimas, después de un tiempo de envejecimiento aproximado de 4 h.

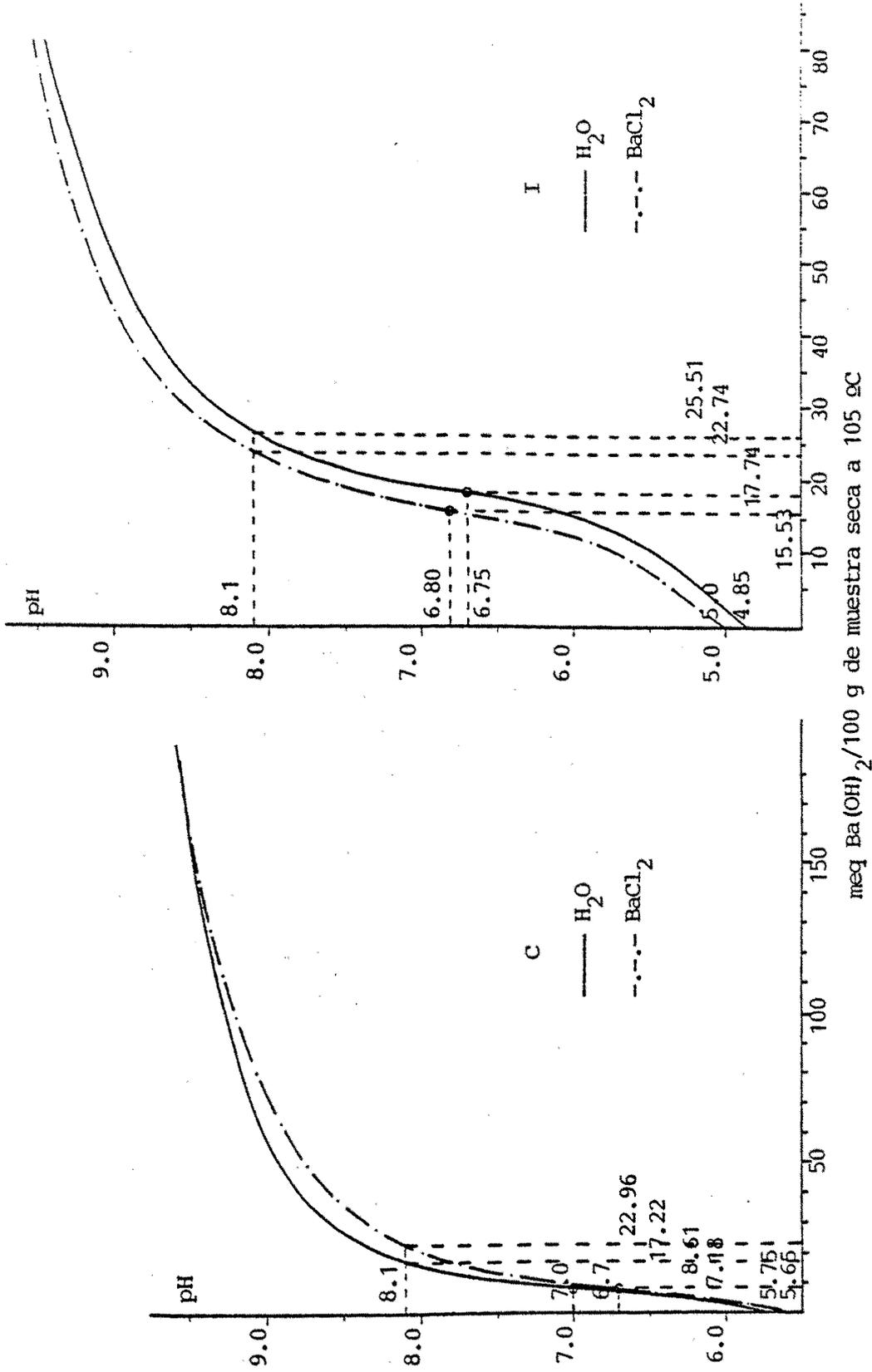


fig.4.60.- Curvas de neutralización controlada en H₂O y en BaCl₂ N, obtenidas a partir de una suspensión de las muestras de arcilla, previamente saturadas en forma ácida y lavadas en condiciones óptimas, después de un tiempo de envejecimiento aproximado de 4 h.

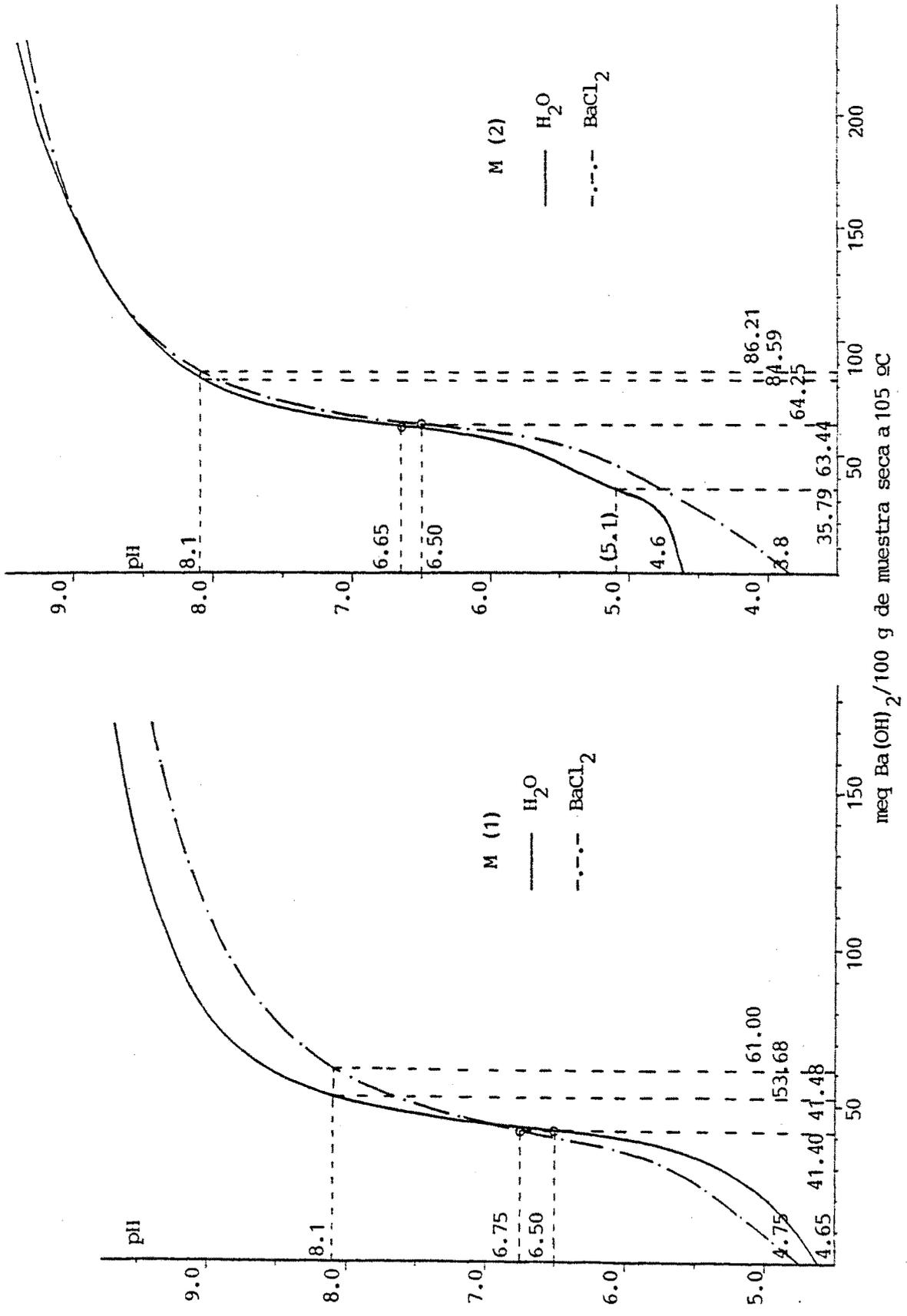


fig.4.61.- Curvas de neutralización controlada en H₂O y en BaCl₂, N, obtenidas a partir de una suspensión de las muestras de arcilla, previamente saturadas en forma ácida y lavadas en condiciones óptimas, después de un tiempo de envejecimiento aproximado de 4 h (1), y saturada con proporción de resina superior (1.70 p/p) (2).

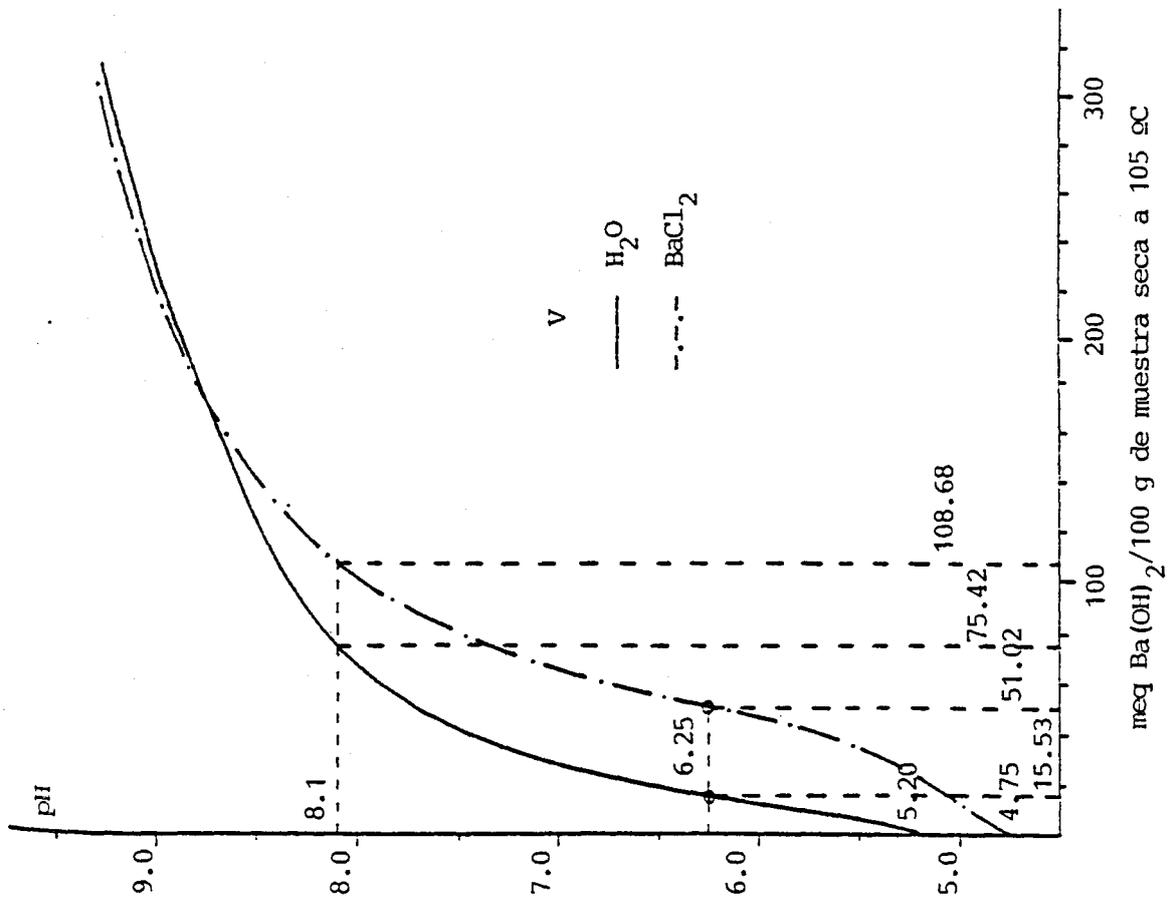


fig.4.62.- Curvas de neutralización controlada en H₂O y en BaCl₂ N, obtenidas a partir de una suspensión de la muestra de arcilla, previamente saturada en forma ácida y lavada en condiciones óptimas, después de un tiempo de envejecimiento aproximado de 4 h.

tabla 4.79.- pH y CIC deducidos de las curvas de neutralización controlada obtenidas frente al H₂O y BaCl₂ N, correspondientes a las diversas muestras de arcilla, saturadas en forma ácida y lavadas en condiciones óptimas, y con un tiempo de envejecimiento próximo a las 4 h.

muestra	H ₂ O				BaCl ₂			
	pH		CIC (meq/100 g)		pH		CIC (meq/100 g)	
	pH _o	pH _{pe}	CIC _{pe}	CIC _{8.1}	pH _o	pH _{pe}	CIC _{pe}	CIC _{8.1}
K	5.30	6.65	4.24	9.02	5.95	6.75	2.65	9.55
H	5.00	6.75	9.38	16.89	5.50	6.75	6.26	14.39
I	4.85	6.75	17.74	25.51	5.00	6.80	15.53	22.74
M	4.65	6.50	41.40	53.68	4.75	6.75	41.48	61.00
M(*)	4.60	6.65 (5.10)	63.44 (35.79)	84.59	3.80	6.50	64.25	86.21
V	5.2	6.25	15.53	75.42	4.75	6.25	51.02	108.68
C	5.75	7.00	8.61	17.22	5.65	6.70	7.18	22.96

(*) datos correspondientes a una saturación ácida en proporción 1:70 p/p, superior a la óptima (1:20).

ción en agua y consecuentemente a valores no reales de la CIC.

Tal acción no es detectable en BaCl_2 , por su acción desplazante sobre ambas especies saturantes (Al^{3+} e H^+) que actúa rebajando su pK_a teórico y conduce a una neutralización paulatina y simultánea, caracterizada por la presencia de un sólo punto de neutralización.

4.15.5.- Análisis comparativo de los valores de la CIC obtenidos.

Una vez estudiadas las adaptaciones necesarias para la saturación ácida de las arcillas y comprobadas las consecuencias y alcance de tales modificaciones, se dispone de unas condiciones óptimas válidas para la determinación de la CIC tanto en arcillas tipo como en fracción arcillosa de suelos, puesto que el resto de fases del proceso y sus condiciones óptimas se mantienen análogas a las de suelos, por la escasa o nula influencia de las sales en el tipo de muestras consideradas. Consecuentemente, pueden ya obtenerse unos valores de la CIC suficientemente representativos para cada una de las muestras de arcilla, a través del método potenciométrico en condiciones óptimas. La CIC se ha determinado en condiciones standar, por quintuplicado en cada una de las muestras y en el caso particular de la Montmorillonita, se ha determinado además la CIC obtenida mediante un tratamiento de saturación más enérgico (proporción arcilla/resina de 1:70).

Los resultados obtenidos (tabla 4.80) permiten comprobar la gran variación de la CIC que presentan los diferentes tipos de arcilla, detectándose valores medios mínimos para la Kao-

linita de 6.99 meq/100 g, de 12.21 para la Halloisita y algo superior en la Clorita (15.51). La Illita presenta una CIC moderada de 24.72, mientras que la Montmorillonita presenta valores notables de 61.13 y 89.15 meq/100 g correspondientes a saturación ácida en condiciones óptimas y condiciones más agresivas respectivamente, siendo sólo superada por la Vermiculita cuya CIC alcanza valores máximos de 109.44 meq/100 g.

Estos valores de la CIC detectados por el método potenciométrico en condiciones standar, están dentro del rango de valores considerados como más frecuentes y normales en este tipo de arcillas, según muestra la tabla 4.81. Dado que estos rangos de valores normales son considerablemente amplios, por la diversidad de especies dentro de un mismo grupo de arcillas y las particulares diferencias cristaloquímicas que entre ellas existe, es necesario establecer una comparación con valores de la CIC obtenidos por otros métodos ya establecidos, a fin de analizar las posibles diferencias.

Por ello, se han determinado por duplicado las CIC de las muestras de arcilla mediante el método de Bascomb, basado en la utilización del BaCl_2 a pH 8.1 mediante la técnica de centrifugación según se describe en el apartado 3.5.2.E. Este método, se ha elegido por haber sido utilizado anteriormente en las muestras de suelo (lo cual puede permitir ciertas comparaciones adicionales), así como por ser el que posee mayores analogías con el potenciométrico (respecto a la disolución desplazante y el pH de actuación), además de ser los métodos por centrifugación los más prácticos para la utilización de pequeñas cantida-

des de muestra, lo que normalmente puede ser un condicionante en el caso de las arcillas.

Los resultados obtenidos (tabla 4.81) indican que los valores hallados potenciométricamente son totalmente aceptables por cuanto que son también del orden de los obtenidos por el BaCl_2 según Bascomb (aunque algo superiores en general), a excepción de I y V donde las diferencias son importantes y además las CIC obtenidas por este método están por debajo de los márgenes normales en estos tipos de arcilla.

La ligera superioridad de los valores de la CIC que en general se observa en el método potenciométrico propuesto, era previsible, ya que en el estudio de las muestras de suelo se ha observado con anterioridad que el método de Bascomb proporciona valores de la CIC inferiores al potenciométrico e incluso al del NaOAc a pH 8.2 (especialmente en muestras con predominio de materiales illíticos), atribuyéndose a su menor efectividad en la saturación por el reducido número de etapas y al elevado riesgo de hidrólisis por el lavado con agua.

En las muestras como I y en menor grado V, las diferencias exceden de lo previsible, puesto que en el caso de la I, el valor de la CIC es tan sólo del 50% del determinado potenciométricamente, y éste coincide plenamente con el valor encontrado por Cabrera y Talibudeen (285) para la misma muestra al saturar mediante NH_4NO_3 y determinar la CIC por destilación Kjeldahl directa, lo que elimina al parecer la retención estructural del ión NH_4^+ por parte de este tipo de arcillas. Esto pone en evidencia, la existencia de un problema especial por parte del ión Ba^{2+} ,

que no permite la saturación completa de materiales illíticos o bien es intercambiado irreversiblemente por estos materiales, lo que podría estar justificado por su radio iónico (1.35 \AA), muy similar al del K^+ y NH_4^+ (1.33 y 1.43 \AA) cuyo bloqueo estructural por illitas y vermiculitas ha sido ampliamente estudiado. Este posible efecto, justificaría además las diferencias encontradas en la V, máxime si se tiene en cuenta que en esta especie arcillosa la Illita está presente como impureza, y justifica también que el valor de la CIC determinado potenciométricamente para la V esté cerca del límite inferior dentro de los valores normales en este tipo de arcilla.

En el caso de la M, sucede que la CIC determinada por el método de Bascomb, es superior en 7 meq al potenciométrico en condiciones de saturación óptimas (1:20 p/p) pero inferior en 21 meq/100 g al valor potenciométrico obtenido por saturación ácida en condiciones más enérgicas (proporción 1:70 p/p). Al parecer pues, el tratamiento con BaCl_2 N a pH 8.1 según Bascomb, puede proporcionar CIC intermedias entre los valores extremos de la CIC determinada potenciométricamente y correspondientes a las zonas de saturación estables, obtenidas durante los ensayos de saturación para la M en las condiciones ya indicadas. Teniendo en cuenta que los valores de la CIC superiores obtenidos potenciométricamente, suponen el riesgo de una alteración parcial del retículo arcilloso, en la que puede verse implicado el Al^{3+} (confirmado en arcillas por la presencia de dos puntos de equivalencia en la curva de neutralización de las muestras ácidas, saturadas en condiciones superiores a las óptimas); cabe su-

poner que la posible alteración de la M, no sea exclusiva de los tratamientos ácidos si no fruto de la particular naturaleza de ciertas montmorillonitas y la actividad del tratamiento de saturación empleado.

De esta forma, incluso la saturación con BaCl_2 N a pH 8.1 (condiciones de concentración iónica y pH distintas a las reales) pueden actuar alterando parcialmente el retículo de determinadas montmorillonitas, aunque de forma mucho menos intensa que la producida por saturación ácida, como demuestra el valor obtenido por Shawhney y Frink (286) para el mismo tipo de montmorillonita al someterla a saturación ácida y determinar la CIC por curva de neutralización, que es tan sólo 4 meq inferior al valor potenciométrico en condiciones de saturación enérgicas, y por supuesto muy superior al obtenido por saturación con BaCl_2 según Bascomb.

En determinadas montmorillonitas parece existir pues, una cierta predisposición a una alteración parcial ligada al aluminio estructural o tal vez a una forma polimérica de intercambio, cuya intensidad depende de la propia especie arcillosa y de la agresividad del tratamiento (pero no exclusivo de los tratamientos ácidos) y que conduce a determinaciones de la CIC variables según el método empleado. Estas variaciones pueden ser porcentualmente importantes ya que la CIC parece oscilar entre valores extremos de 60-90 meq/100 g. Análogamente, podemos deducir que en cualquier caso los valores obtenidos potenciométricamente mediante el nuevo método propuesto por saturación ácida en condiciones óptimas, son fruto de una alteración nula o mínima,

tabla 4.80.- CIC y otros parámetros estadísticos relacionados con ella, obtenidos mediante el nuevo método potenciométrico en condiciones standar, en las diferentes muestras de arcilla tipo, tratadas en condiciones óptimas

muestra	CIC (meq/100 g)	ds	%ds
K	6.99	0.28	4.01
H	12.21	0.30	2.46
I	24.72	0.54	2.18
M	61.13	0.84	1.37
M (*)	89.15	2.65	2.97
V	109.44	2.96	2.70
C	15.51	0.30	1.93

(*) datos correspondientes a una saturación ácida en proporción 1:70 (p/p), superior a la óptima (1:20).

tabla 4.81.- Rango de valores de la CIC más frecuentes en las arcillas tipo, y CIC obtenidas mediante el nuevo método potenciométrico en condiciones standar, con el BaCl_2 a pH 8.1 según Bascomb y otros métodos.

muestra	rango teórico	CIC en meq/100 g		
		nuevo método potenciométrico	BaCl_2 pH 8.1 (Bascomb)	Otros métodos
K	3 - 10 (15)	6.99	7.81	-
H	5 - 30	12.21	8.76	-
I	(10) 20 - 30 (40)	24.72	11.84	(23.70) ²
M	60 - 100 (120)	61.13 (89.15) ¹	68.01	(85.30) ³
V	100 - 150 (200)	109.44	93.71	-
C	10 - 40	15.51	14.30	-

(1) valor determinado potenciométricamente en condiciones de saturación 1:70 p/p, superiores a las óptimas (1:20)

(2) valor obtenido por Cabrera y Talibudeen (285) mediante NH_4NO_3 y digestión Kjeldahl.

(3) valor obtenido por Shawhney y Frink (286) por saturación ácida y determinación de la CIC mediante la curva de neutralización.

incluso para las arcillas montmorilloníticas capaces de sufrir tales alteraciones.

Por otra parte, en cuanto a la dispersión de los valores de la CIC determinados mediante el nuevo método potenciométrico en condiciones standar que presentan las diferentes muestras de arcilla, se observa (tabla 4.80) que respecto del valor medio calculado las desviaciones oscilan entre 0.28 y 0.84, excepto para la M saturada en condiciones superiores a las óptimas (1:70 p/p) y la V, en las que se obtienen valores de 2.65 y 2.96 respectivamente. Sin embargo, porcentualmente representan valores tan sólo del 1.37 a 2.97% a excepción de la K, en la que debido al bajo valor de su CIC la desviación standar representa aproximadamente un 4%.

Estos valores, son además del mismo orden que los obtenidos en las muestras de suelo, lo que permite afrontar con idéntico resultado la determinación potenciométrica de la CIC a pH constante en muestras de suelo globales o cualquiera de sus fracciones, utilizando condiciones de saturación 1:10 (p/p), a excepción de la fracción arcilla donde por su elevada CIC se requieren tratamientos con proporción 1:20.

4.15.6.- Conclusiones y establecimiento del método potenciométrico propuesto en arcillas.

A tenor de los resultados obtenidos en arcillas tipo y teniendo en cuenta que en estos casos los resultados son altamente significativos, por cuanto que se ha podido analizar la respuesta clara y aislada de cada uno de los principales tipos

de arcilla presentes en el suelo, podemos afirmar que el método potenciométrico propuesto ofrece las garantías necesarias para obtener valores de la CIC totalmente aceptables; no sólo para arcillas tipo (fracción $< 2 \mu\text{m}$) y fracciones arcillosas de suelo, si no también a cualquier otra fracción textural de la arcilla, puesto que la máxima sensibilidad frente a posibles alteraciones o acciones insuficientes que pudieran surgir durante el tratamiento, se encuentran sin duda alguna en la fracción analizada, máxima responsable junto a la materia orgánica de la CIC de los suelos.

Consecuentemente, debemos concluir que el método establecido en el apartado 4.12 para la determinación potenciométrica a pH constante de la CIC en suelos, sigue siendo válido para el tratamiento de las arcillas (cualquiera que sea su fracción textural), así como de las fracciones arcillosas de suelo, con la salvedad de efectuar el tratamiento de saturación ácida de dichas muestras en una proporción de 1:20:500 (p/p/v) respecto al peso de muestra seca al aire (doble de la establecida en suelos), con el fin de asegurar la saturación de las muestras de arcilla con CIC muy superiores a las que normalmente presentan las muestras de suelo.

La cantidad de muestra recomendable, es también de 0.1 ± 0.01 g, si bien pueden utilizarse normalmente cantidades del orden de 0.05 g dada la no existencia de carbonatos y sales solubles (normalmente eliminados en los tratamientos previos a la separación de las fracciones texturales a estudiar) que puedan mermar significativamente la cantidad de muestra final. En todo caso, las

muestras utilizadas secas al aire, deben poseer un tamaño de partícula inferior a los 200 μm , en caso contrario deben ser homogeneizadas previamente de acuerdo con lo indicado en el apartado 4.4.

4.16.- INFLUENCIA DE ALGUNOS FACTORES EN LA CIC DE LAS ARCILLAS .

En el estudio de la CIC de las arcillas, no sólo es imprescindible hallar las condiciones óptimas del método a aplicar y el valor de dicho parámetro en unas condiciones aceptadas como standar, si no que también resulta interesante aprovechar las ventajas del método propuesto para obtener una información más completa y real de la CIC, analizando su variación respecto a los parámetros básicos del medio donde tiene lugar el fenómeno de intercambio y particularmente el pH y concentración iónica desplazante.

4.16.1.- Dependencia del pH.

Para su estudio, se han utilizado alicuotas de la suspensión final en agua de las arcillas tipo, previamente saturadas y lavadas en condiciones óptimas, y determinado su CIC por el nuevo método potenciométrico frente a BaCl_2 N a diferente pH dentro del rango de 3 a 11, de forma análoga a la indicada en el apartado 4.13.1. para las muestras de suelo.

A partir de los datos obtenidos, agrupados en la tabla 4.82 y representados gráficamente en la fig. 4.63, se aprecia una variación de la CIC obtenida altamente significativa respecto del pH del medio, en el intervalo estudiado. La primera consideración a destacar dentro de esta variación general, es la nula CIC que presentan todas y cada una de las muestras de arcilla tipo analizadas a un pH del orden de 3, a partir del cual empieza a detectarse una cierta CIC activa, especialmente en el caso

de la M que a pH 4 presenta ya una CIC del orden de los 20 meq/100 g. Por contra, el resto de muestras consideradas, a este mismo pH 4, presentan CIC inferiores a los 5 meq y en particular la V, C y K que mantienen todavía una CIC nula, prolongándose en los dos últimos casos hasta pH 5, donde V, I y H presentan ya CIC de 5 a 15 meq/100 g y 30 en el caso de la M. Entre pH 5-6, la V presenta un notable incremento, mientras que la K y H inician su periodo activo de intercambio, situándose en los 45 meq/100 g y 5 meq respectivamente. En este mismo intervalo, I y H presentan menores variaciones sin sobrepasar los 10-20 meq y la M sigue aumentando su CIC hasta situarse en los 50 meq/100 g.

A partir de pH 6 y hasta pH 8, parecen producirse incrementos de la CIC de menor cuantía en todas las muestras, a excepción de la V y C que mantienen un incremento análogo al del intervalo anterior (pH 5-6). Al final del intervalo considerado, las CIC de las muestras I, C, H y K, se mantienen entre 5 y 25, mientras que la M y V alcanzan ya valores de 60 y 100 respectivamente.

Sin embargo, a pH superior a 8 el comportamiento de las muestras es algo especial por cuanto que muestras como V y C incrementan su CIC de una forma muy acusada hasta pH 9, a partir del cual se va amortiguando dicha variación hasta llegar a pH 10; mientras que el resto presentan una escasa variación de la CIC hasta este mismo pH. Además, a partir de pH 10, la K prácticamente mantienen su CIC; M, I y M muestran valores poco reproducibles con una clara tendencia a incrementar y cuya dispersión parece aumentar con el pH y la CIC de la muestra; y en el caso de

la C y V la tendencia de la CIC es a descender tanto más cuanto mayor en su CIC, mostrando también una notable dispersión de valores. Este comportamiento, puede estar en cierta forma relacionado con posibles alteraciones reticulares o de reactividad de ciertos grupos estructurales tipo $-X-OH$, que a estos pH sufren transformaciones importantes un tanto heterogéneas y difícilmente controlables, que repercuten diferentemente en la CIC detectada según la naturaleza de las muestras.

En cuanto a los puntos de equivalencia o inflexiones presentes en las curvas obtenidas, puede deducirse que en la primera zona de pH considerada (3-6) tan sólo presentan punto de equivalencia las muestras M, I y H, a un pH entre 4.5-5.5 lo que pone de manifiesto la reactividad de un primer tipo de posiciones de cambio saturadas por hidrogenoión y el inicio de otro distinto. En la zona de 6 a 8, aparece una segunda inflexión para las muestras anteriores, situada a un pH de 7-7.5, que corresponde a la actividad de un segundo tipo de posiciones de cambio, ligadas a grupos funcionales concretos cuya actividad depende del pH y que cuantitativamente parece ser inferior al primero, excepto en el caso de la M en la que son de similar cuantía. Para muestras como K, C y V, es en esta zona donde se detecta el primer punto de equivalencia y concretamente entre pH 6.5-7, suponiendo aproximadamente el 40% de la CIC total. A partir de pH 8, es decir en la tercera zona de pH considerada, aparecen nuevos puntos de inflexión pero sólo en las muestras M, I y H y a idéntico pH de 9.5, asociado a un tercer tipo de posiciones de cambio activas de menor importancia cuantitativa; iniciándose a partir de es-

tabla 4.82.- CIC (en meq/100 g) obtenidas mediante el nuevo método potenciométrico en diversas arcillas tipo, a diferente pH y concentración iónica prácticamente constante

pH	muestra					
	K	H	I	M	V	C
3	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4	nd	0.70	3.69	19.18	nd	nd
5	0.59	6.17	14.33	30.48	11.55	nd
6	2.22	8.27	18.52	48.29	45.02	5.39
7	4.17	11.66	23.21	54.11	74.10	11.04
8	6.64	12.06	24.46	60.96	100.39	15.44
9	9.00	13.55	26.46	66.26	149.79	26.20
10	9.99	14.00	25.56	69.90	176.87	29.02
11	2.94	16.67	33.28	78.49	47.84	nd

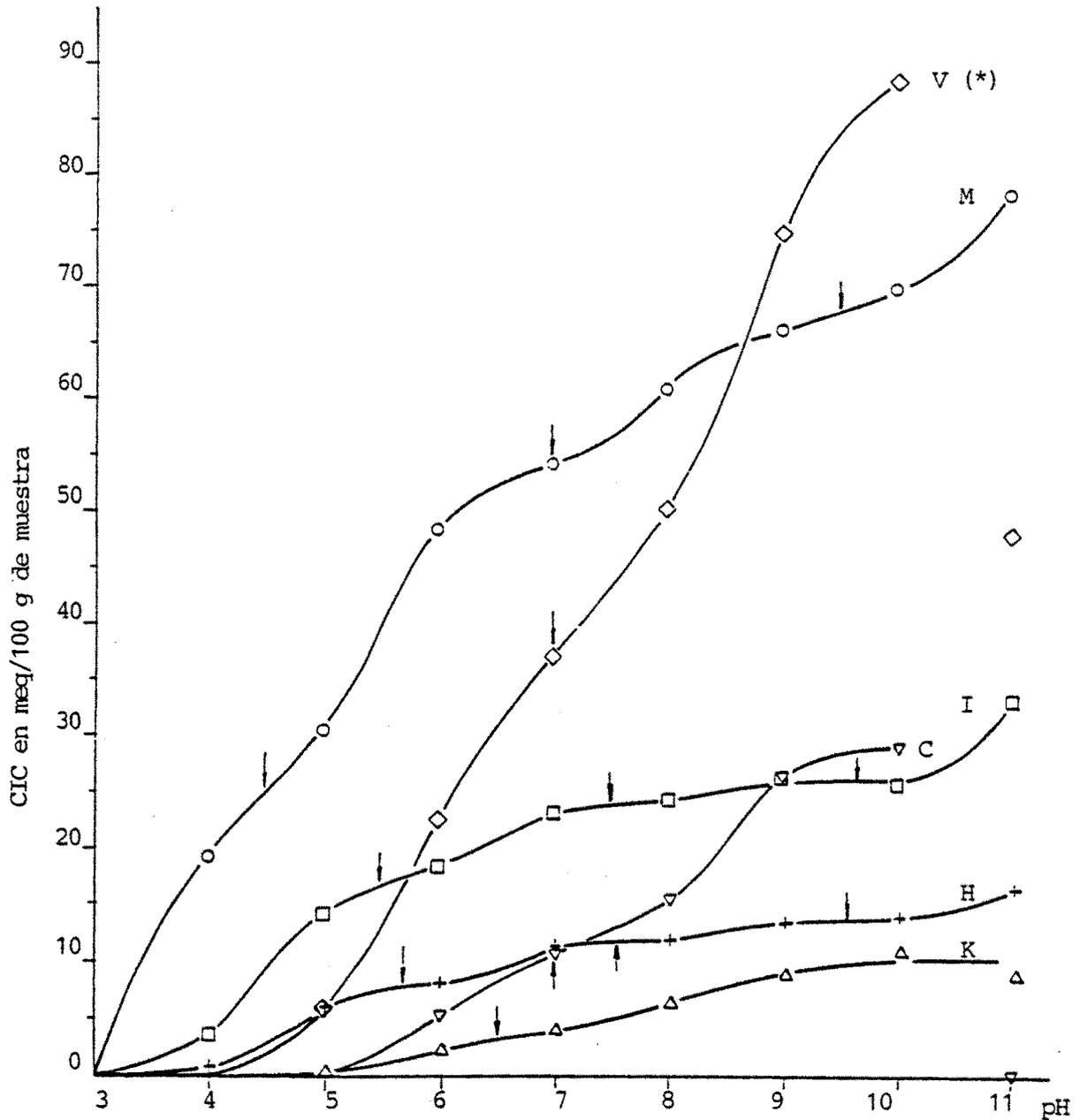


fig.4.63.- Variación de la CIC que presentan las diversas muestras de arcilla respecto al pH del medio, determinada mediante el nuevo método potenciométrico. (*) Escala en ordenadas x 2.

te pH un incremento de la CIC de cuantía muy diversa, que probablemente obedece como ya se ha indicado a una alteración estructural o funcional característica (probablemente relacionada con el grupo -Si-OH). Finalmente, en el caso de K, C y V ya no aparecen nuevos puntos de equivalencia, y por tanto se reducen a dos los diferentes tipos de posiciones de cambio detectados, alcanzándose un máximo de la CIC a pH del orden de 10 y siendo cuantitativamente más importante el incremento de la CIC atribuible a esta segunda etapa.

Cabe pues señalar la notable dependencia de la CIC respecto al pH del medio, y la diferenciación entre las curvas obtenidas para cada muestra de arcilla tipo, especialmente en cuanto al pH en el que se inicia la detección de una CIC activa y la presencia de uno o varios puntos de equivalencia (correspondientes a diferentes tipos de posiciones de cambio con distinto peso específico respecto a la CIC total detectada), así como la posible y singular alteración a partir de pH 10 que conduce a valores de la CIC poco reproducibles, con tendencia a incrementar o disminuir en función de la naturaleza de las muestras. Así mismo, parece en principio lógico suponer, que el tipo de posiciones de cambio detectables en primer lugar y a pH inferior, obedecen a aquellas posiciones generadas por sustitución isomorfa capaces de retener el hidrogenión por adsorción electrostática; mientras que los otros dos tipos de posiciones activas frente al intercambio a pH superiores (hasta pH 10) obedecen a la acción de los diversos grupos funcionales tipo -M-OH (donde M puede ser Al, Fe, etc) tan sólo activos por desprotonación, a pH superior-

res, y finalmente la posible intervención del grupo $-Si-OH$, capaz de justificar los elevados valores de CIC obtenidos a pH superiores a 10. La posibilidad de detectar uno o más puntos de equivalencia, debe de ser pues dependiente de la existencia de diversos grupos $-M-OH$ y de una proporción entre ellos que permita diferenciarlos, además de los condicionantes puramente estructurales.

Dentro de este estudio, es interesante considerar también cual es la aportación cuantitativa de cada uno de los diferentes tipos de posiciones de cambio detectadas respecto a la CIC total, tomando como referencia la CIC detectada a pH 10, por ser éste un pH en el que todavía se mantiene una buena reproductibilidad y un valor límite en suelos.

Los datos conseguidos de las respectivas curvas para cada una de las muestras, figuran en la tabla 4.83 y de ellos se deducen claras diferencias relacionadas con su particular naturaleza. Así, en las arcillas como la H, I y M, aparecen tres tipos de posiciones de intercambio detectables y con aportes muy diferentes, mientras que en el resto de muestras (K, C y V) se presentan tan sólo dos. En el primero de los casos, si son de baja CIC (H e I), se observa una aportación inicial del 60% de la CIC total, frente a un segundo tipo de posiciones de cambio que representa entre un 25 y un 30 y un tercero de 8 a 14%. Sin embargo, si son de elevada CIC como es el caso de la M, aparece una aportación del primer tipo de un 37%, de un 41% en el segundo caso y un 22% en el tercero. En caso de presentar sólo dos tipos de posiciones de cambio detectables, tenemos la K con un primer

tipo que aporta un 33% de la CIC total y un segundo con el 67%, relación tan sólo ligeramente diferente de la que presentan la C y la V con porcentajes de 40 y 60.

Debe señalarse por lo tanto, una cierta similitud en cuanto al tipo de posiciones de cambio presentes y su participación porcentual (aunque no en el valor absoluto de la CIC), entre las muestras C y V así como H e I.

Por otra parte, si analizamos comparativamente los gráficos de variación de la CIC con el pH, correspondientes a las arcillas tipo y las muestras de suelo, figs. 4.45 y 4.63, podemos observar la existencia de una acusada similitud entre las muestras SE y TF con la M y también de PO, B, GR y Z con la I. Ello confirma nuevamente, que la fracción más influyente en la CIC de un suelo y en su dependencia de las condiciones del medio, es la fracción arcillosa, si bien la presencia de la materia orgánica y en ocasiones de óxidos de Fe y Al, pueden modificar sensiblemente el comportamiento de la muestra de suelo global respecto al de la arcilla mayoritaria; especialmente el pH en el que se inicia la CIC activa, así como aquellos que delimitan la actuación de los diversos grupos funcionales presentes, desplazándolos a pH superiores, e incluso enmascarando algunos puntos de equivalencia de la arcilla por el incremento notable de la CIC que puede producirse entre pH 6 y 9 (caso de PO).

Si se comparan los porcentajes de participación de cada uno de los diferentes tipos de posiciones de cambio, pueden encontrarse también ciertas analogías. Así, en las muestras SE y TF se detectan tres tipos de posiciones de cambio, con un porcen-

tabla 4.83.- Participación de los diferentes tipos de posiciones de cambio detectadas en arcillas, correspondientes a los diversos puntos de equivalencia deducidos de las curvas de variación de la CIC con el pH del medio, respecto de la CIC total determinada a pH 10.

	muestra						
	K	H	I	M	V	C	
ZONA 1	pH	6.5	5.5	5.5	4.5	7.2	7.0
	CIC	3.0	8.0	17.0	25.5	80.0	11.5
	Δ CIC	3.0	8.0	17.0	25.5	80.0	11.5
	% Δ CIC	33.3	57.1	65.4	36.7	44.9	39.6
ZONA 2	pH	10.0	7.5	7.5	7.0	10.0	10.0
	CIC	9.0	12.0	24.0	54.0	178.0	29.0
	Δ CIC	6.0	4.0	7.0	28.5	98.0	17.5
	% Δ CIC	66.6	28.6	26.9	41.0	55.1	60.4
ZONA 3	pH	-	10.0	10.0	10.0	-	-
	CIC	-	14.0	26.0	69.5	-	-
	Δ CIC	-	2.0	2.0	15.5	-	-
	% Δ CIC	-	14.3	7.7	22.3	-	-

CIC expresada en meq/100 g de muestra

taje de participación del primero de ellos muy similar en ambos casos al de la Montmorillonita ($\approx 40\%$), aunque los otros dos presenten ciertas variaciones dependientes del tipo y cuantía de sustitución isomorfa en posiciones octaédricas. Las muestras MU-8 y MU-10, presentan sólo dos tipos de posiciones de intercambio diferenciables (quizá por el menor contenido en arcilla y la escasa proporción entre los diferentes grupos $-X-OH$), con porcentajes de participación concordantes con la presencia de arcillas montmorilloníticas. Análogamente, las muestras de suelo con predominio de arcillas tipo illítico, acusan efectos de enmascaramiento y tan sólo se detectan dos tipos de posiciones de intercambio con porcentajes de 50-65 y 50-35, valores que se hallan entre los encontrados para la I.

Resulta también interesante, establecer un análisis comparativo entre las CIC obtenidas a pH constante por el nuevo método potenciométrico y las procedentes de las curvas de neutralización en $BaCl_2$. En la tabla 4.84, figuran los valores de la CIC deducidos por ambos procedimientos al pH de neutralización y standar.

A partir de ellos, puede deducirse que las diferencias entre la CIC detectada por el nuevo método a pH 8.1 y la obtenida en el punto de equivalencia de la curva de neutralización, es siempre positiva y de valores máximos en el caso de la V, así como la M en menor grado (arcillas de elevada CIC teórica) y mínimos en la C, I, H y K. Sin embargo, porcentualmente estas diferencias son del orden del 100% excepto en la M e I donde solo son del 50%. Si establecemos comparaciones entre los

valores obtenidos por ambos procesos a un mismo pH, y concretamente a pH de neutralización, las diferencias disminuyen respecto al caso anterior pero siguen siendo superiores las CIC determinadas mediante el método potenciométrico, presentándose diferencias máximas en el caso de I y M (CIC de 7 y 12 meq/100 g respectivamente), mientras que en el resto de muestras son del orden de 1-4 meq/100 g. A pH 8.1, las diferencias se reducen muchísimo hasta el punto de que sólo la M, V e I mantienen diferencias positivas del orden de 0-2 meq/100 g, ya que en el resto (K, H y C) las diferencias son negativas (CIC por el método potenciométrico propuesto inferior a las deducidas por curva de neutralización) y del orden de 0-7 meq, siendo la C la de valor negativo máximo.

A igual pH de actuación, las diferencias entre las CIC determinadas por ambos métodos, presentan valores máximos cuando el pH coincide con el de neutralización y particularmente en el caso de predominar la Montmorillonita y en menor grado la Illita. Dichas diferencias disminuyen al aumentar el pH considerado, debido a que las CIC detectadas por curva de neutralización a pH superiores al del punto de equivalencia no responden necesariamente a la realidad, puesto que el volumen de reactivo consumido no sólo equivale al intercambio si no también al necesario para conseguir el pH final del medio.

Este comportamiento observado, es prácticamente análogo al experimentado con anterioridad en las muestras de suelo, corroborando la posible existencia de un "efecto pantalla" de los cationes inicialmente intercambiados, cuando se realiza la

curva de neutralización, que dificulta el intercambio total en el punto de equivalencia. Este efecto pantalla, que justificaría la diferencia de CIC determinadas por el nuevo método potenciométrico y curva de neutralización al pH de equivalencia, es atribuible por parte de las arcillas a la M, e I en menor grado, y no a las arcillas con elevada CIC como la V. Es interesante constatar que las arcillas implicadas en este posible efecto, reúnen las características comunes encontradas en las muestras de suelo que lo acusaban mayormente y entre las que destacan: la existencia de una variación máxima de la CIC con el pH del medio (curvas obtenidas por el método potenciométrico propuesto, fig. 4.63) en el intervalo de pH inferior a 6, y la existencia de un punto de equivalencia (indicativo del inicio de un segundo tipo de posiciones de cambio correspondientes a grupos funcionales tipo $-X-OH$) a pH también inferior al pH de equivalencia de la correspondiente curva de neutralización. Esto apoya la hipótesis del efecto pantalla, puesto que las posiciones de cambio iniciales son de tipo electrostático (adsorción) y al intercambiarse con rapidez y en cantidades importantes, crean un impedimento físico para la penetración posterior de nuevos iones a posiciones de intercambio de tipo funcional ($-X-OH$) que no se muestran activas para el intercambio más que a pH superiores, sólo alcanzables con posterioridad en la curva de neutralización, ya que no se mantiene constante el pH inicial del medio como en el caso del método potenciométrico propuesto.

También la presencia de materia orgánica colabora activamente en este singular efecto, puesto que las diferencias de

tabla 4.84.- Diferencias entre las CIC detectadas en arcillas tipo, mediante el nuevo método potenciométrico y por curva de neutralización, a distinto pH y frente a BaCl₂ N. Los valores de la CIC vienen expresados en meq/100 g.

muestra	(A)			(B)		(B) - (A)		
	curva de neutralización			nuevo método potenciométrico		diferencias entre ambos		
	pH _{pe}	CIC _{pe}	CIC _{8.1}	CIC _{pe} *	CIC _{8.1} *	CIC _{8.1-pe}	CIC _{pe}	CIC _{8.1}
K	6.75	2.65	9.55	3.5	6.99	4.34	1.0	- 2.56
H	6.75	6.26	14.39	10.5	12.21	5.95	4.24	- 2.18
I	6.80	15.53	22.74	22.5	24.72	9.19	6.97	+ 1.98
M	6.75	41.48	61.00	53.5	61.13	19.65	12.02	+ 0.13
V	6.25	51.02	108.68	52.5	109.44	58.42	1.48	+ 0.76
C	6.70	7.18	22.96	9.5	15.50	8.32	2.32	- 7.46

(*) los valores de la CIC correspondientes al nuevo método potenciométrico a pH de neutralización y de 8.1, proceden de la extrapolación de las gráficas CIC = f(pH) y de la media de una serie de determinaciones directas, respectivamente.

CIC encontradas por ambos métodos, en las muestras de suelo que la contienen, así lo indican. Pero además, parece comprobarse que la materia orgánica del suelo, posee grupos funcionales potencialmente activos frente al intercambio, que sólo intervienen a un pH superior al pH del punto de equivalencia de la curva de neutralización, puesto que las diferencias de CIC detectadas a pH 8.1 potenciométricamente por el método propuesto y por curva de neutralización, son menores en las arcillas que en las muestras de suelo (especialmente con materia orgánica) como demuestran los resultados obtenidos; lo que indica que una mayor parte del volumen de reactivo consumido en la curva de neutralización con posterioridad al punto de equivalencia, interviene en estos casos directamente para neutralizar posiciones de intercambio y no para variar el pH del medio.

4.16.2.—Dependencia de la concentración y actividad iónica del medio.

En este caso, al igual que en las muestras de suelo, se han determinado las CIC que presentan diferentes alicuotas de una misma suspensión de arcilla tipo, previamente saturada y lavada de acuerdo con las condiciones óptimas establecidas, frente a BaCl_2 de distinta concentración y pH standar 8.1. Las concentraciones estudiadas varían de 0.001 N a 1 N para el ión Ba^{2+} (0.0005–0.5 M en BaCl_2), intervalo suficientemente amplio para cubrir los valores de concentración iónica que se encuentran en el suelo.

Los valores obtenidos, agrupados en la tabla 4.85 y representados gráficamente en la fig. 4.64, nos ponen de manifiesto que la variación de la CIC en las arcillas tipo debida a la diferente concentración del ión desplazante del medio, son de una menor intensidad que las dependientes del pH, aunque existan casos particulares interesantes de comentar.

Las muestras tipo K y H, presentan CIC que al pasar de 0.0005 a 0.5 M varían en 2-5 meq/100 g, cantidades poco significativas en valor absoluto pero si porcentualmente (58 y 66% respectivamente) y que además presentan una dependencia lineal. En el caso de muestras como la C, I y M, la variación máxima es del orden de 8 meq y corresponde a porcentajes de 121, 48 y 15% respectivamente, disminuyendo al aumentar el valor de su CIC. Sin embargo, la variación sólo es lineal para la I, puesto que la C sufre un incremento lineal a valores inferiores a $5 \cdot 10^{-3}$ M para permanecer prácticamente invariable entre este valor y $2.5 \cdot 10^{-1}$ M y volver a aumentar con mayor intensidad a valores superiores; mientras que la Montmorillonita presenta su intervalo de invariabilidad de la CIC a concentraciones de $2.5 \cdot 10^{-3}$ y $2.5 \cdot 10^{-2}$ para volver a aumentar linealmente aunque con menor intensidad que en el tramo inicial. Finalmente, la V presenta una variación máxima de la CIC del orden de 56 meq/100 g (107%), lo que supone una variación de particular intensidad y de tendencia no lineal si no más bien exponencial.

Hay que tener presente que para las arcillas con baja CIC (K y H) la influencia de la concentración iónica es en valor absoluto muy pequeña pero porcentualmente considerable (50%) y

tabla 4.85.- CIC (en meq/100 g) obtenidas mediante el nuevo método potenciométrico a pH 8.1, de las diversas muestras de arcilla, tratadas en condiciones óptimas, al variar la concentración iónica del medio

conc.molar del BaCl ₂	muestras					
	K	H	I	M	V	C
0.0005	3.76	7.16	16.87	53.64	52.58	7.19
0.0025	3.95	7.81	18.29	58.80	57.76	8.73
0.005	4.20	8.46	20.42	58.02	63.36	9.76
0.025	4.49	9.76	22.11	58.80	72.10	10.27
0.05	4.59	10.28	22.95	59.82	82.06	9.89
0.25	5.37	11.09	24.72	61.24	102.38	10.40
0.5	5.95	11.91	25.01	62.01	109.15	15.92
Δ CIC	2.19	4.75	8.14	8.37	56.57	8.73
$\% \Delta$ CIC	58.24	66.30	48.20	15.60	107.59	121.40

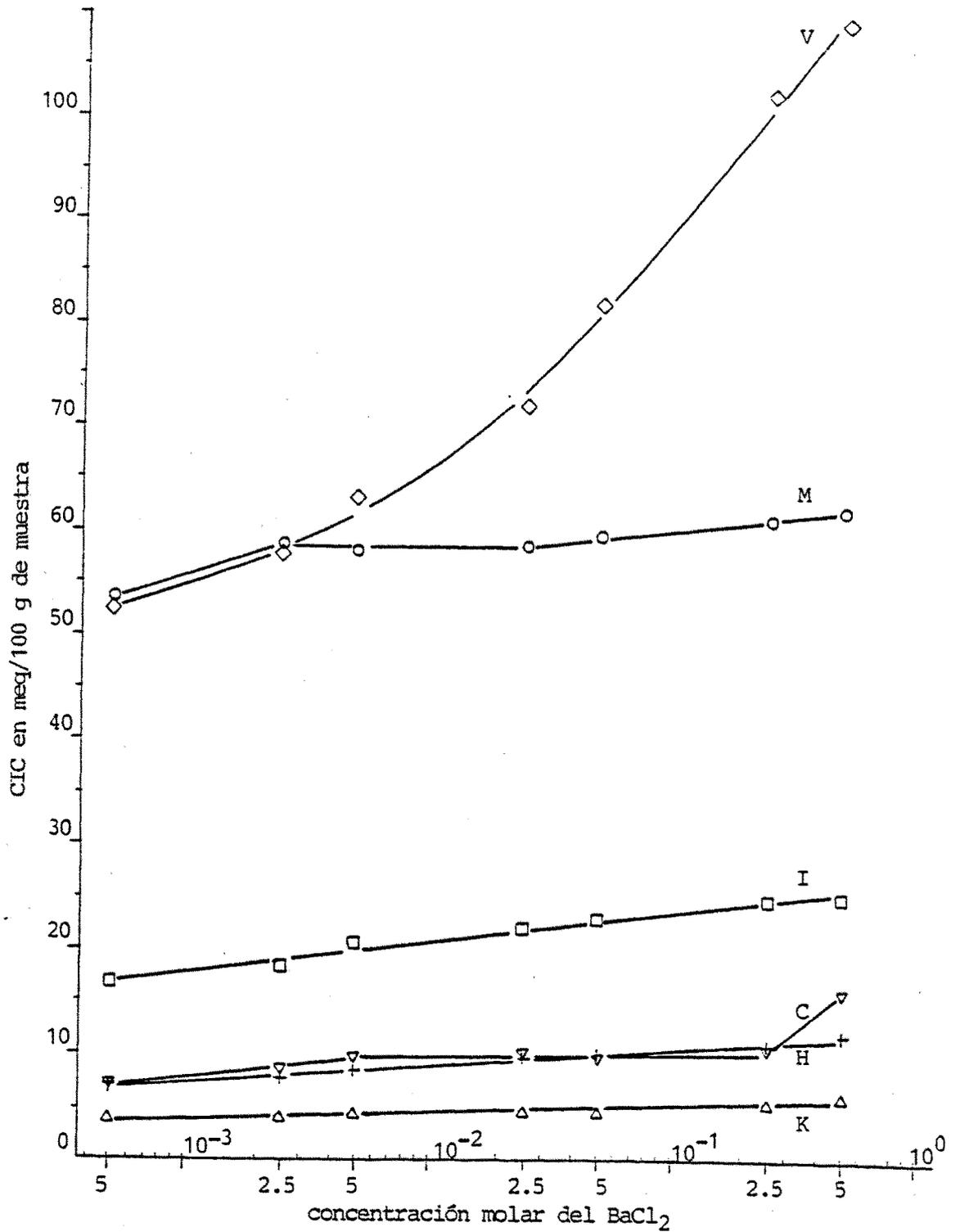


fig.4.64.- Representación semilogarítmica de la variación de la CIC de las diversas arcillas, determinada por el método potenciométrico propuesto a pH 8.1, respecto de la concentración iónica del medio.

tiene una significación algo superior en arcillas de CIC media (C, I y M) y altamente importante en el caso de la Vermiculita tanto en valor absoluto como porcentual. Para todas las muestras estudiadas a excepción de la V, puede considerarse a efectos prácticos que la dependencia es de carácter lineal, aunque estrictamente sólo es cierto para los materiales arcillosos tipo C, H e I.

Es interesante constatar así mismo, la similitud existente entre las formas de las representaciones gráficas obtenidas en el caso de la M y las muestras de suelo MU-8 y MU-10 y entre la I y B, MA, GR y Z, justificables totalmente por el tipo de arcilla común, predominante en dichas muestras de suelo, a la vez que no existe la presencia de otros componentes modificantes del comportamiento arcilloso como pueden ser la materia orgánica, óxidos de hierro y aluminio etc, que ejercen notable influencia en el caso de PO, SE y TF.

Al igual que en las muestras de suelo, se ha analizado también la influencia derivada de sustituir la concentración del ión Ba^{2+} de la disolución desplazante por la actividad iónica media del electrolito ($BaCl_2$), ya calculadas a partir de las ecuaciones de Meissner, en el apartado 4.13.2. La representación gráfica de la variación de la CIC frente a los valores resultantes (fig. 4.65), es totalmente comparativa con la representación frente a la concentración anteriormente obtenida, lo que indica que la utilización de la concentración iónica del medio es suficiente para el estudio de la dependencia de la CIC y la deducción del tipo de correlación existente entre ambos, en el intervalo de concentraciones analizado.

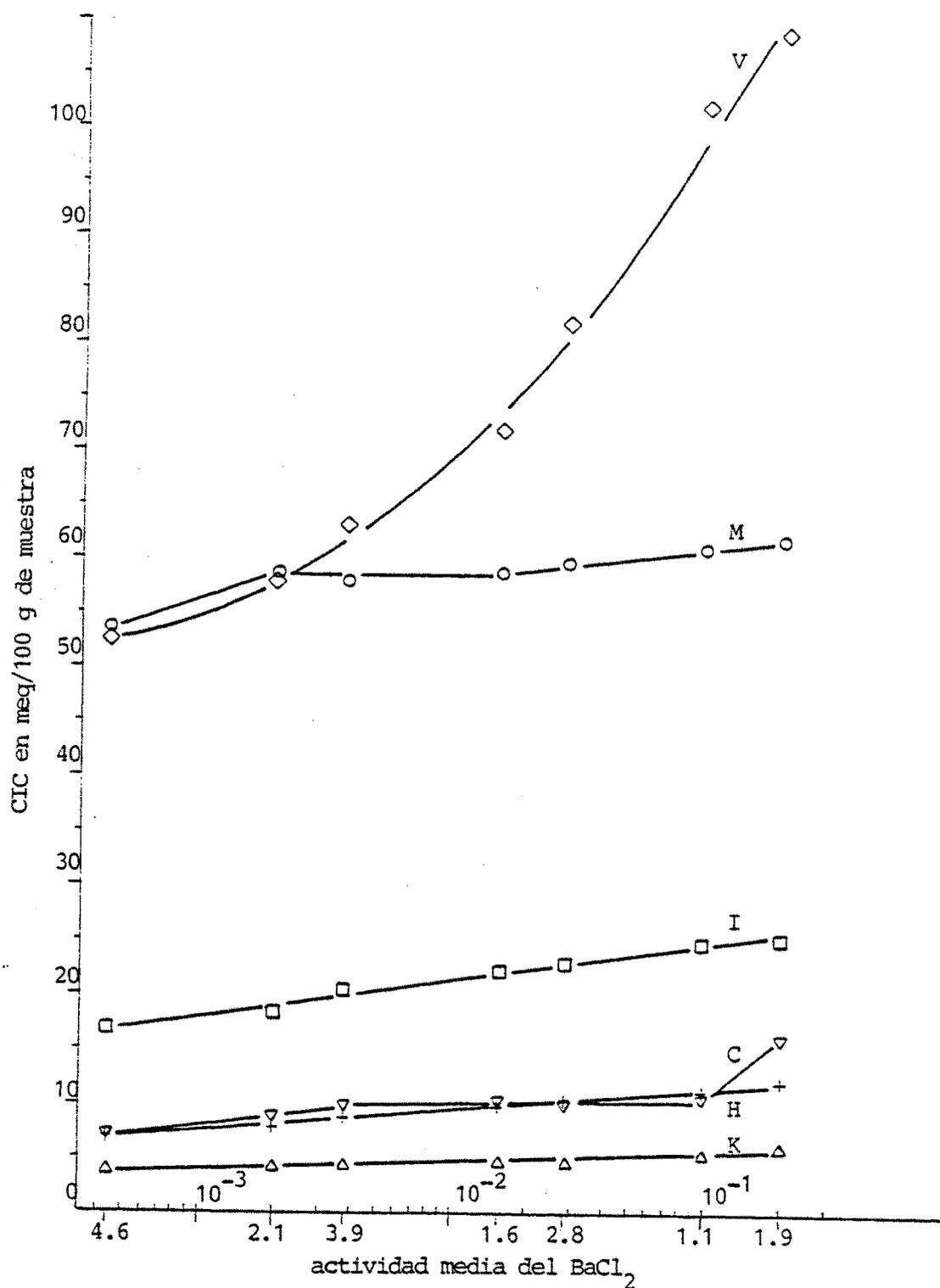


fig.4.65.- Representación semilogarítmica de la variación de la CIC en las diversas arcillas, determinada por el método potenciométrico propuesto a pH 8.1, respecto de la actividad iónica media del electrolito desplazante.

4.17.- ESTUDIO DE LA DINAMICA DEL INTERCAMBIO CATIONICO EN ARCILLAS.

Para un mejor conocimiento de la dinámica del intercambio catiónico en arcillas, se han obtenido los registros gráficos del proceso para cada una de las arcillas tipo, convenientemente saturadas y lavadas en condiciones óptimas, sometiendo a intercambio alicuotas de sus correspondientes suspensiones frente a $BaCl_2$ en condiciones standar (1 N y pH 8.1), con control automático de velocidad de respuesta $v = 160$ y banda de control de pH de BP = 0.2, y escala de registro de 7-28 min, según las necesidades de la muestra estudiada. Las condiciones son pues análogas a las descritas en el apartado 4.14 para el caso de muestras de suelo.

Las curvas del registro automático así obtenidas (figs. 4.66 y 4.67), presentan en su forma general una completa analogía con las obtenidas en muestras de suelo, con una velocidad de intercambio inicial muy elevada que afecta en extensión a más de la mitad de la capacidad total de intercambio y que decrece posteriormente de forma lenta hasta anularse, originando gráficas análogas a las "isotermas de adsorción". Las diferencias entre los registros correspondientes a muestras distintas, consisten en los meq totales intercambiados, mayor o menor amorgiguación de la velocidad de intercambio, así como el período medio y el tiempo total de intercambio.

Siguiendo una línea de análisis totalmente paralela a la descrita para las muestras de suelo, se han registrado los procesos de intercambio para cada una de las muestras de arci-

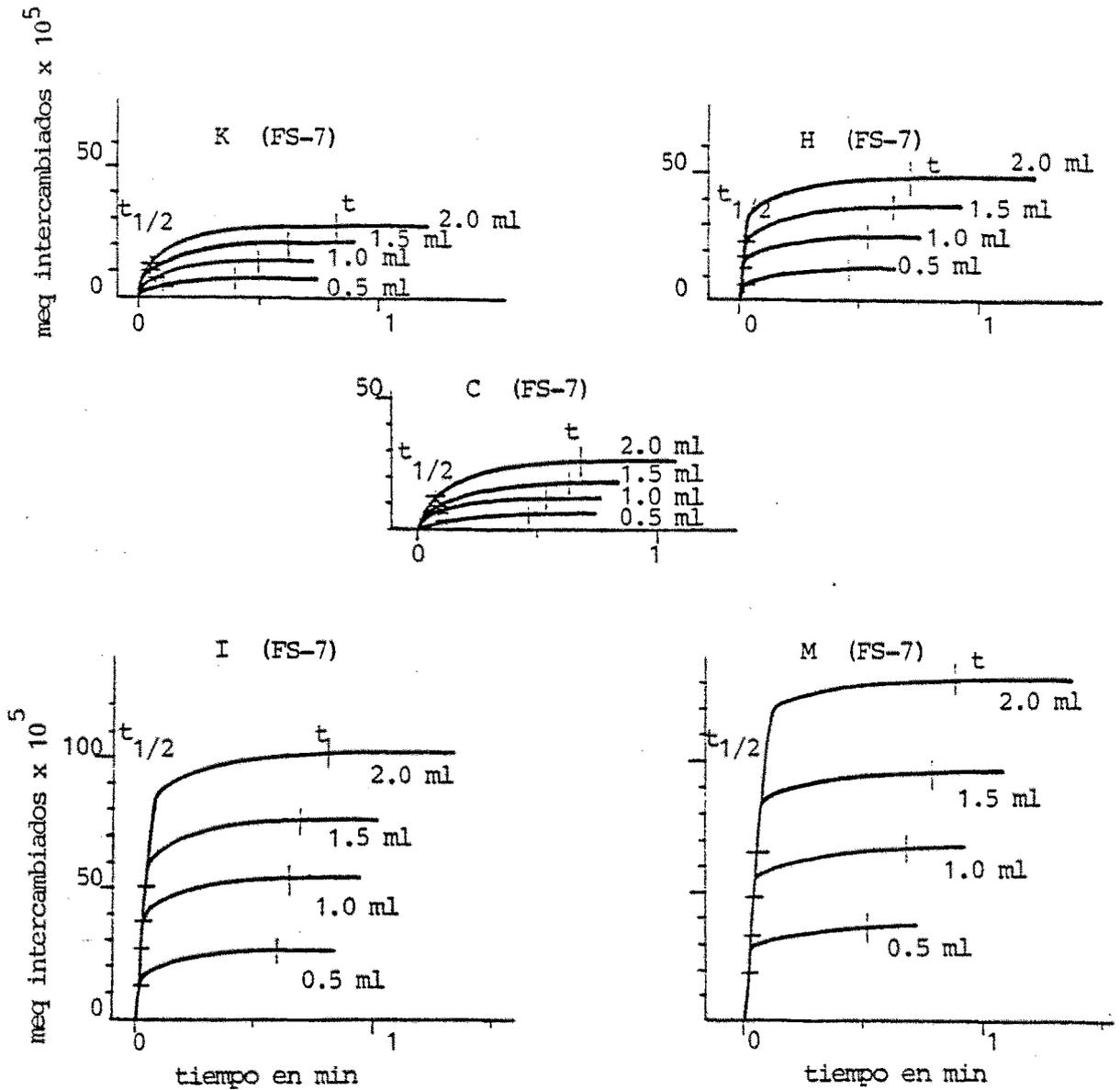


fig.4.66.- Registros gráficos del proceso de intercambio, obtenidos mediante el nuevo método potenciométrico en condiciones standar para las diversas muestras de arcilla, variando la concentración inicial de ión intercambiable.

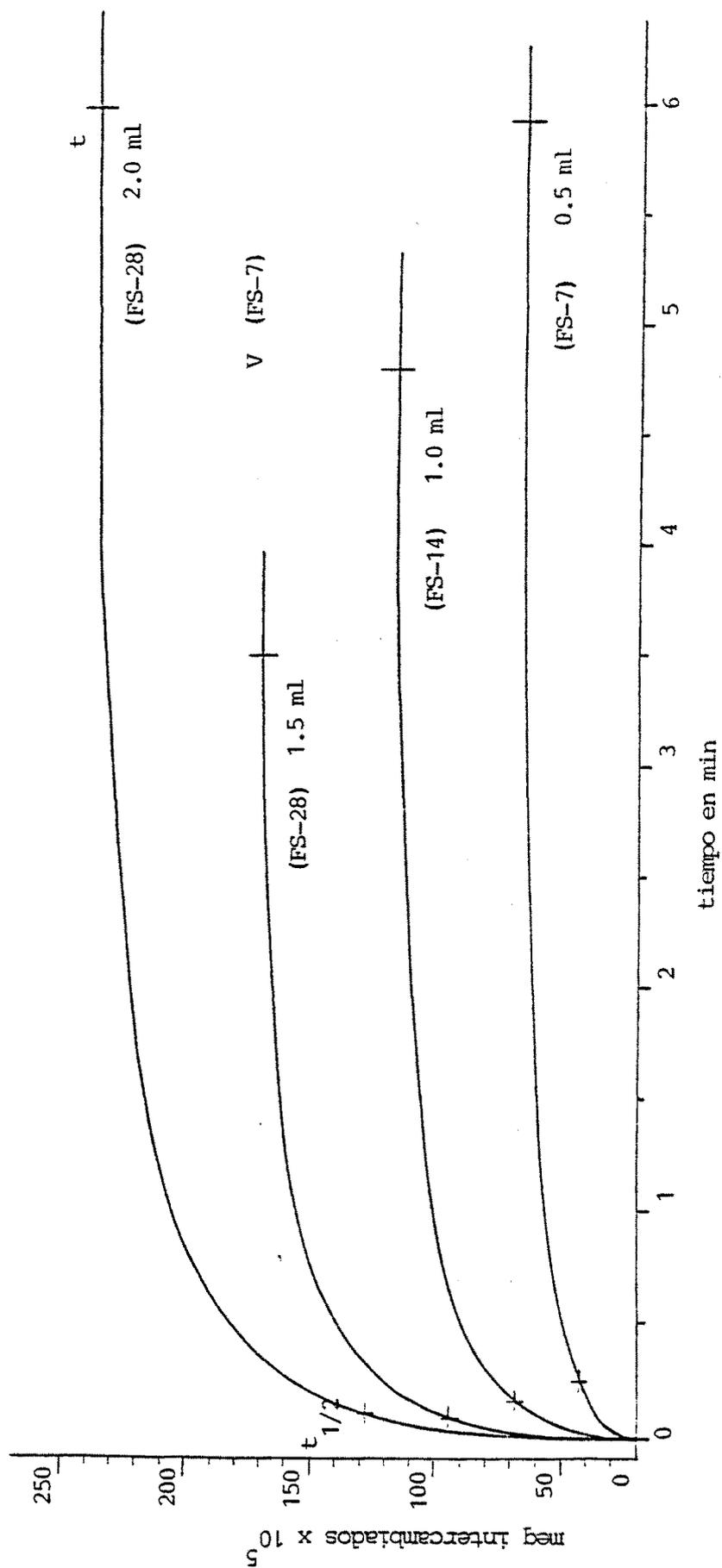


fig.4.67.- Registros gráficos del proceso de intercambio, obtenidos mediante el nuevo método potenciométrico en condiciones standar para las diversas muestras de arcilla, variando la concentración inicial de ión intercambiabile.

tabla 4.86.- Parámetros de interés para el estudio de la dinámica del intercambio en arcillas, deducidos de los registros gráficos correspondientes a las diversas muestras.

muestra	meq (H ⁺) _o intercambiable	H ⁺ _o interc. (eq/l)	log H ⁺ _o	t _{1/2} (s)	t _T (min)	log(t _{1/2})
K	6.70 10 ⁻⁵	0.27 10 ⁻⁵	-5.57	6.0	0.42	0.78
	13.41	0.54	-5.27	4.0	0.50	0.60
	20.11	0.80	-5.09	3.0	0.52	0.48
	26.82	1.07	-4.97	3.0	0.82	0.48
H	11.59 10 ⁻⁵	0.46 10 ⁻⁵	-5.33	1.5	0.47	0.18
	23.18	0.93	-5.03	1.5	0.52	0.18
	34.78	1.39	-4.86	1.5	0.65	0.18
	46.37	1.83	-4.37	1.5	0.72	0.18
I	25.01 10 ⁻⁵	1.00 10 ⁻⁵	-5.00	0.75	0.60	-0.12
	50.03	2.00	-4.70	1.5	0.65	0.18
	75.04	3.00	-4.52	2.5	0.70	0.40
	100.06	4.00	-4.40	3.0	0.80	0.48

tabla 4.87.- Parámetros de interés para el estudio de la dinámica del intercambio en arcillas, deducidos de los registros gráficos correspondientes a las diversas muestras.

muestra	meq (H ⁺) _o intercambiable	H ⁺ _o interc. (eq/l)	log (H ⁺) _o	t _{1/2} (s)	t _T (min)	log(t _{1/2})
M	31.72 10 ⁻⁵	1.27 10 ⁻⁵	-4.90	1.0	0.52	0.00
	63.44	2.54	-4.59	2.0	0.72	0.30
	95.16	3.81	-4.42	3.0	0.80	0.48
	126.88	5.07	-4.29	4.0	0.90	0.60
V	53.07 10 ⁻⁵	2.12 10 ⁻⁵	-4.67	14.5	5.95	1.16
	106.14	4.24	-4.37	18.0	9.60	1.25
	159.20	6.37	-4.20	22.0	14.00	1.34
	212.29	8.49	-4.07	24.0	24.00	1.38
C	6.16 10 ⁻⁵	0.25 10 ⁻⁵	-5.61	10.0	0.47	1.00
	12.32	0.49	-5.31	6.0	0.54	0.78
	18.48	0.74	-5.13	5.0	0.67	0.70
	24.64	0.99	-5.01	4.0	0.69	0.60

lla tipo, a concentraciones iniciales de hidrogenoi6n intercambiable diferentes por adici6n de alicuotas de la correspondiente suspensi6n variables entre 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 ml, con el fin de estudiar su influencia sobre el per6odo medio y el tiempo total de intercambio y deducir el posible orden de reacci6n parcial y la velocidad media de intercambio en cada caso. Los resultados obtenidos de las curvas de intercambio (figs. 4.66 y 4.67), son resumidos en las tablas 4.86 y 4.87.

4.17.1.- Per6odo medio y orden de reacci6n parcial.

Al igual que en las muestras de suelo, si se considera a la reacci6n de intercambio i6nico como una reacci6n homog6nea, i6nica e irreversible (hipotesis aceptable inicialmente debido a las condiciones en las que se actua en el nuevo m6todo potenciom6trico) y que todos los reactivos se hallan en exceso excepto uno, podemos aplicar las ecuaciones:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k'' C_A^a \quad k'' = k (C_{B_0}^b) \quad C_B = C_{B_0}$$

$$\log t_{1/2} = (1-n) \log C_{A_0} + C$$

siendo en este caso $n = a$, u orden de reacci6n parcial respecto del reectivo A.

De los datos deducibles de las curvas de intercambio obtenidas a diferentes concentraciones iniciales de i6n intercambiable (tablas 4.86 y 4.87), podemos apreciar que los periodos

medios deducidos no superan los 24 segundos (valor máximo en la V), mostrándose en general inferiores a 10, lo cual implica una fase inicial de intercambio enormemente rápida (de orden similar a la obtenida en suelos o más) y que afecta a una cantidad superior al 50% de iones a intercambiar. El tiempo total consumido en el intercambio alcanza valores superiores (generalmente 30-60 s, aunque excepcionalmente como en el caso de la V pueda llegar a los 24 min) lo que supone tiempos totales inferiores a los suelos.

Por lo tanto, el período de semi-intercambio de las arcillas resulta ser inferior al obtenido por las muestras de suelo, excepto en la Vermiculita que se caracteriza por un tiempo enormemente alto y por tanto una velocidad de intercambio inicial excepcionalmente lenta, que supera incluso a la acción ejercida en este sentido por la presencia de notables cantidades de materia orgánica.

Si aplicamos las ecuaciones anteriormente indicadas a los períodos medios, obtenidos para una misma muestra a diferentes concentraciones iniciales, se observa que el carácter de las representaciones logarítmicas de dicho período medio con la concentración inicial de hidrogenoión intercambiable, es lineal en todas las muestras analizadas.

Efectivamente, el carácter lineal se pone claramente de manifiesto en la fig. 4.68, y a través de los coeficientes de regresión calculados (tabla 4.88) que son del orden de 0.99, excepto en la K donde sólo se alcanza un valor de 0.98. Análogamente, de la pendiente de dichas expresiones lineales, pueden dedu-

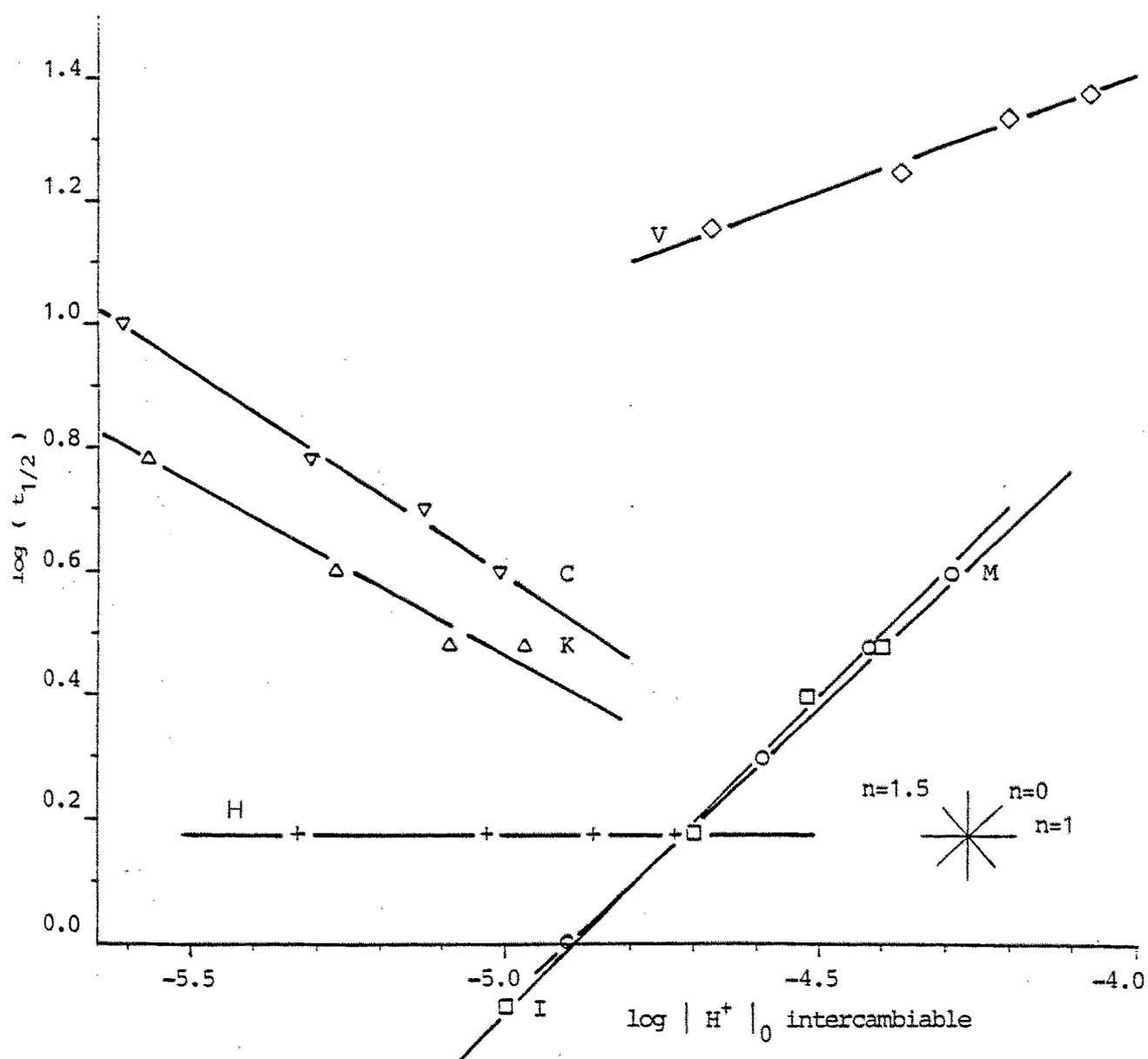


fig.4.68.- Representación logarítmica del periodo de semi-intercambio, en función de la concentración inicial de ión intercambiable, presente en las diversas muestras de arcilla.

tabla 4.88.- Correlaciones lineales entre los valores logarítmicos del periodo de semi-intercambio (y) y de la concentración de ión intercambiable inicialmente presente en las muestras de arcilla (x). Deducción del orden parcial de la reacción de intercambio (n).

K 6.70 - 26.82 10^{-5} eq/l (H ⁺) ₀ interc.	r = -0.9811 m = -0.5330 b = -2.2001	y = -0.5330x - 2.2001 n = 1-m = 1.53
H 11.59 - 46.37 10^{-5}	r = 0.9999 m = 0.0000 b = 0.1800	y = 0.1800 n = 1-m = 1.00
I 25.01 - 100.06 10^{-5}	r = 0.9976 m = 1.0264 b = 5.0130	y = 1.0264x + 5.0130 n = 1-m = -0.02
M 31.72 - 126.88 10^{-5}	r = 0.9998 m = 0.9895 b = 4.8470	y = 0.9895x + 4.8470 n = 1-m = 0.01
V 53.07 - 212.29 10^{-5}	r = 0.9930 m = 0.3757 b = 2.9085	y = 0.3757x + 2.9085 n = 1-m = 0.62
C 6.16 - 24.64 10^{-5}	r = -0.9957 m = -0.6490 b = -2.6472	y = -0.6490x - 2.6472 n = 1-m = 1.65

cirse los órdenes de reacción parcial respecto del hidrogenoión intercambiable presente inicialmente en las muestras, y que parece variar entre 0 y 1.5 aproximadamente. Concretamente en las muestras I y M resulta un orden parcial 0 mientras en la V es de 0.5, en la H de 1 y en la K y C de 1.5, lo que supone que el período medio puede aumentar, permanecer constante o disminuir respectivamente, al aumentar la concentración de ión a intercambiar dependiendo de la naturaleza de las arcillas tipo.

En cuanto a la posible caracterización del tipo de arcilla, por su orden de reacción parcial frente al intercambio, se deduce claramente que tan sólo la H y V poseen órdenes característicos y diferenciados (1 y 0.5 respectivamente) que posibilitan su identificación. Sin embargo, I y M así como K y C exhiben órdenes análogos (0 y 1.5 respectivamente) que no permiten la diferenciación directa pero si de una forma conjunta con el valor de su CIC puesto que en ambos pares de muestras las diferencias respecto a dicho parámetro son notables.

Respecto a la utilización del período medio como índice o parámetro característico de cada una de las muestras, se puede apreciar que solamente es útil cuando permanece constante e independiente de la concentración inicial de ión a intercambiar, lo cual únicamente sucede en el caso de muestras tipo H (de orden parcial 1) y por tanto resulta ser de menor utilidad que el orden parcial de reacción, para la diferenciación de los diversos tipos de arcilla.

Resulta interesante constatar, que en las muestras de suelos se han obtenido con anterioridad, órdenes de reacción apro-

ximados entre 0 y 1.7 que coinciden con el rango de valores encontrado para las arcillas, lo que indica que esta fracción del suelo es la más activa y la que condiciona mayormente el comportamiento general del mismo en lo que concierne al intercambio. Además, las muestras de suelo con predominio de materiales illíticos (a excepción de PO que posee cantidades importantes de materia orgánica), se caracterizan por presentar órdenes de reacción 0 a partir de ciertas concentraciones iniciales de hidrogenión intercambiable, orden que coincide totalmente con el encontrado para la Illita. Sin embargo, en las muestras donde predominan las arcillas de elevada CIC (M y V) la relación no es tan evidente, puesto que mientras SE y TF presentan orden 0 que es el que les corresponde por tener predominio neto de Montmorillonita, las muestras MU-10 y MU-8 presentan ordenes de 1.7 y 1.0 respectivamente si bien en el primer caso predomina la V y existe presencia de C en ambas.

Por lo tanto, hay que considerar que a pesar de ser generalmente el tipo de arcilla predominante en el suelo, la que condiciona básicamente la dinámica del intercambio, existen otros factores como la materia orgánica, óxidos de hierro y aluminio e incluso las arcillas minoritarias, que pueden en ocasiones ejercer el papel primordial marcando el comportamiento general del suelo.

4.17.2.- Tiempo y velocidad media de intercambio.

Al igual que en suelos, otro de los parámetros que puede tener interés práctico para expresar la dinámica del in-

tercambio en las diferentes muestras de arcilla y que puede ser determinado a partir de los registros gráficos del proceso, es el tiempo total empleado en el intercambio, a partir del cual y de su dependencia con la concentración inicial de ión intercambiable, puede obtenerse la velocidad media de intercambio dependiente del tipo de arcilla.

Actuando en las condiciones ya mencionadas en el apartado 4.17., se obtuvieron los datos recogidos en las tablas 4.86 y 4.87, de los que puede deducirse que los tiempos totales de intercambio detectados en las diversas muestras de arcilla oscilan entre 0.5-1.0 min (inferiores a los obtenidos en las muestras de suelo), a excepción de la V donde los tiempos oscilan entre 6 y 24 min dependiendo de la concentración inicial. Evidentemente, esto supone en general tiempos pequeños y velocidades de intercambio medias elevadas, salvo en la V donde sucede lo contrario.

Si representamos los meq totales de hidrogenoión intercambiados respecto a los tiempos totales empleados (fig. 4.69), obtenidos para cada muestra de los registros gráficos del proceso a diferentes concentraciones iniciales, se observa una dependencia lineal entre ambos parámetros en todas las muestras de arcilla, con coeficientes de regresión significativos del orden de 0.97-0.98 (tabla 4.89). Las pendientes deducidas de las correspondientes rectas de regresión, permiten determinar la velocidad media de intercambio independientemente de la concentración inicial de ión a intercambiar, resultando ser inferiores a los 250×10^{-5} meq/min, con valores mínimos para la V, K y C de $8-73 \times 10^{-5}$; mientras que H, M e I, poseen valores superiores de

128, 248 y 372×10^{-5} respectivamente.

Estas velocidades, al igual que en suelos, son extremadamente pequeñas debido a que representan velocidades medias en un proceso donde existe una disminución de la velocidad de intercambio tanto mayor cuanto más se aproxima al final del proceso de intercambio (isotermas). Además, son del mismo orden o algo superiores a las obtenidas en muestras de suelo, pero no parece existir una correspondencia entre los valores encontrados en las muestras de suelo y los de la arcilla predominante, puesto que la presencia de arcillas de velocidad de intercambio lenta (aunque sea en menor proporción) así como de la materia orgánica, hacen disminuir notablemente la velocidad de intercambio global de las muestras de suelo. Así, se puede observar como PO, B, MA y SE, a pesar de predominar la *IyM* de máxima velocidad de intercambio, presentan velocidades mínimas que son justificables por la presencia de cantidades suficientes de materia orgánica (> al 2%) y de Vermiculita como arcilla secundaria; mientras que TF, MU-8 y Z, consiguen velocidades superiores debido a la presencia de Montmorillonita e Illita como predominantes y ausencia de materia orgánica o de Vermiculita en cantidades suficientes como para causar una disminución notable de la velocidad de intercambio.

Debe constatar finalmente, que al parecer no existe ninguna característica especial que permita establecer una relación entre la velocidad media de intercambio de las arcillas y su naturaleza, y que existe además, un tiempo total de intercambio mínimo (deducible del análisis de los valores de las abscisas en el origen correspondiente a la fig. 4.69) comprendido

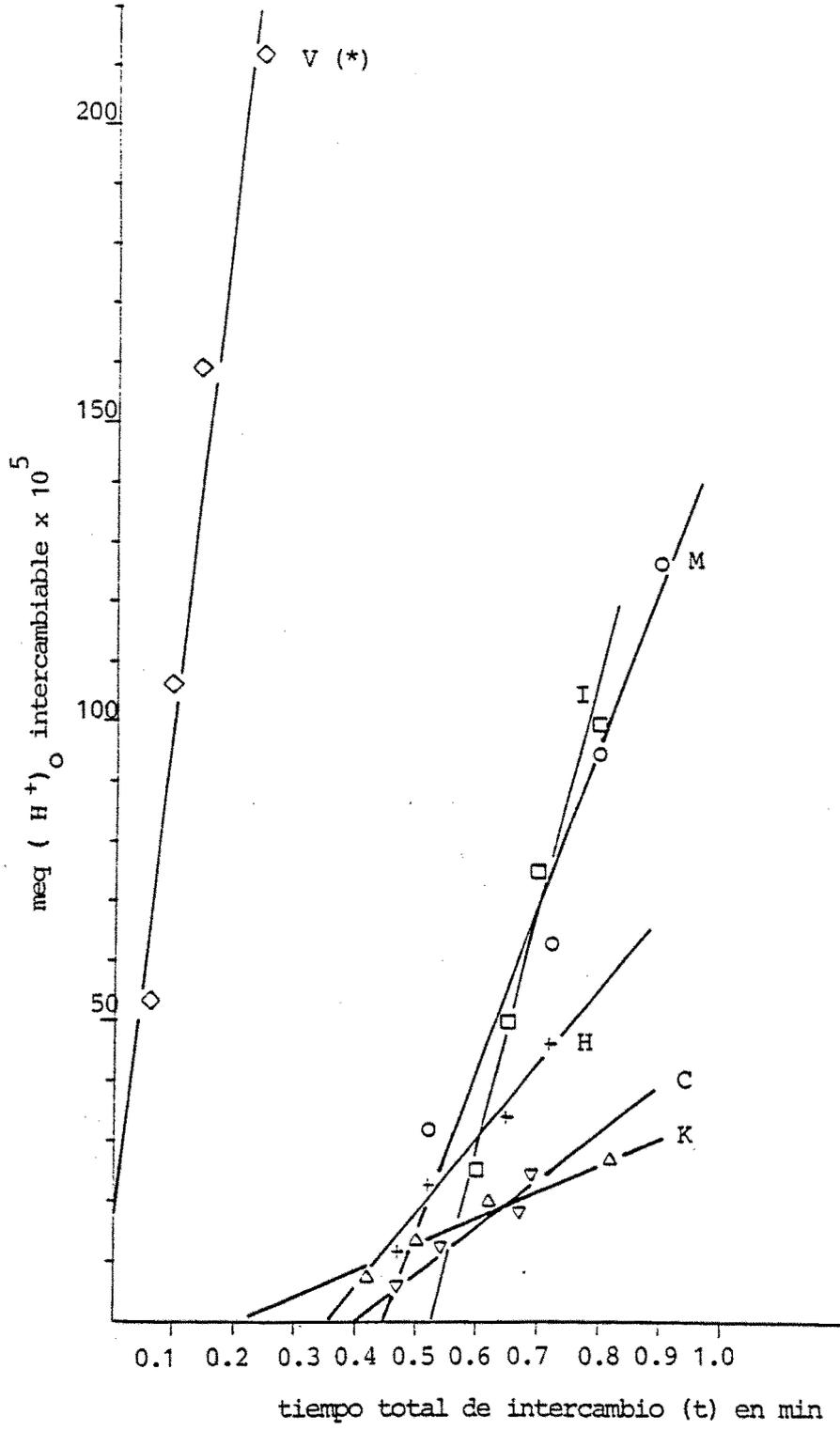


fig.4.69.- Variación del tiempo total de intercambio respecto a la concentración inicial de ión intercambiable, presente en las diversas muestras de arcilla. (*) Valor en ordenadas x 2 y en abcisas x 100.

tabla 4.89.- Correlaciones lineales entre los valores del tiempo total empleado en el intercambio (x) y la concentración inicial de hidrogenoión intercambiabile (y) presente en las muestras de arcilla. Deducción de la velocidad media de intercambio (m) en meq/min.

K	r = 0.9795	b = -12.00 10 ⁻⁵
	m = 48.74 10 ⁻⁵	y = (48.74x - 12.00)10 ⁻⁵
H	r = 0.9864	b = -46.44 10 ⁻⁵
	m = 128.18 10 ⁻⁵	y = (128.18x - 46.64)10 ⁻⁵
I	r = 0.9827	b = -192.99 10 ⁻⁵
	m = 371.67 10 ⁻⁵	y = (371.67x - 192.99)10 ⁻⁵
M	r = 0.9774	b = -103.26 10 ⁻⁵
	m = 248.38 10 ⁻⁵	y = (248.38x - 103.26)10 ⁻⁵
V	r = 0.9687	b = 18.80 10 ⁻⁵
	m = 8.51 10 ⁻⁵	y = (8.51x + 18.80)10 ⁻⁵
C	r = 0.9684	b = -27.93 10 ⁻⁵
	m = 73.12 10 ⁻⁵	y = (73.12x - 27.93)10 ⁻⁵

entre los 10 y los 30 s, valor muy similar al obtenido en suelos, a excepción de la V donde prácticamente no existe un tiempo mínimo apreciable.

4.18.- ESTUDIO DE LA CIC EN LAS DIFERENTES FRACCIONES TEXTURALES DE SUELOS Y ARCILLAS, Y SU PARTICIPACION EN LA CIC TOTAL.

Independientemente de la importancia que poseen factores tales como el pH y la concentración iónica desplazante, en la CIC manifestada por las muestras de suelo y arcilla, resulta también interesante constatar cual es la CIC de sus diferentes fracciones texturales y su participación en la CIC total detectada, para localizar la fracción o fracciones más activas desde el punto de vista del intercambio catiónico. Esta participación, puede conocerse mediante la determinación de la CIC de cada una de ellas, y la utilización de los porcentajes de cada fracción textural (USDA) en la muestra, que se han determinado según los apartados 3.5.1.D. y 3.5.2.B.

4.18.1.- CIC de las diferentes fracciones texturales del suelo y su participación en la CIC total.

A partir de la fracción activa de las muestras de suelo consideradas (fracción inferior a los 2 mm de \emptyset) secas al aire y después de la eliminación de agentes cementantes (materia orgánica y carbonatos) y sales solubles, así como de la dispersión de las muestras según el método de Roberts descrito en el apartado 3.5.1.E., se ha procedido a la separación y obtención de diferentes fracciones texturales de naturaleza mineral y de máximo interés edafológico, por sedimentación, sifonación y dispersión sucesiva a tiempos de sedimentación previamente deducidos según la Ley de Stokes. Así, se han obtenido para cada mues-

tra de suelo, las fracciones texturales (USDA) siguientes: fracción arcilla ($< 2 \mu\text{m } \emptyset$), limo fino (2-20), limo grueso (20-50) y arena fina (50-200); que se han secado posteriormente al aire y en el caso particular de la fracción arcilla se ha molturado ligeramente en mortero de agata, para deshacer los agregados formados durante el secado.

Las muestras sin homogeneización previa por molturación en molino de bolas (puesto que todas ellas poseen tamaños de partícula inferiores a las $200 \mu\text{m}$ requeridos por la nueva metodología), se saturan en las condiciones óptimas válidas para suelos o cualquiera de sus fracciones, es decir 1:10:500 (p/p/v) en peso seco al aire, excepto en la fracción arcilla que se ha utilizado 1:20:500, empleando en todos los casos 0.05 g de muestra. La determinación cuantitativa de la CIC se realiza potenciométricamente en condiciones standar (BaCl_2 N y pH 8.1).

Los datos obtenidos, agrupados en las tablas 4.90 y 4.91 y representados parcialmente en las figs. 4.70-4.72 nos permiten observar que la fracción arcilla es claramente la que presenta mayores valores de la CIC que oscilan entre 35 y 85 meq/100 g con una media de 55.74, correspondiendo en general los valores inferiores a arcillas predominante illíticas y los superiores a aquellas con claro predominio de montmorillonitas o vermiculitas; mientras que en las situaciones donde no existe una predominancia neta, la CIC oscila entre los 35 y 55 meq. Análogamente, la arcilla es sin duda la fracción de naturaleza mineral que en los suelos participa en la CIC total con mayor proporción. Así, los porcentajes de participación (calculados a partir

de su CIC y del contenido en arcilla o cualquier otra fracción en la muestra total de suelo) oscilan entre el 20 y el 90% con una media de 59.04 para la fracción arcilla, dependiendo de su naturaleza y de la cantidad presente en el suelo, alcanzándose valores máximos en Z, SE y TF (75-90%), de textura arcillosa y predominancia de arcilla normalmente de elevada CIC; mientras que los valores inferiores de participación (20-40%) corresponden a muestras con textura predominantemente arenosa y con abundancia de materiales illíticos.

Sin embargo, la fracción arcilla no parece ser la única fracción mineral activa frente al intercambio catiónico, puesto que el limo fino (2-20 μm) presenta valores de la CIC considerables que oscilan entre los 10 y 20 meq/100 g con un valor medio de 13.35, que representa un 25% del valor medio de la CIC de la fracción arcilla. Considerando el porcentaje de limo fino presente en las muestras de suelo, esto supone una participación sobre la CIC total entre el 3 y el 18%, con un valor medio de 9.84 que representa un 15-20% de la participación arcillosa. Este porcentaje de participación que evidentemente puede disminuir en muestras de tipo arcilloso y aumentar en los de textura arenosa, es debido a su considerable CIC y hay que relacionarla con la presencia de agregados estables de partículas de arcilla con tamaño de limo fino, que en el caso particular de los suelos con materiales illíticos puede reforzarse con la existencia de micas finamente divididas.

Respecto a la fracción limo grueso (20-50 μm), los porcentajes de participación son sólo del 2% como máximo con una

media del 0.73%, debido fundamentalmente a las bajas CIC que presentan (0.5-3.0 meq/100 g y con un valor medio de 2.21), a excepción de TF (6.5 meq/100 g), cuya CIC sólo puede justificarse por la importante presencia de óxidos de hierro activos frente al intercambio. Evidentemente, la participación de esta fracción mineral es muy reducida y al parecer no condicionada de una manera evidente por el tipo de arcilla o la textura general de la muestra de suelo.

Finalmente, la fracción comprendida entre los 50 y 200 μm (arena fina) participa con porcentajes que pueden llegar hasta el 8% con una media de 1.95, superando en participación a la fracción inmediata inferior (limo grueso), si bien en la mayoría de muestras la participación es inferior al 1% excepto PO, B, MA y GR con valores de 1 a 8%. Además, la CIC que presentan es inferior a 7 meq/100 g con valor medio de 2.59 muy similar a la del limo grueso, pero hay que constatar que los valores máximos se alcanzan en muestras que poseen predominio de materiales illíticos (1.7-6.8 meq/100 g) como PO, B, MA, además de TF cuya CIC de 6.03 coincide con la de la fracción inferior y es atribuible a la presencia de óxidos de hierro. Por lo tanto, cabe interpretar que la participación de esta fracción es análoga a la de limo grueso y más bien mínima, excepto si existen características especiales como la presencia de óxidos de hierro (TF) o abundancia de micas (muestras illíticas como PO, B y MA, cuya presencia es visible a simple vista en la fracción superior a los 50 μm) que causan un notable incremento de la CIC y de la participación de esta fracción arena fina en el conjunto de la muestra de suelo.

tabla 4.90.- CIC obtenida potenciométricamente en condiciones standar, en las diversas fracciones texturales de naturaleza mineral (USDA), de las distintas muestras de suelo.

muestra	CIC en meq/100 g de las diversas fracciones			
	arcilla < 2 μm \emptyset	limo fino 2-20	limo grueso 20-50	arena fina 50-200
PO	62.86 (11.12)	14.89 (14.68)	1.30 (9.76)	1.72 (23.35)
B	53.15 (12.37)	17.03 (11.98)	3.05 (7.02)	6.80 (19.55)
MA	45.44 (9.69)	12.05 (11.66)	2.67 (8.94)	4.38 (16.70)
Z	35.27 (44.34)	5.04 (41.89)	1.19 (0.48)	1.15 (11.52)
GR	49.33 (16.74)	10.53 (13.14)	0.71 (16.01)	0.30 (40.33)
SE	68.50 (61.67)	11.99 (15.63)	0.42 (9.25)	0.76 (10.87)
TF	85.51 (58.61)	13.62 (17.98)	6.56 (5.35)	6.03 (5.06)
MU-10	48.29 (36.25)	15.17 (21.39)	1.24 (7.72)	0.73 (16.82)
MU-8	53.34 (36.69)	19.88 (27.54)	2.77 (12.63)	1.44 (10.84)

tabla 4.91.- meq por 100 g de suelo tratado, aportados por cada una de las diversas fracciones texturales de naturaleza mineral (USDA) en las distintas muestras de suelo, y porcentajes de participación respecto a la CIC total.

muestra	CIC del suelo	participación de las diversas fracciones							
		arcilla meq	%	limo fino meq	%	limo grueso meq	%	arena meq	fina %
PO	35.31	6.99	19.80	2.19	6.20	0.13	0.37	0.40	1.13
B	17.45	6.57	37.68	2.04	11.69	0.21	1.20	1.33	7.62
MA	13.40	4.40	32.86	1.41	10.52	0.24	1.79	0.73	5.45
Z	20.37	15.64	76.77	2.11	10.36	0.01	0.03	0.13	0.64
GR	11.36	8.26	72.69	1.38	12.15	0.11	0.97	0.12	1.06
SE	55.52	42.24	76.09	1.87	3.37	0.04	0.07	0.08	0.14
TF	58.17	50.12	86.16	2.45	4.21	0.35	0.60	0.31	0.53
MU-10	27.17	17.50	64.41	3.24	11.92	0.10	0.37	0.12	0.44
MU-8	30.17	19.57	64.87	5.47	18.13	0.35	1.16	0.16	0.53
valores medios	29.88	19.03	59.04	2.46	9.84	0.17	0.73	0.38	1.95

Consecuentemente, no existe duda alguna de que la fracción mineral con mayor participación en la CIC de las muestras de suelo, es la arcilla con un 20-90% dependiendo del tipo y textura de la muestra, y que disminuye el porcentaje de participación al aumentar el tamaño de partícula de la fracción considerada. Además de la arcilla, hay que tener presente que la fracción limo fino (3-20% de participación) lo hace con una media del 25% de la fracción arcilla, mientras que fracciones superiores son en general muy poco activas (inferior al 2%) excepto si existen importantes cantidades de mica, en cuyo caso la fracción arena fina (fracción que la contiene predominantemente) presenta valores de la CIC más elevados aumentando su participación en la muestra de suelo hasta valores del orden de 5-8%, superiores incluso a los de la fracción inferior (limo grueso). También puede aumentar significativamente la CIC y la participación de las fracciones limo grueso y arena fina, con la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio con propiedades de intercambio. Lógicamente el aumento de actividad y participación en el intercambio, que muestran las fracciones texturales de naturaleza mineral en las muestras de suelo al disminuir el tamaño de partícula, obedece al incremento de la superficie activa por ser la adsorción iónica un fenómeno dependiente de la misma y de especial importancia en el intercambio catiónico de la fracción mineral del suelo.

A partir de la CIC de las diferentes fracciones texturales de naturaleza mineral y del grado de participación de cada una de ellas en la muestra de suelo global, pueden deducir-

se los meq aportados en conjunto por la fracción mineral inferior a los 200 μm y establecer por diferencia la aportación de la fracción orgánica, así como su CIC, teniendo en cuenta el porcentaje de la misma que posee cada una de las muestras. En los datos de la tabla 4.92 y en los gráficos de las figs. 4.70-4.72, puede observarse que la fracción mineral es responsable de la CIC en un 30-100% con un valor medio de 71.5% y más concretamente la mayoría de las muestras tienen una participación del 75 al 90%, excepto en aquellas en que predominan los materiales illíticos y además el contenido de materia orgánica supera el 2%, donde la participación desciende al 50-60% e incluso al 25%, si como en el caso de PO la materia orgánica supera el 8%. La materia orgánica pues, participa en un 10-25% ampliable a 40-50% en caso de predominancia illítica y sólo llega a dominar netamente si además el contenido en materia orgánica supera el 5%.

Evidentemente, la participación en la CIC total del suelo por parte de la fracción orgánica, no depende solamente del contenido en materia orgánica si no también de su CIC y consecuentemente de la naturaleza de la misma. Las CIC deducidas indirectamente para la fracción orgánica de cada una de las muestras de suelo (tabla 4.93) revelan que están comprendidas entre los 150 y los 500 meq/100 g, a excepción de GR y TF que poseen CIC de 620 y 1148, y con una media general de 445 meq/100 g. Como puede pues observarse, existe una variación importante entre los valores de la CIC que presentan las distintas fracciones orgánicas, que parecen estar relacionadas con el tipo de humus que poseen y que puede caracterizarse por los porcentajes de carbo-

tabla 4.92.- meq por 100 g de suelo tratado, aportados por la fracción mineral inferior a 200 μm de \emptyset (FM) y por la fracción orgánica (FO) en las diversas muestras de suelo, y porcentajes de participación respecto a la CIC total

muestra	CIC del suelo	participación de cada fracción			
		FM		FO	
		meq	%	meq	%
PO	35.31	9.71	27.50	25.60	72.50
B	17.45	10.15	58.17	7.30	41.83
MA	13.40	6.78	50.60	6.62	49.40
Z	20.37	17.89	87.83	2.48	12.17
GR	11.36	9.87	86.88	1.49	13.12
SE	55.52	44.23	79.66	11.29	20.34
TF	58.17	53.23	91.51	4.94	8.49
MU-10	27.17	20.96	77.14	6.21	22.86
MU-8	30.17	25.55	84.69	4.62	15.31
valores medios	29.88	22.04	71.55	7.84	28.45

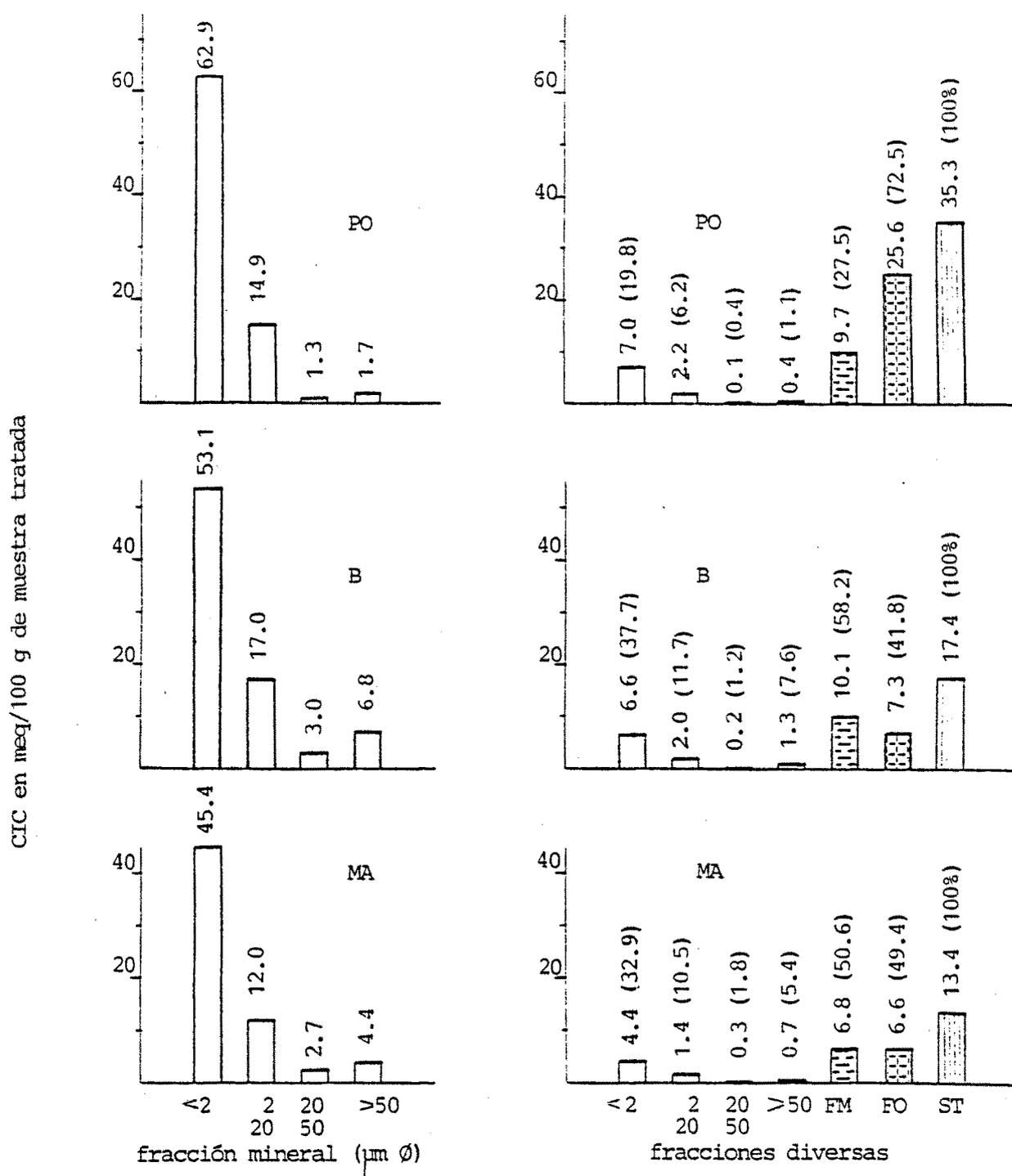


fig.4.70.- Representación gráfica de la CIC determinada potenciométricamente en condiciones standar, que presentan las diversas fracciones de naturaleza mineral en las distintas muestras de suelo, así como de la participación de cada una de ellas y de las fracciones mineral (FM) y orgánica (FO) respecto a la CIC de la muestra de suelo total (ST).

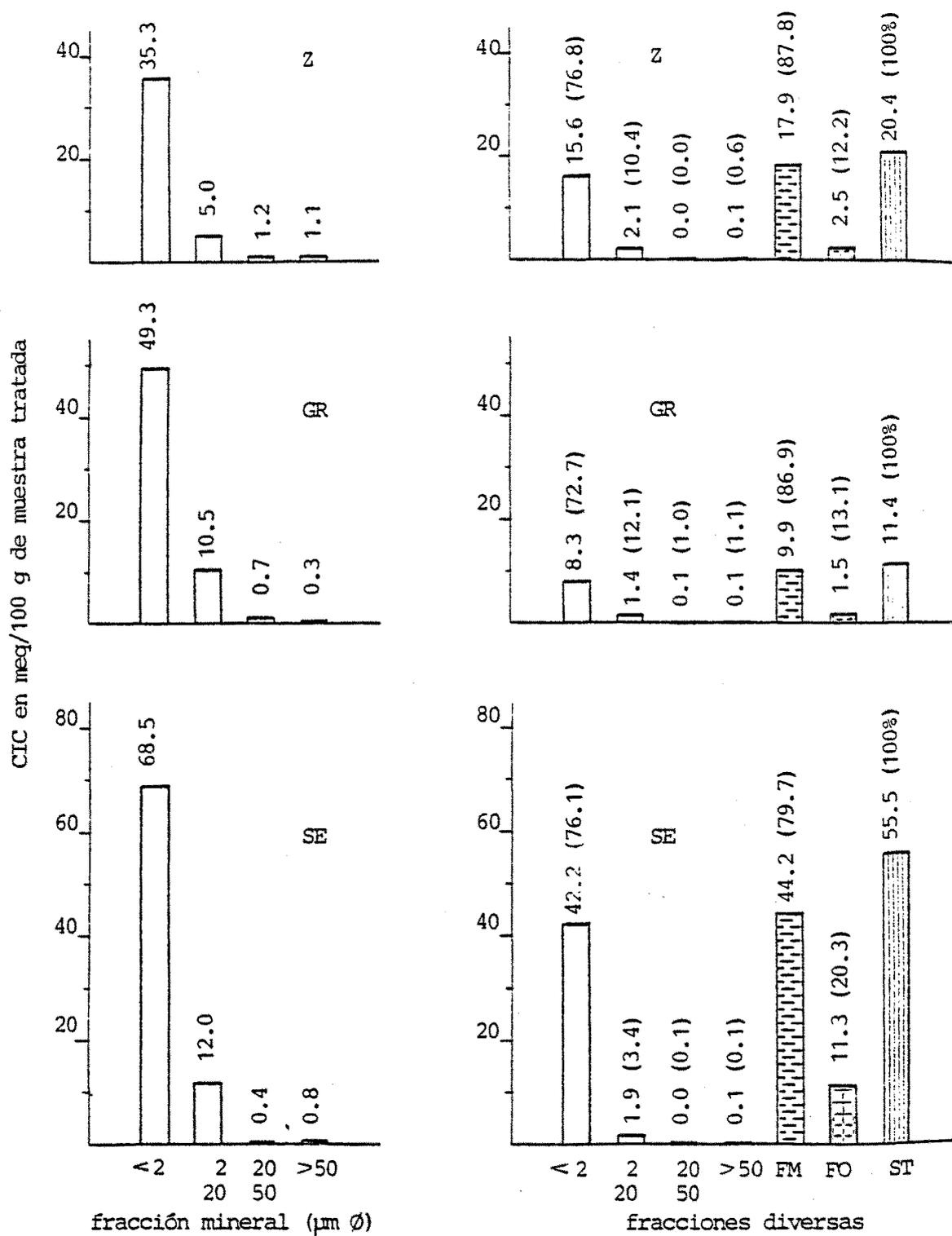


fig.4.71.- Representación gráfica de la CIC determinada potenciométricamente en condiciones standar, que presentan las diversas fracciones de naturaleza mineral en las distintas muestras de suelo, así como de la participación de cada una de ellas y de la fracciones mineral (FM) y orgánica (FO) respecto a la CIC de la muestra de suelo total (ST).

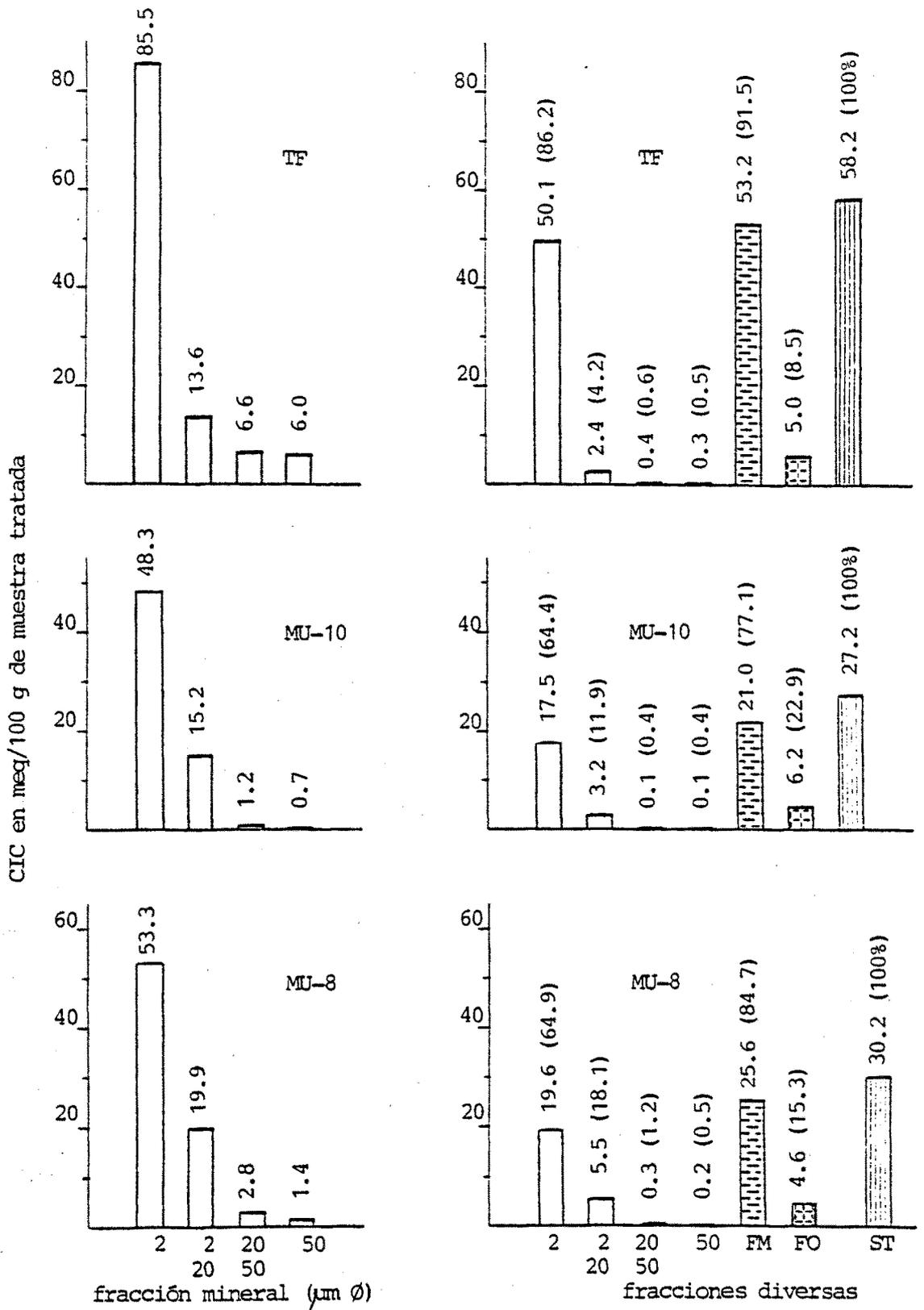


fig.4.72.- Representación gráfica de la CIC determinada potenciométricamente en condiciones standar, que presentan las diversas fracciones de naturaleza mineral en las distintas muestras de suelo, así como de la participación de cada una de ellas y de la fracción mineral (FM) y orgánica (FO) respecto a la CIC de la muestra de suelo total (ST).

tabla 4.93.- CIC obtenida indirectamente para la fracción orgánica de las diversas muestras de suelo, en función del contenido de carbono orgánico en sus diferentes formas (total C, ácido fúlvico AF, ácido húmico AH, humina H y libre L. Correlación lineal entre la CIC y el $\%C_{AF}$ respecto al C orgánico total.

muestra	CIC FO meq/100 g	%C	$\%C_{AF}/C$	$\%C_{AH}/C$	$\%C_H/C$	$\%C_L/C$
PO	313.34	4.75	4.84	25.68	36.01	33.47
B	168.98	2.51	2.79	13.94	37.85	45.42
MA	329.35	1.17	5.98	13.68	75.21	5.13
Z	195.28	0.74	5.41	28.38	60.81	5.40
GR	620.83	0.14	7.14	nd	92.86	nd
SE	330.12	1.99	3.52	18.59	57.29	20.60
TF	1148.84	0.25	12.00	nd	88.00	nd
MU-10	400.64	0.90	5.56	nd	78.89	15.55
MU-8	486.32	0.55	7.27	12.73	58.18	21.82

Correlación lineal CIC = f ($\%C_{AF}/C$)

$$y = 104.31x - 188.05 \quad r = 0.9349$$

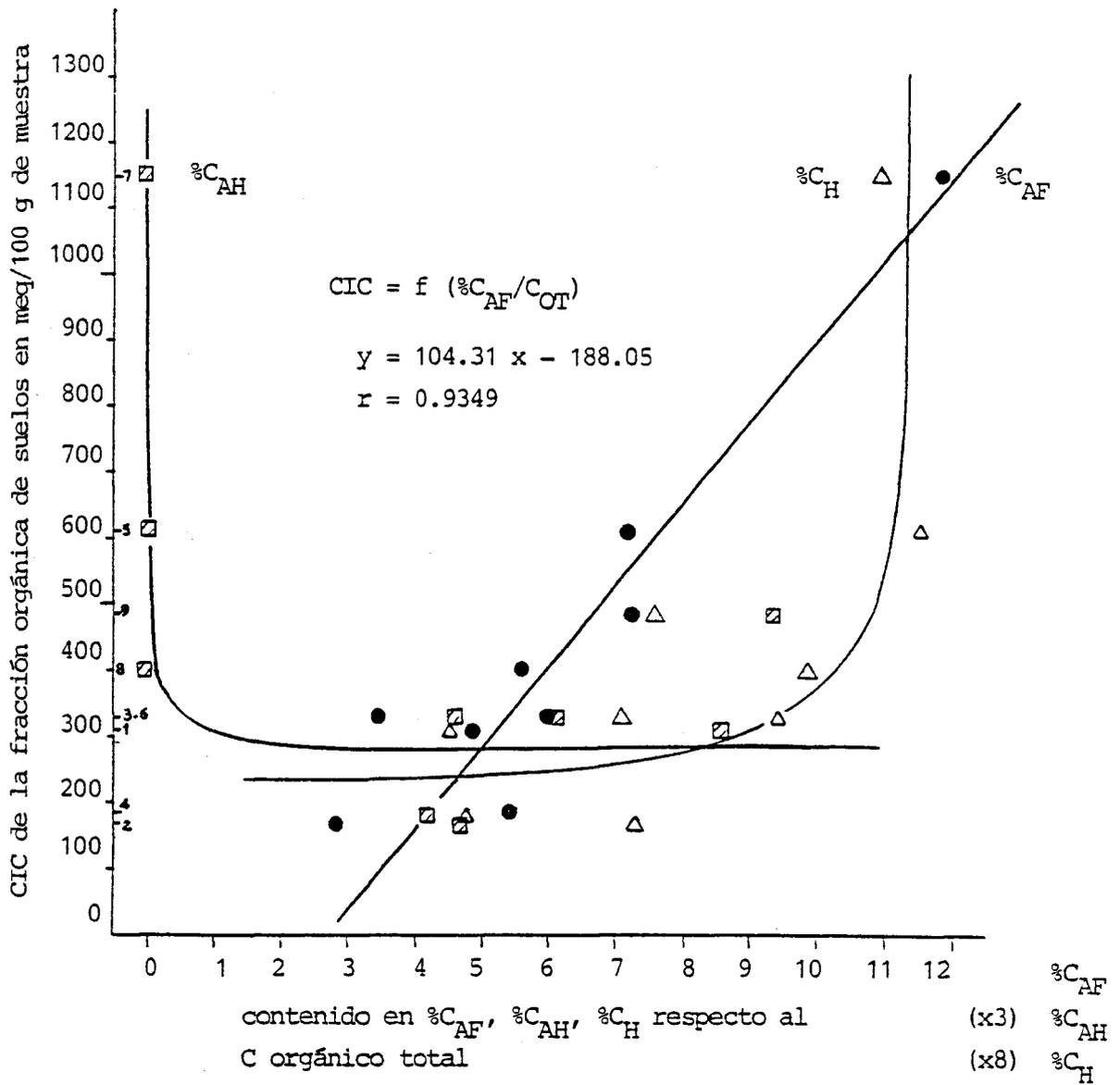


fig.4.73.- Variación de la CIC de la fracción orgánica de las diversas muestras de suelo obtenida indirectamente a partir de la CIC de la fracción mineral y la total, en función del contenido en $\%C_{AF}$ (\bullet), $\%C_{AH}$ (\square) y $\%C_H$ (Δ), respecto al carbono orgánico total (C_{OT}).

no en forma de ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) y huminas (H), respecto del carbono orgánico total.

Efectivamente, la fig. 4.73 nos pone de manifiesto que cuando el $\%C_H$ alcanza valores superiores al 90%, la CIC de la materia orgánica puede incrementarse enormemente, llegando incluso a los 1200 meq/100 g (GR y TF) y normalmente el $\%C_{AH}$ se mantiene entonces inferior al 3%, lo que indica la presencia de una materia orgánica muy elaborada y estabilizada. Sin embargo, incluso en estos casos especiales, parece existir una relación de carácter lineal entre la CIC y el porcentaje en ácidos fúlvicos, con un coeficiente de regresión aceptable de 0.9349 y una pendiente de 104.31 meq/100 g por unidad porcentual de C_{AF} .

Parece pues evidenciarse, que la CIC de la fracción orgánica de las muestras de suelo analizadas, independientemente de que la CIC de los suelos esté condicionada mayoritariamente por dicha fracción o no, está directamente relacionada con el contenido porcentual de C_{AF} respecto al C orgánico total; que es la fracción menos polimerizada del humus y por lo tanto la más rica en grupos funcionales ácidos, activos frente al intercambio (carboxílicos y fenólicos fundamentalmente). Además, la CIC de la fracción orgánica del suelo, parece verse incrementada en 100 meq/100 g por cada unidad porcentual de carbono fúlvico.

4.18.2.-CIC de las diferentes fracciones texturales de las arcillas.

En el caso de las arcillas, se han obtenido diferentes fracciones texturales a partir de las muestras previamente

molturadas y homogeneizadas a tamaño inferior a los $200 \mu\text{m}$ \emptyset (apartado 3.5.2.C.). Así, las fracciones superiores a los $50 \mu\text{m}$ se han separado por tamización de las muestras previamente homogeneizadas, mientras que las fracciones inferiores se han obtenido por dispersión y sedimentación sucesivas, hasta obtener por sifonación a tiempos de sedimentación y altura de succión previamente determinados, cada una de las fracciones texturales de interés. Las muestras o fracciones texturales obtenidas son pues: $< 2 \mu\text{m}$, de 2 a 20, de 20 a 50, de 50 a 100 y finalmente de 100 a 200; todas ellas secas a $20-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y homogeneizadas para su posterior utilización.

El conjunto de fracciones texturales obtenidas, se saturan en forma ácida mediante el tratamiento óptimo válido para las arcillas (12 h y proporción 1:20:500 p/p/v) a partir de $0.05 \pm 0.01 \text{ mg}$, y posteriormente se someten a la determinación de la CIC en condiciones standar ($\text{BaCl}_2 \text{ N}$ y $\text{pH } 8.1$).

Los resultados obtenidos, se indican en la tabla 4.94 y son representados gráficamente en la fig. 4.74. En el caso particular de la fracción $< 2 \mu\text{m}$ se han utilizado los valores medios obtenidos para cada arcilla en condiciones óptimas y presenta unas variaciones de la CIC entre 7 y 100 meq/100 g dependiendo de su naturaleza. Sin embargo, la fracción comprendida entre 2 y $20 \mu\text{m}$ presentan valores de la CIC inferiores, en una magnitud que depende del tipo de arcilla (3-25 meq). Así, en el caso de la K y H los descensos son mínimos, manteniendo aproximadamente el 90% de la CIC que presenta la fracción inferior a los $2 \mu\text{m}$, mientras que la I mantiene un 42%, la V un 39, la M un 28 y la

C sólo un 20%, decreciendo en el orden expuesto y variando en conjunto entre un 20 y un 95% con un valor medio de 35.83%. La CIC que presentan las fracciones de 2-20 μm oscilan entre 3 y 45 meq/100 g con una media de 10.81 frente a los 25.56 de la fracción más fina.

La fracción de tamaño comprendido entre los 20 y 50 μm posee CIC entre 1 y 12 meq/100 g (4.88 de media) lo que significa un descenso menos acusado de la misma y una retención de la CIC media de 25.56 con valores extremos de 8-80 meq/100 g, entre los que destaca la H con un 82%, seguida de la K e I con 45%, M y V con un 11 y finalmente C con el 8%. Por el contrario, parece ser que en la fracción de 50 a 100 μm no se experimentan nuevos descensos importantes de la CIC y por tanto existe prácticamente una estabilización general de la misma a excepción de la H y en menor grado la K (que descienden hasta retener el 48 y 31% respectivamente), lo que supone una CIC media de 4.37 variando entre 1-13 meq/100 g, y una retención entre un 7 y 50% con media del 17%. Esta situación se prolonga así mismo hasta la fracción de 100 a 200 μm donde tan sólo se detectan pequeñas variaciones respecto a la fracción anterior que no tienen repercusión en los valores medios de la CIC y el porcentaje de retención de la misma.

Consecuentemente podemos afirmar, que en general la CIC desciende al aumentar el tamaño de partícula de las arcillas y que la CIC máxima se presenta en la fracción inferior a los 2 μm de \emptyset , con valores absolutos y descensos que dependen del tipo de arcilla.

Las muestras con baja CIC como la K y la H, sufren una menor pérdida porcentual de ésta con el tamaño de partícula, manteniendo incluso un 30 y 50% de la CIC en la fracción de 100-200 μm y presentando un máximo descenso de ambos parámetros en la fracción 20-50, y en menor cuantía en la fracción 50-100 μm para permanecer posteriormente constante. La I por contra, presenta una retención de la CIC del 40% en todas las fracciones superiores a los 2 μm , mientras que la M sufre pérdidas máximas de la CIC entre 2-20 y 20-50, manteniendo a partir de esta última una retención de la CIC máxima del orden del 10%. En el caso de la V y C, se manifiesta un descenso continuado pero cada vez más amortiguado, manteniendo al final una CIC del orden del 6% de la correspondiente a la fracción de tamaño inferior a los 2 μm .

En cualquier caso, las muestras parecen presentar CIC entre 1 y 10 meq/100 g incluso en la fracción más gruesa analizada (100-200), lo que supone una contribución de la arcilla a la CIC global de un suelo, mediante la fracción textural denominada arcillosa (inferior a los 2 μm de \emptyset) y también por su posible presencia con cierto grado de agregación en la fracción limo fino fundamentalmente, e incluso en las fracciones más finas de la arena. Sin embargo, y a pesar de que K, H e I pueden retener entre un 30 y 50% de la CIC máxima en las fracciones más gruesas, frente el 5-10% de C, V y M; su participación en valor absoluto sólo es notoria en el caso de I, V, H y M con 5-10 meq/100 g, y en las muestras de suelo quedan minimizadas por el pequeñísimo porcentaje en peso de arcilla presente en estas fracciones de tamaño superior a los 2 μm , o incluso a los 20 μm (fracción limo fino).

tabla 4.94.- CIC (en meq/100 g) determinada potenciométricamente en condiciones standar, que presentan las distintas fracciones texturales de las muestras de arcilla, y porcentaje de CIC retenida respecto de la fracción inferior a 2 μm de \emptyset .

muestra	fracciones texturales									
	< 2 μm		2-20		20-50		50-100		100-200	
	CIC	%	CIC	%	CIC	%	CIC	%	CIC	%
K	6.99	6.06	86.69	3.23	46.21	2.15	30.76	2.50	35.76	
H	12.21	11.84	96.97	10.03	82.15	5.80	47.75	7.17	58.72	
I	24.72	10.48	42.39	10.96	44.34	11.25	45.51	10.87	43.97	
M	61.13	23.07	37.74	6.85	11.21	5.80	9.48	6.22	10.17	
V	109.44	42.81	39.12	11.55	10.55	13.27	12.12	7.32	6.69	
C	15.51	3.04	19.60	1.33	8.57	1.10	7.09	0.89	5.74	
valores medios	25.56	10.81	35.83	4.88	25.56	4.37	16.97	3.89	17.89	

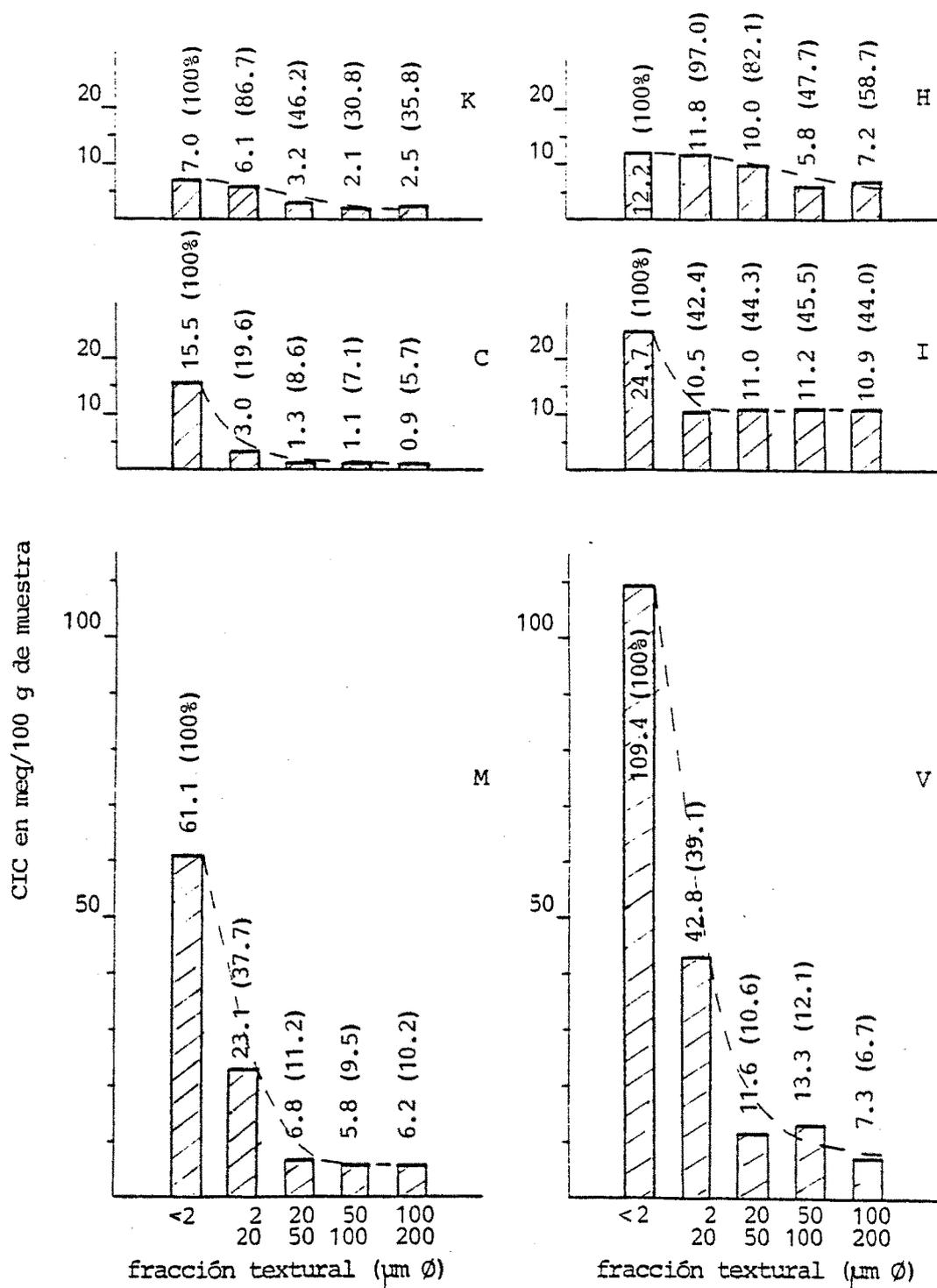


Fig. 474.- Representación gráfica de la CIC que presentan las distintas fracciones texturales de las diversas muestras de arcilla, determinada potenciométricamente en condiciones standar.

A pesar de ello, estos datos son de interés especial en suelos notablemente arcillosos por la posible dependencia de la CIC respecto del estado de agregación y compactación de su fracción fina (marcadamente influenciado en ciertos tipos de arcilla por las disponibilidades hídricas) y la correspondiente previsión de dichas variaciones en función del tipo de arcilla presente.

5.- DISCUSSION GENERAL.

A partir de los resultados obtenidos y de las observaciones e interpretaciones que estos suscitan, se pretende realizar una discusión de ámbito general que recoja los aspectos más destacados del estudio realizado, contrastándolo a ser posible, con otros reseñados bibliográficamente.

5.1.- PLANTEAMIENTO Y OPTIMIZACION DE LA NUEVA METODOLOGIA EN SUELOS.

Partiendo de unos planteamientos teóricos para el desarrollo de una nueva metodología para la determinación de la CIC en suelos y arcillas, cuyas líneas generales se exponen en el objetivo de esta Tesis y con mayor detalle en el apartado 3.2; se ha realizado un estudio previo de ciertos condicionantes de tipo técnico (apartado 4.3), cuyos resultados permiten establecer unas bases prácticas adoptadas como hipótesis de trabajo (apartado 4.4), que debidamente estudiadas y optimizadas de acuerdo con el esquema de trabajo planteado en el apartado 3.1, frente a una serie de muestras suficientemente representativas (apartado 3.3.1), hacen posible el establecimiento de un nuevo método potenciométrico para la determinación de la CIC (apartado 4.12).

En esta línea, la primera fase estudiada para su optimización, es la saturación ácida de las muestras de suelo (con características físicas, químico-físicas y mineralógicas, diversas) mediante resina de intercambio catiónica fuerte "Amberlite IR-120", cuya CIC se mantiene constante en el intervalo de pH de 3 a 10 (máximo en suelos); observándose claramente

la necesidad de actuar en unas condiciones determinadas para el logro de una saturación máxima y homoiónica, y que a la vez permitan un margen de actuación en torno a ellas que garantice suficientemente la constancia y reproductibilidad de los valores de la CIC aparente obtenidos.

Estas condiciones, deducibles de las familias de curvas de saturación (figs. 4.10-4.19), conducen a un único tratamiento óptimo, válido para todas las muestras de suelo analizadas independientemente de su naturaleza (no calcáreos no salinos, y calcáreos y/o salinos), consistente en la agitación mecánica durante 12 h del sistema muestra/resina/agua, en proporción 1:10:500 (p/p/v) establecida en peso seco al aire con precisión 0.01 g. Sin embargo, también queda patente la posibilidad de efectuar tratamientos diferenciados de menor riesgo y mayores garantías, consistentes en tratamientos de igual duración en proporción 1:7:500 para muestras no calcáreas no salinas y 1:15:500 en el caso de muestras calcáreas y/o salinas. En cualquier caso, la cantidad de muestra recomendable es de 0.1 ± 0.01 g (y mínimo de 0.05 g) de suelo seco al aire inferior a 200 μ m de \emptyset , obtenido a partir de la fracción inferior a 2 mm previamente homogeneizada por molturación, cantidades de muestra que corresponden a una escala de trabajo del tipo semimicro.

Los tratamientos en condiciones más suaves respecto a las consideradas como óptimas, en tiempo y proporción de resina/muestra, tan sólo logran una saturación ácida parcial en la mayoría de las muestras, existiendo una relación directa entre la agresividad del tratamiento necesario para alcanzar una saturación máxima y el contenido en carbonatos y otras sales

poco solubles como el yeso. Así, en muestras no calcáreas no salinas, puede lograrse una saturación total mediante tiempos de 1 h y proporción muestra/resina de 1:10, mientras que en el caso de muestras con carbonatos < 5% es necesario un mínimo de 3 h en igual proporción, y para muestras salinas o con carbonatos $\geq 5\%$ es imprescindible incrementar su duración a 12 h. El tiempo necesario no tan sólo viene condicionado por la cantidad de carbonatos y sales poco solubles existentes, sino también por el tamaño de partícula que presentan.

Tratamientos más agresivos y en particular aquellos con mayor proporción resina/muestra, proporcionan grados de saturación variables y poco reproducibles que aumentan continuamente con la agresividad del tratamiento, debido a posibles alteraciones en los retículos arcillosos. La intensidad de tales alteraciones, parece estar relacionada con la naturaleza de las arcillas y sales presentes en cada muestra. Efectivamente, las muestras con textura arenosa y con predominio de materiales illíticos (PO, B, MA y GR), presentan un menor grado de alteración y una mayor amplitud de condiciones que conducen a tratamientos óptimos, frente a las muestras de textura arcillosa y predominio de arcillas tipo Montmorillonita y Vermiculita (SE, TF, MU-10 y MU-8). Además, en cada uno de los grupos de muestra indicados, el grado de inestabilidad y alteración aumenta con el contenido de carbonatos y especialmente de yeso (MU-10 y MU-8), haciéndose más patente a medida que aumenta la proporción resina/muestra y consecuentemente la agresividad del tratamiento. En general los tratamientos con propor-

ción muestra/resina superiores a 1:20, producen inevitablemente la alteración de las muestras independientemente de su naturaleza y de la presencia de carbonatos y sales más o menos solubles.

Estas alteraciones, deben ser atribuidas a la acción de la acidez existente en el medio durante la saturación de las muestras (tablas 4.43-4.44), ya que al aumentar la proporción resina/agua se observa un descenso del pH inicial (de 5.8 a 4.3) y del pH final del sistema en equilibrio tras 12 h de agitación (de 5.8 a 4.1), con una variación máxima en ambos casos al pasar de 1 a 2 g de resina en 25 ml de agua, que corresponde a proporciones de muestra/resina 1:20 y 1:40 respectivamente; en condiciones de saturación óptima, el pH final del sistema es de 4.7 ± 0.1 y de 4.6 - 4.1 si se trata en proporciones superiores a 1:20. Si bien este valor de pH proporcionado por la resina, no puede justificar en modo alguno la alteración de retículos arcillosos, debe tenerse en cuenta (tabla 4.45) que durante la fase de saturación en condiciones óptimas, se produce la solubilización total de los carbonatos con formación de CO_2 , así como de sales poco solubles como el yeso, que junto a otras sales solubles presentes, generan cantidades equivalentes de acidez libre por acción de la resina ácida de intercambio.

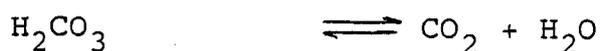
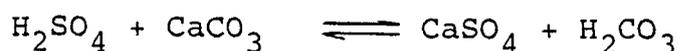
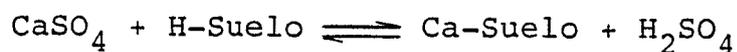
Como consecuencia de ello y considerando el grado de dilución en que se realiza la saturación en condiciones óptimas (1:10:500 p/p/v) se obtienen valores de pH final del sistema en equilibrio tras las 12 h, del orden de 3.9 ± 0.2 pa-

ra las diversas muestras de suelo (tabla 4.14), excepto en las muestras salinas con yeso (MU-10 y MU-8) donde se alcanzan valores extremos de 2.5-3.0, incluso en presencia de un 50% de yeso. Si tenemos en cuenta que los valores de pH extremos en la fase de saturación son inferiores a 3, pH en el que existe la posibilidad de provocar alteraciones en determinadas estructuras arcillosas, y que con proporciones todavía mayores de resina los descensos de pH aumentan considerablemente; puede justificarse que las alteraciones reticulares en las arcillas, se produzcan al aumentar la agresividad del tratamiento de saturación por encima de la proporción 1:20 muestra/resina, y en especial con la presencia de sales más o menos solubles de ácido fuerte (particularmente de sulfatos y cloruros) y en mucho menor grado de carbonatos.

La alteración de los retículos arcillosos en general, y en especial de las arcillas montmorilloníticas y vermiculíticas, originada por tratamientos ácidos, conduce fundamentalmente a la liberación del Al octaédrico (287) causando una posible descompensación de cargas en la unidad estructural y generando a la vez cantidades equivalentes de Al^{3+} (sólo estable en solución como tal a pH inferior a 4) que puede pasar a ocupar las posiciones de cambio. En cualquier caso, ello se traduce en un incremento de la acidez detectable por neutralización y por tanto de la CIC aparente obtenida en las curvas de saturación ácida de las muestras, excepto si las condiciones del medio favorecieran la formación de polímeros hidroxialuminicos interlaminares, que impiden posteriormente el ac-

ceso a las posiciones de cambio, reduciendo la CIC (288). Esta alteración ácida de los minerales arcillosos, puede producirse a pH inferior a 4 (289), si bien en la práctica pueden utilizarse tratamientos a pH 3 no destructivos para la obtención de la fracción arcillosa en suelos calcáreos, incluso con fines de identificación y de estudio químico-físicos (290).

Por otro lado, la validez de las condiciones óptimas de saturación, se ponen de manifiesto al observar la estabilidad total del grado de saturación ácido alcanzado (figs. 4.20-4.22) en función del tiempo transcurrido desde la saturación, a corto plazo (15 min a 2 h). Sin embargo, en el caso de utilizar tratamientos de saturación en condiciones más suaves respecto al tiempo y proporción resina/muestra, se observan (a excepción de las muestras no calcáreas no salinas) claros descensos del grado de saturación alcanzado, mayores cuanto menor es el tiempo de saturación y mayor el contenido de sales poco solubles, especialmente yeso y carbonatos. Ello indica claramente que estas sales poco solubles, dificultan el proceso de saturación y lo prolongan hasta su solubilización total por la resina, estableciéndose una competencia entre dichas sales y el complejo de cambio saturado parcialmente en forma ácida, que conduce a la disminución con el tiempo del grado de saturación observado a través de los equilibrios:



En cuanto a la segunda fase del método estudiado, que analiza el problema del lavado de la acidez libre retenida por las muestras y generada durante la saturación ácida (en parte por la propia disociación de la resina utilizada, pero fundamentalmente por las sales presentes que conducen a sus respectivos ácidos), se confirma como totalmente imprescindible, para lograr que la acidez liberada durante el intercambio en el conjunto de valoración automática por la muestra saturada, responda a los meq de hidrogenión intercambiables y por tanto a la CIC real del sistema. Tal necesidad se constata al observar las grandes diferencias entre las CIC aparentes obtenidas en condiciones óptimas de las curvas de saturación y las CIC de referencia obtenidas mediante NH_4OAc a pH 7, si no se efectúa la fase de lavado.

El lavado de las muestras, realizado con 20 ml de reactivos de distinta polaridad (H_2O , EtOH al 96% e iso-PrOH), permite comprobar a través de los gráficos de las figs. 4.24-4.27, que una primera etapa de lavado en estas condiciones, hace descender el valor de la CIC que presentan las muestras independientemente del reactivo utilizado, especialmente en muestras salinas (SE, TF, MU-10 y MU-8) y también en menor grado en PO (con notable presencia de materia orgánica y de especial naturaleza); lo que constata que la presencia de sales es la principal causa de la acidez libre presente tras la saturación ácida. El descenso producido, de similar orden en los diversos reactivos, permite observar sin embargo, una ligera tendencia a proporcionar valores de la CIC inferiores cuanto mayor

es su polaridad.

La segunda y tercera etapas de lavado, confirman que tan sólo el EtOH y el H₂O proporcionan valores coherentes (no así el iso-PrOH que presenta una actuación un tanto anómala), aunque en el caso del EtOH existe una constancia de valores en el primer y segundo lavado, para descender en el tercero; mientras que con el H₂O el descenso se inicia ya en el segundo para determinadas muestras, incrementándose notablemente en el tercero, indicando con ello posibles problemas de hidrólisis por lavado excesivo. En cualquier caso, estas variaciones son tanto más intensas cuanto mayor es el contenido de las muestras en sales solubles, en arcillas (especialmente de naturaleza montmorillonítica y vermiculítica) y en presencia de notables cantidades de materia orgánica poco humificada (caso de PO); mostrándose en estos casos una sensibilidad especial frente a la hidrólisis.

La idoneidad de la aplicación de una sola etapa de lavado, es corroborada por el hecho de que la CE (figs. 4.28-4.29) analizada en los líquidos del primer lavado en agua, resulta inferior a 20 μ mos (excepto en MU-10 con presencia de un 50% de yeso, que se mantiene en 50), lo que supone un descenso de 10-100 veces sobre la CE del líquido en equilibrio durante la saturación; mostrando con ello una efectividad del lavado que no se aprecia en sucesivas etapas, puesto que los líquidos procedentes de un segundo lavado mantienen ya CE inferiores a 10 μ m en todos los casos, revelándose como innecesario. Este comportamiento, puede también observarse en los la-

vados con EtOH, si bien con mucha menor claridad por la mínima conductividad que el reactivo presenta, y también por las variaciones de pH que presentan los líquidos de lavado con ambos reactivos, especialmente en H₂O (figs. 4.30-4.31).

Consecuentemente el EtOH del 96%, parece ser el reactivo más idóneo para el lavado, ya que por su polaridad intermedia permite eliminar la acidez libre, evitando posibles riesgos de hidrólisis, en una sola etapa de lavado con 20 ml. El EtOH presenta además frente al agua, la ventaja de proporcionar valores de la CIC con mayor reproductibilidad (tabla 4.47), puesto que las desviaciones standar orientativas obtenidas son de 1-3% con una media de 1.88, frente a un 3-8% y 4.53 de media en el caso del agua; así mismo, no provoca la peptización de las muestras durante el lavado, facilitando su centrifugación y decantación posterior, evitando así posibles pérdidas de muestra.

Por otra parte, resulta interesante comentar las sorprendentes variaciones de la CIC observadas en algunas etapas de lavado con iso-PrOH. Concretamente en la 2ª etapa se experimentan descensos de la CIC (por debajo incluso de los valores obtenidos con agua) en muestras con presencia de materia orgánica, o bien incrementos notables si se trata de la presencia de arcillas de elevada CIC (Montmorillonita y Vermiculita); mientras que en la 3ª, la existencia de materia orgánica, conduce a importantes aumentos de la CIC.

Estos comportamientos, deben ser interpretados atendiendo a las posibles interacciones entre alcoholes y arcillas

o materia orgánica del suelo, extensamente analizadas por Theng (274, 291); interacciones que pueden tener lugar con notable intensidad en monoalcoholes distintos a los n-alcoholes primarios y en mayor grado en los polialcoholes, y fundamentalmente en presencia de arcillas como la Montmorillonita y la Vermiculita de mayor espaciado interlaminar, a través de puentes de hidrógeno (en este caso entre el iso-PrOH y el hidrogenoión intercambiable), lo que conduce a una adsorción alcohólica interlaminar que justifica el aumento de hidrogenoión detectable posteriormente en el intercambio. Tal interacción, es igualmente factible en el caso de la materia orgánica, por su carácter polimérico y la multiplicidad de funciones de diversa naturaleza capaz de establecer puentes de hidrógeno que posee, justificando el aumento de la CIC obtenida en la 3ª etapa de lavado; sin embargo, el descenso moderado de la CIC que su propia presencia induce en la segunda etapa de lavado, tan sólo es justificable mediante una posible esterificación parcial de determinados grupos funcionales de naturaleza ácida, capaz de ocasionar una disminución del hidrogenoión presente inicialmente en la muestra por eliminación de moléculas de agua.

La tercera fase en estudio para su optimización, corresponde a la determinación cuantitativa de la CIC mediante valoración potenciométrica a pH y actividad iónica prácticamente constantes, del hidrogenoión intercambiable en condiciones standar (frente a $\text{BaCl}_2 \text{ N}$ a pH 8.1) en el conjunto de valoración automática de Radiometer descrito en el apartado 3.4. En esta fase, los valores obtenidos a partir de determinaciones

repetitivas de la CIC en una suspensión de las diversas muestras inicialmente saturadas en forma ácida y lavadas, al 0.5% (proporción 1:200 p/v); muestran (tabla 4.50) desviaciones estimadas de la CIC del orden de 0.22-1.74, inferiores siempre al 2% y con un valor medio del 1%, no relacionables de forma significativa con ninguna característica de las muestras. Estos valores, son totalmente aceptables, si se considera que responden a la precisión del propio equipo de valoración, a la influencia de la homogeneidad lograda en la suspensión final de las muestras, y a la precisión en la determinación del propio residuo seco de las alicuotas utilizadas. Consecuentemente, las condiciones para la determinación cuantitativa de la CIC en condiciones standar, previamente seleccionadas y razonadas en los apartados 4.3 y 4.4, parecen ser totalmente aceptables y considerables como óptimas para su aplicación a la metodología propuesta.

Ultimada la optimización de las diversas fases del método propuesto, se ha analizado la estabilidad a largo plazo de los valores de la CIC obtenidos en condiciones standar y la posible alteración reticular de la fracción arcillosa (detectable a priori por la presencia de varios puntos de equivalencia en la curva de neutralización, debido a la existencia de Al-H-arcillas).

La variación de la CIC respecto al tiempo de envejecimiento (fig. 4.32), es de signo diverso y dependiente de la naturaleza de las muestras, manteniéndose en todo caso constante durante un período mínimo de 8 h. A tiempos superiores,

parecen tener lugar dos fenómenos importantes e independientes que causan las variaciones de la CIC observadas, especialmente notables en muestras con elevado contenido en materia orgánica o predominio de arcillas tipo Montmorillonita y Vermiculita (PO, TF, SE, MU-10 y MU-8). Por una parte, existe un proceso de agregación con floculación perfectamente visible, que sólo es corregible parcialmente por agitación en el caso de muestras con contenidos importantes en arcilla y de elevada CIC (montmorillonitas y vermiculitas), atribuible a una posible acción de puentes de hidrógeno que es favorecida por la presencia de materia orgánica, y que conduce a una disminución de la CIC; por otro lado, una posible alteración de la fracción arcillosa causada por la propia acidez saturante, capaz de provocar el desplazamiento de determinados elementos como el Al del retículo cristalino, ocasionando un aumento de la CIC observada, o una disminución de la misma en el caso de que lleguen a formarse polímeros hidroxialumínicos interlaminares, capaces de bloquear las posiciones de cambio (287, 288).

El análisis de las curvas de neutralización de las muestras saturadas en forma ácida, en H_2O y $BaCl_2 N$, a las 4 h de envejecimiento y también a los 21 días en el caso de SE y TF (figs. 4.33-4.38), muestran un carácter ácido de fuerza media con un sólo punto de equivalencia, indicativo de la no existencia de Al-H-arcillas y por lo tanto de alteraciones reticulares. Sin embargo, su no observación a los 21 días (donde la inestabilidad de la CIC es manifiesta), supone la posibilidad de enmascaramiento de ambos puntos de equivalencia por parte de

la materia orgánica, debido a la presencia de diversidad de grupos funcionales de naturaleza ácida con pK_a distintos, no diferenciables; máxime cuando en la neutralización de extractos de suelo realizados en un medio salino neutro, se puede diferenciar claramente la acidez intercambiable correspondiente a las formas Al^{3+} y H^+ (292). En cualquier caso, si que se constata un poder de amortiguación de las muestras superior, frente al $BaCl_2$ que frente al H_2O en el punto de equivalencia, y también CIC deducibles por curva de neutralización ligeramente superiores. Estas diferencias de la CIC aumentan a pH 8.1, de forma especial en muestras con presencia importante de materia orgánica y arcillas de elevada CIC (tabla 4.52), lo que puede indicar la existencia de posiciones de cambio activas por encima del punto de equivalencia, que no son detectables por curva de neutralización.

Comprobada la estabilidad de los valores de la CIC y de las muestras saturadas en forma ácida durante un tiempo mínimo de 8 h, tiempo superior al necesario para la determinación de la CIC por el nuevo método potenciométrico en una serie de 12 muestras (4 h), se ha realizado un estudio estadístico de los valores de la CIC obtenidos para cada muestra en condiciones óptimas. Las series de valores de la CIC (tablas 4.53-4.55), indican claramente desviaciones comprendidas entre 0.28 y 1.64 con una media del 0.66, y porcentajes de 1.28 y 4.64 con media del 2.33%, siendo PO la única que rebasa el 3%. En consecuencia, el porcentaje de la desviación standar es normalmente inferior a 3 y en cualquier caso inferior a 5%, lo

que resulta totalmente satisfactorio si consideramos los valores normales en la mayoría de métodos ($\leq 10\%$) y que el método desarrollado corresponde a una escala semimicro.

Existen sin embargo, ligeras diferencias en las desviaciones standar correspondientes a las muestras no salinas (B, MA, Z y GR) con valores de 0.25-0.40 y salinas (0.60-0.85), mostrando una cierta influencia de las sales, probablemente localizada en la fase de saturación y lavado (puesto que en la fase de determinación cuantitativa no se observaban diferencias), pero sin existir relación significativa alguna con el contenido y tipo de sales presentes. En el caso particular de PO, el elevado porcentaje de desviación standar puede obedecer a su alto contenido en materia orgánica poco humificada (alto porcentaje de carbono orgánico libre y bajo en huminas) y probablemente la dispersión esté localizada en la fase de lavado, donde se detecta un sensible riesgo de hidrólisis.

En definitiva, existen unas condiciones óptimas de saturación ácida y de lavado, que permiten obtener un grado de saturación máximo y homoiónico suficientemente estable en el tiempo, sin provocar alteraciones reticulares en la fracción arcillosa; lo que posibilita la determinación de la CIC en suelos, por neutralización a pH constante del hidrogenoión intercambiable, con desviaciones standar normalmente inferiores al 3% y en cualquier caso inferiores al 5%.

Estas condiciones, por extensión, son igualmente válidas para las diversas fracciones texturales del suelo, a excepción de la fracción arcillosa, puesto que sus CIC son in-

feriores y las dificultades que pueden presentar son idénticas o menores que las ya estudiadas en las muestras de suelo global. Las fracciones de suelo deben ser inferiores a 200 μm y la cantidad de muestra recomendable es de 0.1 ± 0.01 g, aunque puede también utilizarse 0.05 g si han sido tratadas previamente para la eliminación de carbonatos y sales solubles.