

# El intercambio iónico en suelos calizos (\*)

POR  
ANTONIO LAX MUÑOZ

## I. OBJETO

El fenómeno del cambio iónico en los suelos está influido cuantitativamente por numerosos factores: características y proporción de arcilla-humus del suelo; iones retenidos e iones cambiadores; pH del medio; humedad; presencia de raíces, etc.

El problema de la determinación de capacidad de cambio se presenta sumamente complejo, porque, además de las citadas influencias, los procedimientos utilizados no han hecho posible la reproducción del proceso en forma similar a como ocurre en la Naturaleza. Ciertamente que esta reproducibilidad es casi imposible de conseguir, debido de una parte a la gran variedad de condiciones, y de otra a que el fenómeno natural es lento y continuo, y no total, como habitualmente se intenta medir a escala de laboratorio, en una o varias operaciones discontinuas.

Esta situación se complica aún más en los suelos calizos, por la solubilidad de los carbonatos alcalinotérreos en los reactivos extractantes, causa de que, junto a los iones de cambio, aparezcan los procedentes de tal solubilización. Parece aceptable que aquí las condiciones naturales sean semejantes a las del laboratorio, por lo menos cualitativamente; pero de todos modos resulta imprescindible la separación analítica de unos y otros iones, si se quiere estudiar profundamente el fenómeno del cambio iónico a la luz de las teorías que pretenden explicarlo.

---

(\*) Este trabajo es un resumen de la Tesis del autor, para aspirar al grado de Doctor en Ciencias, que fue leída en la Universidad de Murcia en febrero de 1968.



Lo expuesto justificaría el interés del tema, al que han prestado atención numerosos investigadores; pero en nuestro caso se acrecienta más por la gran profusión de suelos españoles de este tipo; particularmente en la Región del Sureste, destinada en un futuro próximo a un aumento espectacular de sus posibilidades agrícolas.

El plan de investigación que pretendemos desarrollar en la presente memoria se ajusta principalmente a los puntos siguientes:

1.—Selección, previo el correspondiente estudio teórico - experimental, del método más idóneo entre los que operando a pH alto gozan de reconocida utilidad, dado que en estas condiciones es más fácil obstaculizar y controlar la solubilización de carbonatos.

2.—Investigación por separado en las fracciones arcilla y humus, y materiales orgánicos de interés en suelos calizos.

## II.—PROCESOS DE CAMBIO CATIONICO EN SUELOS

### 1.—Generalidades

El cambio catiónico se puede considerar como una reacción de equilibrio entre un compuesto suelo-catión y los de una disolución en contacto con aquél:



siendo M y N dos cationes, y S la fracción del suelo capaz de asociarlos. Respecto a la naturaleza de la unión entre la fracción del suelo y el catión, habría que suponer que es de enlace químico, sin dar lugar a ionización, y que ésta sólo se produce por la presencia de otro catión, que podría desplazar al primero.

Además, siguiendo esta visión elemental, se considera que la cantidad de cationes que un suelo es capaz de retener (capacidad de cambio de catión, expresada en equivalentes químicos) es una característica constante de este suelo, así como el hecho de que cualquier catión puede ser retenido por el suelo en igual cantidad (siempre expresada en equivalentes químicos) que cualesquiera otros.

Estas consideraciones, que se pudieron tener en cuenta como básicas en unos primeros pasos de la Investigación en este campo, están hoy totalmente superadas, habiendo llegado a ser el problema del cambio iónico en suelos uno de los que más ampliamente se han estudiado, y quizá también desde más diversos aspectos.

Aunque en todos los estudios se ha seguido una finalidad práctica (problemas de fertilización y nutrición vegetal, de riego y salinización de suelos, etc.), los aspectos fundamentales se han centrado en lo siguiente:

a) Naturaleza de la fracción del suelo capaz de fijar y cambiar cationes, b) naturaleza de la unión suelo-catión, c) mecanismo de cambio de catión.

### 2.—La fracción coloidal del suelo

Se ha demostrado que las propiedades de cambio iónico de los suelos residen casi absolutamente en las fracciones más finas, o complejo coloi-

dal del suelo. En él se distinguen, según su naturaleza inorgánica u orgánica, la arcilla y el humus, con características perfectamente diferenciadas.

A.—De acuerdo con los estudios por rayos X, sabemos que la fracción arcilla posee estructura cristalina, casi en su totalidad, aunque suele estar acompañada por precipitados amorfos no arcillosos, generalmente geles de hidróxido de hierro y aluminio.

Las arcillas no tienen composición fija; son silicatos de aluminio, magnesio, hierro, etc., de estructura laminar, y con una distancia entre las capas de silicatos exactamente definidas; las más extendidas son las caolinitas, illitas y montmorillonoides, estos últimos los de tamaño menor y también de actividad más grande como cambiadores de cationes.

El origen de las propiedades de cambio en las arcillas se ha estudiado y discutido extensamente; hoy parece clara la existencia de dos clases de fuerzas capaces de actuar en este sentido:

a) Cargas negativas permanentes, debidas a sustituciones isomórficas de átomos de la red cristalina por otros de menor valencia (Si por Al ó Al por Mg), con lo cual el espacio ocupado por el átomo sustituyente, al soportar el mismo número de enlaces que el primitivo, se transforma en un punto con carga negativa. Esta reside en el interior de la red cristalina y se manifiesta en la superficie con una fuerza dependiente de las distancias a que se encuentra de ella (44). Por tratarse de una carga con origen en la estructura cristalina arcillosa, se la considera permanente e independiente del estado de la arcilla. No obstante Chernov (22, 23) y Barshad (6), han demostrado la existencia de modificaciones estructurales durante los procesos de cambio iónico, con participación de los átomos de aluminio o magnesio. Esto último haría que el carácter permanente de las cargas negativas con este origen, no se considerase tan absoluto.

b) Cargas negativas procedentes de la liberación de iones hidrógeno, a partir de los grupos  $-OH$  en las superficies, aristas, y vértices de los cristales de arcilla. Estas cargas son, desde luego, mucho más variables que las consideradas anteriormente, pues dependen en principio del número de grupos  $-OH$  externos al cristal, que aunque sería característica cuantitativa en un cristal perfecto, en la práctica la abundancia de roturas del cristal, o de cristales incompletos o asociados influye en forma prácticamente imposible de predecir; por otra parte, el estado de ionización de estos grupos  $-OH$  es puramente circunstancial, y, como en cualquier ácido débil, depende del pH a que se encuentre. El aumento de éste facilitaría indudablemente esta ionización con el correspondiente incremento en la capacidad de intercambio de cationes.

B.—La fracción orgánica coloidal del suelo, aun siendo mucho menos abundante, es específicamente más activa como cambiador de cationes, y

así, en general del 50 al 80 % de la capacidad de intercambio catiónico de un suelo reside en la fracción orgánica.

Consiste ésta en un extenso grupo de compuestos procedentes de la descomposición de material vegetal y animal, incorporado al suelo en forma natural, o artificialmente como fertilización.

A pesar del intenso estudio acumulado en esta dirección, no es muy grande la información concreta existente en la actualidad, respecto a la composición de estos materiales. Se considera que las sustancias más abundantes son la lignina y sus derivados, así como compuestos nitrogenados, poliurónidos y azúcares.

Es frecuente encontrar en la bibliografía datos muy distintos, correspondientes a materiales orgánicos procedentes de diversos tipos de suelos.

Dentro de la fracción orgánica de los suelos, es posible diferenciar cuatro grupos, con características propias: ácidos húmicos, ácidos hymatomelánicos, ácidos fúlvicos y huminas (48).

Los ácidos húmicos están constituidos por un grupo de sustancias de estructura macromolecular con grupos aminocarboxílicos y fenol asociados en forma no esclarecida aún. La presencia de la estructura quinona en los ácidos húmicos es defendida por Flaig (34).

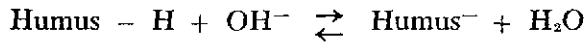
Los ácidos hymatomelánicos son sustancias de oxidación de los ácidos húmicos.

Los ácidos fúlvicos están formados por una mezcla de glucósidos fenólicos, ácidos tánicos, poliurónidos y sustancias de bajo peso molecular (49).

Las huminas representan la fracción más insoluble y la más fuertemente unida al componente mineral del suelo (38).

En cuanto a las propiedades de cambio iónico, se ha demostrado ampliamente que residen en los grupos  $-OH$  fenólicos o enólicos, y en los  $-COOH$ , por ionización de los átomos de hidrógeno correspondientes, en forma similar a como decíamos para las arcillas. En este aspecto, y debido a la no cristalinidad del humus, se puede pensar que prácticamente todos los grupos  $-OH$  y  $-COOH$  presentes en la molécula pueden ser activos en condiciones apropiadas. Sin embargo, aunque se ha encontrado una relación bastante estrecha entre el número de grupos  $-OH$  y  $-COOH$  y la capacidad de cambio (48), también se advierte una capacidad de cambio residual, después que los anteriores grupos fueron bloqueados (17) lo cual sólo puede interpretarse como debido a una actividad de cambio de cationes de distinto origen del señalado, bien sea en las propias moléculas de las sustancias húmicas, o en residuos arcillosos difícilmente separables del material en estudio.

Según esta interpretación, el cambio de cationes en la fracción húmica, parece realizarse como una verdadera reacción química:



el anión  $\text{Humus}^-$ , estaría así en condiciones de enlazar otros cationes distintos del  $\text{H}^+$ , dando lugar a unos humatos alcalinos o alcalinotérreos, más o menos ionizados según la naturaleza del catión. Los humatos alcalinos están más disociados que los alcalinotérreos (78); y deriva de esta propiedad su mayor solubilidad y facilidad de cambio respecto a estos últimos.

C.—Dentro de esta visión del complejo coloidal del suelo es necesario detenerse en el estudio de los compuestos arcilla-humus.

Una de las primeras dificultades encontradas tanto en la investigación de la fracción arcilla, como de la fracción orgánica, fue la imposibilidad de aislarlos completamente una de la otra. Actualmente, se puede afirmar la existencia de una unión entre cristales de arcilla y macromoléculas húmicas.

Los cationes orgánicos, a pH inferior a su punto isoelectrico, pueden ser adsorbidos por arcillas mediante un mecanismo similar al de cambio de catión. El compuesto así formado, se destruye por un aumento de la alcalinidad que haría electronegativo el antes catión orgánico (65).

Sin embargo, este mecanismo no es probable que se produzca en los suelos, donde el pH es mucho más alto que el punto isoelectrico de los ácidos húmicos, sino que la unión se realiza a través de un catión, que actúa a modo de puente entre la partícula de arcilla y la orgánica. Este catión puede ser de cambio, o uno de los constituyentes de la partícula de arcilla.

Evidentemente, la existencia de estos compuestos es de gran importancia en cuanto a la propiedad que estudiamos, ya que la rotura de esta unión daría lugar a la existencia de dos puntos capaces del cambio iónico (uno en la partícula orgánica, y otro en la arcillosa), que mientras persiste el enlace están bloqueados, aparte de los efectos secundarios (afinidad por el agua, estabilidad de los agregados (38), disminución de la superficie específica), que actúan indudablemente sobre el cambio iónico.

### 3.—Naturaleza de la unión suelo-catión

Aunque ya hemos visto con algún detalle la naturaleza de los que podríamos llamar "lugares de cambio", es preciso estudiar diversos aspectos químico-físicos relacionados con la unión coloide-catión en los suelos.

Hemos de hacer notar, no obstante, que la mayor parte de los trabajos en que se apoyan las teorías que a continuación resumiremos no se han verificado sobre suelos, sino con materiales arcillosos y en muchos casos arcillas puras, y hasta sobre resinas de cambio, por lo que la extensión a los suelos, de las consecuencias obtenidas nos parece bastante cuestionable.

Generalmente se ha partido de la existencia de una atracción electrostática entre la partícula (negativamente cargada) y el catión. Pero no se acepta que esta atracción tenga el carácter de un enlace iónico definido, sino que ha sido interpretado como una acumulación de cationes en las proximidades de la superficie de arcilla, con disminución, según la ley de distribución de Boltzmann, al alejarse de dicha superficie. Esta disminución de la concentración de cationes va acompañada de un aumento en la concentración de los aniones del electrolito en equilibrio con la partícula, y de esta forma, a una distancia determinada de la partícula, la concentración de aniones y de cationes será la misma, o sea que la acción electrostática de la partícula sobre el electrolito habrá desaparecido. Esta teoría, conocida como de la doble capa difusa, fue desarrollada por Gouy y Chapman (88), habiendo sido después ampliamente estudiada por numerosos investigadores, contándose entre los más destacados defensores Bolt (9, 10) y Helmy (41, 42).

Según que se consideren dominantes las fuerzas de atracción culómbica o no culómbica, se presentará el modelo descrito como doble capa difusa, o ésta se hará muy estrecha hasta ser una monocapa, con estructura similar a un conjunto de enlaces químicos débiles (10). El espesor de la doble capa disminuye al aumentar la valencia y la concentración del electrolito en disolución.

Sin embargo, la consideración del volumen iónico conduce a una descripción de la doble capa enunciada por Stern, consistente en una parte interna formada por un piso molecular a modo de condensador, cuyo espesor depende del volumen de los iones adsorbidos. La parte externa tiene una estructura similar a la descrita por Gouy.

Según estos conceptos, resulta imposible en la práctica obtener separadamente la disolución interna y externa correspondiente a un suelo; matemáticamente, el límite de la doble capa queda definido por:

$$\frac{d\varphi}{dx} = 0; \quad \frac{d\rho}{dx} = 0; \quad \frac{dc}{dx} = 0; \quad \frac{dp}{dx} = 0$$

siendo  $\varphi$  el potencial,  $\rho$  la densidad de carga neta espacial,  $c$  la concentración del electrolito,  $p$  la presión osmótica de la disolución y  $x$  la distancia desde el plano de la partícula.

Otra visión totalmente distinta de la situación de los iones absorbidos, ha sido aportada por Low y colaboradores (53). Según los estudios de esta escuela, la situación del catión adsorbido es función de la estructura del agua adsorbida, más que de interacción eléctrica con la superficie arcillosa. La mayor parte de la energía necesaria para la movilización de un ión, se gasta en romper los enlaces con las moléculas de agua vecinas, y alejarlas, creando a su alrededor un espacio libre para su movilidad. El hecho de que unos cationes están más firmemente unidos que otros se debe a que cada catión al ser adsorbido crea una estructura propia del agua a su alrededor, con una rigidez determinada, función también de la proporción agua/arcilla.

#### 4.—*Mecanismo del cambio de catión*

Basándose en la teoría de la doble capa difusa, Bolt (9) y Helmy (42) consideran que la carga negativa total superficial está compensada por la adsorción positiva de cationes y la negativa de aniones. La cantidad de cationes en el sistema, igual a esta adsorción negativa de aniones, no puede considerarse como adsorbida, pero al mismo tiempo, y por pertenecer a las cargas superficiales, deben considerarse como cambiables. Esto nos conduce a la distinción, dentro de los cationes cambiables, entre cationes adsorbidos y los compensados por la carga de los aniones en la doble capa. Mediante los procedimientos analíticos, estos últimos no se pueden distinguir de los cationes del electrolito presentes en el sistema.

Helmy (42) deduce ecuaciones de cambio, encontrando que la fracción de carga total que se compensa por repulsión de aniones, es una función del potencial eléctrico, densidad de carga y concentraciones de los electrolitos en el sistema.

En el equilibrio suelo-disolución, hay un cambio continuo de iones entre el cambiador y la disolución a igual velocidad en ambos sentidos. El fenómeno del cambio iónico, tal como se entiende normalmente en Físico-química de suelos, consiste en una alteración de este equilibrio por la introducción de iones extraños o por variaciones en la concentración de la disolución en equilibrio (88). Son numerosos los intentos de aplicar la ley de acción de masas a este equilibrio.

Gutiérrez Ríos (39) deduce fórmulas de cambio iónico, en las que la proporción de iones cambiadores es función de las concentraciones y de los radios iónicos. En trabajo posterior (40), encuentra una relación entre el valor de la constante de equilibrio (según la ley de acción de masas) y los radios hidratados de los cationes.



La ley de equilibrio de membrana, de Donnan, ha recibido una gran atención por algunos investigadores, Mattson (56), Wiklander (84), Erickson (32) que han aportado una verdadera profusión de datos en su apoyo, aunque también ha sido tenazmente discutida su aplicación a los suelos por los defensores de la teoría de la doble capa difusa.

La teoría de Donnan se refiere al equilibrio entre la disolución de un electrolito de iones difusibles, separada mediante una membrana, de otra disolución de una sal con un ión no difusible a través de la membrana. En el equilibrio, los potenciales químicos de la sustancia presente en ambos lados de la membrana deben ser constantes. De esta consideración se deduce:

$$\frac{X}{C_1} = \frac{C_1}{C_2 + 2C_1}$$

siendo X la concentración de electrolito difusible que ha atravesado la membrana,  $C_1$  la concentración inicial de dicho electrolito y  $C_2$  la concentración de electrolito no difusible.

La aplicación de esta teoría al intercambio suelo-cación, se basa en la suposición de que las fuerzas que ocasionan la retención de cationes por el suelo actúan al modo de la membrana de Donnan, permitiendo el paso de los iones de la disolución, pero no el del anión no difusible, o partícula arcilla-humus.

El problema ha quedado planteado por Wiklander (88) con la consideración del concepto actividad en vez de concentración, tanto al referirse a los iones de la disolución intermicelar como los de la micelar. En cuanto a los primeros, la teoría de Debye-Hückel proporciona base suficiente para todo tipo de cálculos. No ocurre así con los cationes micelares, en los que encontramos numerosas dificultades para el cálculo de su actividad; algunas son citadas seguidamente; a) se desconoce realmente cuál es el volumen de la disolución micelar; b) según la teoría de la doble capa difusa, no es posible aceptar un coeficiente de actividad constante para todos los iones de la doble capa, pues al estar la disolución más concentrada en las proximidades de la superficie de la partícula, aquél debe ser menor; c) finalmente, la diversidad de fuerzas actuantes de forma no regular sobre estos cationes, hacen imposible aplicar el concepto de actividad media, con arreglo a la teoría de Debye-Hückel, a los distintos cationes individuales existentes.

Wiklander (88) plantea el cálculo de los coeficientes de actividad relativos al de un catión determinado, mediante la aplicación de la fórmula:

$$\frac{[Na]_i [K]_o}{[Na]_o [K]_i} = \frac{fNa_o fK_i}{fNa_i fK_o} = \alpha K, Na$$

deducida de la ley de Donnan, donde los corchetes significan concentración, los subíndices *i* y *e*, respectivamente disolución interna y externa y *f* coeficientes de actividad.

De esta forma, y dando un valor  $f_{Na_i} = 1$ , es posible calcular  $f_{K_i}$  e igualmente al aplicarlo a los otros cationes. Refiriéndose al equilibrio entre cationes monovalentes y divalentes, la fórmula anterior se transforma en

$$\frac{[Na]_i \sqrt{[Ca]_e}}{[Na]_e \sqrt{[Ca]_i}} = \frac{f_{Na_e} \sqrt{f_{Ca_i}}}{f_{Na_i} \sqrt{f_{Ca_e}}} = \alpha_{Na, Ca}$$

Para cada pareja de iones,  $\alpha$  mide la energía relativa de adsorción, y así, según sea mayor, igual o menor que la unidad, el catión primeramente nombrado, estará más débilmente enlazado, con igual intensidad o mayor, respectivamente que el segundo.

Teniendo en cuenta la constancia de  $\alpha$ , para una pareja de cationes sobre el mismo cambiador y en iguales condiciones, se puede establecer:

$$\frac{f_{Na_e}}{f_{Na_i}} = \alpha_{Na, K} \frac{f_{K_e}}{f_{K_i}}$$

Este cociente entre los coeficientes de actividad en la disolución intermicelar y en la micelar, puede considerarse como una medida de la variación de la energía libre molar al pasar una pequeña cantidad de la primera disolución a la segunda bajo constancia de condiciones:

$$-\Delta F_{Na} = RT \ln \frac{f_{Na_e}}{f_{Na_i}}$$

siendo  $-\Delta F$  el cambio de energía molar libre en dicho intercambio (87).

De la visión que acabamos de dar al problema de cambio iónico, es fácil deducir que ninguna de las teorías expuestas interpretan por completo el fenómeno, aunque todas aportan información interesante.

De otro lado, los datos experimentales obtenidos por los defensores de una y otra teoría, no parecen ser excluyentes, ya que los errores de manipulación de las diversas investigaciones, pueden frecuentemente ser mayores que las discrepancias entre las distintas expresiones matemáticas encontradas. Ericksson (32) demuestra que ecuaciones de cambio muy diversas en la concepción inicial del fenómeno son casi equivalentes en la práctica.

En resumen, podemos considerar que la teoría de la doble capa difusa interpreta satisfactoriamente la distribución de los iones adsorbidos por una partícula de arcilla, mientras que la aplicación del equilibrio de membrana de Donnan proporciona un soporte de gran solidez en la investigación del cambio iónico.

### III. EXAMEN CRITICO DE LOS METODOS DE DETERMINACION DE CAPACIDAD DE CAMBIO

#### 1. *Consideraciones teóricas*

Los métodos empleados en la determinación de la capacidad de cambio se basan, casi sistemáticamente, en la saturación del suelo con un catión único, seguida de su desplazamiento por otro y ulterior determinación cuantitativa. Más recientemente se han propuesto con este objeto medidas de la adsorción de colorantes por el suelo (52, 70), de superficie específica (66) o variaciones en la temperatura (72); pero sin que por ahora puedan aceptarse como métodos seguros.

A partir del examen de los mecanismos químico-físicos del cambio iónico, es fácil deducir las discordancias prácticas que presentan unos u otros procedimientos. De una parte, las características del catión cambiador y de los cationes adsorbidos (84); de otra, la naturaleza de los coloides del suelo (63), pH a que se alcance el equilibrio (30, 83), modo de reemplazamiento (90, 91), o las proporciones de los iones cambiadores (85), y de hidratación (89), afectan de forma importante a los valores finales obtenidos para capacidad de cambio.

Sabemos que la saturación total de los coloides del suelo con un determinado catión, es algo prácticamente difícil de conseguir, ya que durante el fenómeno existen transformaciones en la estructura de dichos coloides por sustituciones entre átomos de Al, de Mg y de H, de formas fijas a cambiables, y viceversa, con la consiguiente variación del valor actual de capacidad de cambio, según ha sido ampliamente demostrado (22, 23, 33, 44).

En la Naturaleza, el fenómeno del cambio iónico se produce en forma continua, en una sucesión indefinida de etapas infinitamente pequeñas, y con velocidades variables según el grado de hidratación y concentración de los cationes cambiadores, pero siempre muy bajas (90). Es posible que en las etapas de formación y desarrollo de un suelo nunca haya llegado el complejo coloidal a un estado tan próximo a la saturación, como el producido en el laboratorio cuando tratamos de determinar su capacidad de cambio.

Estas consideraciones nos llevan a no aceptar los métodos que requieren varios tratamientos del suelo para su saturación con cationes, pues en cada uno de ellos transformamos la estructura del coloide del suelo, alejándonos de sus condiciones originales.

Dentro de esta discusión teórica, es necesario tener en cuenta que el desplazamiento de iones de una columna de suelo, por una disolución de un catión no contenido en el mismo, se verifica en forma tal que la disolución varía en su efecto cambiador según avanza en la columna, dado que se libera del catión añadido, y se carga de los cationes cambiadores del suelo (25).

Esto supone que los cationes extraídos por la disolución en las primeras capas, actúan a su vez en las sucesivas como verdaderos cationes cambiadores, con lo que se altera el equilibrio previsto inicialmente entre el suelo y la disolución de cambio.

En el caso de los suelos calizos, las disoluciones cambiadoras solubilizan los carbonatos; sólo a pH mayor que 8, se consigue que este efecto sea de poca intensidad. El fenómeno tiene importancia; a) en la determinación de la capacidad de cambio, porque mientras la disolución cambiadora esté impurificada por los cationes disueltos no se logra saturar el suelo con los cationes deseados; b) en la valoración de cationes de cambio, que aparecen mezclados con los procedentes de la disolución de carbonatos.

Wiklander (84), demuestra teórica y experimentalmente que el poder reemplazante y la reemplazabilidad de los cationes dependen de su valencia, en forma tal que los de menor valencia son fácilmente reemplazables y tienen bajo poder reemplazante, y al revés los de valencia superior. Dentro de los iones equivalentes existen características peculiares: por ejemplo el Li resulta el más inactivo de los monovalentes y Ba el de mayor actividad de los divalentes, entre los ensayados Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba. Estos resultados están ampliamente confirmados en la bibliografía posterior.

Por otra parte, es necesario tener en cuenta la facilidad de los metales de valencia superior y los divalentes no alcalino-térreos (16, 18) para formar quelatos con los radicales orgánicos del suelo. Algunos de estos cationes Cu, Mn, etc.) (77) han sido empleados como cambiadores de cationes, debido probablemente a sus facilidades para el análisis. Sin embargo sólo pueden tenerse en cuenta como aproximados, ya que pueden bloquear radicales de cambio mediante reacciones irreversibles con los materiales orgánicos, según acabamos de indicar.

De entre los métodos que utilizan cationes monovalentes, cabe destacar los de Schollemler y Simon (75), con acetato amónico a pH = 7, y el de Yaalon y colaboradores (93), con LiCl + LiAcO a pH 8,2. Este últi-

mo está presentado como especial para suelos calizos, y, efectivamente, los resultados logrados por su autor demuestran una concordancia entre el valor capacidad de cambio y suma de cationes de cambio verdaderamente difícil de conseguir en estos suelos. No obstante, ya hemos apuntado el bajo poder reemplazante del Li, lo cual nos lleva a la duda de si el complejo de cambio queda o no totalmente saturado por Li; por otra parte, la falta de número suficiente de datos en la bibliografía sobre este procedimiento, nos ha hecho desistir de su estudio experimental.

En cuanto al de Schollemberger y Simon, presenta numerosos inconvenientes teóricos: a) utiliza un catión monovalente, de bajo poder reemplazante; b) actúa a  $\text{pH} = 7$ , con la consiguiente solubilidad de carbonatos y la incorporación de Ca y Mg procedente de aquellos a la disolución cambiadora y al conjunto de cationes extraídos. La corrección establecida por los autores, calculando pérdida de carbonatos antes y después del tratamiento, sólo puede tomarse como aproximada, dada la poca precisión de esta determinación. No obstante, y debido a que es el método más extensamente aceptado, lo hemos incluido en nuestro estudio experimental posterior.

Los procedimientos usando los alcalinotérreos como cambiadores quedan prácticamente reducidos al empleo del catión Ba, bien en forma de acetato o de cloruro, ya que los otros cationes alcalinotérreos de fácil manejo analítico, Ca y Mg, se encuentran en todos los suelos abundantemente. Perkins (69) utilizó el Ca o el Mg en determinaciones complexométricas de la capacidad de cambio. En estos terrenos cabe también destacar los intentos que se han hecho con isótopos radioactivos,  $\text{Ca}^{45}$ , y  $\text{Sr}^{90}$  (5) que pueden ser muy interesantes, pero que por ahora están limitados por las dificultades de obtención de isótopos, o de equipo de trabajo.

Ya hemos hablado de las ventajas del catión Ba como cambiador; pero quedan un tanto disminuidas por los inconvenientes analíticos que supone la presencia del Ba como elemento interferente en las determinaciones de los otros cationes. No obstante, los problemas específicos del análisis químico, pueden considerarse secundarios en el estudio que a nosotros afecta.

La disolución de acetato bórico a  $\text{pH} 7$  ha sido recomendada para suelos calizos por Hoyos (43) y posteriormente por Cecconi y Polesello (20). El método de Hoyos evita toda posible disolución de carbonatos durante la operación, mediante un tratamiento ácido previo, que los disuelva totalmente; la idea puede ser muy interesante, si bien con la reserva consiguiente que ya hemos hecho notar sobre los inconvenientes de tratamientos sucesivos; el método establece un tratamiento más de los normalmen-

te necesarios. El de Cecconi ha sido ampliamente aceptado para suelos calizos, por ello lo hemos incluido en el estudio experimental posterior.

Finalmente, Mehlich (62, 64), ha desarrollado el método de saturación del suelo con disolución de  $\text{BaCl}_2$  tamponado a pH 8,1 con trietanolamina, y desplazamiento posterior del Ba adsorbido con disolución de  $\text{CaCl}_2$ . El método presenta el mayor número de ventajas teóricas para suelos calizos, ya que el pH al que actúa es suficiente para que la solubilidad de carbonatos sea baja, al mismo tiempo que se emplea un catión de alto poder reemplazante. Esta misma circunstancia dificulta su reemplazabilidad por el  $\text{CaCl}_2$ , según ha demostrado Lefevre (51). Son numerosas las adaptaciones y mejoras que se han hecho de este método: Mortland y Mellor (67) realizan la valoración conductimétrica de los suelos saturados de Ba, con  $\text{Mg SO}_4$ ; y Bascomb (8) evita los lavados intermedios que siempre van acompañados de alteraciones por hidrólisis, si se hacen con agua, o de separación incompleta de sales, cuando se usan alcoholes.

Respecto a la aplicabilidad del método a suelos calizos, hay algunos desacuerdos. El propio Mehlich (64), propone una destrucción previa de carbonatos por ebullición con  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , que nosotros hemos estudiado experimentalmente; hay autores que sostienen que el  $\text{BaCl}_2$ -TEA no tiene acción alguna sobre el  $\text{CaCO}_3$  del suelo (50) y otros (46) sí aceptan que se disuelven cantidades importantes de Ca.

Nosotros hemos sometido a un estudio crítico de laboratorio los métodos de Schollenberger y Simon (75), de Cecconi y Polesello (20) y de Melich (64), en su aplicación a suelos calizos, del que se da cuenta seguidamente.

## 2. *Estudio crítico experimental*

Lo referimos a las determinaciones de capacidad de cambio y de cationes de cambio.

### *Materiales*

Se han estudiado 41 muestras de suelo, cuya procedencia y análisis, se da en la Tabla I del Apéndice (muestras n.º 1 al 41).

### *Técnicas*

#### a) Método de Schollenberger y Simon.

Las determinaciones de capacidad de cambio, se han hecho según la técnica descrita por los autores (75).

“Se ponen 5 grs. de suelo en tubo de percolación, con la salida cerrada por un algodón prieto. Se hace pasar a través del suelo 100 ml. de acetato amónico 1 N, ajustado a pH 7 y después se lava con 50 ml de alcohol del 80 %, también ajustado a pH 7.

En el lixiviado se determina Ca y Mg por complexometría, y Na y K por fotometría de llama.

El suelo-NH<sub>4</sub> se pasa a un matraz de destilación, con unos 200 ml de agua, se añaden 20 ml de disolución de NaOH 40 %, y se destila el amoníaco desprendido en corriente de vapor, recogiendo sobre disolución acuoalcohólica de ácido bórico, con mezcla de verde de bromocresol y rojo de metilo, y valorando con ClH N/14”. Esta valoración nos da la capacidad de cambio.

b) Método de Cecconi y Polesello (20).

Este método está elaborado sólo para capacidad de cambio; sin embargo; es relativamente fácil incluir la determinación de cationes de cambio:

“Se coloca 1 gr de suelo en tubo de centrifuga; se agregan 25 ml de disolución de acetato bórico 1 N, a pH 7; se agita durante 1 minuto, centrifuga y se pipetea 10 ml del líquido sobrenadante, en el que se elimina Ba por precipitación con (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y filtración; se enrasa a 25 ml, y se determina Ca y Mg por complexometría, y Na y K por fotometría de llama.

El resto del líquido sobrenadante de la centrifugación, se desprecia, y el Suelo-Ba formado se trata con 25 ml de MgSO<sub>4</sub> 0,1 M, y se vuelve a agitar y centrifugar. Del líquido sobrenadante se pipetea 5 ml y se determina Mg por complexometría”. De esta valoración se deduce la capacidad de cambio por diferencia con la cantidad total de Mg añadido.

c) Método de Mehlich (64).

El tratamiento con NH<sub>4</sub>Cl, recomendado por Mehlich para eliminar los carbonatos, previamente a la saturación con BaCl<sub>2</sub>TEA, lo hemos encontrado inadecuado a los suelos altamente calizos, ya que, según hemos obtenido experimentalmente, pueden requerirse hasta 11 horas de ebullición del suelo en disolución de NH<sub>4</sub>Cl, lo que estamos seguros ha de afectar al complejo de cambio, por lo que se ha prescindido de esta operación (1).

“Poner 5 grs de suelo en tubo de percolación con el extremo cerrado por un algodón prieto, adicionar 25 ml de reactivo “a” de Mehlich (disolución 0,2 N de BaCl<sub>2</sub> tamponado con trietanolamina a pH 8,1) y recoger el percolado. Adicionar 25 ml de reactivo “b” de Mehlich (disolución 0,1 N de Ba Cl<sub>2</sub>) y recoger el percolado junto con el anterior. Lavar con agua y recoger los lavados junto a los percolados anteriores. Llevar a volumen el extracto obtenido y determinar en él Ca y Mg por complexome-



tría y Na y K por fotometría de llama. Adicionar al Suelo-Ba formado, 50 ml de reactivo "e" de Mehlich (disolución 2/3 N de  $\text{CaCl}_2$  ajustada a pH 8 con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y en el percolado determinar Ba por gravimetría".

### Resultados

En los gráficos n.º 1, 2 y 3 se presentan los valores de suma de cationes, frente a capacidad de cambio para cada método, así como las correspondientes ecuaciones de correlación.

La ecuación correspondiente al método de Schollemberger es significativa al nivel de probabilidad del 40%; la del método de Cecconi, al 10% y la del método de Mehlich al 0,1%.

Del examen de estas 3 ecuaciones se deduce fácilmente que el método  $\text{BaCl}_2$ -TEA es realmente el único aplicable a suelos calizos por presentar una ecuación de regresión significativa a un nivel alto de probabilidad. Además, tiene un valor más bajo de ordenada en el origen lo cual está indudablemente relacionado con la menor solubilización de carbonatos durante la operación.

Una vez aceptado el método de Mehlich como indiscutiblemente superior a los otros estudiados, para suelos calizos, se han realizado estudios para simplificar algunas de sus operaciones.

Las modificaciones introducidas han sido:

a) Determinación de la capacidad de cambio, por determinación de bario en el extracto del primer lavado, y diferencia al bario contenido en un blanco con los reactivos utilizados (1).

b) Determinación de calcio por complexometría en el mismo extracto, sin necesidad de separación del bario (1).

c) Corrección de las interferencias del calcio, del bario, y de la trietanolamina, en la determinación fotométrica del sodio, en el mismo extracto (2).

La técnica utilizada ha quedado así:

"Poner 5 gr. de suelo en tubo de percolación. Añadir 25 ml de disolución "a" de Mehlich, exactamente medidos, recogiendo el lixiviado en un matraz aforado de 200 ml; cuando ha percolado añadir 25 ml de disolución "b" de Mehlich, también exactamente medidos, y después 4-5 lavados con agua (unos 100 ml en total). El lixiviado total recogido, se enrasa a 200 ml con agua. Paralelamente se prepara un blanco con 25 ml de disolución "a", 25 ml de disolución "b" y enrasado, a 200 ml.

Para determinar capacidad de cambio, se determina bario gravimétricamente en el blanco y en el extracto del problema, y la diferencia se expresa en meq/100 gr de suelo.

La determinación de calcio se realiza sobre un alícuoto (25 ml) del extracto, después de añadir 2 ml de disolución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (60 gr/l) valorando con AEDT en presencia de NaOH y murexida. El mismo alícuoto se calienta y se adiciona HCl hasta eliminar el color debido a la murexida; entonces se trata con tampón  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$  de pH 9-10, y negro de Eriocromo T, y se valora Mg (76). Para el cálculo de calcio se ha empleado la ecuación

$$y = 0,0535 x - 0,0070$$

siendo "y" los meq de calcio en el alícuoto, y "x" los ml de AEDT 0,02 M gastados en la valoración.

La determinación de sodio se ha realizado por fotometría de llama, sobre el extracto original, al que se añaden unos cristales de  $\text{AlCl}_3$  para corregir la interferencia del calcio, y aplicando la ecuación de corrección encontrada (2) para corregir la intereferncia del bario y la trietanolamina.

Para determinar el potasio, se utilizan los líquidos residuales de la precipitación de bario para capacidad de cambio. La determinación se hace directamente por fotometría de llama".

Una vez puesta a punto la sistemática de trabajo, con todas las modificaciones indicadas, hemos hecho la determinación de capacidad de cambio y de cationes de cambio en 68 muestras de suelos calizos (muestras núms. 1 al 68 de la Tabla I del Apéndice). En el gráfico 4 se dan los resultados de esta experiencia, así como la ecuación de correlación encontrada, que es significativa a un nivel de probabilidad del 0,1%.

Aun cuando la ecuación obtenida es casi equivalente a la encontrada por el método original de Mehlich (gráfico 3), se puede observar que los valores de capacidad de cambio son ligeramente superiores a los obtenidos por el citado método. Este resultado puede explicarse según Lefevre (51) por un incompleto desplazamiento de bario por calcio.

No obstante, estas diferencias pueden considerarse de escasa importancia práctica, por lo que en cuanto a sus resultados consideramos nuestra modificación equivalente al método de Mehlich, que estudiamos.

#### IV. CAPACIDAD DE CAMBIO DE LA FRACCIÓN ORGÁNICA DE SUELOS CALIZOS

##### A.—Composición y fraccionamiento de la materia orgánica de suelos

1.—*Generalidades.*—La fracción orgánica de los suelos es mucho menos conocida en todos los aspectos que la inorgánica. Quizás ello se debe a la gran dificultad que presenta su estudio, por la complejidad de sus macromoléculas, y la poca estabilidad de las mismas frente a los procesos químico-físicos de extracción y aislamiento, etc.

Los métodos de extracción utilizados son muy diversos, y análogamente las fracciones obtenidas. Los extractantes acuosos separan los materiales orgánicos más recientes, los alcalinos lo hacen respecto a fracciones de mediana antigüedad, mientras que los materiales orgánicos más viejos, muy ligados a la arcilla, son difíciles de extraer (65). Por otra parte, en el ataque alcalino hay alteraciones (hidrólisis y oxidación) de dichos materiales orgánicos (13, 15); y todos ellos obtienen una materia orgánica impurificada por sales, arcilla y óxidos (65).

Tal vez por estas dificultades, es frecuente encontrar discrepancias considerables en la bibliografía sobre estos compuestos. Así, respecto al peso molecular medio, se han dado valores del orden de 20.000 a 50.000 (38) o mayores, según qué fracciones.

La clasificación de los materiales orgánicos del suelo dada por Kononova (48) es, probablemente, la más aceptada; ácidos húmicos, ácidos humatomelánicos, ácidos fúlvicos y huminas.

Los ácidos húmicos son los más extensamente estudiados; se pueden considerar como macromoléculas con grupos aminoácidos y grupos fenol, asociados en forma aún no conocida (38). Según los datos obtenidos por Visser, mediante la microscopía y difracción electrónicas, se deduce que son moléculas esféricas cristalinas (82). Su aspecto infrarrojo demuestra estructuras muy insaturadas (65).

A los ácidos humatomelánicos se les ha prestado menor atención. Kononova (48), los considera como mezcla de sustancias inmediatamente derivadas, por oxidación, o reducción, de los ácidos húmicos.

Los ácidos fúlvicos son similares a los ácidos húmicos, pero con distin-

ta proporción de grupos ácidos orgánicos y fenólicos, y con mezcla de polisacáridos y ácidos urónicos (38). Son más solubles en los extractantes acuosos.

Las húminas representan, la fracción más insoluble en los reactivos acuosos o alcalinos, y la más estrechamente unida con la fracción mineral del suelo (38). Se forman por procesos de deshidratación, condensación, polimerización y pérdida de grupos funcionales de los ácidos húmicos.

## 2.—Capacidad de cambio de la fracción orgánica del suelo.

El cambio iónico en la fracción orgánica del suelo se realiza a costa de los grupos  $-COOH$  libres y de los  $-OH$  fenólicos y enólicos, según ha sido demostrado por Rydalevskaya y Tischenko (73); y posteriormente por Broadbent y Bradford (17), mediante bloqueo de los citados grupos. Los grupos  $-COOH$  son activos como cambiadores de iones ya en condiciones ácidas, mientras que los  $-OH$  precisan pH superior para actuar como tales. Mattson y Koutler-Andersson (57), apreciaron un aumento considerable de la capacidad de cambio en muestras de humus al valorarlas a pH alto, debido a una oxidación producida al elevar el pH.

Evidentemente, las fracciones más interesantes bajo este punto de vista son los ácidos húmicos y fúlvicos, pues las huminas se forman precisamente por pérdida de gran número de grupos funcionales. Wright y Schnitzer (92) encuentran mayor acidez total y mayor número de grupos carboxilo en los ácidos fúlvicos que en los húmicos, lo cual nos conduce a la conclusión de que los ácidos fúlvicos tienen mayor capacidad de cambio que los húmicos. La misma consecuencia se obtiene del estudio de las curvas de valoración potenciométrica de ácidos húmicos y fúlvicos (48).

La determinación de la capacidad de cambio de la materia orgánica de suelos, lleva consigo el problema previo de su aislamiento, que como ya hemos visto, es sumamente complicado de conseguir en forma satisfactoria.

La extracción alcalina no es aceptada en general, dadas las alteraciones que produce en el material a estudiar. Broadbent (15) realiza la destrucción de los coloides minerales, mediante ataque con  $ClH + FH$ , y Bremner (13), es partidario del uso de reactivos quelantes como extractantes. Sin embargo, el método más ampliamente aceptado (71, 79); consiste en determinar la capacidad de cambio de la muestra en su estado original, y después de tratada con  $H_2O_2$ , para destruir a la materia orgánica; de aquí se calcula el valor buscado por diferencia. Este procedimiento tiene algunos inconvenientes entre los que figuran la destrucción sólo

parcial de la materia orgánica (79), liberación de grupos de cambio de la arcilla bloqueados anteriormente por la unión arcilla-humus (14, 37), y la alteración de los minerales arcillosos, principalmente ilíticos, por el  $H_2O_2$  (68).

A pesar de tales desventajas, algunas de ellas sólo interesantes desde un punto de vista teórico, es éste el método que se puede seguir con menos reservas de orden práctico, y el que nosotros hemos utilizado.

En cuanto a las determinaciones propiamente de capacidad de cambio, hemos seguido el método desarrollado en el capítulo anterior, como modificación del de Mehlich.

### 3.—*Materiales.*

Se han estudiado 10 muestras de suelo cuya procedencia y análisis se incluye en la Tabla I del Apéndice.

### 4.—*Determinación de la capacidad de cambio.*

a) Capacidad de cambio total: "5 grs de la muestra seca, se pone en tubo de percolación, con una torunda de algodón prieto en el fondo, y se lava con alcohol del 50 % hasta reacción negativa de  $SO_4^{2-}$  en las aguas de lavado. Verter en el tubo 25 ml. exactamente medidos de disolución "a" de Mehlich, recogiéndolos en un matraz aforado de 200 ml; verter nuevamente en el tubo otros 25 ml también exactamente medidos, de disolución "b" de Mehlich y, cuando haya percolado, lavar con agua recogiendo todo el conjunto de reactivos y aguas de lavado en el mismo matraz de 200 ml y seguidamente enrasar con agua. Preparar simultáneamente una muestra en blanco con 25 ml de reactivo "a", 25 de reactivo "b" y enrasarlos a 200 ml con agua". Determinar el bario en el extracto del problema y en el blanco, la diferencia da la capacidad de cambio.

b) Capacidad de cambio de la fracción inorgánica. Es necesario trabajar sobre muestra exenta de carbonatos; para obtenerla, se ataca con HCl 2 N, con lo que se producen mínimas alteraciones del complejo de cambio (48). La muestra así preparada la utilizamos también en la determinación de ácidos húmicos.

La destrucción de la materia orgánica por  $H_2O_2$ , la hacemos según la técnica descrita por McEwan y Amorós (61). "Se pesan 5 grs de suelo exento de carbonato en un vaso de 250 ml y se añaden 5 ml de peróxido de hidrógeno del 30 %; se calienta lentamente hasta iniciar la reacción, y se agregan nuevas porciones de 5 ml de  $H_2O_2$  mientras persista la reacción. A continuación, se pasa todo el material al tubo de percolación con

tapón de algodón lavando tres veces con porciones de 10-20 ml de agua destilada y despreciando estos lavados. Por último se hace la percolación sucesivamente con 25 ml de cada uno de los reactivos de Mehlich, "a" y "b" medidos con exactitud". Se prepara también un blanco, continuando todas las operaciones igual que se indicó para la capacidad de cambio total.

c) Cálculo de la capacidad de cambio de la fracción orgánica. Los valores obtenidos como capacidad de cambio del material inorgánico y capacidad de cambio total se refieren a muestra inicial carbonatada y seca, y a muestra seca, respectivamente.

Para expresar la capacidad de cambio del material inorgánico, haremos:

$$C. C._i = \frac{M (100 - C)}{100 - W}$$

siendo

C.C.<sub>i</sub> = capacidad de cambio de la fracción inorgánica, expresada en meq/100 gr de material inicial seco.

M = valor de capacidad de cambio obtenida en la operación.

C = tanto por ciento de CaCO<sub>3</sub> en la muestra inicial.

W = tanto por ciento de humedad en la muestra ya preparada sin carbonatos.

El cálculo de la capacidad de cambio del material orgánico, se efectúa según:

$$C. C._o = C. C._T - C. C._i$$

##### 5.—Determinación de ácidos húmicos en suelos calizos.

Seguimos el método de ataque con bromuro de acetilo, según la técnica de Souci y Springer, tal como se describe por Matin Retortillo (54). Se basa en la propiedad de que sólo los ácidos himatomelánicos y fúlvicos son solubles en bromuro de acetilo, quedando en el residuo los ácidos húmicos y huminas.

Hemos usado muestras exentas de carbonatos, preparadas según se dijo para la determinación de la capacidad de cambio de la fracción inorgánica.

Se pesa 1 gr de muestra preparada sin carbonatos, secándola durante 1/2 hora a 80° C, directamente en una vasija de reacción de unos 50 ml, y provista de tapa comunicada a un tubo refrigerante; y una vez fría, se agregan 15-20 ml de bromuro de acetilo, se lleva a la estufa y tapa de forma que el tubo refrigerante quede fuera de la estufa. Se regula la temperatura de ésta a 40-45° y se mantiene así durante 4 días, agitando de vez en cuando la vasija de reacción.

Al cabo de este tiempo, se pasa el material a un crisol de porcelana de placa filtrante, previamente tarado, "Berliner A 2", se filtra a vacío y lava con 3 porciones de unos 5 ml de bromuro de acetilo; se deseca a 80-90° C hasta eliminación total del reactivo (unos 30 minutos), lavando después con 3 porciones de unos 15 ml de ácido acético, seguido de otras 3 de 15 ml de éter etílico, y finalmente, con agua caliente hasta ausencia total de ión bromuro en el filtrado. El producto se deseca a 100° y pesa; después se calcina a 800° y vuelve a pesar".

El valor de los ácidos húmicos se obtiene a partir de la pesada de muestra descarbonatada y seca y del peso del residuo calcinado, por la siguiente fórmula:

$$H = \frac{100 (R-A) (100-C)}{100 P-P W}$$

siendo

P = Muestra tomada.

H = % de materia orgánica no atacada por el bromuro de acetilo (ácidos húmicos), respecto a muestra seca.

R = Residuo del ataque con bromuro de acetilo, sin calcinar.

A = Residuo calcinado del ataque con bromuro de acetilo.

#### 6.—Cálculo del grado de descomposición

A partir de los mismos datos anteriores se puede calcular el grado de descomposición de la materia orgánica presente, según Springer:

$$G. D. = \frac{10^4 (R-A)}{100 (P-A) - P W}$$

siendo

G. D. = grado de descomposición expresada en % de la materia orgánica, y los demás valores, los mismos que en fórmula anterior.

Los resultados están expresados en la Tabla 1.

#### 7.—Relación entre capacidad de cambio y ácidos húmicos en suelos calizos

En el gráfico 5 se representa la relación entre capacidad de cambio de la materia orgánica y el carbono de ácidos húmicos: El setenta por ciento de las muestras estudiadas determinan una recta. La capacidad de cambio de 1 gr de carbono de los ácidos húmicos viene dada por el coeficiente angular de dicha recta. El hecho de presentar una ordenada en el origen negativo, se puede explicar teniendo en cuenta que la determinación de capacidad de cambio de la fracción orgánica no se refiere a la to-

talidad de ella, pues no toda se destruye por el peróxido de hidrógeno; por esto se han obtenido puntos de ordenada menor de la que realmente les corresponde.

Las circunstancias de que las muestras 71, 72 y 76, entre las estudiadas, den valores algo superiores a los correspondientes de la recta obtenida, hace suponer que posean otros componentes orgánicos dotados de capacidad de cambio y no incluidos en la determinación de ácidos húmicos. Ello se confirma por el valor del grado de descomposición de las muestras considerablemente más bajo que en los restantes como se ve en la Tabla I.

Por último, en la misma tabla damos la relación de C.C. org/carbono húmico, que coincide aproximadamente con los valores obtenidos por Enderedy (31) de 2,48 hasta 5,13, sobre suelos ácidos. La concordancia de nuestros valores es más estrecha todavía con los obtenidos por Pratt (71) de 4,9. En cambio los obtenidos por Broadbent (15), son más bajos que los nuestros.

TABLA I

Muestra N.º	Ac. Húmicos	Carbono Húmico %	G D.	Cap C. total (meq/100)	Cap C. inorg (meq/100)	Cap. C. org (meq/100)	Cap C. Org/C húmico
31	7,88	4,58	37	33,2	9,1	24,1	5,26
69	3,52	2,05	34	20,9	12,3	8,6	4,20
70	3,50	2,03	31	21,1	12,1	9,0	4,43
71	2,71	1,58	22	19,8	7,8	12,0	7,59
72	2,42	1,41	25	17,0	5,4	11,6	8,23
73	2,15	1,25	44	14,1	8,2	5,9	4,72
74	3,70	2,16	49	19,9	9,9	10,0	4,63
75	3,54	2,06	48	22,1	13,3	8,8	4,27
76	2,83	1,65	16	17,8	6,0	11,8	7,15
77	3,98	2,31	49	25,0	12,1	12,9	5,58

## B. Composición y fraccionamiento de la materia orgánica de fertilizantes orgánicos

### 1.—Generalidades

Desde un punto de vista cualitativo, son pocas las diferencias existentes entre la materia orgánica procedente de estos productos y la de los suelos.



Merecen citarse las encontradas por Dragunov (26) respecto de grupos funcionales, entre ácidos húmicos extraídos de suelos y de turbas.

Por el contrario, aparece gran diversidad, en la magnitud de las distintas fracciones.

Debido a la escasa proporción del coloide inorgánico, los problemas referentes a la unión arcilla-humus son mucho menores; el ataque por  $H_2O_2$  es más completo (79); y asimismo, las huminas, consideradas como material íntimamente ligado a la arcilla, están en muy baja cantidad (38) en estos materiales.

## 2. Materiales.

Se han estudiado 3 muestras de turba, 3 de estiércol y 4 de solera de estercolero, cuya descripción y análisis dan en la Tabla II del Apéndice.

## 3.—Determinación de capacidad de cambio de la fracción orgánica en fertilizantes orgánicos.

a) Capacidad de cambio total. Operamos según el método de Mehlich, con la modificación ya descrita; pero dadas las características de las muestras, ha sido necesario realizar el lavado previo con especiales precauciones, como se indica seguidamente: 2,5 grs. de la muestra inicial, en embudo de placa de vidrio poroso n.º 5 (tamaño de poro  $2\mu$ ), se lavan con 150 ml de agua en 5 veces, mediante succión a la trompa, recogiendo el filtrado y enrasando a 200 ml, se rotula *disolución 1*. Seguidamente y sobre el mismo filtro se hacen pasar 25 ml de reactivo "a" de Mehlich y, después que ha pasado todo, otros 25 ml de reactivo "b" de Mehlich, ambos exactamente medidos; se lava con unos 100 ml de agua recogiendo este segundo filtrado junto con las aguas de lavado en otro matraz hasta 200 ml; constituye la *disolución 2*. Simultáneamente, se prepara un ensayo en blanco de los reactivos "a" y "b" de Mehlich en el que se determina bario, cuyo contenido denominamos "B<sub>1</sub>".

Tratamiento de la *disolución 1*. Se toma un alícuoto de 50 ml para determinar sulfatos; a este valor, expresado en meq por 100 grs de material inicial, lo llamamos "A".

Otro alícuoto de esta *disolución 1*, suficiente para determinar capacidad de cambio del coloide orgánico arrastrado (100 ml), se trata con volúmenes iguales de ambos reactivos "a" y "b" de Mehlich (25 ml), exactamente medidos, y carbón activo; se hierve y filtra. Queda sobre el filtro el  $BaSO_4$  y el coloide-Ba coagulado, y pasa en el filtrado el exceso de bario procedente de los reactivos; en él se determina bario, que expresado

en meq por 100 gr de material inicial, es el valor "C". Al mismo tiempo se prepara otro blanco con las mismas cantidades de reactivo "a" y "b" de Mehlich que se han usado; el bario analizado en este blanco, expresado también en meq por 100 gr da el valor "B<sub>2</sub>".

Tratamiento de la *disolución* 2. Se determina el bario, para tener el valor "D" expresado como los anteriores.

(Ver el cuadro esquemático del Gráfico 6).

Cálculos.—A partir de "A" y "C", se calcula la capacidad de cambio del coloide orgánico que ha pasado el filtro en las aguas de lavado iniciales.

Capacidad de cambio del coloide = B<sub>2</sub>-C-A.

A partir de "B<sub>1</sub>" y "D", se calcula la de la muestra sólida lavada.

C.C. de la muestra lavada = B<sub>1</sub> - D.

Y entonces:

C.C. total = B<sub>1</sub> + B<sub>2</sub> - (A + C + D).

De las 10 muestras estudiadas, sólo las 3 de estiércol han dado valores apreciables de capacidad de cambio en los filtrados de los lavados previos.

#### b) *Capacidad de cambio de la fracción inorgánica.*

Hemos procedido, tal como indicamos en la primera parte de este capítulo, destruyendo previamente los carbonatos con ClH, en las muestras carbonatadas, y atacando la materia orgánica con peróxido de hidrógeno.

La percolación se ha hecho en placa de vidrio filtrante n.º 5; pero sin considerar ahora la capacidad de cambio en el líquido de lavados, por estimar que los coloides orgánicos deben desaparecer con el tratamiento oxidante.

#### c) *Cálculo de la capacidad de cambio de la fracción orgánica.*

Se ha operado en la misma forma que se indicó para suelos.

Los resultados se incluyen en la Tabla 2.

#### 4.—*Determinación de ácidos húmicos.*

La técnica y los cálculos del contenido de ácidos húmicos y del grado de descomposición se efectúan según el modo descrito en suelos.

#### 5.—*Relación entre la capacidad de cambio orgánica y los ácidos húmicos.*

Según se observa en la Tabla 2, las relaciones C.C. org/C húmico no tienen la regularidad encontrada en los suelos; los valores oscilan entre

2,76 y 35,61, correspondiente los extremos a las turbas y estiércoles, respectivamente. Las soleras de estercolero están en una zona intermedia, próximo a los valores de los suelos estudiados en este mismo capítulo.

En el gráfico 7 hemos relacionado este cociente con el grado de descomposición de la materia orgánica, encontrando que todas las muestras, excepto la F-5, se hallan en una recta semilogarítmica.

La explicación de esta relación inversa tal vez reside en que las muestras de bajo grado de descomposición respecto a la materia orgánica total, es decir, bajo contenido en ácidos húmicos, deben tener gran proporción de ácidos fúlvicos, que como vimos están dotados de una capacidad de cambio específico mayor; y lo contrario ocurrirá en los casos de alto grado de descomposición.

Observamos buena concordancia de esta ecuación con los valores de capacidad de cambio y ácidos húmicos dados por Albareda y colaboradores (4, 80) para suelos y perfiles forestales, a pesar de que los métodos de extracción y determinación de ácidos húmicos son diferentes de los seguidos por nosotros.

Se ha encontrado que las turbas tienen grado de descomposición alto, intermedio las soleras de estercolero, y bajo los estiércoles.

Los suelos estudiados en la primera parte de este trabajo, tienen un grado de descomposición medio, y también un valor medio de relación C.C. org/C húmico, próximo ambos a los obtenidos aquí para las soleras de estercolero.

TABLA 2

Muestra N.º	Ac. Húmicos	Carbono Húmico %	G D.	Cap. C. total (meq/100)	Cap. C. inorg. (meq/100)	Cap. C. org. (meq/100)	Cap. C org/C húmico
F-1	6,50	3,78	41	37,3	18,9	18,4	4,87
F-2	6,09	3,54	27	44,7	11,4	33,3	9,41
F-3	5,18	3,01	35	28,2	8,9	19,3	6,41
F-4	8,24	4,79	25	75,0	25,7	49,3	10,29
F-5	4,75	2,76	7	53,8	27,9	25,9	9,38
F-6	3,68	2,14	5	82,2	6,0	76,2	35,61
F-7	9,00	5,23	12	126,0	11,1	114,9	21,97
F-8	32,46	18,87	49	80,6	20,6	60,0	3,18
F-9	41,43	24,09	48	116,8	50,2	66,6	2,76
F-10	25,85	15,03	40	76,8	11,2	65,6	4,36

## V. CAPACIDAD DE CAMBIO DE LA FRACCION INORGANICA DE LOS SUELOS

### 1. *Composición de la fracción inorgánica del suelo.*

a) Generalidades. El material inorgánico es predominante en la gran mayoría de los suelos, y en la totalidad de los suelos del Sureste español. No obstante la abundancia de estos materiales, sólo una pequeña proporción de ellos, la fracción arcillosa, tiene interés desde el punto de vista del cambio iónico.

García Vicente (36) ha realizado una recopilación muy interesante tanto en lo referente de teorías que explican el cambio iónico en las arcillas, como de técnicas de determinación de la capacidad de cambio.

Las arcillas son silicatos laminares de aluminio y magnesio, con otros componentes muy diversos en menores cantidades. Probablemente la propiedad más importante de las arcillas es la constancia de las distancias interplanares, característica de cada especie arcillosa, aún cuando la composición química sea variable dentro de ciertos límites.

Las especies más frecuentes en los suelos son las micas (moscovita y biotita principalmente), los montmorillonoides, y la caolinita.

La caolinita es la que tiene mayor tamaño de partícula, menor las micas, y el menor de todos corresponde a los montmorillonoides. La caolinita tiene un tamaño de partícula suficientemente grande para que las celdas atípicas superficiales tengan muy poca importancia en sus propiedades, mientras que los montmorillonoides son tan finos que prácticamente todas sus celdas tienen aquella estructura. En las micas de la fracción arcilla, ambos tipos de celdas, típicas y atípicas están representadas en sus propiedades (11).

b) Separación y análisis de la fracción arcilla.—Para la obtención de la fracción arcilla, hemos seguido el método propuesto por Vilas (81); dispersar el suelo en agua amoniacal, dejar en reposo 8 horas, separar la capa superior de 10 cm. y tratar esta suspensión con ácido acético para destruir carbonatos y coagular la arcilla. En el material así preparado, se destruye la materia orgánica por tratamiento con peróxido de hidrógeno, según describen Mac Ewan y Amorós (61) y finalmente se seca a 50° C.

Las muestras así preparadas se han sometido a análisis químico, térmico diferencial, rontgenográfico, infrarrojo, y observación al microscopio electrónico.

Se ha operado sobre 10 muestras de suelo cuya procedencia y análisis se incluyen en la Tabla I del Apéndice.

Los detalles de técnicas así como los diagramas y fotografías del microscopio electrónico, se incluye en el Apéndice.

A continuación y a vía de ejemplo exponemos la discusión de todos estos datos, respecto a la muestra n.º 4 con vistas a obtener su caracterización.

Los siguientes comentarios se refieren a los diagramas, fotografías, o datos analíticos presentados en el Apéndice para esta muestra.

#### a) Análisis rontgenográfico.

Los picos característicos de una illita (10,1-4,50-3,32-2,57-1,99 Å) se observan claramente en el diagrama de polvo desorientado. Sobre el mismo diagrama, se puede también afirmar la presencia de caolinita por los picos de 7,16-4,18-3,58 Å que desaparecen en el diagrama de polvo calcinado. La presencia de cuarzo no puede afirmarse, ya que ninguno de los diagramas presenta el pico característico de 1,81 Å, y los demás picos (4,26-3,34 Å) que podrían atribuirse al cuarzo, se pueden explicar por las otras especies mineralógicas encontradas. La sepiolita puede darse como muy probable por los picos de 12,1-4,30-3,75-3,19-3,05 Å; sin embargo el hecho de que el pico de 6,73 Å característico de la sepiolita se encuentre desplazado en los diagramas a 6,32-6,38 Å, le resta seguridad a este último resultado. La observación de los diagramas de agregado en agua y en glicerina indica un hinchamiento muy ligero en la zona de los 14 Å, que podría interpretarse por la presencia de montmorillonoides aunque en muy escasa proporción.

b) Observación al microscopio electrónico.

No se observan montmorillonoides. La illita es abundante y muy degradada. En la fotografía se observa la gran masa ílítica. Hay feldespato, pero muy escaso. En la parte central izquierda de la fotografía se observa un cristal. La sepiolita se encuentra abundante. En el centro de la fotografía se ve alguna aguja.

c) Espectro de infrarrojo.

Contienen poca caolinita como lo demuestra la banda a  $3700\text{ cm}^{-1}$  y la de  $915\text{ cm}^{-1}$ . No contiene cuarzo, pues no existe el doblete característico a  $799\text{ cm}^{-1}$  y  $782\text{ cm}^{-1}$ . Todo el espectro demuestra que el silicato predominante es la illita. La fuerte banda a  $1030\text{ cm}^{-1}$  carece de interés ya que por ser debida a las vibraciones del SiO, es característica de todos los silicatos. Las bandas a  $832\text{ cm}^{-1}$  y  $3430\text{ cm}^{-1}$  son debidas a montmorillonoides presentes en la muestra.

d) Análisis térmico diferencial.

La magnitud del pico endotérmico a  $563^\circ$ , demuestra la abundancia de illita. Caolinita hay en escasa proporción, según se ve del exotérmico de  $981^\circ$  muy débil. La anchura del pico a  $563^\circ$ , junto a una muy débil inflexión después de este pico pueden explicarse por montmorillonoides en muy baja proporción.

e) Análisis químico.

El contenido en  $\text{K}_2\text{O}$  se ha venido relacionando frecuentemente con la riqueza en illita (55), pudiendo afirmarse que esta muestra contiene más del 30 % de illita. La alta relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  indica escasa caolinita, y proporción importante de montmorillonoides; esta deducción coincide con el alto contenido en magnesio, aunque este último dato puede también ser consecuencia de un contenido apreciable de sepiolita.

Resumen del análisis.

Illita predominante ( $\sim 30\%$ ). Caolinita escasa. Montmorillonoides muy escasos. Considerable proporción de sepiolita. Escaso feldespato.

La interpretación de los resultados de las restantes muestras se ha realizado con criterios análogos.

En la Tabla 3 se da el resumen de estos resultados.

TABLA 3

Muestra N.º	Resumen del análisis
4	Iilita predominante (~ 30 %). Caolinita escasa. Montmorillonoides muy escasos. Considerable proporción de sepiolita. Escaso feldespató.
8	Iilita predominante (~ 40 %). Caolinita. Montmorillonoides muy escasos. Sepiolita. Clorita. Probable metahaloisita.
15	Iilita predominante (~ 35 %). Caolinita. Montmorillonoides. Sepiolita. Cuarzo. Moscovita.
17	Iilita predominante (~ 35 %). Considerable proporción de caolinita. Montmorillonoides algo magnésicos. Sepiolita. Cuarzo muy escaso.
18	Iilita predominante (~ 35 %). Caolinita en proporción considerable. Escasa sepiolita. Probable goethita.
25	Iilita (~ 20 %). Probable caolinita. Abundante sepiolita. Probable atapulgita.
26	Iilita (~ 20 %). Caolinita en formación, escasa. Montmorillonoides asociados con sepiolita. Sepiolita de fibra corta. Probable atapulgita.
31	Iilita (~ 25 %). Caolinita. Montmorillonoides típicos e hidratados. Escasa sepiolita y goethita. Probable clorita.
32	Iilita predominante (~ 30 %). Notable proporción de caolinita y montmorillonoides. Goethita. Escasa sepiolita.
33	Iilita predominante (~ 30 %). Caolinita en importante proporción. Montmorillonoides típicos, y otros magnésicos. Goethita. Cuarzo.

## 2) El cambio iónico en la fracción inorgánica.

Una de las propiedades más características de la fracción arcilla es la del cambio de cationes. Ya hemos estudiado esta misma propiedad en la

fracción orgánica de los suelos, aunque la naturaleza del fenómeno parece algo diferente.

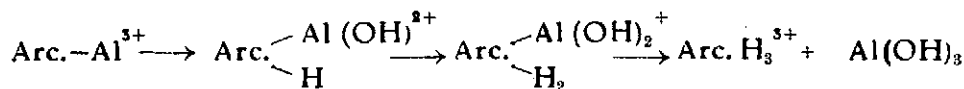
En el caso de las arcillas, se ha intentado explicarlo como un fenómeno de superficie, por la medida de la retención de etilenglicol, y como consecuencia de los campos eléctricos de las partículas de arcilla, debido a determinadas situaciones estructurales. Aunque algunos investigadores (58, 59), han encontrado valores altos de capacidad de cambio en las fracciones gruesas (arena y limo) de suelos, la opinión más extensamente admitida es que el cambio iónico reside casi totalmente en los tamaños menores que  $2\mu$ .

En la fracción arcilla, parece existir una coincidencia entre las estructuras más transformadas y la finura de grano de las especies correspondientes. Esto hace que sea un tanto difícil explicar si el fenómeno del cambio iónico se debe a la situación estructural o a la superficie, ya que las especies dotadas de más capacidad de cambio son a la vez las de degradación estructural y superficie específica mayores.

Por otra parte, es probable que el cambio iónico sobre partículas de arcilla se verifique simultáneamente por diversos mecanismos, desde la simple adsorción superficial hasta el intercambio de átomos en la red estructural.

Respecto a esto último, es de gran interés el fenómeno de intercambio entre el aluminio reticular y el hidrógeno adsorbido, incluso con penetración del ión hidrógeno en el retículo arcilloso (7). Se ha encontrado un aumento importante en las distancias interplanares de bentonita-H conforme aumentaba el aluminio reemplazable por calentamiento a  $95^\circ$  (24), lo cual implica indudablemente una reacción estructural a cargo del intercambio entre el ión hidrógeno absorbido y el aluminio reticular. La evidencia de estas transformaciones ha sido demostrada por los trabajos de Chernov y colaboradores (22) y por Chatterjee y Ray (21). Posteriormente, Chernov y Maksinova (23) encuentran transformaciones análogas con liberación de iones  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ .

Aún cuando no ha sido demostrado experimentalmente, Jenny (45) aporta una interpretación realmente sugestiva de este fenómeno mediante la hidrólisis de la arcilla-Al, que daría lugar a la arcilla-H y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  precipitado, en diversos pasos de hidrólisis parcial del aluminio sobre la partícula de arcilla. Realmente en cualquier arcilla coexisten los diversos estados de hidrólisis





Las propiedades de cambio iónico en arcillas han sido más extensamente investigadas en el grupo de montmorillonoides que en cualquier otro.

Los espacios interlaminares de los montmorillonoides están ocupados por moléculas de agua, que pueden disolver cationes diversos dando lugar a una disolución interlaminar. Según la naturaleza de estos cationes, la cantidad de agua retenida es diferente (60), y al mismo tiempo varían las distancias interplanares. La adsorción de  $\text{Ca}^{2+}$  origina distancias interplanares bien definidas según el agua adsorbida, mientras que la adsorción de  $\text{Na}^+$  provoca un hinchamiento progresivo sin distancias definidas.

Ya hemos visto anteriormente la posibilidad de transformación entre estructuras ílticas y montmorilloníticas, según los cationes interlaminares se encuentren uniendo las dos capas reticulares, o bien en disolución interlaminar; en este último caso son realmente cationes cambiables mientras en el otro son cationes reticulares, que pueden pasar a cambiables bajo determinadas condiciones (86). Jackson ha encontrado la posibilidad de generalizar a la caolinita esta propiedad, mediante el cambio del átomo H, que mantiene rígidas las estructuras con enlace de puente de hidrógeno, por potasio, apareciendo así estructuras hinchables.

Se explica la capacidad de cambio de los montmorillonoides de acuerdo con las sustituciones de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  en la capa octaédrica, dando cada sustitución una carga negativa. Jackson (44) explica el cambio iónico por la distancia de los  $\text{OH}_2^+$  al núcleo magnésico. En el caso de la beidelita, la carga negativa corresponde a un átomo de aluminio más próximo a la cara exterior y la capacidad de cambio es menor, ya que estos iones  $\text{OH}_2^+$  son más difícilmente cambiables.

### 3.—Determinación de la capacidad de cambio en la fracción arcilla.

Se han utilizado las muestras de arcilla obtenidas y descritas en el apartado 1 de este capítulo.

La determinación se ha realizado tratando 1 gr de muestra en crisol de vidrio filtrante n.º 5, con 25 ml exactamente de reactivo "a" de Mehlich y extracción del filtrado a vacío. Tratamiento con 25 ml exactos de reactivo "b" de Mehlich y extracción, y finalmente lavado con porciones de 15-20 ml de agua (unos 100 ml en total). Enrasado a 200 ml y determinación de bario. Paralelamente, se ha preparado un blanco con 25 ml de reactivo "a", y 25 ml de reactivo "b". La diferencia del contenido en bario entre el blanco y cada muestra se ha dado como capacidad de cambio, refiriéndola a 100 gr de material.

Los resultados se incluyen en la tabla 4.

TABLA 4

Muestra N.º	Capac. Camb. (meq/100 gr)
4	45,2
8	28,1
15	43,7
17	37,7
18	46,3
25	33,4
26	36,8
31	48,8
32	56,6
33	44,6

#### 4.—Discusión

Los valores de capacidad de cambio corresponden a muestras predominantemente ílticas, de acuerdo con los resultados de la Tabla 3. Los valores algo elevados de las muestras 31, 32, y 33 son consecuencia de la presencia de montmorillonoides en proporción considerable. La gran escasez de montmorillonoides provoca un valor de capacidad de cambio bajo en la muestra n.º 8. En cuanto a la n.º 18 no encontramos explicación inmediata a su valor alto de capacidad de cambio.

## VI. DISCUSION DE RESULTADOS

En la primera parte del trabajo, se ha dedicado atención preferente a los métodos analíticos de determinación de capacidad y cationes de cambio (Capítulo III), resultando el método con  $BaCl_2$ -TEA, a pH 8,1 más conveniente para el tratamiento de suelos calizos. Tal como queda descrito, aparece un tanto laborioso; pero a nuestro juicio, constituye la única forma de entrar seriamente en el problema del intercambio iónico en estos suelos.

Con su ayuda, es nuestro propósito emprender más adelante el estudio de las actividades iónicas y la termodinámica del cambio iónico.

En los Capítulos IV y V se estudia el intercambio iónico como propiedad de los componentes orgánico e inorgánico del suelo.

En el primer caso, encontramos una constancia significativa del valor de capacidad de cambio por unidad de peso de carbono húmico. En otros materiales orgánicos, la relación deja de ser constante para convertirse en una función inversa del grado de descomposición.

Prestamos también atención especial al análisis de arcillas (difracción de rayos X, A.T.D., microscopía electrónica, infrarrojo), y se detalla un método de determinación de capacidad de cambio para estos materiales.

## VII. CONCLUSIONES

1.º Se someten a estudio crítico y experimental los métodos para determinación de capacidad y cationes de cambio con acetato amónico a pH 7, con acetato bórico a pH 7, y con cloruro bórico trietanolamina a pH 8,1, y se encuentra este último como el más apropiado para suelos calizos, con las siguientes modificaciones:

a) Supresión del tratamiento previo con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y ebullición prolongada, que alteraría las propiedades físico-químicas del suelo.

b) Determinación de la capacidad de cambio por diferencia entre el bario contenido en el lixiviado del suelo con  $\text{BaCl}_2\text{-TEA}$ , y un blanco del mismo reactivo. Se evita así un segundo tratamiento, y se obtiene resultados equivalentes.

c) Aplicación de correcciones para la determinación complexométrica de calcio, y en la determinación fotométrica de sodio, sin necesidad de eliminar elementos interferentes.

2.º Se ha determinado el contenido en ácidos húmicos y el grado de descomposición de suelos y materiales orgánicos diversos, mediante ataque con bromuro de acetilo.

3.º Se ha determinado la capacidad de cambio de la fracción orgánica de suelos y materiales orgánicos, por el método  $\text{BaCl}_2\text{-TEA}$ . En el tratamiento de los materiales orgánicos, se aporta un esquema que resuelve los problemas de pérdida de material en los lavados previos.

4.º La relación entre la capacidad de cambio de la fracción orgánica, y el carbono húmico es:

a) Lineal para los suelos

$$\text{Cap. Cambio Org.} = 5,55 \cdot \text{C húmico} - 1,22$$

b) Logarítmica para los materiales orgánicos.

$$\log \frac{\text{Cap. Cambio Org.}}{\text{C húmico}} = - 0,024 \text{ G.D.} + 1,653$$

5.º Se ha hecho la extracción y análisis de la fracción arcilla de los suelos, utilizando para esto último las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica, análisis térmico diferencial, espectrofotometría de infrarrojo, y análisis químico. Se ha encontrado que se trata de muestras fundamentalmente ílíticas, de contenidos menores en montmorillonoides y caolinita, apreciándose en algunas una proporción considerable de sepiolita.

6.º Se ha determinado la capacidad de cambio de estas arcillas por tratamiento con  $\text{BaCl}_2$ -TEA, y se han encontrado valores que reflejan la composición de las muestras halladas por el análisis.

## APENDICE

### MATERIALES

#### A. SUELOS

Procedén de las diversas regiones de las provincias de Murcia, Alicante, Albacete y algunas zonas de la provincia de Jaén.

Los suelos de la provincia de Murcia han sido clasificados (19) como esteparios. Pardo-calizos, en el Sur; Tierras pardas silíceas, en el Suroeste; Litosuelos calizos al Noroeste y Oeste; valles coluviales de suelos calizos y Costras, al Norte; suelos de Vega, esteparios semidesérticos grises, y yesoso del Keuper en el Centro.

La clasificación de cada muestra y su análisis se da en la Tabla I.

#### B. MATERIALES ORGANICOS

En el Capítulo IV de esta Memoria se ha trabajado sobre muestras de materiales orgánicos, algunos de ellos usados frecuentemente en la fertilización de suelos en el Sureste español (turberas, estiércoles), y otras de suelos altamente orgánicos, y cuya riqueza en materia orgánica procede de haber sido utilizados como soleras de estercolero durante varios años.

##### *Naturaleza de las muestras*

Muestra F-1.—Solera de estercolero de ovinos, correspondiente a un suelo pardo-calizos, coluvial, pedregoso.

Muestra F-2.—Solera de estercolero de ovinos, correspondiente a un suelo pardo-calizo profundo, de formación diluvial.

Muestra F-3.—Solera de estercolero de porcinos, correspondiente a un suelo de Vega pardo calizo, profundo, de formación diluvial.

TABLA I

Muestra N.º	Origen	Clasificación	Textura	pH en agua	CaCO <sub>3</sub> %	Mat. <sup>a</sup> Org. <sup>a</sup>	Cloruros ppm	Sulfato calcio ppm
1	Benferri. Orihuela (Alicante)	Suelo pardo-calizo	Limo-Arenosa	7,80	50,2	2,36	209	682
2	Benferri. Orihuela (Alicante)	Suelo pardo-calizo	Limo-Arenosa	7,90	57,8	0,92	209	654
3	La Matanza (Alicante)	Suelo pardo-calizo	Limo-Arenosa	7,95	43,7	1,21	205	602
4	La Matanza (Alicante)	Suelo pardo-calizo	Limo-Arenosa	7,80	44,5	0,87	205	688
5	Alquerías (Murcia)	Vega pardo-calizo	Limo	7,70	43,7	3,17	179	1.032
6	Aguilas (Murcia)	Tierra parda	Limo-Arenosa	7,70	9,2	1,63	1.356	1.161
7	Aguilas (Murcia)	Tierra parda	Areno-Limosa	7,50	8,5	1,15	2.469	4.152
8	Aguilas (Murcia)	Tierra parda	Limo-Arenosa	7,85	10,2	1,08	965	1.290
9	Aguilas (Murcia)	Tierra parda	Areno-Limosa	7,00	0,0	0,99	219	1.307
10	Coy. Lorca (Murcia)	Suelo pardo	Limo-Arenosa	7,80	53,5	2,03	49	34
11	Purias. Lorca (Murcia)	Tierra parda	Limo-Arenosa	7,80	10,2	1,55	93	714
12	Aguilas (Murcia)	Tierra parda	Areno-Limosa	7,65	23,2	2,24	1.015	3.814
13	Los Urrutias (Murc.)	Suelo de transición	Areno-Limosa	7,90	17,7	1,22	49	34
14	La Unión (Murcia)	Suelo pardo	Areno-Limosa	7,80	38,5	0,67	125	654
15	La Unión (Murcia)	—	Areno-Limosa	7,80	62,2	1,72	271	1.320
16	Villena (Alicante)	Suelo gris	Limo-Arenosa	8,25	36,5	4,22	53	404
17	El Palmar (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Limo-Arenosa	7,65	31,0	0,93	116	223
18	Mazarrón (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Limo-Arenosa	7,60	18,7	2,48	151	712
19	Mazarrón (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Areno-Limosa	7,70	22,2	0,79	267	1.148
20	Mazarrón (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Areno-Limosa	7,85	18,0	0,84	156	529
21	Mazarrón (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Areno-Limosa	7,70	18,7	1,69	142	1.204

Muestra N.º	Origen	Clasificación	Textura	pH en agua	CaCO <sub>3</sub> %	Mat. <sup>a</sup> Org. <sup>a</sup>	Cloruros ppm	Sulfato calcio ppm
22	Fuente Alamo (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Limo-Arenosa	7,70	34,0	1,33	276	2.490
23	Fuente Alamo (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Limo-Arenosa	7,70	33,5	1,02	222	1.154
24	Caudete (Albacete)	Suelo pardo-calizo	Limo-Arenosa	8,00	52,7	1,24	71	34
25	Villena (Alicante)	Suelo gris	Areno-Limosa	8,60	37,2	3,76	71	Indicios
26	Villena (Alicante)	Suelo gris	Limo-Arenosa	8,15	46,5	4,98	66	159
27	Casas Nuevas. Lorca (Murcia)	Suelo pardo	Limo-Arenosa	7,90	52,5	1,21	53	404
28	El Algar (Murcia)	—	Areno-Limosa	7,60	1,3	1,17	240	12.126
29	El Algar (Murcia)	Suelo rojo	Limo-Arenosa	7,75	7,2	1,38	222	995
30	El Algar (Murcia)	Suelo rojo	Limo-Arenosa	7,85	5,5	1,67	271	903
31*	Algezares (Murcia)	Suelo rojo	Limo-Arenosa	7,90	5,5	—	46	Indicios
32	Moratalla (Murcia)	Suelo subdesér. gris	Areno-Limosa	7,95	46,2	2,46	31	34
33	Blanca (Murcia)	Suelo subdesértico	Limo-Arenosa	8,30	70,0	0,36	63	460
34	Santomera (Murcia)	Suelo aluvial	Limo-Arenosa	8,00	59,7	0,90	67	434
35	Santomera (Murcia)	Vega parda-caliza	Limo-Arenosa	7,75	49,2	2,45	303	1.720
36	Santomera (Murcia)	Vega parda-caliza	Limo	7,60	46,2	2,43	218	1.204
37	Santomera (Murcia)	Suelo aluvial	Limo-Arenosa	7,80	59,0	1,38	111	591
38	Santomera (Murcia)	Suelo aluvial	Limo-Arenosa	7,85	54,7	1,07	151	585
39	Santomera (Murcia)	Vega parda-caliza	Limo-Arenosa	7,45	48,2	2,77	80	3.079
40	Mazarrón (Murcia)	—	Limo-Arc.-Are.	7,60	51,0	0,40	133	4.644
41	Lorca (Murcia)	Suelo subdesér. gris	Areno-Limosa	7,70	74,0	1,41	140	533
42	Jumilla (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Areno-Limosa	7,85	41,0	1,28	170	Indicios
43	Jumilla (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Areno-Arcillosa	7,80	45,5	1,91	191	Indicios
44	Jumilla (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Arenosa	7,85	11,5	0,74	123	Indicios
45	Torre-Pacheco (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Areno-Limosa	7,60	40,5	2,41	722	944



Muestra N.º	Origen	Clasificación	Textura	pH en agua	CaCO <sub>3</sub> %	Mat. <sup>a</sup> Org. <sup>a</sup>	Cloruros ppm	Sulfato: calcio ppm
46	Torre-Pacheco (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Areno-Limosa	7,70	39,5	1,31	937	2.146
47	Torre Pacheco (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Areno-Limosa	7,70	43,5	1,45	1.188	3.262
48	Torrevieja (Alicante)	Suelo pardo-calizo	Areno-Limosa	7,40	45,0	1,98	361	1.717
49	Torrevieja (Alicante)	Suelo pardo-calizo	Arenosa	7,70	42,0	1,48	1.038	858
50	Alhama (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Limo-Arenosa	7,50	43,0	1,24	94	172
51	Jaén	Vega de Braunlehm	Limo-Arc.-Are.	7,65	30,0	1,24	163	Indicios
52	Jaén	Vega de Braunlehm	Limo-Arenosa	7,75	26,0	1,55	59	Indicios
53	Alhama (Murcia)	—	Limo-Arenosa	7,65	48,0	1,41	332	232
54	Beniaján (Murcia)	Vega parda-caliza	Limo	7,70	40,0	2,26	287	Indicios
55	Almoradí (Alicante)	Vega parda-caliza	Limo-Arenosa	7,85	42,0	2,16	248	549
56	Almoradí (Alicante)	Vega parda-caliza	Limo	7,90	11,0	1,02	337	343
57	Almoradí (Alicante)	Vega parda-caliza	Limo-Arenosa	8,00	50,0	2,36	257	429
58	Totana (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Limo-Arenosa	7,75	21,0	3,22	134	2.919
59	Menjíbar (Jaén)	Braunlehm calizo	Limo-Arenosa	7,70	20,0	1,81	422	412
60	Menjíbar (Jaén)	Braunlehm calizo	Limo-Arenosa	7,55	18,0	1,55	273	343
61	Benidorm (Alicante)	—	Limo-Arenosa	7,80	55,0	1,91	57	Indicios
62	Cabezo de Torres (Murcia)	Tierra parda	Limo-Arenosa	7,95	19,0	1,84	136	Indicios
63	La Matanza. Santo-mera (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Limo-Arenosa	7,80	43,0	0,78	79	Indicios
64	Librilla (Murcia)	Suelo calizo	Limo	7,65	46,0	2,86	150	343
65	San Ginés de la Jara (Murcia)	Suelo rojo	Limo-Arenosa	7,60	3,0	0,60	228	258
66	Pliego (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Limo-Arenosa	7,75	36,0	0,91	173	Indicios

Muestra N.º	Origen	Clasificación	Textura	pH en agua	CaCO <sub>3</sub> %	Mat. <sup>a</sup> Org. <sup>a</sup>	Cloruros ppm	Sulfato calcio ppm
67	Pliego (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Limo-Arenosa	7,80	28,5	1,28	208	Indicios
68	Pliego (Murcia)	Suelo pardo-calizo	Limo-Arenosa	7,80	24,0	1,31	208	172
69*	Catral (Alicante)	Suelo de Vega	Limo-Arenosa	7,85	45,0		123	446
70*	Catral (Alicante)	Suelo de Vega	Limo	7,70	44,5		513	446
71*	Elche (Alicante)	Suelo pardo-calizo	Limo-Arenosa	7,85	69,0		311	515
72*	Elche (Alicante)	Suelo pardo-calizo	Limo-Arenosa	7,85	66,5		303	686
73*	Elche (Alicante)	Suelo pardo-calizo	Limo-Arenosa	7,80	70,0		222	755
74*	Beniaján (Murcia)	Suelo de Vega	Limo	7,70	47,0		133	515
75*	Los Garres (Murcia)	Suelo de Vega	Limo	7,80	42,5		107	583
76*	Santomera (Murcia)	Suelo de Vega	Limo-Arenosa	7,75	48,5		152	858
77*	Santomera (Murcia)	Suelo de Vega	Limo-Arenosa	8,00	47,5		142	343

(\*) Los valores de materia orgánica de estas muestras se han incluido en los datos del Capítulo IV de esta Memoria.

Muestra F-4.—Solera de estercolero de porcinos y equinos, correspondientes a un suelo de Vega pardo calizo, de formación aluvial, y con nivel freático a 5 metros.

Muestra F-5.—Estiércol de ovinos.

Muestra F-6.—Estiércol de porcinos.

Muestra F-7.—Estiércol de porcinos y equinos.

Muestra F-8.—Turba granuda.

Muestra F-9.—Turba granuda.

Muestra F-10.—Turba fibrosa.

TABLA II

## ANALISIS DE LOS MATERIALES ORGANICOS

Muestra N.º	pH	Conductiv. extr. 1/5	CaCO <sub>3</sub> %	N %	Cl <sup>-</sup> %	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> %
F-1	7,45	5.703	27,0	0,48	0,32	0,55
F-2	7,50	4.006	36,5	0,69	0,21	0,37
F-3	7,60	3.360	34,0	0,73	0,24	0,31
F-4	8,10	7.050	26,5	1,52	0,63	0,62
F-5	7,40	15.130	16,5	1,52	0,49	0,74
F-6	—	—	11,0	1,61	—	1,25
F-7	8,00	18.080	10,5	1,33	0,58	0,93
F-8	5,50	4.942	0,5	1,05	0,08	1,42
F-9	6,60	3.370	4,0	1,62	0,04	0,72
F-10	—	—	2,5	0,96	—	0,84

## TECNICAS

### A.—ANALISIS DE SUELOS Y MATERIALES ORGANICOS

#### *Análisis granulométrico*

Fundamento.—Separación mecánica de las distintas fracciones según el método de Robinson (28).

#### *Carbonatos totales*

Fundamento.—Medida del volumen de anhídrido carbónico desprendido por acción del ácido clorhídrico sobre los carbonatos de la muestra.

#### *Carbonato cálcico activo*

Fundamento.—Determinación de la fracción de carbonato cálcico que reacciona con el oxalato amónico a pH 7 (35).

#### *Medida de pH*

Los valores de pH encontrados en agua y en cloruro potásico se realizaron sobre pasta saturada, en potenciómetro Beckman, con electrodo de vidrio

#### *Determinación de la conductividad*

Se obtiene en extracto salino 1 : 5, previa agitación mecánica durante una hora, con el puente de medidas Philips. G. M. 4249.

#### *Materia orgánica*

Fundamento.—Destrucción de la materia orgánica presente en la muestra, con un exceso de dicromato potásico, y valoración de este exceso con sulfato ferroso.

*Nitrógeno*

Fundamento.—Método Kjeldahl modificado, a escala macro (27).

*Fósforo asimilable*

Fundamento.—Extracción de fósforo con el reactivo de Bray y Kurtz (12), y medida espectrofotométrica del color amarillo producido por el complejo fosfovanadomolibdato amónico (47).

*Salinidad, cloruros y sulfatos*

Fundamento.—Extracción de estos iones con agua destilada (29).

Salinidad. Por conductimetría.

Cloruros. Por argentometría, empleando el método de Mohr.

Sulfatos. Por turbidimetría.

## B.—ANÁLISIS DE ARCILLAS

*Análisis Químico (3)*

Digerir 1 gr. de muestra en  $\text{HNO}_3$  conc. y después en  $\text{HClO}_4$  (60%), hasta que el residuo es totalmente blanco. Filtrar, calcinar y pesar este residuo como  $\text{SiO}_2$ . Enrasar a 200 ml el líquido filtrado, y tomar alicuotos de 25 ml, para determinación de hierro, hierro y aluminio por precipitación con  $\text{NaOH}$  y con  $\text{NH}_4\text{OH}$  en presencia de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  respectivamente; otros alicuotos para valoración complexométrica de calcio y magnesio, en la forma habitual.

Finalmente el sodio y potasio se han determinado por fotometría de llama en porciones de este mismo filtrado.

*Análisis térmico diferencial*

Las curvas que se dan a continuación, han sido obtenidas con un aparato Netzsch, Gerätebau, GMBH, SELB, funcionando entre 20 y 1075° C, con velocidades de calentamiento de 10°/min. y con velocidad del papel de 60 mm/hora. Algunas muestras se han repetido con doble velocidad del papel, sin haber obtenido diferencias apreciables en ningún caso. Las muestras de arcilla se prepararon en mezcla con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en polvo, en la proporción arcilla/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -3/4, y dejándolas varios días en atmósfera de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 50%.

En el Capítulo V de esta Memoria se discuten y resumen los resultados de este análisis.

TABLA III  
RESULTADO DEL ANALISIS QUIMICO DE ARCILLAS

Muestra N°	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	CaO %	MgO %	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	58,52	12,50	7,31	19,81	0,42	3,07	1,20	9,22	8,1
8	47,92	23,27	5,03	28,30	0,89	4,68	0,76	3,86	3,5
15	54,01	26,12	7,93	34,05	0,75	3,92	1,46	4,41	3,5
17	57,34	9,75	10,06	19,81	0,40	3,94	0,91	3,51	9,6
18	50,12	17,46	2,67	20,13	0,44	3,91	0,61	3,26	4,9
25	60,86	16,40	5,75	22,15	0,57	2,67	1,33	8,97	6,3
26	57,39	2,45	6,26	8,71	0,43	2,38	0,52	5,91	—
31	48,11	15,45	8,27	23,72	0,42	2,79	0,63	3,33	5,3
32	51,15	15,82	2,69	18,51	0,48	3,40	0,47	2,52	5,3
33	55,09	10,92	3,97	14,89	0,30	3,04	0,52	2,07	8,4

TABLA IV  
RESUMEN DE A T D

<i>Muestra N.º</i>	<i>Especies mineralógicas</i>
4	Caolinita escasa-Montmorillonoides escasos. Ilita abundantemente. Probable sepiolita.
8	Ilita abundante. Escasa caolinita.
15	Ilita abundante. Escasas caolinita y montmorillonoides.
17	Ilita abundante. Caolinita y montmorillonoides. Sepiolita.
18	Ilita abundante. Caolinita. Probable montmorillonoides. Goethita.
25	Ilita abundante. Escasas caolinita y montmorillonoides. Sepiolita.
26	Ilita abundante. Escasas caolinita y montmorillonoides.
31	Ilita abundante. Escasos montmorillonoides. Caolinita y Goethita.
32	Ilita abundante. Caolinita. Montmorillonoides.
33	Ilita abundante. Caolinita. Montmorillonoides. Goethita.

*Análisis rontgenográfico*

En las páginas siguientes, se reproducen los diagramas de difracción de rayos X, obtenidos con radiación de  $\text{CuK}\alpha$ , sobre una muestra en forma de polvo desorientado, agregado en agua, agregado en glicerina, y calcinado 3 horas a  $500\text{-}550^\circ\text{C}$ , respectivamente.

En el Capítulo V de esta Memoria se discuten y resumen los resultados de estos diagramas.

TABLA V  
RESUMEN DEL ANALISIS RONTGENOGRAFICO

<i>Muestra N.º</i>	<i>Especies mineralógicas</i>
4	Caolinita.—Ilita.—Cuarzo no. Montmorillonoides. Sepiolita?
8	Caolinita.—Ilita.—Montmorillonoides.—Cuarzo no. — Sepiolita? Clorita?
15	Caolinita. — Ilita. — Cuarzo. — Sepiolita.—Montmorillonoides? Hematites?
17	Caolinita.—Ilita.—Cuarzo? Montmorillonoides? Sepiolita.
18	Caolinita.—Ilita.—Sepiolita. Hematites? Montmorillonoides?
25	Ilita.—Caolinita? Montmorillonoides. Sepiolita?
26	Ilita.—Caolinita—Montmorillonoides?
31	Caolinita.—Ilita.—Montmorillonoides? Sepiolita?
32	Caolinita.—Ilita.—Montmorillonoides.—Sepiolita? Hematites?
33	Caolinita.—Ilita.—Cuarzo.—Montmorillonoides.—Sepiolita?

*Espectros de infrarrojo*

Los espectros de absorción de infrarrojo, cuya reproducción se incluye a continuación, se han obtenido con un espectrofotómetro Beckman IR,7, empleando la técnica de los comprimidos con KBr. Para poder detectar las vibraciones de los OH en la región de  $3.400\text{ cm}^{-1}$ , se siguió la técnica de la pasta con nujol al objeto de evitar la interferencia provocada en esta región por el agua que absorbe el KBr.

En el Capítulo V de esta Memoria, se discuten y resumen los resultados de este análisis.

## TABLA VI

## RESUMEN DE ESPECTROS DE INFRÁRROJO

<i>Muestra N.º</i>	<i>Especies mineralógicas</i>
4	Ilita abundante. Caolinita. Montmorillonoides.
8	Ilita abundante. Caolinita. Montmorillonoides escasos.
15	Caolinita. Cuarzo. Ilita. Montmorillonoides. Carbonatos.
17	Caolinita. Ilita. Cuarzo escaso.
18	Caolinita. Ilita.
25	No hay caolinita. Ilita.
26	Caolinita. Ilita. Algo de montmorillonoides.
31	Caolinita. Ilita abundante. Montmorillonoides.
32	Caolinita. Ilita. Montmorillonoides.
33	Caolinita abundante. Escasos montmorillonoides.

*Observación al microscopio electrónico*

Esta observación se ha referido sólo a la confirmación o no de especies dudosas según los otros métodos, o a buscar alguna especie no detectada por ellos.

En la página siguiente presentamos las fotografías obtenidas de las muestras n.º 4, 8 y 33.



## TABLA VII

## RESUMEN DE LA OBSERVACION AL MICROSCOPIO ELECTRONICO

<i>Muestra N.º</i>	<i>Especies mineralógicas</i>
4	Feldespatos, muy poco.—Montmorillonoides no. Iilita, muy degradada.—Sepiolita abundante.
8	Clorita, bien cristalizada. Sepiolita de agujas cortas. Metahaloisita?
15	Montmorillonoides. Sepiolita. Mica moscovítica. Hematites no.
17	Montmorillonoides algo magnésicos.—Sepiolita, de fibra corta.
18	Montmorillonoides. Iilitas, muy degradadas. Poca sepiolita y de fibra corta. Hematites no.—Goethita hidratada.
25	Caolinita no.—Montmorillonoides no.—Sepiolita gran cantidad de fibra muy corta.
26	Caolinita en formación.—Montmorillonoides asociados con sepiolita.—Micas heterométricas. Sepiolita de fibra corta. Atapulgita?
31	Montmorillonoides típicos.—Otros bastante hidratados—. Poca Sepiolita de fibra corta.
32	Poca Sepiolita.—Montmorillonoides. Goethita. No se observan hematites.
33	Montmorillonoides altamente magnésicos. Otros típicos.—Sepiolita no.—Goethita acicular incipiente.

## CALCULOS

### ACIDOS HUMICOS Y GRADO DE DESCOMPOSICION

Según la técnica descrita en el Capítulo IV, la pesada se realiza sobre una muestra exenta de carbonatos, y conteniendo una cantidad de humedad determinada por análisis.

Los resultados, es necesario referirlos a muestra original (con su contenido en carbonatos), y seca al aire.

H = % de ácidos húmicos (insoluble en bromuro de acetilo).

W = % humedad en la muestra descarbonatada.

C = % de carbonatos en la muestra original seca al aire.

P = Peso de muestra tomada en el análisis, descarbonatada, y provista de W % de agua.

S = Peso de muestra original seca al aire, correspondiente a la pesada P.

T = Peso de muestra descarbonatada y seca, correspondiente a la pesada P.

T = Peso de muestra descarbonatada y seca, correspondiente a la pesada P.

R = Peso del residuo no atacado por el bromuro de acetilo, después de secado.

A = Peso de ese residuo después de calcinado.

G. D. = Grado de descomposición, expresado en % de la materia orgánica total.

$$H = \frac{100 (R-A)}{S} \quad (1)$$

Para el cálculo de S, se tiene:

100 grs de muestra tienen C gr de carbonatos  
 S gr de muestra tienen X gr de carbonatos

$$X = \frac{C S}{100}$$

$$T = S \frac{CS}{100}; \text{ y } S = \frac{100 T}{100-C}$$

Y el cálculo de T lo obtenemos:

100 gr de muestra descarbonatada tiene W gr de agua  
 P gr de muestra descarbonatada tiene Y gr de agua

$$Y = \frac{P W}{100}$$

$$T = P \frac{P W}{100}$$

Sustituyendo los valores de T y S en (1), se tiene:

$$H = \frac{100 (R-A) (100-C)}{100 P \cdot P W}$$

$$G. D. = \frac{100 (R-A)}{T - A} = \frac{10^4 (R-A)}{100 (P-A) \cdot P W}$$

## BIBLIOGRAFIA

- (1) ABRISQUETA, C., LAX, A., ARTES, F. (1962). Adaptación del método  $BaCl_2$ -Trietanolamina a los suelos de Murcia para la determinación de cationes y capacidad de cambio.—Anal. Edafol. Agrobiol. 21, 511-520.
- (2) ABRISQUETA, C., LAX, A. (1966).—Estudio de la interferencia del  $BaCl_2$  y la trietanolamina en la determinación de sodio por fotometría de llama en los extractos de los suelos. Anal. Edafol. Agrobiol. 25, 31-44.
- (3) ABRISQUETA, C., ROMERO, M.—Digestión húmeda rápida de suelos y materiales orgánicos. (Pendiente de publicación).
- (4) ALBAREDA, J. M., VELASCO, F. (1965).—El humus de los suelos forestales españoles. I. Influencia de la vegetación en los procesos de humificación de suelos forestales del Pirineo de Lérida y Huesca. Estudio comparativo de las fracciones húmicas. Anal. Edafol. Agrobiol. 24, 1-21.
- (5) AMER, F. (1961).—A comparison of ammonium acetate, sodium acetate, and  $Ca^{45}$  equilibration methods for determining the cation-exchange capacity of calcareous soils. Transac. 7th Intern. Cong. Soil Sci. 1960, 2, 53-58.
- (6) BARSHAD, I. (1960).—Significance of the presence of exchangeable magnesium ions in acidified clays. Science, 131, 988-990.
- (7) BARSHAD, I. (1961).—The effect of the total chemical composition and crystal structure of soil minerals on the nature of the exchangeable cation in acidified clays and in naturally occurring acid soils. Transac. 7th Intern. Congr. Soil. Sci. 1960, 2, 435-444.
- (8) BASCOMB, C. L. (1964).—Rapid method for the determination of cation-exchange capacity of calcareous and non calcareous soils. J. Sci. Fd. Agric., 15, 821-823.
- (9) BOLT, G. H. (1955).—Ion adsorption by clays. Soil, Sci. 79 267-276.
- (10) BOLT, G. H. (1961).—Cations in relation to clay surfaces. Transac. 7th. Intern. Cong. Soil. Sci. 1960. 2, 321-327.
- (11) BRADLEY, W. F., GRIM, R. E. (1961).—Mica Clay Minerals.—The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals.—Págs. 208-241. G. Brown. Edit. Mineralogical Society. London.
- (12) BRAY, R. H., KURTZ, L. T. (1945).—Determination of total, organic and available forms of P in soils. Soil. Sci. 59, 39-45.
- (13) BREMNER, J. M. (1956).—Some soil, organic-matter problems. Soils. Fert. 19, 115-123.
- (14) BROADBENT, F. E. (1953).—The soil organic fraction. Advanc. Agron. 5, 153-183.
- (15) BROADBENT, F. E. (1955).—Basic problems in organic matter transformations. Soil. Sci. 79, 107-114.
- (16) BROADBENT, F. E. (1957).—Soil organic matter-metal complexes; II. Cation-exchange chromatography of copper and calcium complexes. Soil Sci. 84, 127-131.



- (17) BROADBENT, F. E., BRADFORD, G. R. (1952).—Cation exchange groupings in the soil organic fraction. *Soil Sci.* 74, 447-457.
- (18) BROADBENT, F. E., OTT, J. B. (1957).—Soil Organic matter-metal complexes: 1. Factors affecting retention of various cations. *Soil Sci.* 83, 419-427.
- (19) CARPENA, O. y colaboradores (1966).—Estudio Edafológico y Agro-biológico de la Provincia de Murcia. Pág. 32. Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura. Murcia.
- (20) CECCONI, S., POLESSELLO, A. (1956).—Metodi rapidi per la determinazione della capacità di scambio cationico (CSC) del terreno. *Ann. Sper. agraria.* 10, 127-132.
- (21) CHATTERJEE, B., RAY, A. (1958).—Behaviour of H. montmorillonite on repeated treatment with potassium chloride and desaturations. *J. Indian. Soc. Soil. Sci.* 6, 7-9 (*Soils. Fert.* 21, 275 (1958)).
- (22) CHERNOV, V. A., KISLITSYNA, L. P. (1955).—The mechanism of the exchange of adsorbed hydrogen ions by aluminium ions in soils. *Pochvovedenie*, 3, 7-16 (*Soils Fert.* 18, 292 (1955)).
- (23) CHERNOV, V. A., MAKSIMOVA, V. S. (1959).—The displacement reaction in clay of absorbed hydrogen ions by ions of aluminium and magnesium. *Dokl. Akad. Nauk.* 124, 418-420. (*Soils. Fert.* 22, 161 (1959)).
- (24) DAVIS, L. E., TURNER, R., WHITTING, L. D. (1962).—Some studies of the autotransformation of H-bentonite to Al-bentonite.—*Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 26, 441-443.
- (25) DJURFELDT, R., SAMUELSON, O. (1950).—Utilization of ion exchangers in analytical chemistry. XV. *Acta. Chem. Scand.* 4, 165-184.
- (26) DRAGUNOV, S. S., ZHELOKHOVTSOVA, N. J., STRELKOVA, E. I. (1948). Comparative investigation of humic acids of soil and peat. *Pochvovedenie* 1948, 409-420. (*Chem. Abstr.* 43, 3127 f (1949)).
- (27) DROUINEAU, G. (1958).—Métodos de análisis de suelos. Station d'agronomie Cap. d'Antibes.
- (28) DULAC, J., BONAT, A. (1951).—*Ann. agron. Paris*, 456-459.
- (29) DURAND, H. (1958).—Les sols irrigables. Direction d'Hydraulite et l'équipement Rural. Alger.
- (30) EKKA, E., FRIPIAT, J. J. (1957).—Etude des groupes hydroxyles de surface de la kaolinite. II. Variation de la capacité d'échange de bases de la kaolinite en fonction du pH.—*Pédologie* 7, 51-58 (*Soils Fert.* 22, 170 (1959)).
- (31) ENDREDY, A. S., QUACRAINE, K. A. (1961).—A comprehensive study of cation exchange in Tropical soils. *Transac. 7th. Intern. Congr. Soil. Sci.* 1960, 2, 312-327.
- (32) ERIKSSON, E. (1952). Cation exchange equilibria on clay minerals.—*Soil. Sci.* 74, 103-113.
- (33) FISKELL, J. G. A., LOCASCIO, S. J., BRELAND, H. L. YUAN, T. L. (1965). Effects of soil acidity and liming of Leon fine sand on the exchange properties and on watermelons as indicator plants. *Proc. Soil. Crop. Sci. Soc. Fla* 1964, 24, 52-62.
- (34) FLAIG, W. (1955). Contribución al estudio de los ácidos húmicos. Pág. 51-79. Monografías de Ciencia Moderna C.S.I.C. Madrid.
- (35) GALET, P. (1947). *Progrée Agricole et Viticole*, 128.
- (36) GARCIA VICENTE, J. (1956). Cambio de bases en la fracción inorgánica del suelo. Monografías de Ciencia Moderna. C.S.I.C. Madrid.

(37) GREENLAND, D. J. (1965). Interaction between clays and organic compounds in soils. I. Mechanisms of interaction between clays and defined organic compounds. *Soils. Fert.* 28, 415-425.

(38) GREENLAND, D. J. (1965). Interaction between clays and organic compounds in soils. II Adsorption of soil organic compounds and its effect on soil properties. *Soils. Fert.* 28, 521-532.

(39) GUTIERREZ RIOS, E., CANO RUIZ, J. (1945). Propiedades termodinámicas del cambio iónico. *Anal. Edafol. Fisiol. veg.* 13, 790-841.

(40) GUTIERREZ RIOS, PINO VAZQUEZ, C. (1956). Equilibrio de cambio entre iones H y cationes alcalinos con resinas. *Anal. Edafol Fisiol. veg.* 15, 725-780.

(41) HELMY, A. K. (1963).—On cation-exchange Stoichiometry.—*Soil. Sci.* 95, 204-205.

(42) HELMY, A. K. (1963).—Calculation of negative and positive adsorption in some clay electrolyte systems. *J. Soil. Sci.* 14, 217-224.

(43) HOYOS, A. (1945).—Nuevo método para la determinación de la capacidad de cambio de bases en suelos con carbonatos. *Anal. Soc. Esp. Fis. Quím.*, 41, 284-290.

(44) JACKSON, M. L. (1963).—Aluminium bonding in soils. A unifying principle in soil Science. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, 27, 1-10.

(45) JENNY, H. (1961).—Reflections on the soil acidity merry-goround. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 25, 428-432.

(46) KICK, H. (1956).—Bemerkungen zur T-und S-Wert-Bestimmung nach Mehlich in Böden mit höheren Gehalten an Ca CO<sub>3</sub>.—*Z. PflErnähr. Düng.* 75, 67-69. (*Soils. Fert.* 20, 18 (1957)).

(47) KITSON, R. E., MELLON, M. G. (1944).—Colorimetric determination of P as molybdivanadophosphoric acid. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 16, 379-383.

(48) KONONOVA, M. M. (1961).—Soil Organic Matter. Págs. 51-83. Pergamon Press. Oxford.

(49) LAATSCH, W. (1952).—Modernos conceptos sobre el humus. Págs. 5-19. *Monografías de Ciencia. Moderna. C.S.I.C. Madrid.*

(50) LEENHEER, L. de, MAES, L. (1954).—Influence de la nature du sol sur l'étude comparative de la détermination del capacité de sorption par différents liquides de percolation. *Transac, 5th Intern. Congr. Soil. Sci.* 2, 284-291. (*Soils. Fert.* 18, 210 (1955)).

(51) LEFEVRE, P. (1961).—Contribution a l'étude de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols non calcaires. *Ann. Agron. Paris*, 12, 169-206.

(52) LOUGHNAN, F. C., SEE, G. T. (1958).—A rapid technique for the determination of cation exchange capacity of clays. *Aust. J. Sci.* 21, 22-23 (*Soils Fert.* 21, 359 (1958)).

(53) Low, P. F. (1961).—Influence of adsorbed water on electrochemistry of clays. *Transac. 7th Intern. Congr. Soil. Sci.* 1960 2, 328-336.

(54) MARTIN RETORTILLO, N. (1948).—Contribución al estudio de las turbas españolas. *Anal. Edafol. Fisiol. Veg.* 7, 3-81.

(55) MARTIN VIVALDI, J. L., SANCHEZ CAMAZANO, M., LUCENA CONDE, F. (1963).—Los minerales de la arcilla en suelos de la provincia de Salamanca. III. Relación entre composición mineralógica, propiedades físico químicas, dinámica del perfil y tipo de suelo. *Anal. Edafol. Agrobiol.* 22, 577-607.

(56) MATTSON, S. (1944).—The pedography of hydrologic soil Series: V.—The distribution of K and P and Ca/K ratios in relation to the Donnan equilibrium.—Ann. Agric. Coll. Sweden, 12, 119-130.

(57) MATTSON, S., KOUTLER-ANDERSON, E. (1954).—The acid-base condition in vegetation, litter and humus. XI. Acid and base in decomposing litter. Ann. Agr. Coll. Sweden, 21, 289-400.

(58) MCALEESE, D. M., MCCONAGHY, S. (1957).—Studies on basaltic soils of Northern Ireland.—II. Contributions from the sand, silt, and clay separates to cation-exchange properties. J. Soil, Sci. 8, 135-140. (Soils Fert. 20, 90 (1957).

(59) MCCONAGHY, S., MCALEESE, D. M. (1957).—Studies on the basaltic soils of Northern Ireland. I. Cation exchange properties J. Soil. Sci. 8, 127-134. (Soils Fert. 20, 90 (1957).

(60) MAC. EWAN, D. M. C. (1961).—Montmorillonite Minerals. The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. Págs. 143-207. G. Brown, Edit. Mineralogical Society. London.

(61) MC. EWAN, D. M. C., AMOROS, J. L. (1950).—La investigación rontgenográfica de las arcillas. Anal. Edafol. Fisiol. Veg. 9, 363-379.

(62) MEHLICH, A. (1948).—Determination of cation and anion-exchange properties of soils. Soil. Sci. 66, 429-445.

(63) MEHLICH, A. (1952).—Effect of iron and aluminium oxides on the release of calcium and on the cation-anion exchange properties of soils. Soil. Sci. 73, 361-374 (Soils. Fert. 15, 312 (1952).

(64) MEHLICH, A. (1953).—Rapid determination of cation and anion exchange properties and pHe of soils. J. Ass. Off. Agric. Chem. 36, 445-547.

(65) MORTENSEN, J. L., HIMES, F. L. (1965).—Soil Organic Matter.—Chemistry of the soil. Págs. 206-241. Bear Edit. Reinhold Publishing Corporation. New York.

(66) MORTLAND, M. M. (1954).—Specific surface and its relationships to some physical and chemical properties of soil. Soil. Sci. 78, 343-347 (Soils Fert. 18, 12 (1955).

(67) MORTLAND, M. M., MELLOR, T. L. (1954).—Conductometric titrations of soils for cation exchange capacity. Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 18, 363-364.

(68) PASCUAL, J. J. A. (1956).—Acción del agua oxigenada sobre algunos minerales de la arcilla. Anal. Edafol. Fisiol. veg. 15, 257-278.

(69) PERKINS, A. T. (1952).—Determination of cation exchange capacity of soils by use of "versenate". Soil. Sci. 74, 443-446 (Soils Fert. 16, 100 (1953).

(70) PETER, A., MARKERT, S. (1956).—Untersuchungen über die Adsorption von Farbstoffen and Mineralböde und deren Beziehung zur Sorptionskapazität. Z. Pflernähr. Düng. 73, 11-25. (Soil. Fert. 19, 324 (1956).

(71) PRATT, P. F. (1957).—Effect of fertilizers and organic materials on the cation-exchange capacity of an irrigated soil. Soil. Sci. 83, 85-89.

(72) RAGLAND, J. L. (1962).—The use of termometric titrations in soil chemistry studies. Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 26, 133-137.

(73) RYDALEVSKAYA, M. D., TISHCHENKO, V. V. (1944).—Cation exchange of humic acid of vavions soil types. Pochvovedenie, 10, 491-498. (Chem. Abstr. 39, 41797 (1945).

(74) SCHNITZER, M., DESJARDINS, J. G. (1962).—Molecular and equivalent weights of the organic matter of a podzol. Sol. Sci. Soc. Am. Proc. 26, 362-365.

(75) SCHOLLENBERGER, C. J., SIMON, R. H. (1945).—Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil.  $\text{NH}_4\text{OAc}$  method. *Soil. Sci.* 59, 13-24.

(76) SCHWARZENBACH, G. (1959).—Las complexonas en el Análisis Químico. Págs. 71-72. Ed. Atlas. Madrid.

(77) SIELING, D. H. (1941).—Base-exchange capacity determination of soils mean of a rapid colorimetric copper method. *J. Am. Soc. Agron.* 33, 24-36. (Chem. Abstr. 2256 (1941)).

(78) TOTH, S. J. (1965).—The Physical Chemistry of soils. Chemistry of the Soil. Págs. 141-162. Bear. Edit. Reinhold Publishing Corp. New York.

(79) TURC L. (1957).—Etude sur l'attaque de la matiere organique des sols par l'eau oxygénée. *Ann. Agron. Paris*, 8, 175-192. (*Soils Fert.* 21, 15 (1958)).

(80) VELASCO, F., ALBAREDA, J. M. (1965).—El humus de los suelos forestales españoles. III. El Factor vegetación y su influencia en el complejo absorbente y en el proceso de humificación de suelos forestales del Montseny. Estudio comparativo de los constituyentes del humus. *Anal. Edafol. Agrobiol.* 24, 39-49.

(81) VILAS LOPEZ, L. (1942).—Composición química y condiciones de formación de las arcillas españolas. *Anal. Edafol. Fisiol. veg.* 1, 7-20.

(82) VISSER, S. A. (1963).—Electron-microscope and electron diffraction patterns of humic acids. *Soil. Sci.* 96, 353-356.

(83) WEY, R., SIESKIND, O., LEIBENGUTH, J. O. (1959).—L'influence du pH sur l'absorption des cations par les argiles.—*Bull. Ass. franc. Et. Sol.* 6, 258-271. (*Soils Fert.* 22, 419 (1959)).

(84) WIKLANDER, L. (1946).—Studies on ionic exchange. *Ann. Agric. Coll. Sweden.* 14, 1-171.

(85) WIKLANDER, L. (1951).—Equilibria in ion exchange. I. Influence of the proportions of the exchanging ions. *Acta Agric. Scand.* 1:2, 190-202.

(86) WIKLANDER, L. (1954).—Forms of potassium in the soil. *Potassium Sim.* 1954. 109-121.

(87) WIKLANDER, L. (1961).—Influence of liming on adsorption and desorption of cations in soils. *Transac. 7th. Intern. Congr. Soil. Sci.* 1960, 2, 283-291.

(88) WIKLANDER, L. (1965).—Cation and Anion Exchange Phenomena. Chemistry of the Soil. Págs. 163-205. Bear Edit. Reinhold Publishing Corp. New York.

(89) WIKLANDER, L. (1965).—The composition and ecological importance of the soil solution. *Grundförbättring.* 18, 71-88.

(90) WIKLANDER, L., NILSSON, E. (1954).—Ion release as influenced by the mode of exchange. *J. Colloid Sci.* 9, 223-232.

(91) WIKLANDER, L., VAHTRAS, K. (1957).—The continuous ion exchange. *Soil. Sci.* 84, 269-272.

(92) WRIGHT, J. R., SCHNITZER, M. (1961).—Oxygen containing functional groups in the organic matter of the A and B<sub>h</sub> horizons of a podzol. *Transac. 7th Intern. Congr. Soil Sci.* 1960, 2, 120-127.

(93) YAALON, D. H., SCHUYLENBORGH, J., SLAGER, S. (1962).—The determination of cation-exchange characteristics of saline and calcareous soils, *Neth. J. agric. Sci.* 10, 217-222.



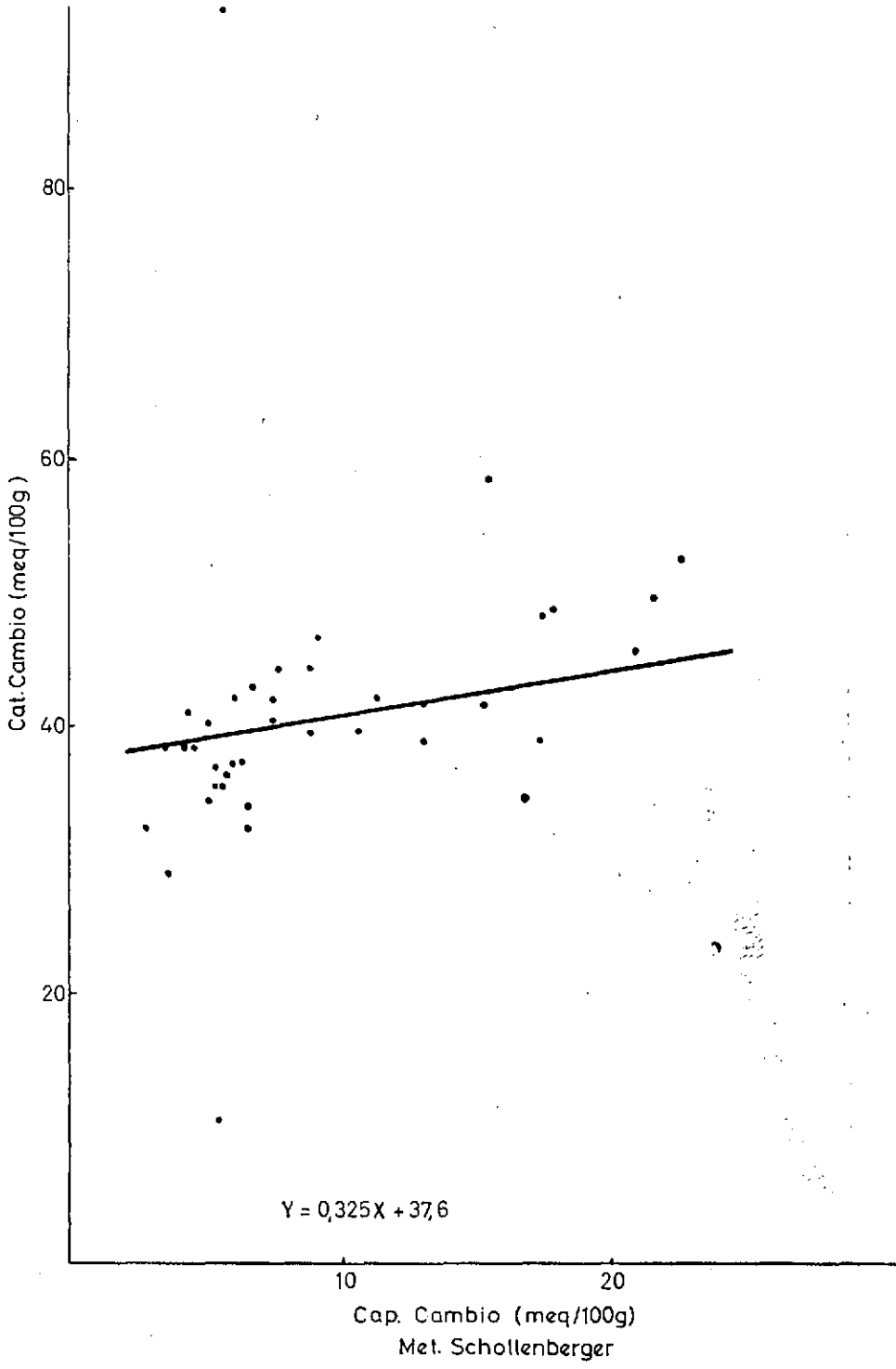


GRAFICO 1

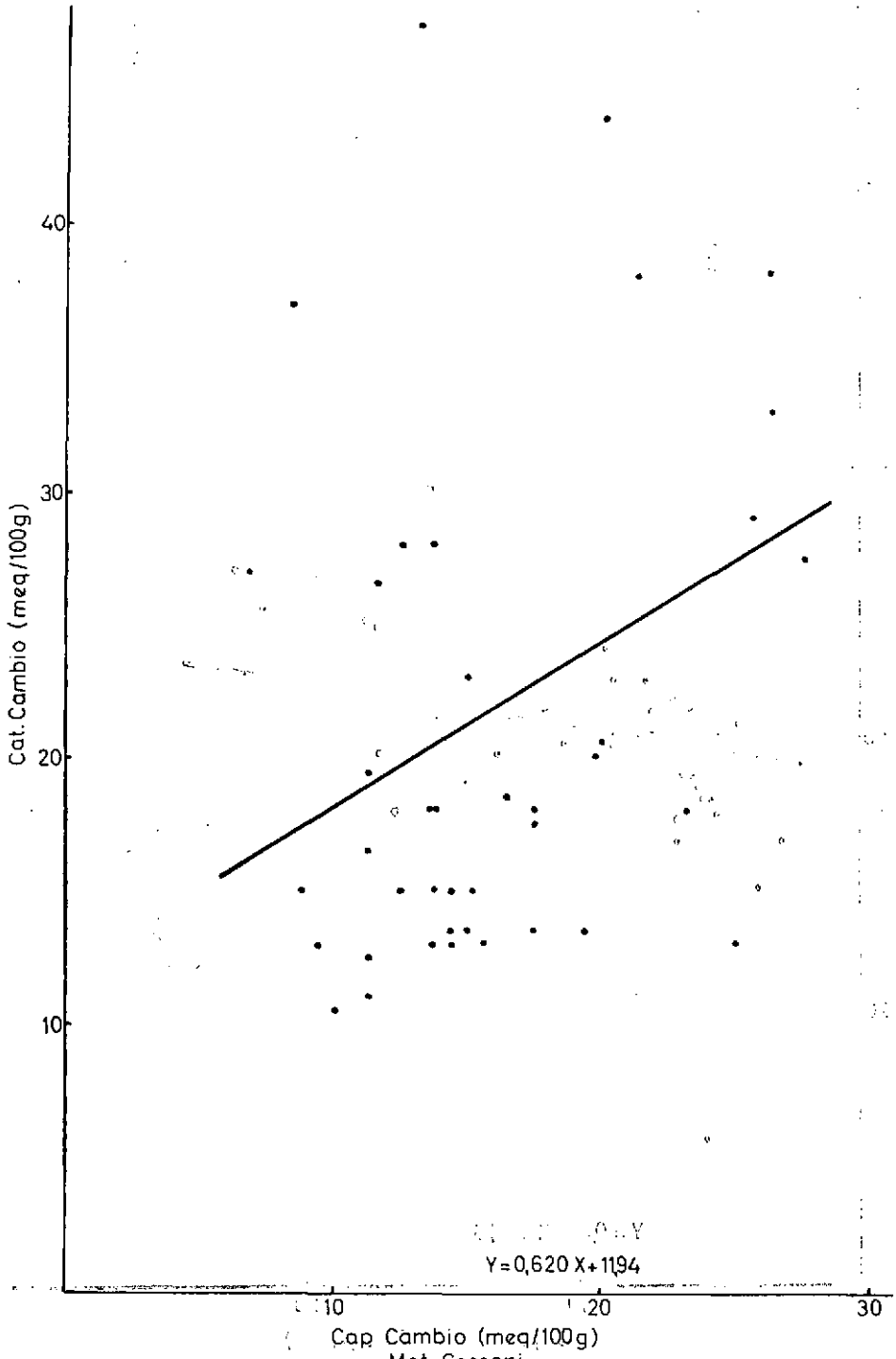


GRAFICO 2



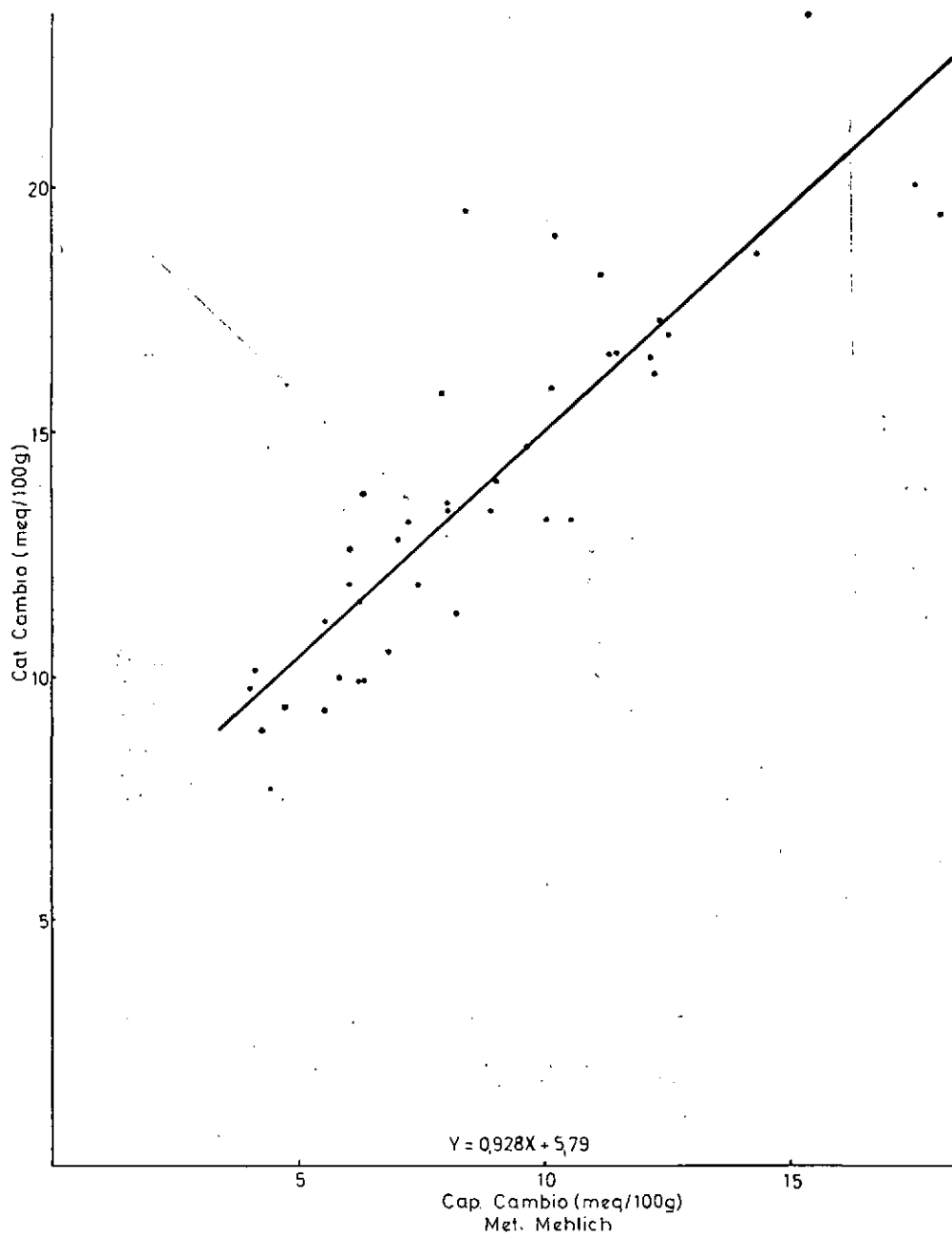


GRAFICO 3



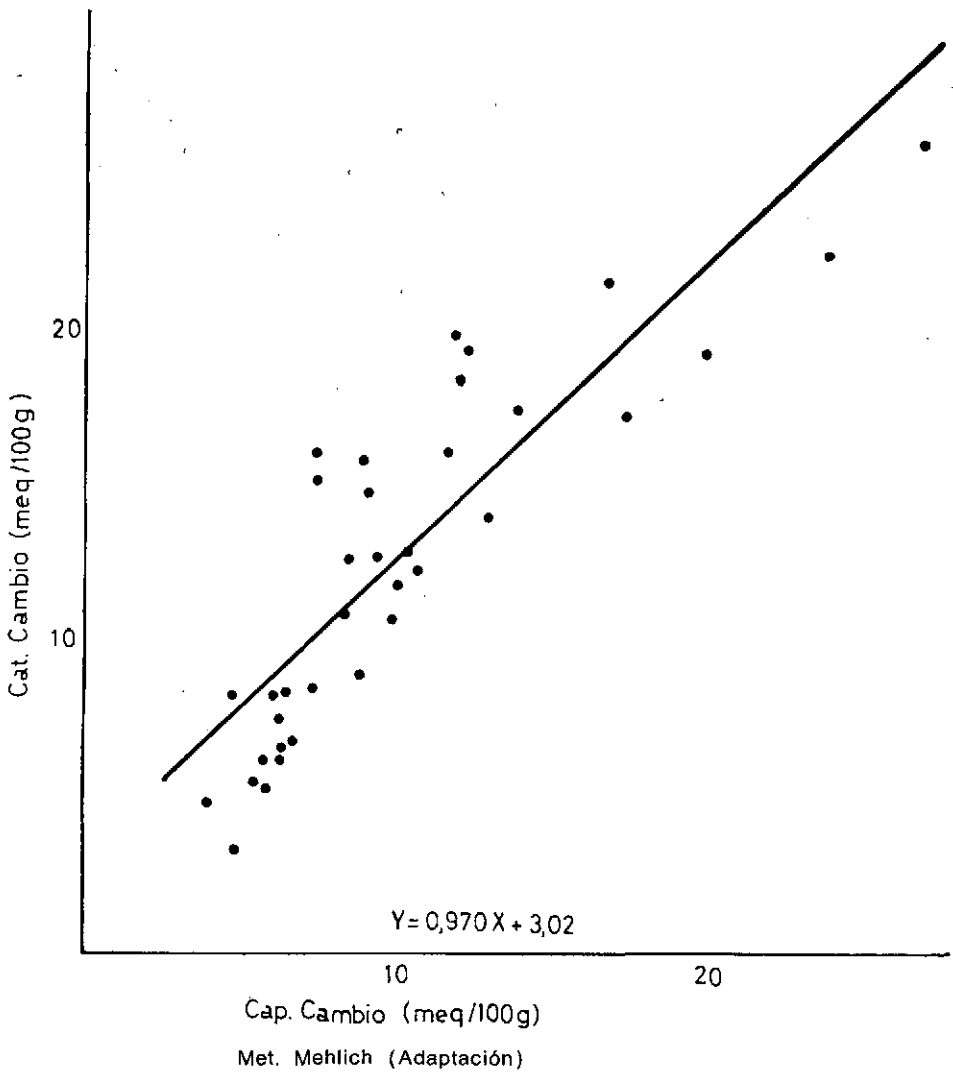


GRAFICO 4

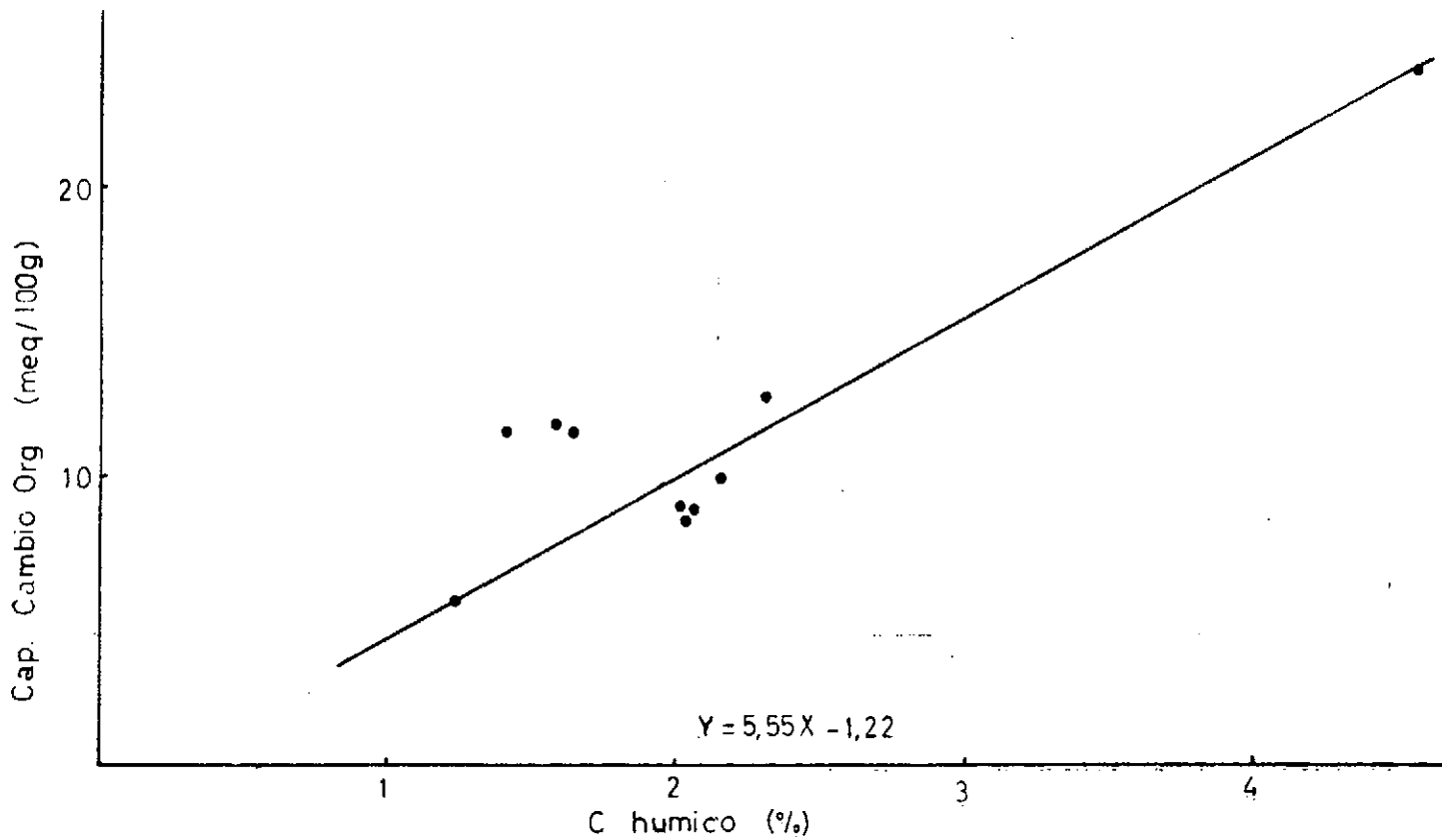
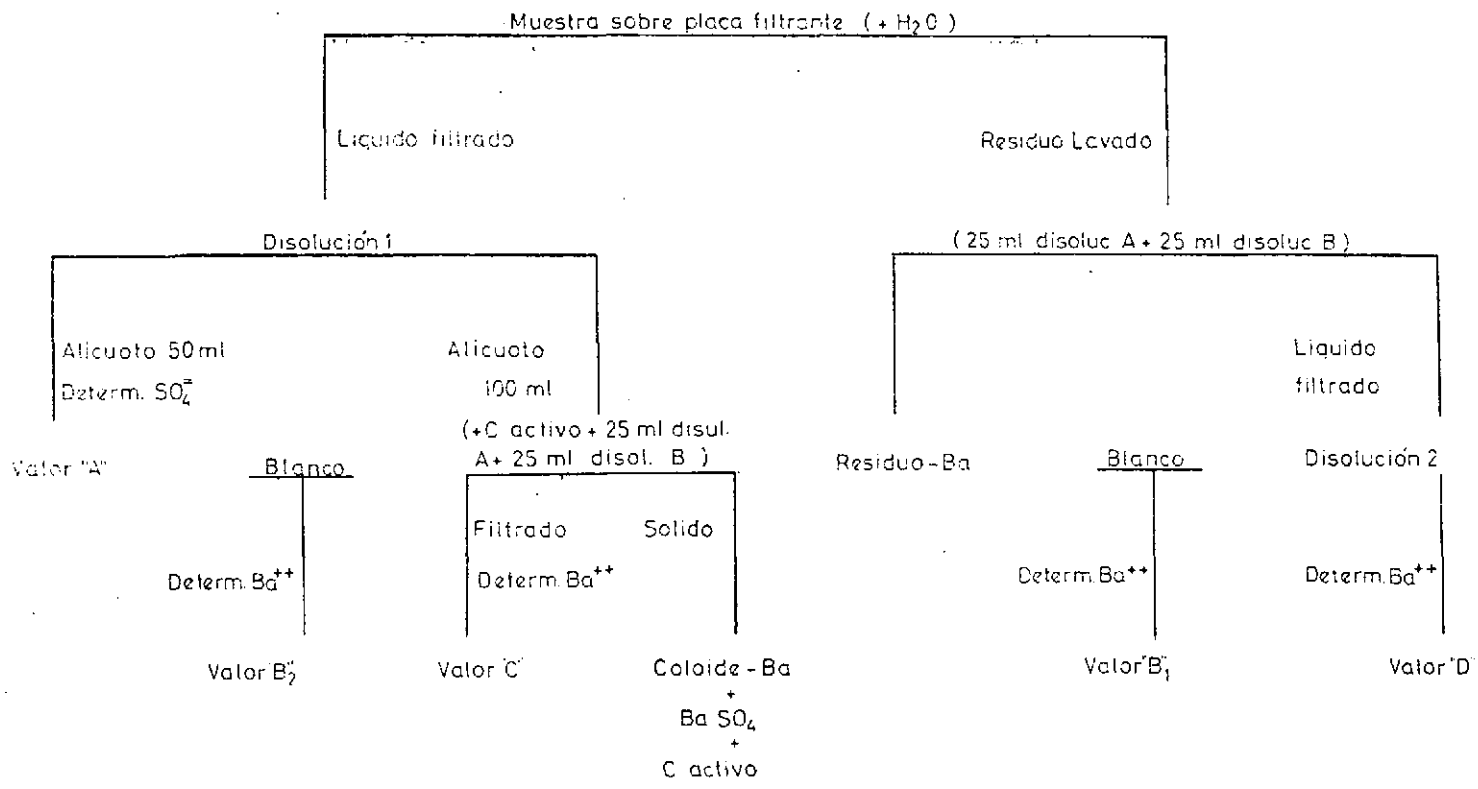


GRAFICO 5



Esquema de tratamiento de fertilizantes orgánicos

GRAFICO 6



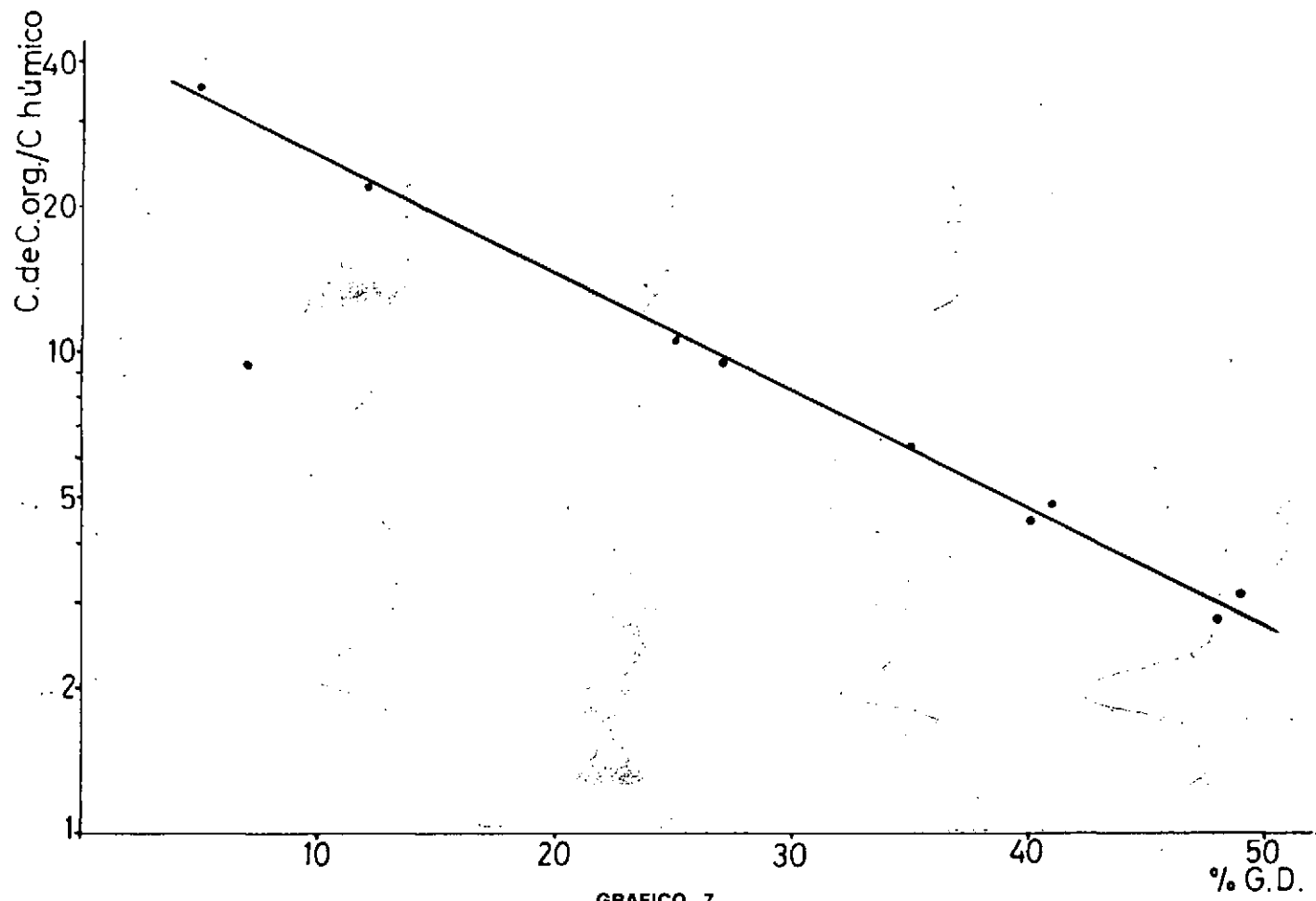
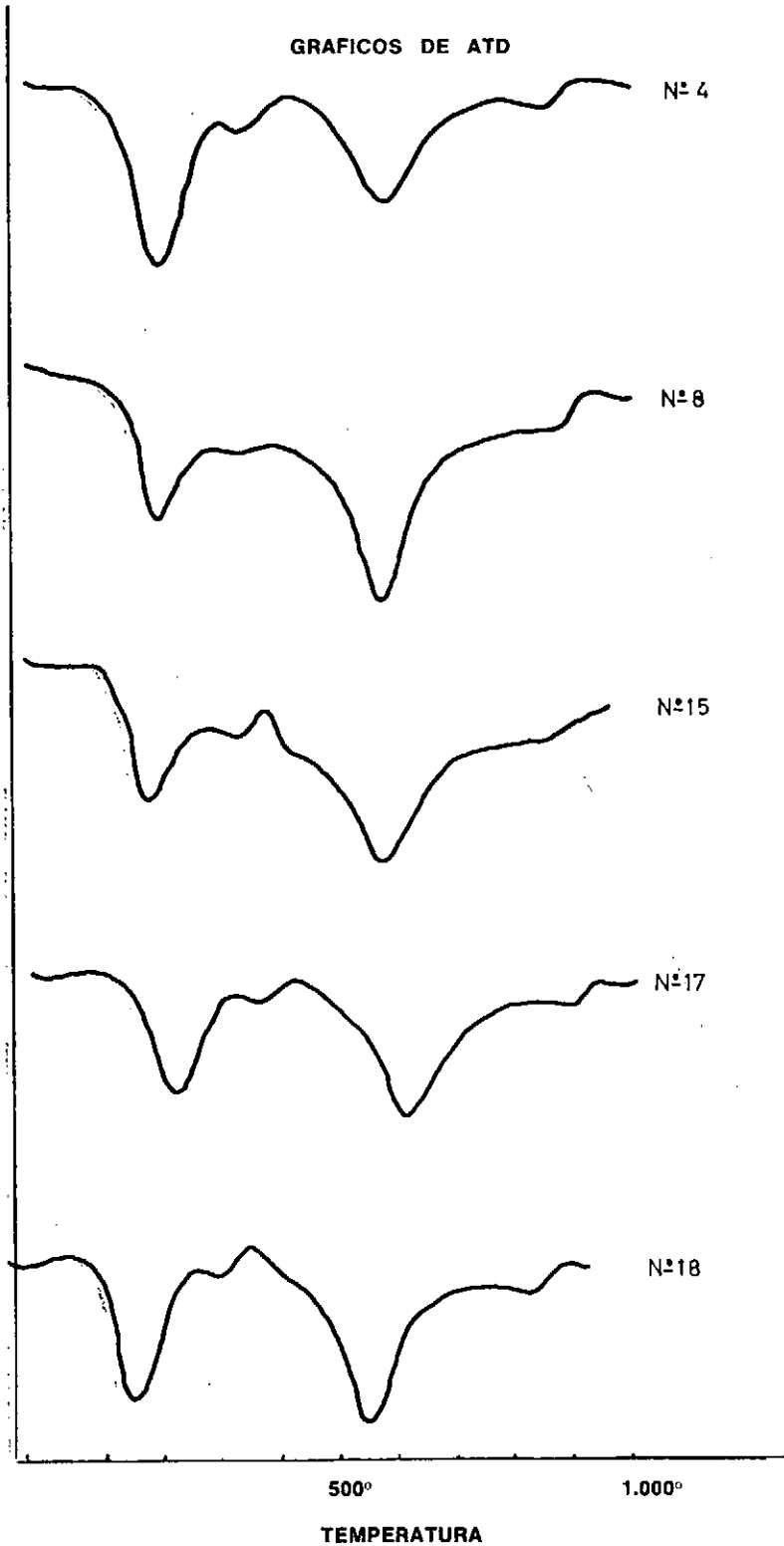
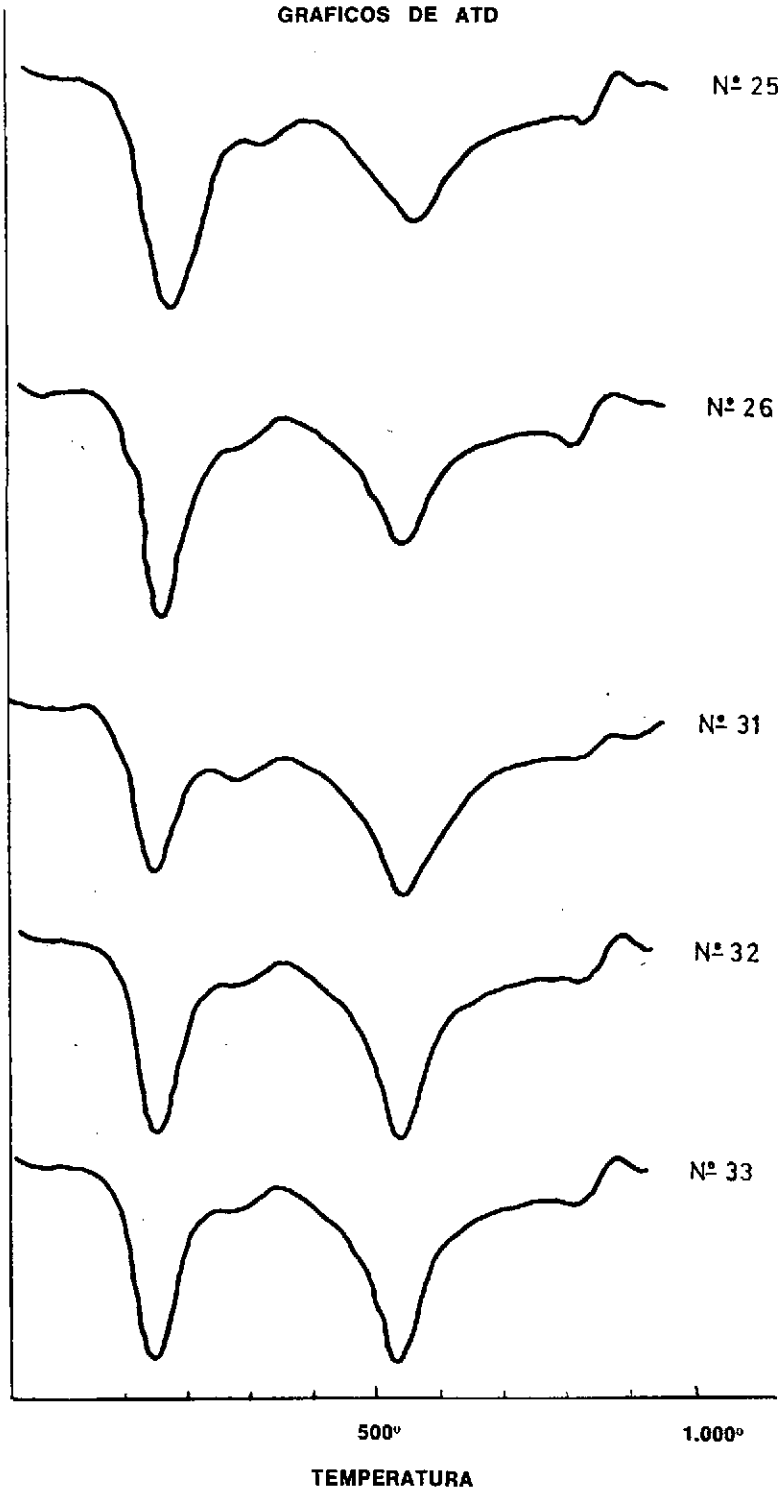


GRAFICO 7









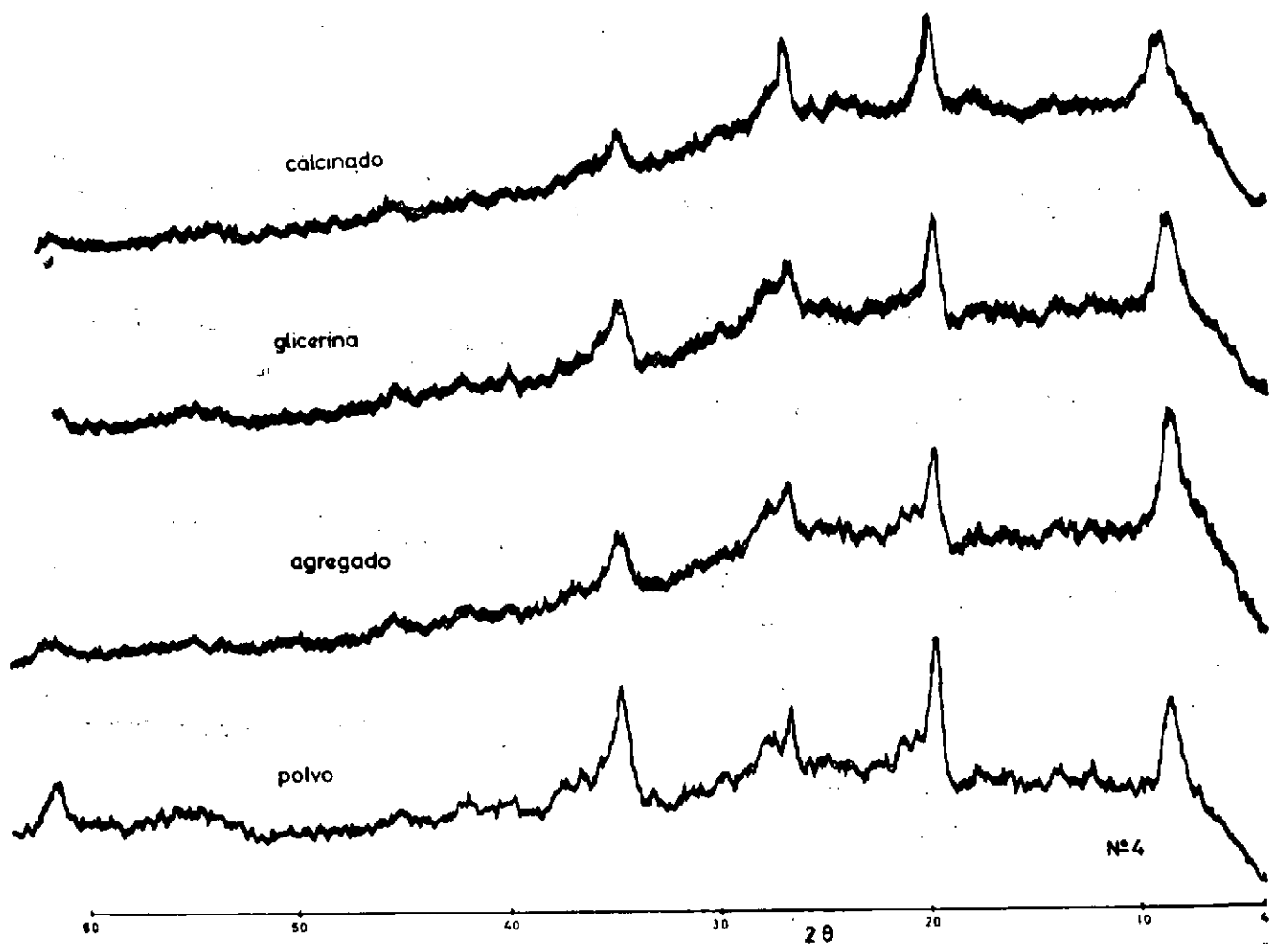


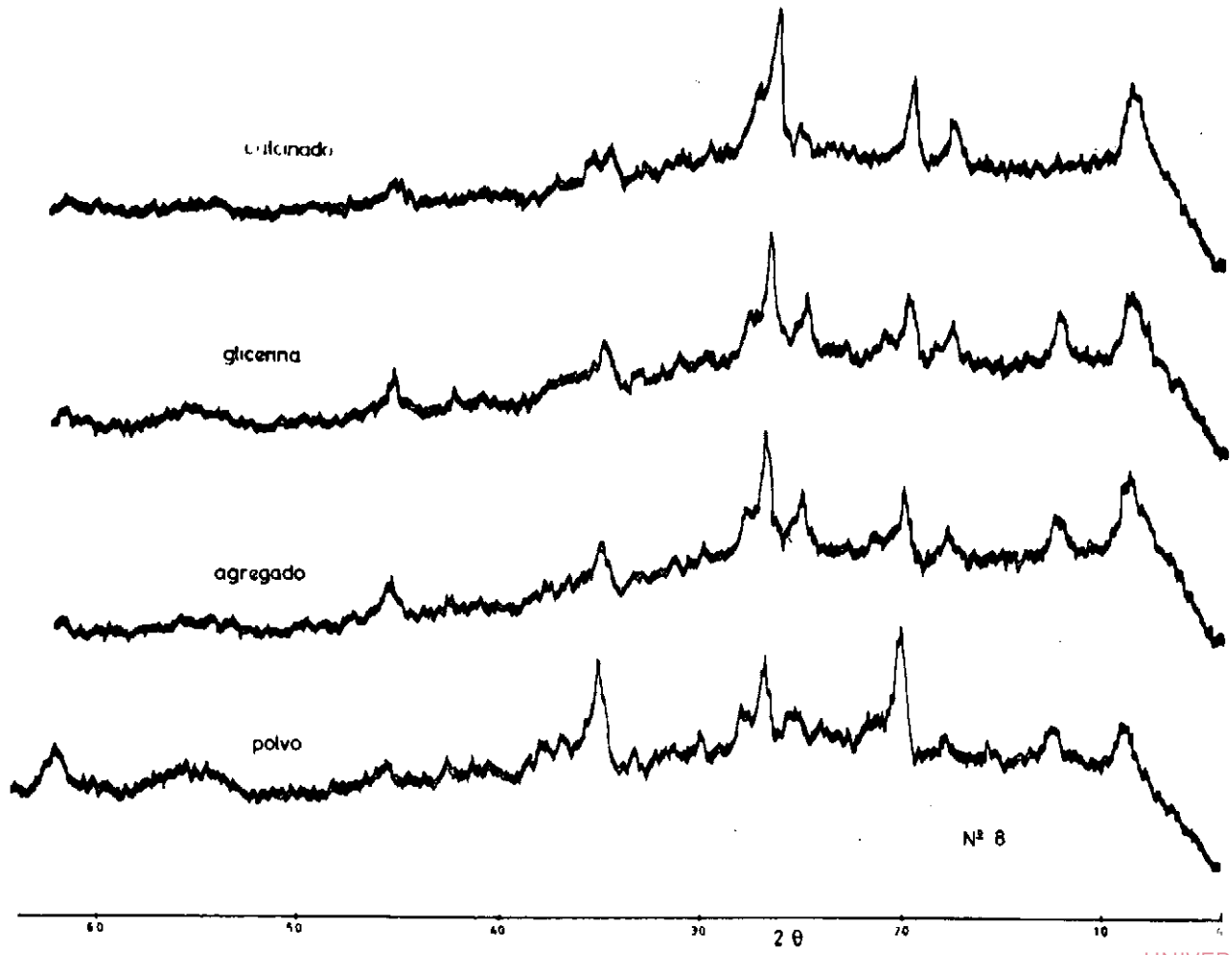
**GRAFICOS DE DIFRACCION  
DE RAYOS X**

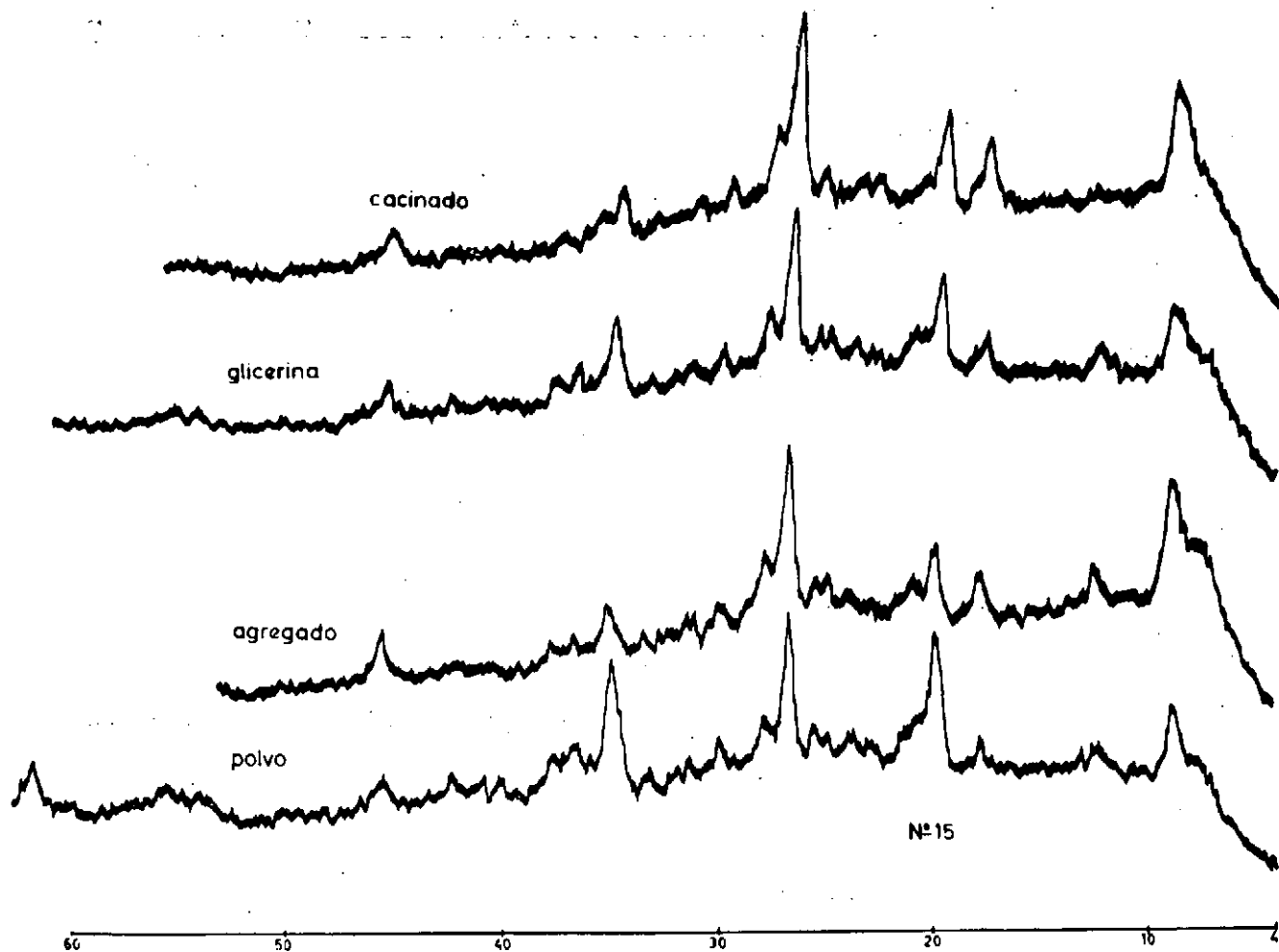


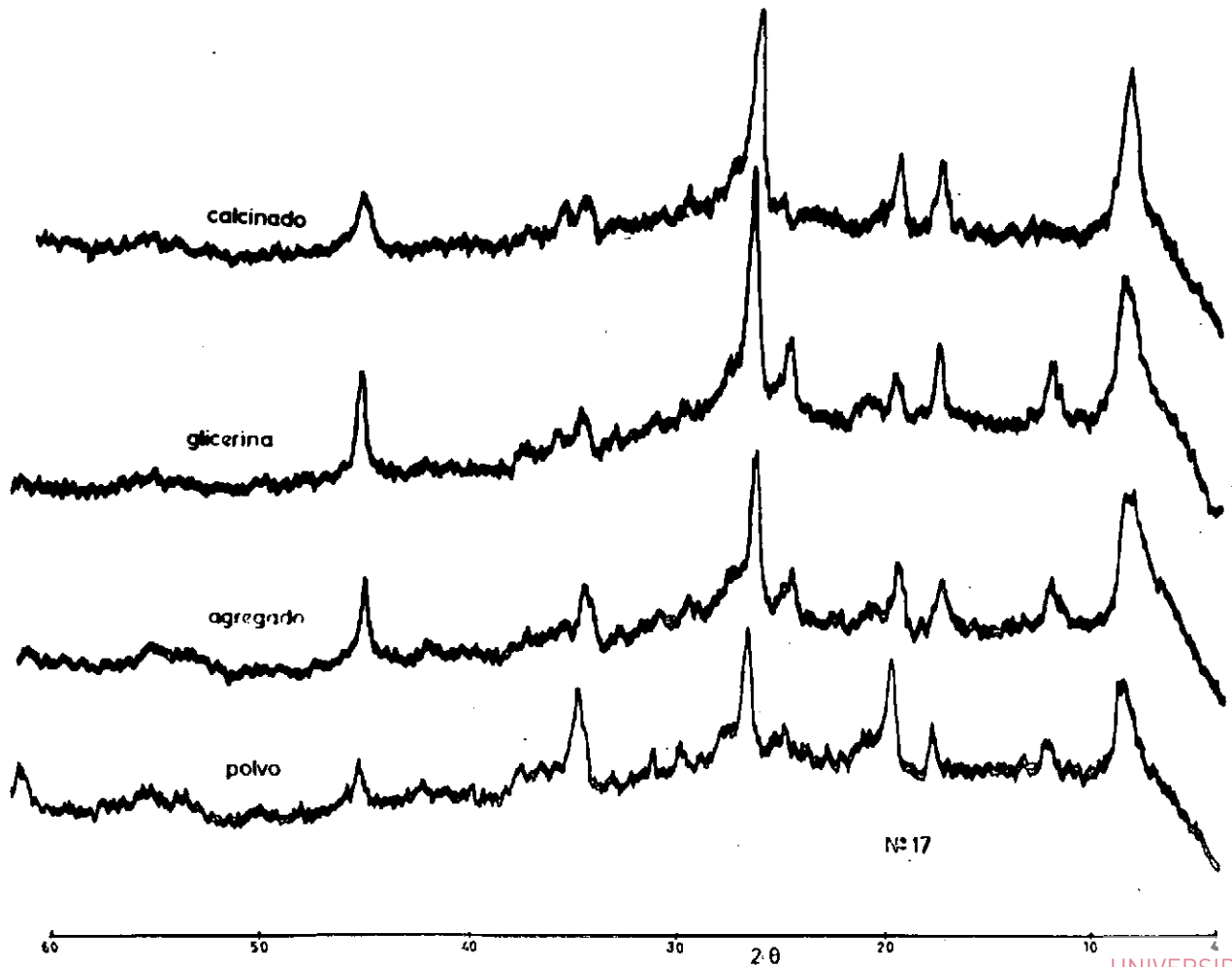
UNIVERSIDAD DE MURCIA







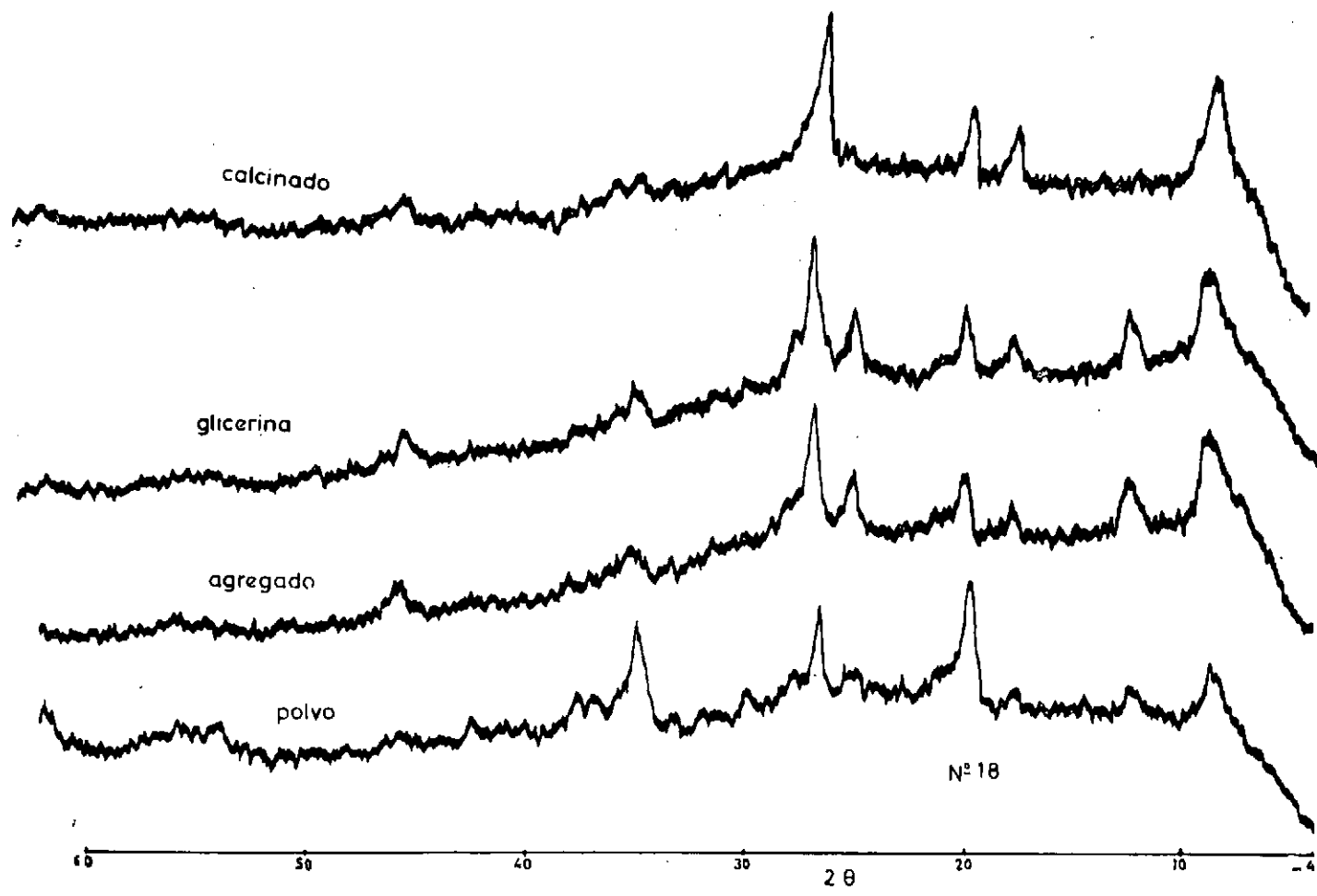


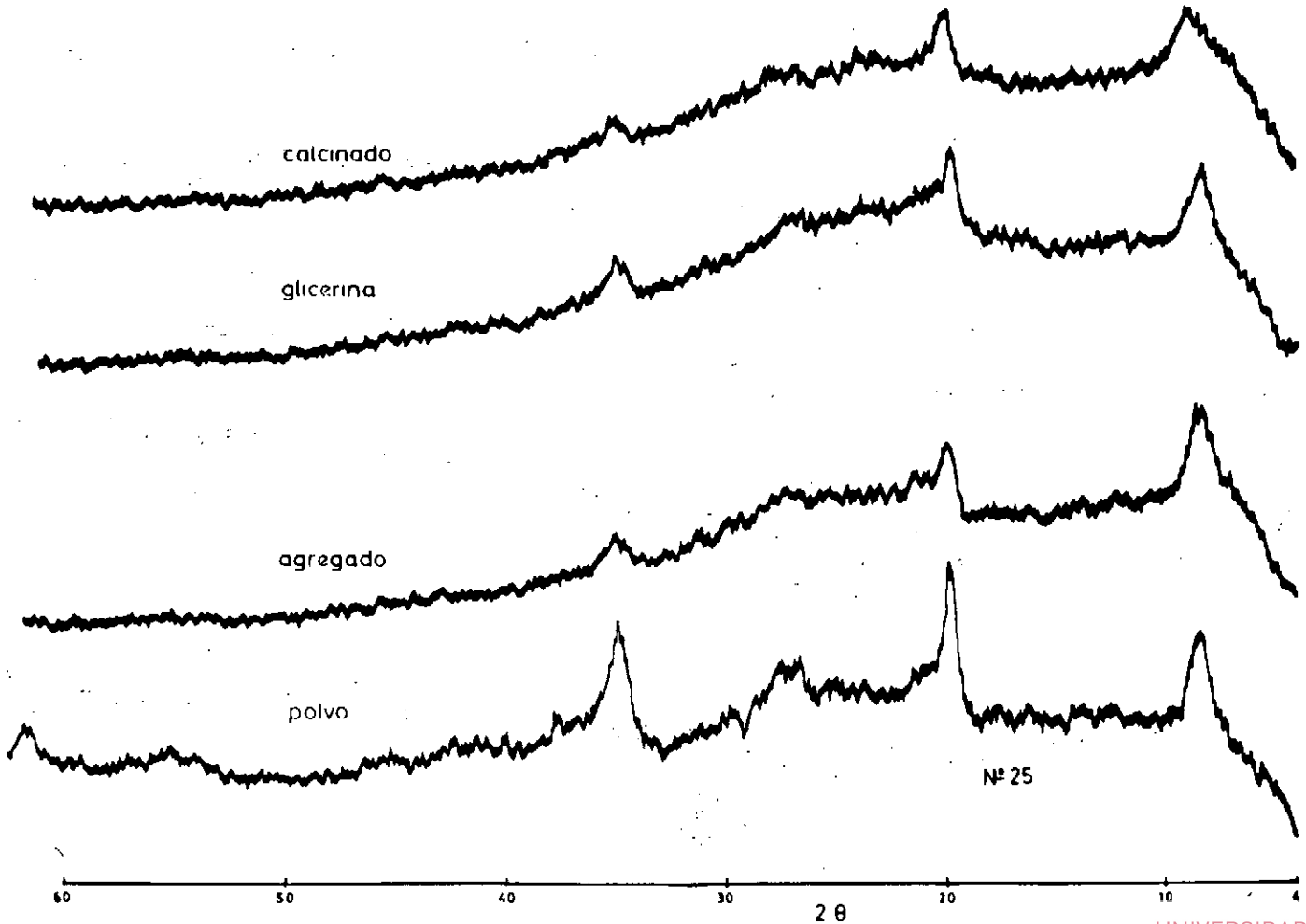


Nº 17



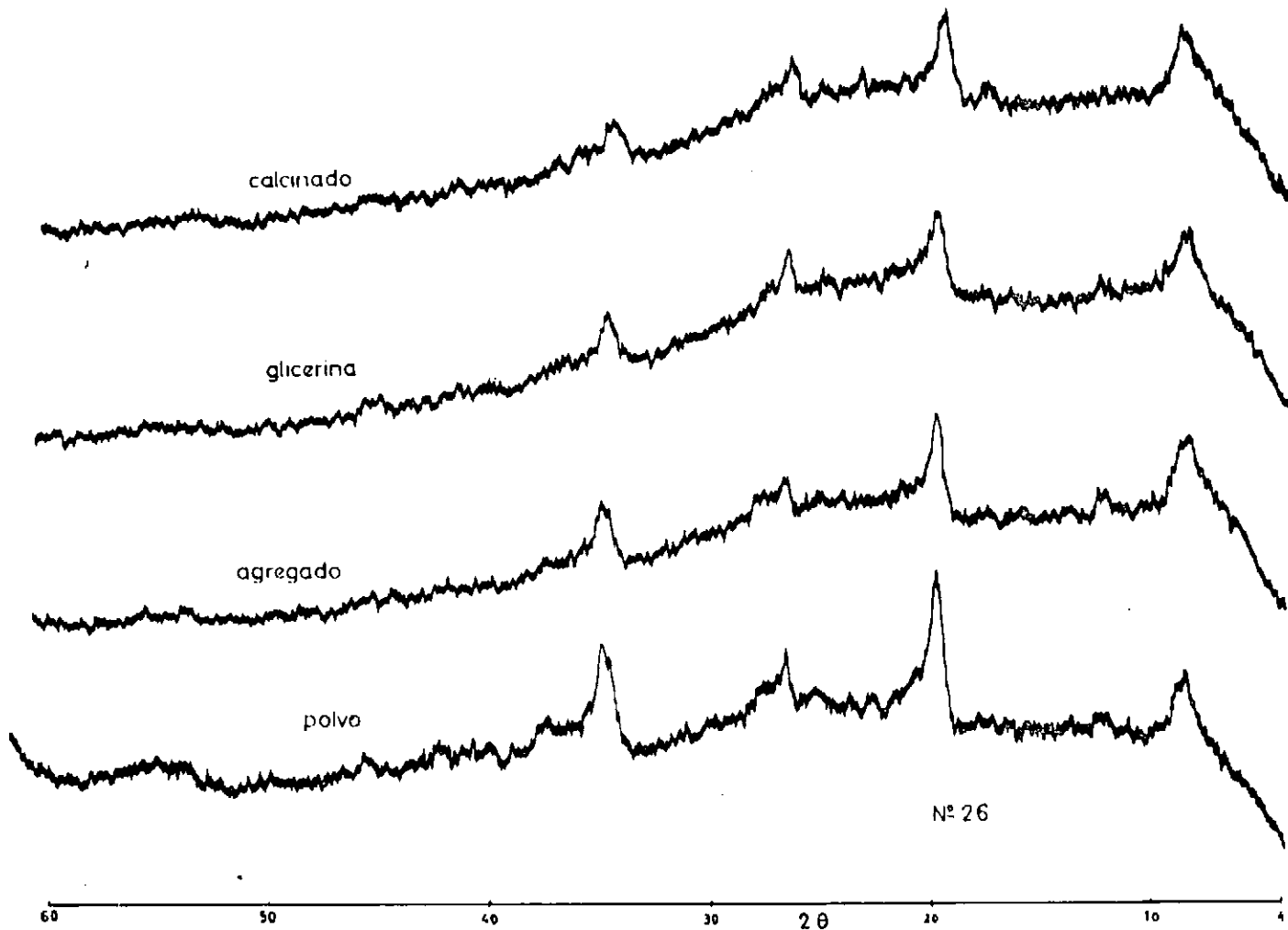


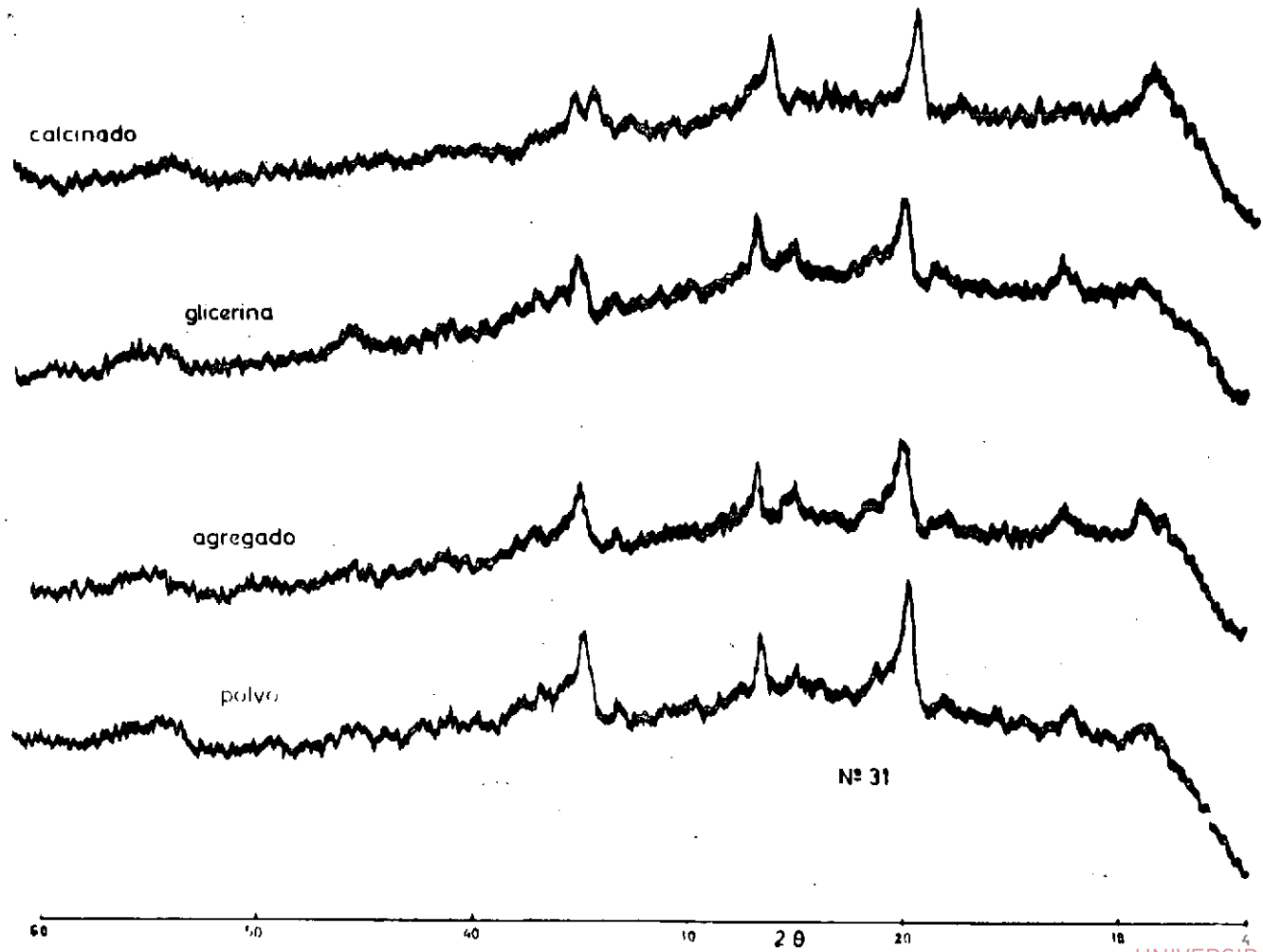


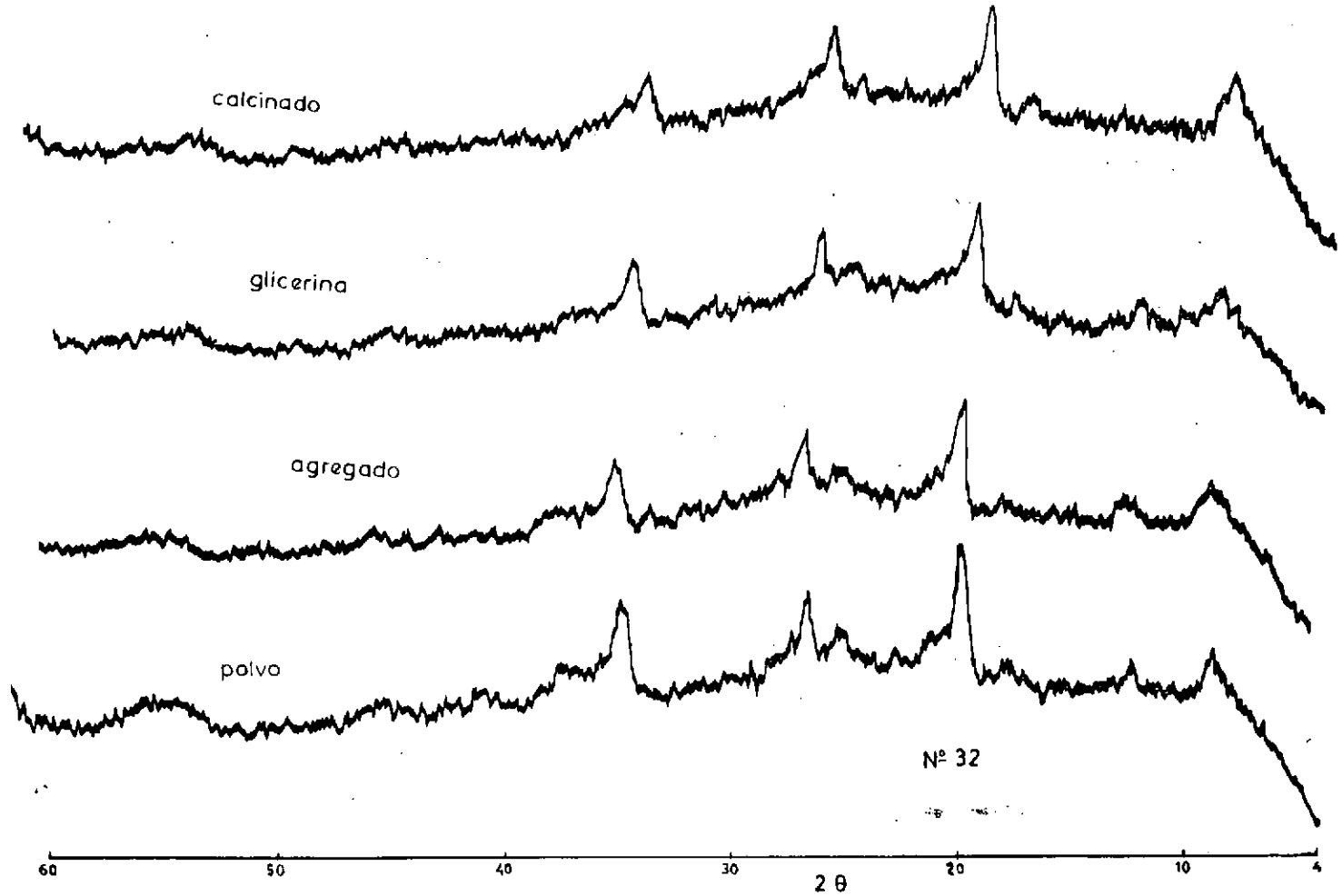


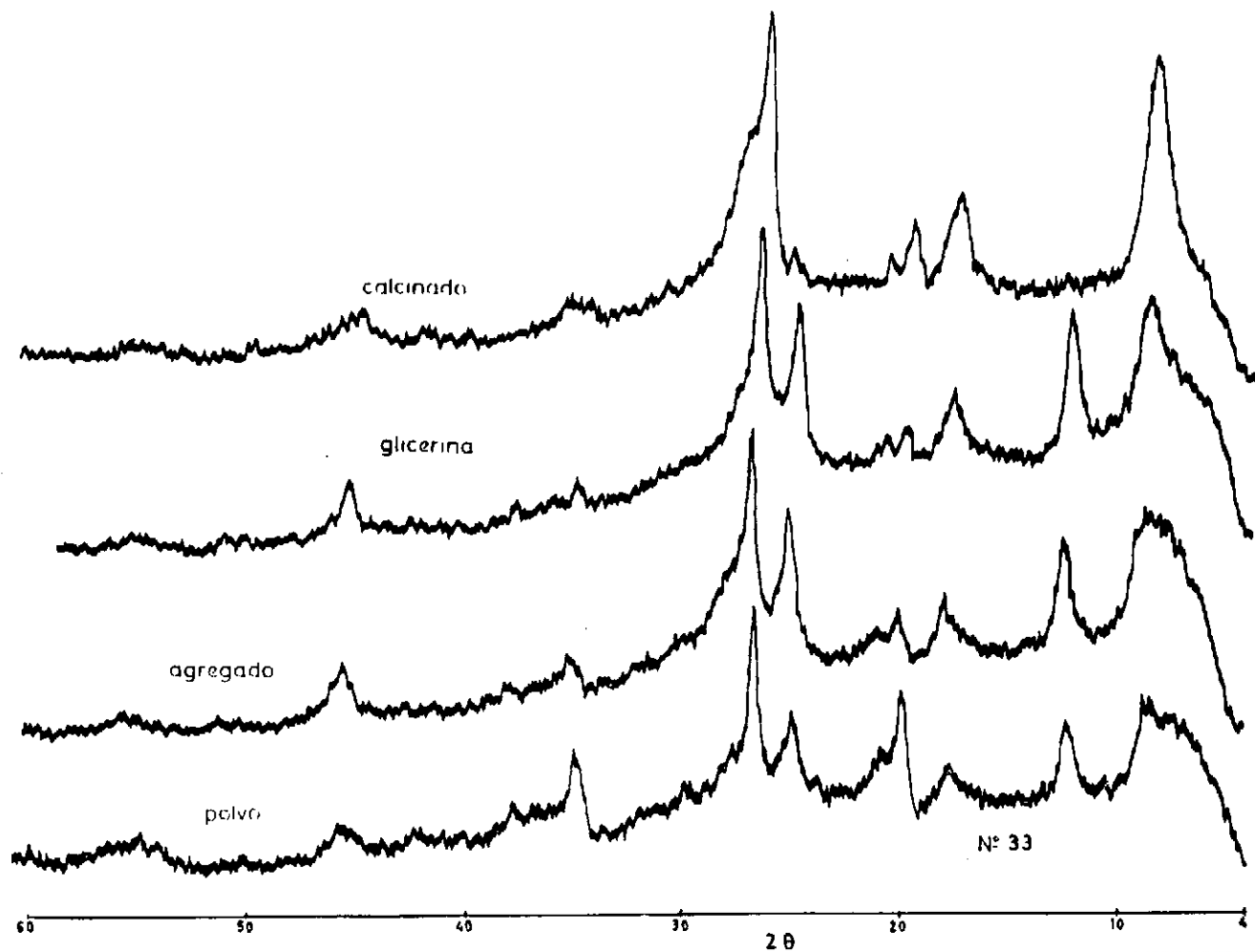
Nº 25







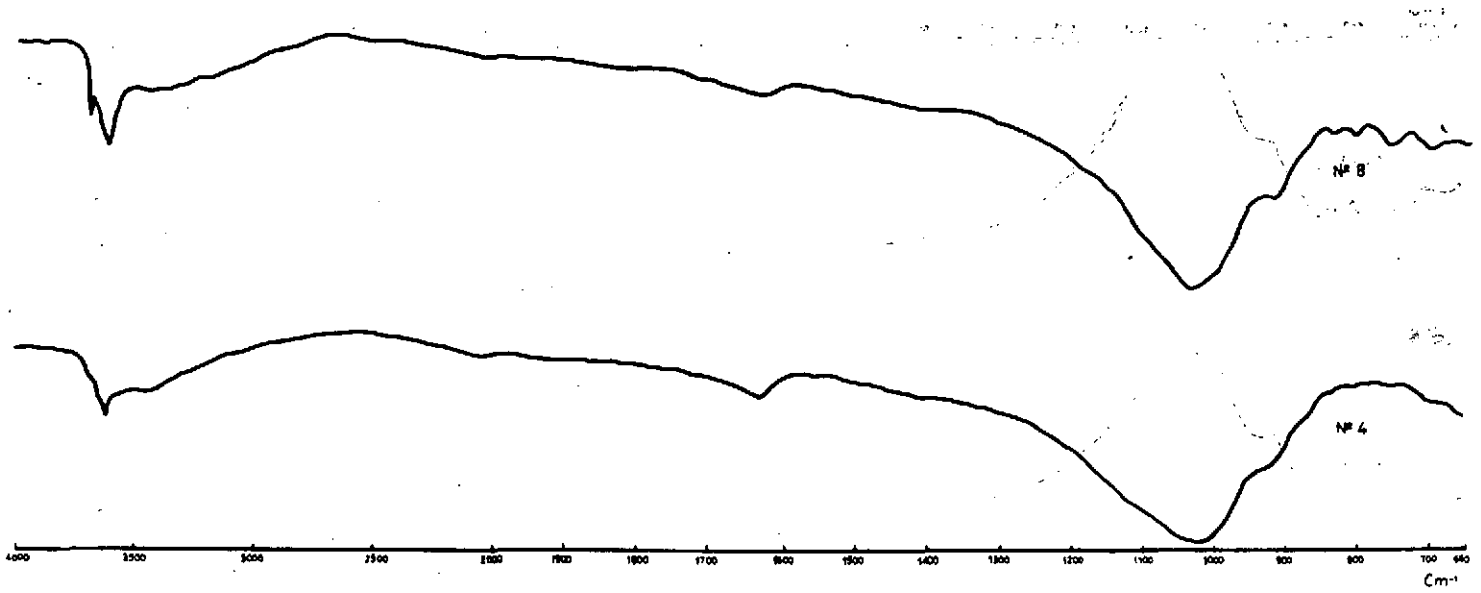


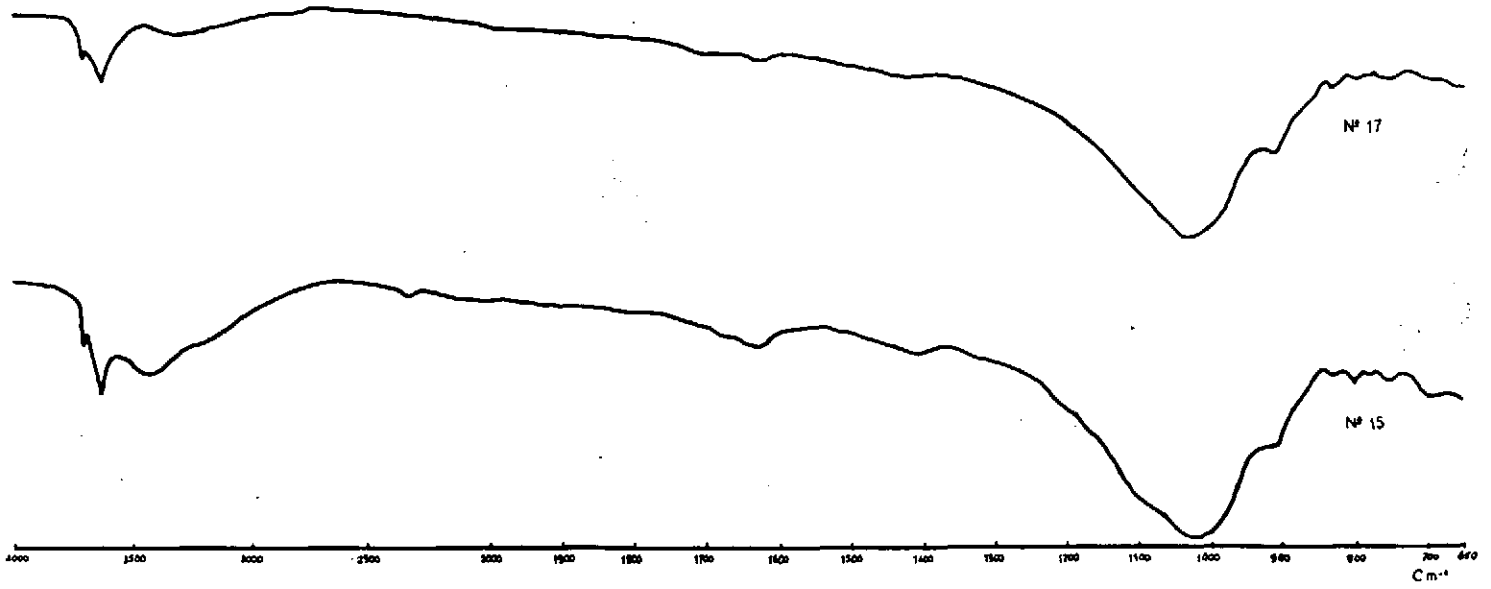


**GRAFICOS DE  
INFRARROJO**



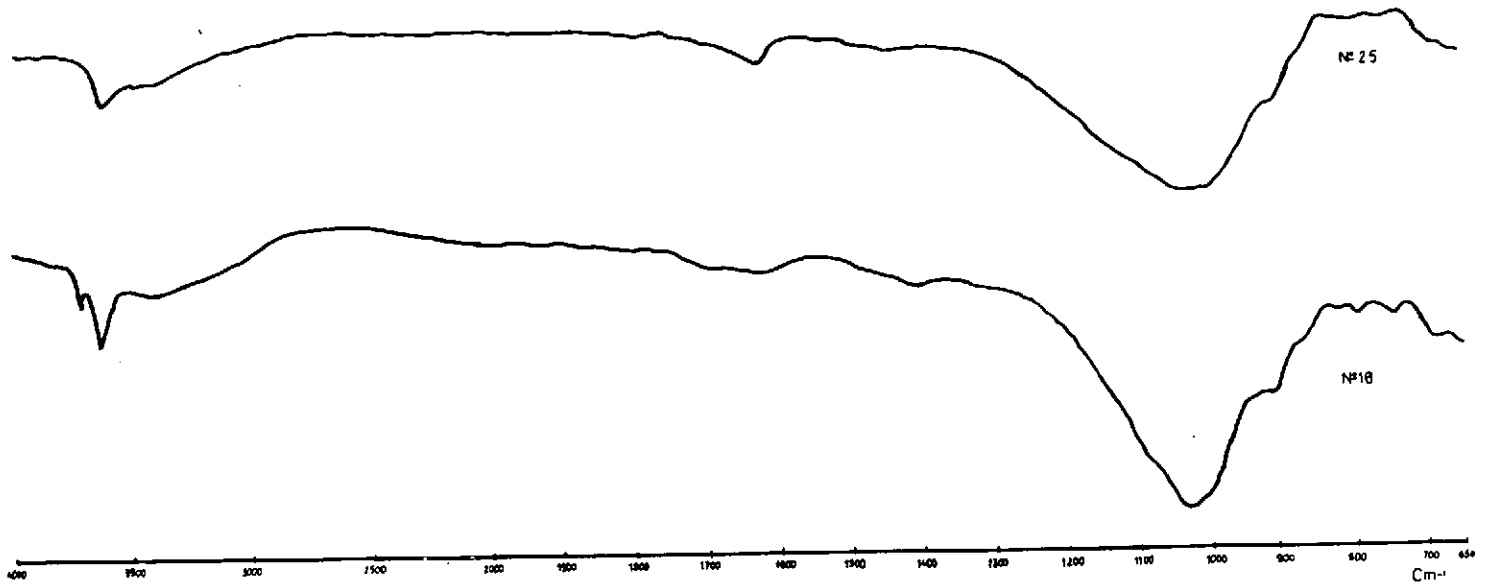


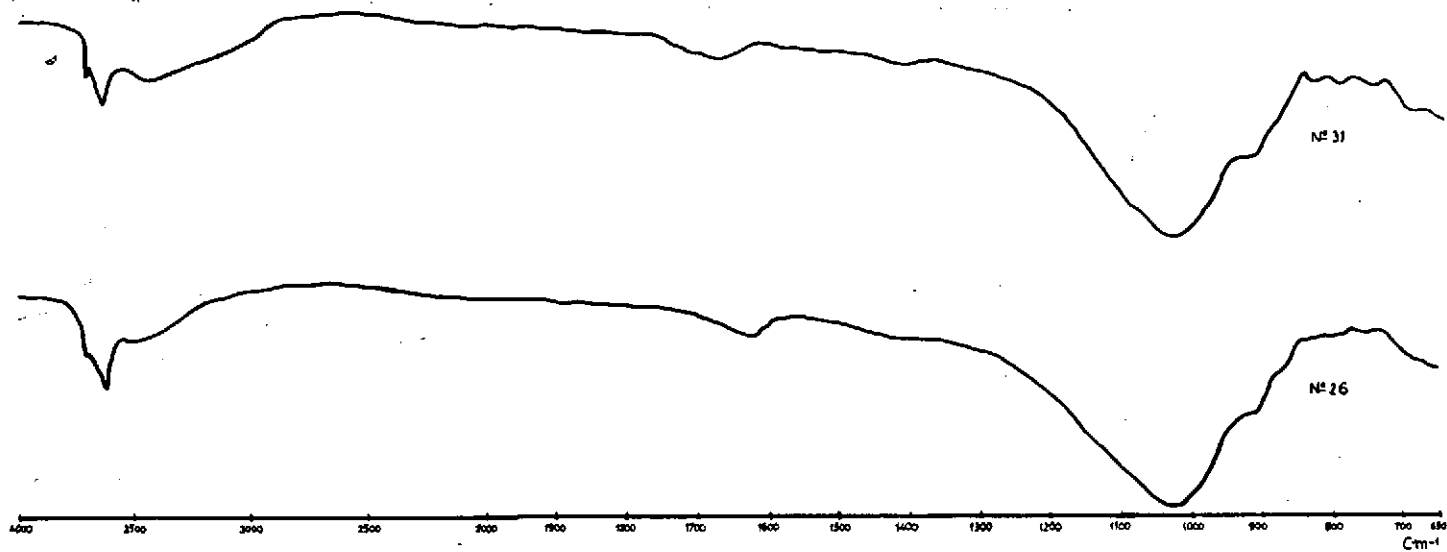




Antonio Lax Muñoz







OBSERVACION AL MICROSCOPIO ELECTRONICO

