

COMPORTAMIENTO DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO
EN ALGUNOS SUELOS ACIDOS DE ORIGEN VOLCANICO

Tesis de Grado
de
MAGISTER SCIENTIAE

RAUL FUENTES FLORES



INSTITUTO INTERAMERICANO DE CIENCIAS AGRICOLAS DE LA OEA
Centro Tropical de Enseñanza e Investigación
Departamento de Cultivos y Suelos Tropicales
Turrialba, Costa Rica
Octubre, 1971

COMPORTAMIENTO DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO EN
ALGUNOS SUELOS ACIDOS DE ORIGEN VOLCANICO

Tesis



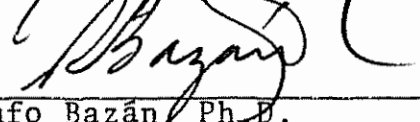
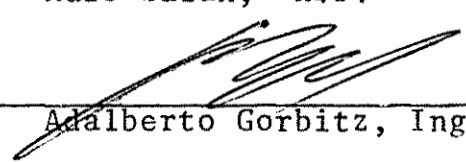
Presentada al Consejo de la Escuela para Graduados
como requisito parcial para optar al grado de

Magister Scientiae

en el

Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA

APROBADA:

 _____	Consejero
Kozen Igue, Ph.D.	
 _____	Comité
Mario E. Blasco, Ph.D.	
 _____	Comité
Rufo Bazán, Ph.D.	
 _____	Comité
Adalberto Gorbitz, Ing. Agr.	

Octubre, 1971

A mi esposa e hijas

AGRADECIMIENTO

El autor desea manifestar su agradecimiento a las siguientes personas:

Al Dr. Elemer Bornemisza, ex-Consejero Principal, por la iniciación en el tema estudiado.

Al Dr. Mario Blasco, Dr. Rufo Bazán e Ingeniero Adalberto Gorbitz, miembros de Comité Consejero, por su colaboración en la revisión del original.

Muy especialmente al Dr. Eduardo Besoain por su desinteresada intervención en la corrección del original y su valioso consejo en la interpretación de los resultados.

Mi más sincero reconocimiento al Dr. Kozen Igue, Consejero Principal, por su asentada dirección en el planeamiento y desarrollo del presente estudio.

BIOGRAFIA

El autor nació en Saltillo, Coahuila, México, el 26 de Diciembre de 1941.

Realizó sus estudios secundarios y de bachillerato en el Ateneo Fuente de Saltillo, Coahuila.

Ingresó al Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey en 1962, recibiendo el título de Ingeniero Agrónomo Zootecnista en 1967.

En Noviembre de 1967, ingresó al Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas a ocupar el puesto de Edafólogo Ayudante en el Programa de Energía Nuclear, cargo que desempeñó hasta Noviembre de 1971.

En Enero de 1968, ingresó a la Escuela para Graduados del IICA, realizando estudios de postgrado en la especialidad de suelos, graduándose en Octubre de 1971.

CONTENIDO

	<u>página</u>
LISTA DE CUADROS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
1. INTRODUCCION	1
2. LITERATURA REVISADA	3
2.1 Propiedades Generales de los Suelos Acidos.	3
2.2 Capacidad de Intercambio Catiónico.	4
2.2.1 Determinación de CIC y C.C.	5
2.2.2 Componentes de CIC.	17
2.2.3 Factores que afectan la determinación de la CIC	22
2.3 Resinas de Intercambio Catiónico.	30
3. MATERIALES Y METODOS	39
3.1 Descripción de los Suelos	39
3.2 Métodos Analíticos.	41
3.2.1 Determinaciones químicas generales.	41
3.2.2 Métodos de CIC.	41
3.3 Procedimiento Analítico	48
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	50
4.1 Características Generales de los Suelos Estudiados.	50
4.1.1 Características químicas y mineralógicas.	50
4.2 CIC y C.C..	52
4.2.1 CIC dependiente de pH	52
4.2.2 CIC pH del suelo.	53
4.3 Resina de Intercambio	55
5. DISCUSION	60
5.1 CIC del Suelo en Función del pH y del Método.	62
5.2 CIC de la Fracción Mineral en Función del pH y del Método.	69
5.3 CIC de la Materia Orgánica en Función del pH y del Método.	75
5.4 Método de Resina de Intercambio	81
5.5 Cationes Cambiables en Función del pH	89
5.6 CIC y Lavaje de Sales de Exceso	90

	<u>página</u>
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	92
6.1 Conclusiones	92
6.2 Recomendaciones	95
7. RESUMEN	96
8. SUMMARY	98
9. LITERATURA CITADA	100
APENDICE	107

LISTA DE CUADROS

<u>Cuadro no.</u>		<u>página</u>
1	Características generales de los suelos estudiados	51
2	Composición mineralógica de la fracción arcilla menor de 2 μ , horizonte A 0-30 cm	52
3	CIC de los suelos, la fracción mineral y materia orgánica en función del pH de la solución saturadora y el método utilizado	54
4	Cationes cambiabes, métodos NH_4OAc - CaCl_2 y resina	55
5	Cationes cambiabes y CIC en suelos y subsuelos, húmedos, secos al aire y secos a 110 C, por el método de resina de intercambio. Y CIC de horizonte A húmedo y seco al aire con el método KCl N.	56
6	Bases cambiabes, Al y Fe cambiabes, CIC y Valor V por el método de resina. Bases cambiabes, Método NH_4OAc . Al cambiabes, método KCl N. CIC, método NH_4OAc pH 7 y KCl N Valor V en bases a CIC de KCl en el suelo Birrisito bajo tratamiento de encalado	58

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura no.</u>		<u>página</u>
1	Cambio de cationes por una resina	32
2 y 3	Cationes cambiabiles de una resina fuertemente ácida equilibrada con cationes monovalentes según Kressman y Kitchener	35
4	CIC del suelo Coronado en función de pH y del método	64
5	CIC del suelo Birrisito en función de pH y del método	66
6	CIC pH del suelo y dependiente de pH de los suelos Birrisito y Coronado en función de pH	68
7	CIC de la fracción mineral del suelo Coronado en función del pH y del método	70
8	CIC de la fracción mineral del suelo Birrisito, en función del pH y el método	71
9	CIC de la fracción mineral en función del pH. Suelos Cervantes, Birrisito y Coronado	73
10	CIC de la fracción orgánica del suelo Coronado en función del pH y el método	76
11	CIC de la fracción orgánica del suelo Birrisito en función del pH y el método	77
12	CIC de la materia orgánica y la fracción mineral de los suelos Birrisito y Coronado	79
13	Contribución porcentual de la materia orgánica y la fracción mineral en la CIC, en función del pH	80
14	Efecto del encalado sobre la CIC y Al^{+++} y Ca^{++} cambiabiles del suelo Birrisito	83
15	Efecto del encalado sobre el por ciento de saturación de bases calculado en base a CIC y BC del método de resina y CIC método KCl y BC, método NH_4OAc	85
16	Efecto del encalado sobre la CIC del suelo Birrisito	87

NOMENCLATURA UTILIZADA

CIC	=	Capacidad de intercambio catiónico
CIA	=	Capacidad de intercambio aniónico
CIC-d.pH	=	CIC dependiente de pH
CIC-p.	=	CIC permanente
CIC-V	=	CIC verdadera, libre de errores incluidos en los procesos de lavaje y reemplazo (métodos isotópicos)
CIC-R	=	CIC real pH del suelo obtenida por la suma total de cationes
CIC.pH.S	=	CIC pH del suelo, valores obtenidos por los métodos de sales no amortiguadas
Valor-V	=	Por ciento de saturación de bases
Valor=S	=	Suma de bases
Valor-t	=	Suma de cationes
CPM	=	Cuentas por minuto
C.C.	=	Cationes cambiabiles

1. INTRODUCCION

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es probablemente la propiedad de mayor importancia en los suelos, y puede definirse como el proceso físico-químico, por el cual el complejo coloidal adsorbe o desorbe cantidades equivalentes de cationes de la fase líquida o de contact del suelo.

El proceso ha sido ampliamente estudiado, principalmente en suelos de regiones templadas, y su determinación por métodos químicos es muy común. En la última década se ha tratado de separar la CIC en dos diferentes componentes, la CIC de carga permanente originada por la substitución isomórfica en la red y la CIC de carga variable que es dependiente del pH; ambas juegan un rol fundamental en los distintos componentes del suelo.

Los suelos de regiones tropicales de origen volcánico o con influencia de materiales piroclásticos, se caracterizan por tener una gran cantidad de materiales amorfos y elevado contenido de materia orgánica. Los procesos de intercambio iónico son de particular importancia, ya que prácticamente controlan los nutrimentos disponibles para las plantas. Sin embargo, la determinación del valor real de la CIC en estos suelos deja mucho que desear, debido a la gran variabilidad de los valores obtenidos, de acuerdo al método empleado. En suelos ácidos de origen volcánico, la carga negativa del complejo coloidal es presumiblemente neutralizada por el aluminio

y no por calcio como comúnmente ocurre en suelos de regiones tampladas. Dada la complejidad de formas que presenta el aluminio, su determinación es dudosa por métodos químicos comunes usados por las bases cambiables (Ca, K, Mg, Na), ya que variando el pH de las soluciones extractoras se obtienen cantidades de Al muy variables. Por otra parte, poca investigación se ha realizado en estos suelos y es un hecho que a los problemas inherentes a la determinación de la CIC se suman otros que dependen a las características muy especiales de los suelos aludidos.

Los objetivos generales de este trabajo fueron:

1. Evaluar la eficiencia de algunos métodos químicos usados comúnmente para determinar la CIC estudiando al mismo tiempo el efecto del pH sobre ésta y comparándolos con métodos radioquímicos basados en equilibrio isotónico utilizando ^{45}Ca .
2. Evaluar la contribución tanto de la fracción mineral como de la materia orgánica respecto a la CIC a pH del suelo, CIC variable o dependiente de pH.
3. Estudiar el efecto del pH de la solución extractora sobre los cationes cambiables.
4. Seleccionar o elaborar un método de fácil aplicación para determinar tanto la CIC Real pH del suelo como la CIC dependiente de pH, así como un método para determinar los cationes cambiables en este tipo de suelos.

2. LITERATURA REVISADA

2.1 Propiedades Generales de los Suelos Acidos

En la Reunión de Clasificación y Correlación de Suelos Derivados de Cenizas Volcánicas en Tokyo (1964) se definieron los andosoles como: suelos minerales en que la fracción activa es dominada por materiales amorfos. Tienen una alta capacidad de retención de agua, un horizonte A oscuro y friable con alto contenido de materia orgánica, una densidad aparente baja y poca pegajosidad. Pueden tener horizonte B sin mostrar cantidades significativas de arcilla iluvial, ocurren bajo condiciones climáticas húmedas y semi-húmedas. Por otra parte, Martini (46) indica que los suelos volcánicos viejos en Centro América comúnmente llamados latosoles presentan perfiles con horizontes ABC que exhiben un mayor desarrollo pedogenético que los andosoles y muestran ciertas propiedades comunes tanto a latosoles como podsoles. En cuanto a las propiedades químicas, Valdez (75) menciona que los andosoles en Chile tienen una alta capacidad de retención y fijación de fósforo, baja disponibilidad de N, no obstante su alto contenido de materia orgánica, y alto contenido de óxidos hidratados de hierro y aluminio. Besoain (5) observa que suelos volcánicos jóvenes presentan una alta fijación de fósforo y que en los suelos más evolucionados, el alofán ha derivado a formas cristalinas menos reactivas como imogolitas, haloisita o caolinita.

Luna (42) informa que en la Sabana de Bogotá, el alofán es el mineral de arcilla dominante, y las arenas contienen vidrio volcánico, y grandes cantidades de fitolitos. El pH es ácido a ligeramente ácido, baja saturación de bases, alta CIC y relativamente baja capacidad de intercambio aniónico (CIA), baja carga permanente, alta carga dependiente del pH y un alto contenido de materia orgánica.

Por último, numerosos investigadores (1, 4, 36, 71) concuerdan en que estos suelos se caracterizan por tener en la fracción activa una gran cantidad de materiales amorfos tipo alofánico y óxidos hidratados. Besoain (4) indica que la intemperización en ambientes húmedos bajo condiciones adecuadas de drenaje hace que las cenizas volcánicas desarrollen una serie mineralógica que comienza en alofán y concluye en caolinoides según la secuencia: alofán→haloisita/metahaloisita→caolinita.

2.2 Capacidad de Intercambio Catiónico

En los procesos de intercambio iónico se aceptan las siguientes generalizaciones: las partículas coloidales están cargadas negativamente, con una densidad de carga que multiplicada por la superficie específica es igual a la CIC. Los cationes intercambiables neutralizan la carga negativa localizándose en la superficie o cerca de ella. Se considera que el proceso es estrictamente reversible.

Way (1850) y Thompson (1850) fueron los primeros en observar el proceso de intercambio iónico en el suelo. Hendricks,

Kelley, Marshall, Pauling, Ross, Hoffman y otros entre 1930 y 1940 establecieron la naturaleza cristalina de las arcillas, construyendo las bases fundamentales del concepto actual de los fenómenos de intercambio iónico. Hoy día se acepta que la CIC del suelo es la resultante de las cargas negativas de los minerales arcillosos, cristalinos y de grupos funcionales de los coloides orgánicos, o aluminosilicatados amorfos generalmente conocidos como alofán (Ross y Kerr). Muchas tentativas se han hecho en el sentido de demostrar fenómenos de CIC a través de ecuaciones de equilibrio. Una gran variedad de ecuaciones fueron desarrolladas asumiendo diferentes modelos, muchos de los cuales están basados en la teoría de ley de acción de masas. Entre éstas la de Kerr, Marshall, Donnan, Jenny, Gapon, Bolt y Vanselow.

2.2.1 Determinación de CIC y C.C.

Métodos Químicos: Numerosos procedimientos se han usado para determinar la CIC, en diversos tipos de suelo. La mayor parte de dichos procedimientos constan de los siguientes pasos: a) saturación del complejo coloidal del suelo, mediante lavaje con soluciones salinas; b) eliminación de sales de exceso mediante lavaje utilizando diversos solventes, siendo los principales el agua y el etanol; c) remoción del catión adsorbido en la primera fase del proceso y su cuantificación por métodos convencionales.

Chapman (16) clasificó los métodos de la siguiente manera:

a) aquellos en que los cationes del suelo son desplazados con ácido diluído con HCl, siendo posteriormente titulados a pH 7 con Ba(OH)₂ o con NaOH a pH 8,5; b) aquellos en que la CIC se considera como la suma de Al⁺⁺⁺, H⁺ más bases desplazadas; c) aquellos en los que los cationes intercambiables son desplazados por acetatos de NH₄, Ba, Ca o Na, y la cantidad de catión adsorbido es determinada por medios apropiados; d) aquellos que implican equilibrar suelos pre-lixiviados con Ca(OAc)₂ con soluciones diluídas de Ca⁺⁺ conteniendo ⁴⁵Ca y ⁴⁰Ca (10).

Recientemente se han establecido algunos métodos donde se elimina el lavaje de sales de exceso (50, 77).

Por lo que se refiere a suelos ácidos, una de las técnicas más difundidas ha sido la de la saturación del complejo de cambio con NH₄OAc y lavaje del exceso de sal con etanol (14) y BaCl₂ TEA pH 8,1 propuesto por Peech (53). Respecto a bases cambiables, la técnica más difundida (13, 37, 36, 41, 43, 47, 49, 54, 62), ha sido la extracción de bases cambiables por medio de lavados con NH₄OAc 1N pH 7. Respecto a este método, Rhoades y Kruger (59) indican que la extracción de cationes estructurales de minerales silicados durante las determinaciones de cations cambiables en suelos, puede ser de gran importancia. La cantidad de Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺ y K⁺ que estos minerales liberaron cuando se reemplazó el suelo con minerales y se usó el método de acetato de amonio fueron de 0,3

a 21,8 meq/100 g. En general las proporciones de catión extraído decrecieron en: Ca = Mg > Na > K.

Método Isotópico: La utilización de técnicas isotópicas para medir CIC descrita por Blume y Smith (10), está basada en el equilibrio isotópico entre ^{40}Ca y ^{45}Ca según la reacción:



Conociendo las actividades específicas iniciales y finales se puede calcular la CIC según la fórmula siguiente:

$$\text{CIC meq/g} = \frac{A \times C}{B} - C$$

donde: A = actividad específica inicial CPM/ml

B = actividad específica final CPM/ml

C = cantidad total de Ca solución final meq/g

Basado en el principio de dilución isotópica que ocurre durante el proceso de equilibrio entre ^{45}Ca de la solución y el ^{40}Ca cambiante del suelo.

CIC en Materia Orgánica: Yuan y colaboradores (78) estudiando la contribución de la fracción orgánica y mineral en la CIC de 85 suelos clasificados bajo cuatro órdenes: entisoles, inceptisoles, molisoles, y podzoles, indican que para la mayoría de suelos la correlación entre el contenido de arcilla y la CIC, y el contenido de materia orgánica y la CIC era significativa, aunque la relación materia orgánica, capacidad de

intercambio obtuvo la más alta correlación de 0,897. El coeficiente de correlación parcial indicó que por cada gramo de materia orgánica se obtenía un aumento de 1,38, 1,50, 1,87 y 1,97 meq para inceptisoles, podzoles, entisoles y molisoles, respectivamente. La contribución para cada grupo de la fracción arcilla fue más baja, y los valores para los cuatro grupos señalados anteriormente fueron: -9, 0,21, 0,58 y 1,28 respectivamente. Altos valores de CIC en la fracción mineral son explicados por contenidos de minerales amorfos. La contribución de la materia orgánica a la CIC de los horizontes superficiales de estos suelos arenosos desarrollados bajo condiciones húmedas y templadas fue de 63,4% en los molisoles y 96,5 en los podzoles.

Syers y colaboradores (72) estudiando la contribución del carbón orgánico y la fracción mineral en la CIC, obtuvieron correlaciones altamente significativas ($r=0,96$) para carbón orgánico y CIC, mientras que para la correlación CIC y arcilla fue obtenido un coeficiente bajo ($r=0,57$). La CIC de la materia orgánica para todos los suelos fue de 1,4 meq/g y este valor decreció de 1,64 meq/g en los suelos jóvenes, a 1,22 meq/g en los suelos viejos. La preoxidación de muestras superficiales seleccionadas causó una reducción en la CIC, pero los resultados indicaron que las fracciones de arcilla tuvieron un considerable aumento en la CIC 0,57 ml/g más que la inferida de la ecuación de regresión múltiple para muestras

no tratadas. Los análisis de disolución selectiva indicaron que la fracción arcillosa de estos suelos contenía cantidades apreciables de materiales amorfos. Aparentemente, ocurren reducciones en la CIC de la fracción mineral a través de un bloqueo en la carga negativa de las arcillas, por materiales orgánicos.

Helling y colaboradores (32), estudiando la contribución de la materia orgánica y los minerales arcillosos con relación al pH de las soluciones saturadoras, demostraron que el efecto del pH de la solución saturadora amortiguada en la CIC de 60 suelos de Wisconsin determinada dentro del ámbito de pH 2,8 a 8,0 era altamente significativa. Y las contribuciones relativas de arcilla y materia orgánica a la CIC total fueron medidas usando análisis de regresión múltiple; las variables independientes fueron contenidos de arcilla y materia orgánica y las dependientes, la CIC a pH de 2,5, 3,5, 6,0, 7,0 y 8,0. La CIC promedio de la materia orgánica a cada valor de pH fue 36, 73, 127, 131, 163 y 213 meq/100 g respectivamente; mientras que la de arcilla fue 38, 46, 54, 56, 60 y 64 meq/100 g. La CIC de ambas arcillas y materia orgánica aumentó linealmente con el pH. La contribución media relativa de la materia orgánica a la CIC total del suelo en este grupo de suelos, varía de 19% a pH 2,5 a 45% a pH 8,0, los suelos estudiados podrían contener alofán. Se conoce que el alofán desarrolla una carga positiva bajo condiciones ácidas.

Consecuentemente, a valores bajos de pH puede concebirse que el alofán reduzca la CIC aparente de minerales arcilloso-cristalinos, mientras que a valores de pH más altos habría una contribución al aumento neto en la CIC de la arcilla.

Kamprath y Welch (37) estudiando factores relacionados con el contenido de materia orgánica en suelos, obtuvieron correlaciones significativas con el porcentaje de materia orgánica y la cantidad de arcilla presente. La CIC medida a pH 7 varió de 62 a 279 meq/100 g. Estos mismos autores idearon un método para determinar la CIC de la materia orgánica por medio de lavados con soluciones de ácido clorhídrico de suelos originales y suelos a los cuales había sido removida la materia orgánica, el exceso de ácido clorhídrico lavado con agua y posteriormente titulado al suelo a pH 7 en un medio de KCl 1N, la titulación realizada con NaOH, la diferencia entre los valores es considerada como la capacidad de intercambio de la materia orgánica.

Acidez Cambiable: Varios autores citados por Bornemisza (11) propusieron que en adición al hidrógeno, el Al y el hierro son de gran importancia como contribuidores a la acidez del suelo, las bases experimentales de esta teoría se comenzaron a estudiar a partir de las propiedades de arcillas ácidas, usando técnicas físico-químicas. Además se realizaron estudios comparativos entre las arcillas y resinas de intercambio, ya que estas últimas sustancias exhibían propiedades físico-químicas

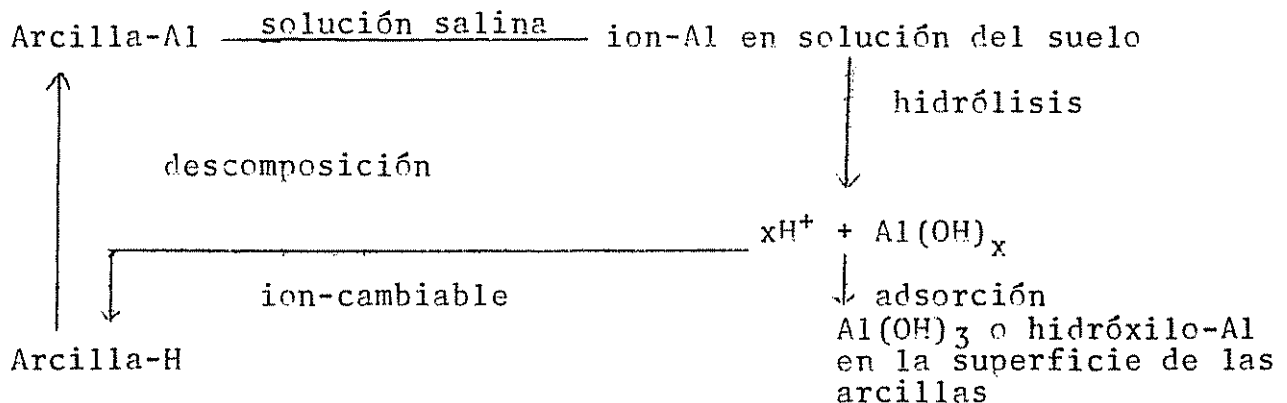
similares a las arcillas sin presentan algunas de las propiedades complejas de estas últimas. Coleman y colaboradores, citados por Bornemisza, informan que cuando se prepararon arcillas usando ácidos diluidos para saturar el complejo iónico con hidrógeno el calor de neutralización obtenido variaba desde 5,4 kcal/mol hasta 6,4 kcal/mol, siendo este valor menos de la mitad de las 13,5 kcal/mol que fue encontrado para resinas de cambio de hidrógeno. Esta última cifra corresponde además al calor de formación de agua cuyo desprendimiento se produce en una neutralización. Resinas de intercambio saturadas con aluminio, dieron resultados similares a los de las arcillas tratadas con ácidos diluidos, esto es, los resultados dieron valores bajos. Un hecho semejante ocurrió usando arcillas separadas de suelos ácidos. Con base en estos resultados, los autores concluyeron que el aluminio juega un papel muy importante en los problemas de acidez del suelo. Al estudiar las curvas obtenidas al valorar arcillas, y suelos ácidos, Coleman e independientemente Low, comprendieron que el comportamiento típico del ácido débil de los suelos, no era característico de las resinas de hidrógeno, sino más bien estos materiales tenían curvas potenciométricas típicas de ácido fuerte. Por otra parte, las resinas saturadas de aluminio presentaban curvas típicas de ácido débil. Low, citado por Bornemisza (11), indica que la valoración de las arcillas-H produjo curvas de valoración típica para ácido

fuerte, similar a las resinas de hidrógeno. La valoración de arcillas-Al por el contrario, resultó en curvas de ácidos débiles similares a las obtenidas para suelos, las arcillas saturadas con mezclas de hidrógeno y aluminio presentaron curvas de valoración con dos puntos de inflexión correspondientes a los elementos usados y su magnitud a las proporciones empleadas de ellos.

Lo anterior deja bien establecido la importancia del aluminio como catión principal de las arcillas ácidas y numerosas investigaciones han comprobado la validez de este supuesto para una gama considerable de suelos de clima tropical (11).

Coleman (17) estudió la hidrólisis del Al en varios minerales de arcilla, comprobando que originan una fuente potencial de acidez. La hidrólisis de iones-Al en suelos produce H^+ que puede inducir en una fuerte descomposición de la arcilla. Esto nos sugiere que las arcillas ácidas en soluciones electrolíticas pueden alterarse, por medio de una reacción autocatalítica, reacción en la que la hidrólisis de Al produce H^+ y los iones H^+ causan la remoción de más Al.

Coleman sugiere el siguiente esquema del rol del Al en el suelo:



Clark, citado por Morelli (47), indica que polímeros de hidróxidos de hierro y aluminio pueden bloquear las cargas de cambio, tanto de las arcillas como de grupos carboxílicos de resina de cambio. Tal bloqueo se incrementa con el aumento de la acidez de cambio.

Skeen y Sumner (70) estudiando el efecto de la concentración de la sal y el pH en extracciones de aluminio, encontraron que cantidades crecientes de aluminio fueron removidas al aumentar la concentración de las soluciones de NH_4Cl de ,1 a ,5 N, y que mientras más bajo fue el pH de la solución más aluminio fue removido.

Pawluk y Carson (52) a través de una evaluación de métodos para determinar acidez cambiante en suelos, encontraron que el método de BaCl_2 TEA pH 8,1 extraía cantidades significativamente más altas que el $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ y NH_4OAc pH 7 y que estos dos últimos se comportaron de una manera muy similar, y extraían cantidades considerablemente mayores que KCl , para los suelos estudiados.

Kissel y Thomas (40) estudiando el método de titulación conductimétrica con NaOH propuesto por Low, encontraron que cuando existe entrecapas de hidroxyl-Al en arcillas de suelos ácidos, no es posible distinguir por este método el aluminio cambiante y la acidez total. Además las titulaciones conductimétricas de suelos ácidos con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dieron una razonable estimación del aluminio cambiante y la acidez total, siendo el método realizado rápidamente.

Recientemente, Rich (61), estudiando aluminio entre capas de vermiculita, demostró la existencia de aluminio adsorbido por las arcillas, no solamente como ión cambiable, monomérico, sino también como polímeros de hidróxilo de aluminio de gran tamaño y diferentes grados de hidratación. Según este autor, los hidróxilos de hierro y aluminio adsorbidos a la superficie de los minerales silicatados se comportan como donadores de protones, siendo responsables en gran parte de la carga dependiente del pH de los suelos. El aluminio puede ser también adsorbido por la superficie interna de las arcillas tipo 2:1 (aluminio adsorbido entre capas), dando origen a los minerales denominados intergradados (12, 61).

Thomas y Coleman (74) realizaron estudios sobre hierro férrico adsorbido a las arcillas por hidrólisis de FeCl_3 0,01 N en solución, equilibrado durante 15 minutos. Las cantidades de hierro adsorbidas fueron calculadas por la diferencia en la concentración de la solución inicial y la solución después de equilibrada con el suelo. La cantidad de hierro adsorbido siempre excedió a la CIC original en un 10 a 15%, excepto en la vermiculita. El exceso de hierro fue lavado con agua, el Fe adsorbido fue removido con soluciones de sales no amortiguadas de NaCl N. La cantidad de hierro en la solución desplazada con NaCl N fue determinada por colorimetría de Fe-HCl complejo en HCl 6 N. En algunas arcillas saturadas con hierro, apreciables cantidades de hidrógeno, aluminio y magnesio

aparecieron en lugar de Fe^{+++} y el equivalente de los cationes reemplazados fue menor que la capacidad de intercambio original. En las arcillas montmorillonitas 15% de la acidez cambiabile fue presentada con hidrógeno y Al. En hectorita apreciables cantidades de hidrógeno y magnesio fueron desplazadas de la arcilla saturada con hierro. La vermiculita fue imposible de saturar con Fe. La montmorillonita y hectorita adsorbieron 138 y 114 meq/100 g respectivamente, de hierro de las soluciones con que fue equilibrado y fue desplazado con NaCl N 82 y 58 meq de hierro/100 g. La capacidad de intercambio original fue de 112 y 92 para montmorillonita y hectorita. En suelos ácidos la hidrólisis de hierro resulta en la aparición de Al cambiabile. La ausencia de hierro cambiabile resulta en óxidos hidratados de hierro no cambiabile reduciendo la CIC efectiva.

Numerosos investigadores (43, 48, 49, 57, 70) intentando determinar el Al cambiabile por diferentes técnicas de extracción con soluciones extractoras tales como Morgan pH 4,8 NH_4OAc o KCl N han encontrado valores entre 1 y 6 meq/100 g de Al en muy distintos tipos de suelos ácidos. Con el método de Morgan Martini (45) señala que extrajo más Al cambiabile de andosoles recientes que de suelos volcánicas más viejos, y que planosoles y latosoles no rebasaron ,3 meq/100 g de Al cambiabile. Pratt (57) mediante extracciones de KCl N señala valores entre 1,6 y 2 meq/100 g de Al cambiabile en algunos suelos ácidos de Brasil.

Estudios realizados por Morelli y colaboradores (48), concernientes al efecto del encalado sobre el complejo de cambio, indican que las dosis de encalado disminuyeron el aluminio e hidrógeno cambiante determinados por el método de Yuan ligeramente modificado. En efecto dichos valores disminuyeron de 4,19 a ,00 y de ,71 a ,31 para aluminio e hidrógeno respectivamente, siendo las dosis de encalado de ,00, 3,78, 7,56, 15,2 y 30,2 ton/ha.

Bornemisza e Igue (12), en estudios concernientes a óxidos libres de hierro y aluminio en suelos tropicales concluyen, que estos materiales constituyen una fracción importante de muchos suelos del área tropical, y su contenido máximo supera el 25% en 12% de los suelos estudiados y en un 64% de las muestras tenían más de un 14% de R_2O_3 . Solamente una de las muestras de los latosoles estaba por debajo de ese valor, mientras que en los andosoles lo sobrepasaba. El contenido de óxidos de aluminio libres, variaba entre 1,3 y 20,6%, mientras que el óxido de hierro libre osciló entre ,9 y 11,8%.

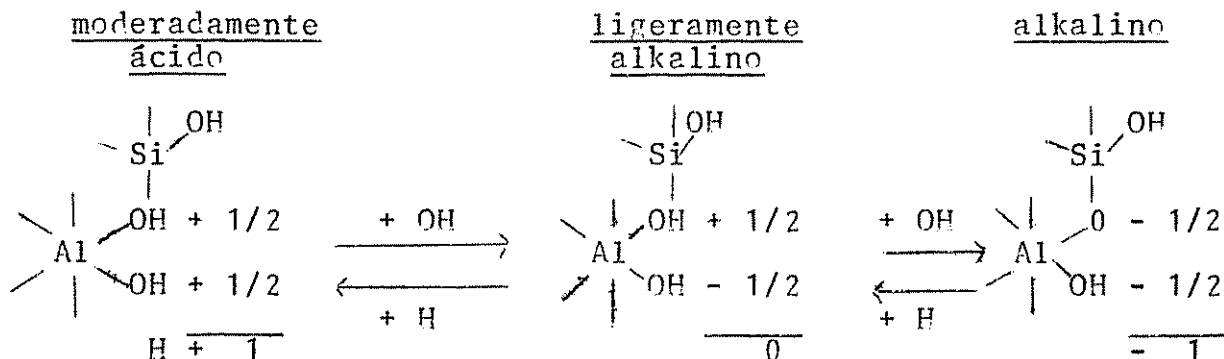
Skeen y Sumner (70) idearon un método para determinar Al-cambiable en suelos ácidos cuyo principio está basado en controlar la cantidad de Al no cambiante del Al removido, de modo que éste pueda ser medido por un factor de corrección. Del total del Al extraído se sustrae el Al no cambiante y la diferencia es expresada como Al cambiante. El Al cambiante es desplazado con dificultad por cationes de sal neutra no amortiguada. Sin embargo, por éstas puede ser efectivamente

removido por una larga serie de extracciones sucesivas. Las condiciones experimentales con respecto al suelo indican, que la relación de períodos de contacto de la solución extractora, se mantiene constante durante la extracción, cuando la cantidad de Al no cambiante disuelto en las series de las extracciones deberá ser constante, la suma de las contribuciones de las extracciones de este principio puede ser entonces sustraído del total de Al para dar una estimación del Al cambiante. Estos autores estudiaron también con respecto a este método la influencia de una serie de soluciones extractoras para suelos ácidos, encontrando que el NaCl y NH_4Cl , 2N fueron los que obtuvieron valores más elevados, aunque éstos no pasaron de 5,5 meq/100 g.

2.2.2 Componentes de CIC

El concepto de variación de la carga eléctrica en las arcillas en función del pH, fue introducido por Schofield (1949), y éste atribuyó la carga constante o permanente a la substitución isomórfica en las arcillas, y la carga variable o dependiente de pH a la ionización del H de los grupos SiOH. Según Coleman y Thomas (19), el concepto de carga permanente es totalmente válido si se trata de arcillas cristalinas. Sin embargo, su extensión a suelos con fracción mineral dominado por minerales intergradados o alofán, el concepto no tiene la misma validez. La ionización de grupos SiOH es de poca importancia en el rango de pH 7 a 8, así que la mayor parte

de la carga dependiente de pH del suelo es debida al complejo de filosilicatos sesquióxidos. El posible efecto de acidez en los grupos silanoles marginales de las arcillas está indicado en el siguiente esquema, según Schofield y Sampson(1953), modificada por Rich (1968).



Ninguna carga es indicada para el grupo SiOH, siendo el pK del grupo SiOH cerca de 9,7 ($\text{Si-OH} \rightleftharpoons \text{SiO}^- + \text{H}$) sería activo solamente a pH muy elevado. En cambio el grupo $(-\text{Al OH}_2) + 1/2$ que se presenta en la gibbsita, polímeros de hidróxido de Al ($\text{Al}(\text{OH})_n^{3-n}$) - iones $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ son responsables de cargas variables.

Respecto a minerales amorfos como alofán la substitución parece ser bastante complicada. Varios autores sugieren que el alofán presenta una CIC aparente debido a dos causas: una, a la retención de moléculas de sales y la otra, al desarrollo de cargas positivas y negativas por fenómenos de protonación y desprotonación de grupos Si-OH a Al-OH.

Varios autores citados por Besoain (6) indican que el alofán es un coloide de naturaleza anfotérica, capaz de

intercambiar cationes y aniones simultáneamente. Bajo pH 5,5 adquiere carga positiva y entre pH 6 y 7,5 adquiere elevada carga negativa, de modo que la carga puede considerarse como esencialmente variable. El pH isoeléctrico es relativamente alto, alrededor de 6,0. Iimura y Egawa mencionados por el mismo autor (6), atribuyen la CIC parcialmente a disociación de H^+ desde grupos silanoles ($-Si-OH$) y parcialmente a variaciones en el estado de coordinación del aluminio, de octaédrica a tetraédrica. En intercambio de aniones se produciría contrariamente, por disociación de grupos OH^- desde silanos y $-Al-OH$ octaédricos. Ambas, CIC y CIA serían dependientes del pH y de la concentración de la solución de equilibrio. Por otra parte Wata y Ataka (1959) consideran que el intercambio de iones se originaría por dos mecanismos de naturaleza y magnitud diferente. El primero sería de naturaleza electrostática, llamado "atracción coulombica de cationes y aniones" y sería equivalente al número de cargas positivas o negativas. Las cargas provendrían de la disociación de H^+ de los grupos OH^- pertenecientes a grupos $Si-OH$ y $-Al-OH$ entre pH 4 y 7, situados en bordes. Este mecanismo dependería del pH, y en mucho menor grado, de la concentración de la solución; sería una reacción normal de intercambio de cationes. El segundo mecanismo, llamado "atracción no coulombica de cationes y aniones" correspondería a una retención de moléculas de sales con cantidades equivalentes de cationes y aniones. Dependería de

la concentración de la solución neta no del pH. Una parte considerable de la CIC y CIA del alofán sería de naturaleza no coulombica. Esta adsorción física de moléculas de sal en los espacios intersticiales de las unidades de estructura, en donde estas moléculas podrían adquirir una estabilidad adicional debida a fuerzas de Van der Waals. Una situación semejante podría producirse por adsorción de materiales húmicos.

Coleman y colaboradores (20) llevaron a cabo estudios en suelos ácidos de Carolina del Norte, para CIC de carga permanente y dependiente de pH. Consideraron como CIC-p. la suma total de los cationes cambiabiles incluyendo Al e hidrógeno. Estos dos últimos cationes fueron desplazados por medio de lixiviación de KCl 1N. Consideraron como CIC-d.pH la acidez titulable con BaCl_2 -TEA que quedaba después de la lixiviación de la sal neutra de KCl. Los suelos de tierras altas bien desarrollados tenían una CIC-p. pequeña y gran CIC-d.pH. Los suelos latosólicos tenían un promedio de CIC-p. sobre CIC-d.pH más pequeño que los podzólicos rojo-amarillos. En suelos ácidos, el catión predominante fue Al, mientras que Ca y Mg neutralizaban casi toda la carga permanente en suelos con pH sobre 6. Estos autores consideraron que es preferible calcular el valor V basándose en la CIC-p. La lixiviación de suelos con soluciones neutras de cationes alcalinos o alcalino-térreos no amortiguados elimina iones cambiabiles ligados electrostáticamente, lo cual es considerado como neutralizar las

cargas permanentes de los minerales del suelo. Sin embargo, las soluciones de sal amortiguada, no solo desplazan iones cambiables ligados a la carga permanente, sino que también neutralizan parte de la carga ácida débil y carga dependiente del pH.

Pratt y Bair (56) indican que en suelos con altos contenidos de montmorilonita, caolinita y cuarzo con un pH de 3,6 12 meq/lt de solución de Al cambiabile fueron extraídos con soluciones de KCl 1N, mientras que suelos con un alto contenido de minerales amorfos no pudo ser detectado Al cambiabile en extractos hechos también con la misma sal (KCl). Estos últimos suelos presentaban pH de 4,4, 5,6 y 5,7. En cuanto a la acidez dependiente del pH, los suelos con altos contenidos de montmorilonita y Al cambiabile presentaban valores de 23,9 y 21,8 meq/100 g de suelo, mientras que los suelos con altos contenidos de minerales amorfos y Al no detectable exhibían valores entre 17,6 y 19,1. La CIC-d.pH medida por este método en las arcillas separadas de los suelos, los suelos con altos contenidos de minerales amorfos, presentaron incrementos de más o menos de 2 a 7 meq para pH 3 y 8 respectivamente. Los suelos preponderantemente montmorilonítico incrementaron de 24 a 47 meq entre pH 3 a 8 respectivamente.

Houng y colaboradores (33) comparando las curvas de cambio obtenidas en minerales de arcilla, arcillas alofánicas, suelos y en sílice sintética, aluminio, silicato y geles de

hidróxido de aluminio, indican que parece ser que en los geles sintéticos y arcillas alofánicas, las cargas permanentes probablemente se deben a átomos de Al coordinados tetraédricamente en la red aluminosilicea.

De acuerdo al modelo de alofán de De Villiers y Jackson, citados por Besoain (6) la carga negativa proviene de la sustitución isomórfica de Si por Al en coordinación tetraédrica y que alcanza a un valor máximo de 25% (1 Al por cada 4 Si), tomando en cuenta las restricciones de Milliken y colaboradores, para los geles de aluminosílice sintético. Grupos hidroxil-Al positivos (es decir, grupos $-\text{Al}(\text{OH})_2^{0,5+}$, situados en bordes o en unidades discontinuas de hidroxil-Al hexacoordinado, $-(\frac{1}{2} \text{OH})_4\text{Al}(\text{OH}_2)_4^{1+}$), bloquearían o balancearían parcialmente el exceso de cargas negativas del tetraedro de aluminio. Una desprotonación en los grupos positivos de hidroxil-Al, esto es, $-\text{Al}(\text{OH}_2)^{0,5+}$, deja libre la carga negativa del tetraédro (de sustitución isomórfica) que estaba bloqueada por estos grupos de hidroxil-Al. Un mecanismo de esa naturaleza es el que determinaría la carga (CIC-d.pH) histerisco que se produce en los suelos con abundante cantidad de óxidos-hidróxidos de aluminio, en arcillas alumínicas y alofán.

2.2.3 Factores que afectan la determinación de la CIC

Tipo de Cation y Anión: Sawhney y colaboradores (68) han realizado estudios sobre la influencia de diferentes cationes sobre la CIC, usando para saturar los suelos cationes

fijables, como NH_4^+ y K^+ y cationes no fijables tales como Ca^{++} y Na^+ , utilizando suelos montmoriloníticos y otros ricos en vermiculita. En muestras montmoriloníticas obtuvieron valores de CIC muy próximos, tanto con Ca^{++} como con K^+ . Para las muestras ricas en vermiculita, la CIC medida al saturar con K^+ y reemplazar con NH_4^+ , fue mucho menor que al saturar con Na^+ o con NH_4^+ . Cuando se utilizó NaOAc , como solución reemplazadora, en suelos saturados con Ca^{++} , los valores de CIC fueron significativamente mayores que cuando se usó NH_4OAc .

Wada y Harada (77) en estudios sobre la concentración y tipo de catión usado para medir la CIC en suelos y arcillas, determinaron que el efecto de la concentración salina de equilibrio parece más marcado en arcillas que contienen alofán más imogolita, con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ alrededor de 1, siendo seguido por el alofán con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2, posteriormente por haloisita, y finalmente montmorilonita. Referente al efecto del catión utilizado, los valores más altos de CIC se obtuvieron para un suelo con alofán más imogolita cuando se usó Ba o Ca como cationes saturadores. En un suelo alofánico K, Na y NH_4 dieron valores más elevados de CIC y en una muestra de haloisita, K y NH_4 dieron los valores más elevados, aumentando éstos también con la concentración de la sal, como en los dos suelos anteriores. En una muestra montmorilonítica, el amonio dió valores más altos,

sin que se notara influencia en la concentración de la sal utilizada. El método para evaluar la CIC propuesto por estos autores, elimina el lavado de las sales de exceso por medio de pesadas consecutivas con el suelo seco y de la cantidad de solución equilibrada que queda después de la saturación, conociendo el volumen y la concentración de la sal de saturación, se calcula el exceso de sal retenida. De esta manera se evitan errores tanto por hidrólisis en los procesos de lavaja como por retención por un deficiente lavado.

Birrell (8) señala que la CIC de los suelos alofánicos, determinada por el método convencional de lixiviación, es dependiente del tamaño efectivo de los cationes utilizados de la concentración de la solución lixiviada, así como de la fuerza y el volumen del alcohol utilizado en el lavado. Indica además que la adsorción no ocurre en ausencia de agua, y que está influenciada por el equilibrio de los valores de pH de las soluciones. La adsorción de cationes de estos suelos se asemeja al comportamiento de Al_2O_3 hidratado. Los aniones OAc^- y Cl^- son adsorbidos en cantidades más pequeñas que los cationes. Experimentos de titulación indican que suelos que contenían alofán al igual que la montmorillonita mostraban poca o ninguna tendencia de retener iones H^+ cambiables, tales suelos presentaban gran superficie específica 270 a 330 m^2/g de suelo. La curva de titulación de un suelo saturado de H^+ y de un suelo no saturado, son idénticas. Pudiéndose observar que las sumas de las bases más H^+ cambiabile es menor que la CIC, y la diferencia es mayor cuanto más concentrada sea la solución extractora. La Cic aumenta con la concentración de NH_4^+ en la

solución saturante y baja con el volumen de OH cambiante en el lavado, tanto para suelos volcánicos, alofánicos como lateríticos.

Endredy y Quagraine (26) estudiaron la influencia del catión de cambio mono- o divalente sobre la CIC en suelos tropicales, encontraron que mientras suelos montmoriloníticos mostraban pocas diferencias, suelos caoliníticos podían diferir considerablemente. Además, encontraron que la mayor parte de las diferencias se originan de la parte mineral y no en la orgánica. Parece que el proceso de cambio con catión divalente es relativamente estequiométrico, excepto en suelos alofánicos donde hay una adsorción molecular de la sal.

Kanehiro y colaboradores (38) han investigado el efecto de la deshidratación del suelo secado al sol, y en hornos a 105°C, comprobando que la CIC se redujo significativamente, y que esta reducción se incrementó con el aumento de precipitación en la región a que pertenecían los suelos. La profundidad de los perfiles incrementó el efecto. Un hidral húmico latosols bajó de 125,8 meq/100 g a 37,6 meq/100 g en 100 días de deshidratación al sol. La remoción de la cubierta vegetal en un suelo virgen, causó un detrimento en la CIC de 16,8% en horizontes superficiales al final de un período de 10 meses en un latosol húmico. La CIC fue medida por el método de NH_4OAc pH 7.

Kanehiro y Sherman (38) y Schalscha y colaboradores (69) han estudiado el efecto del secamiento en suelos derivados de

cenizas volcánicas con altos contenidos de minerales amorfos sobre algunas de sus propiedades, nos informan que CIC se disminuyó en suelos secados, siendo este proceso no reversible.

Estudios concernientes a la pérdida de CIC por tratamiento térmico a más de 200C bajo atmósfera de nitrógeno en andosoles jóvenes derivados de cenizas volcánicas recientes y con la fracción activa constituida por material amorfo, mostró un detrimento en la CIC de 20% (39).

Rich (61) estudió, en algunos suelos retentivos de sales, la eficiencia de varios solventes en la remoción del exceso de sal de saturación usada en la determinación de la CIC. Los suelos saturados con CaCl_2 , con predominancia de arcillas 2:1, retenían sólo una pequeña cantidad de Cl^- , luego de dos lavados con agua y tres de metanol; en cambio, suelos con predominio de caolinita y óxidos de Fe y Al retuvieron cantidades apreciables. El agua y el metanol fueron los solventes más eficientes en el lavaje de las sales de exceso. Este autor observó, además, que si los suelos eran tratados con un acetato, todos los tipos de suelo retenían cantidades significativas de esta sal, luego de seis lavados con metanol. Rich sugiere que, en suelos con altos contenidos de minerales amorfos, los mecanismos de retención de sales deben ser múltiples y complejos. Concibe que esta retención sea la resultante de una interacción entre grupos hidróxidos de Fe y Al y la sal saturante. Es decir, grupos de hidróxidos de Fe y Al son retenidos

por la arcilla como iones o polímeros cargados positivamente. Al introducir una sal los aniones de esta serían retenidos por los grupos Fe y Al, mientras que los cationes serán retenidos por cargas negativas de la materia orgánica asociada o cargas negativas libres de la arcilla. Sería un fenómeno esencialmente electrostático.

Acentuadas diferencias entre los valores de la CIC han sido señaladas para el alofán (35), siendo ello debido principalmente al alto grado de hidrólisis de los cationes cambiables durante el proceso de lavado con alcohol acuoso. Así como la alteración de la composición de la superficie y las cargas electrostáticas que se producen como respuesta a las variaciones de pH en la solución con que se saturó el suelo en la determinación de la CIC.

Encalado: Las características físico-químicas principales en los suelos ácidos, desarrollados bajo condiciones de alta precipitación, provocan una lixiviación de los cationes alcalinos y alcalino-térreos, predominando en su complejo de cambio el aluminio y el hidrógeno. Estos cationes junto con el hierro determinan una reacción ácida en los suelos. La hidrólisis del hidroxialuminio en las soluciones del suelo produce iones hidrógeno que ayudan a su vez a descomponer más aluminio en las arcillas aumentando, por consiguiente, la acidez del suelo (11, 17).

Numerosas investigaciones se han llevado a cabo para lograr correcciones del pH por adición de cal en suelos ácidos.

Puede considerarse además que las enmiendas calcáreas constituyan una práctica común, y que tienden a eliminar la toxicidad de algunos elementos provocada por la reacción ácida existente, sabiendo de antemano, que existen correlaciones positivas altamente significativas entre calcio cambiante y aluminio extraíble, y correlaciones negativas también altamente significativas entre aluminio extraíble y el pH (13, 48, 64).

Morelli y colaboradores (48) estudiando el efecto de encalado sobre la CIC, encontraron que mientras métodos de sales no amortiguadas incrementaban notablemente la CIC por las adiciones de cal, los valores de CIC obtenidos con métodos de sales amortiguadas como NH_4OAc no presentaban variación significativa.

Algunos trabajos realizados en suelos ácidos de Costa Rica, indican que las adiciones de cal no influyeron en la CIC determinada con sales amortiguadas, pero en cambio disminuyeron notablemente el aluminio extraíble con NH_4OAc (55).

Ríos y colaboradores (63) estudiando el efecto del encalado en suelos ácidos de Panamá, sobre el aluminio y el hierro extraíble, encontraron correlaciones altamente significativas para la extracción de estos elementos y la adición de cal.

Fishell y colaboradores (28) estudiando los efectos del encalado sobre las propiedades de cambio y la acidez, encontraron que la CIC de arena fina aumentó linealmente con el aumento de pH de 2,3 a 9. El rol del aluminio en la reducción de

la CIC se midió por adiciones de sales de aluminio previas a la adición de calcio. Mediante extracciones de aluminio con sales neutras, determinaron concentraciones que en condiciones normales serían tóxicas a las raíces de las plantas, por lo cual suponen que la adición del calcáreo eliminaría la posibilidad de que ocurriera tal efecto.

Bhumbla y McLean (7) llevando a cabo estudios en suelos ácidos podzólicos sobre neutralización de acidez y estimación de necesidades de cal así como variación de la CIC. En suelos incubados en húmedo por siete meses llegaron a la conclusión que la acidez dependiente del pH disminuye con el encalado, el NH_4OAc obtuvo valores de acidez mayores que el NaOAc . La acidez dependiente del pH medida con $\text{BaCl}_2\text{-TEA}$ disminuyó notablemente al incrementar el encalado. Los valores de la CIC medidos con KCl incrementaron al incrementar el encalado. Esto significa que algunos cationes que ocupan las posiciones de cambio en los suelos ácidos, no fueron intercambiados por K^+ al emplear soluciones de 1N de KCl , pero los iones Ca^{++} que los desplazaron durante los períodos de incubación fueron desplazados fácilmente. No hubo influencia del encalado sobre la CIC medida con soluciones de NH_4OAc N pH 7, y que cuando se lavaron los suelos primero con 400 ml de NH_4OAc N pH 4,8 y luego con la misma solución a pH 7, se obtuvieron los mismos valores que con el lavado directo de soluciones a pH 7. El lavado con KOAc pH 7 dió los mismos valores que el NH_4OAc .

Con el KCl y CaCl_2 hubo influencia sobre los valores de CIC siendo más bajos que con los de acetato, y que lo que Coleman denomina CIC permanente suma de cationes pH del suelo fue mismo orden que la CIC con KCl y CaCl_2 en los suelos con altas dosis de encalado. El aluminio extraíble y el porcentaje de materia orgánica exhibían una alta correlación y tanto el hidróxido de aluminio y el aluminio complejado con la materia orgánica, probablemente no serían extraídos con la solución de KCl. A partir de los datos obtenidos no fue posible indicar que formas de Al predominaban en estos suelos. Sin embargo, es evidente que la acidez dependiente de pH medida con el método de BaCl_2 y TEA no solo incluye los iones H^+ débilmente unidos, desplazables a un pH más alto, sino también la acidez relacionada con el aluminio extraíble que forma complejos o hidróxidos de Al. Los cationes ácidos parecen ser iones de Al que se convierten en $\text{Al}(\text{OH})_3$ cuando los suelos son encalados o incubados liberando así sitios de intercambio para facilitar el intercambio con otros cationes. Así mismo son convertidos en $\text{Al}(\text{OH})_3$ cuando los suelos se equilibran por períodos cortos con solución amortiguada, en cuyo caso la CIC es normal y constante para los suelos con distintos niveles de encalado.

2.3 Resinas de Intercambio Catiónico

Antecedentes: Adams fue el primero en utilizar resinas de intercambio para remover sales en tratamientos de aguas duras a fines del siglo pasado. Pero la tecnología de resinas

de intercambio iónico se inicia realmente en 1944, cuando D'Alelio de la General Electric Corporation, sintetizó resinas de poliestireno, las cuales poseían una elevada capacidad de intercambio y resistencia química y mecánica (64).

Un gran número de investigadores ha utilizado las resinas de intercambio iónico en la realización de estudios tendientes a interpretar los fenómenos de cambio. Se les ha utilizado, también, como simuladores del proceso, en un afán de llegar a comprender los complejos fenómenos físico-químicos ligados al intercambio de cationes y aniones en suelos y arcillas (15, 18, 25, 30, 31, 51, 65, 67). Podría aseverarse que, debido a estas resinas, se ha podido interpretar un gran número de mecanismos, ya que su comportamiento es muy similar al que exhiben las arcillas y materia orgánica, compuestos responsables, en gran medida, de la actividad de los suelos.

Síntesis: Las resinas de intercambio catiónico están constituidas principalmente, por polimerización de sustancias hidrocarbonadas, las cuales constituyen una red o matriz donde se localizan cargas negativas fijas. En esta matriz son introducidos grupos ácidos, generalmente por tratamientos de ácidos concentrados y temperatura. Esquemáticamente su síntesis sería:

Reacción de intercambio: Palma (51), citando a Boyd y colaboradores, pone de manifiesto la influencia que tienen algunos factores en la tasa de cambio, entre ellos, la naturaleza de la resina y el tamaño y concentración de los iones que van a ser intercambiados. Una reducción en el tamaño de las partículas de la resina implica un aumento en la tasa de cambio, hecho que hace suponer que el factor determinante sea algún proceso de difusión. En efecto, éstos son: la difusión de los iones a través de una membrana líquida que rodea la partícula de la resina, y la difusión de estos iones dentro de las partículas de la resina.

Según Salmon y Hale (67) en ausencia de complicaciones tales como formación de complejos entre los sistemas de cambio, la distribución de los iones entre la resina y la solución, y por la afinidad relativa que presentan los cationes con la resina. La afinidad relativa por dos o más cationes de la resina que están compitiendo por un mismo sitio de cambio, puede expresarse de la siguiente manera:



Por lo tanto la afinidad relativa de los iones en cuestión puede ser representada en general por la siguiente ecuación:

$$\frac{(B_R)}{(A_R)} = K_A^B \frac{(B_S) I_B}{(A_S) I_A} \quad 1$$

donde:

B_R y A_R son concentraciones de los dos cationes en la resina.

B_S y A_S son las concentraciones en la solución.

I_B y I_A son los correspondientes coeficientes de actividad.

K_A^B es el coeficiente de acinidad de los dos iones.

Si no se aplican las correcciones de actividad, se tiene la relación simple:

$$\frac{(B_R)}{(A_R)} = K_{CA}^B \frac{(B_S)}{(A_S)} \quad 2$$

donde:

K_{CA}^B representa el coeficiente estequiométrico de afinidad relativa.

El término K_{CA}^B es conocido como el coeficiente parcial de afinidad relativa, interpretándolo según Salmon, en la siguiente forma: si K_{CA}^B es mayor que la unidad y en ausencia de factores de complicación en la solución, la resina tiene una mayor afinidad por el ion B que por el A. Si es menor que la unidad, la afinidad por el ion A es mayor que por el ion B. Esta relación simple se admite si se aplica al equilibrio de intercambio la ley de acción de masas. Tratamientos cuantitativo más específico se debe considerar el coeficiente de actividad iónica, y el efecto energético de expansión en la fase de la resina. La relación anterior se puede escribir en la siguiente forma:

$$\frac{x_R^B}{1-x_R^B} = K_{CA}^B \frac{x_S^B}{1-x_S^B} \quad 3$$

donde:

X_R^B y X_S^B son fracciones equivalentes del ion B en la resina y en la solución, definidas así:

$$X_R^B = \frac{(B_R)}{(A_R) + (B_R)} \quad 4 \quad X_S^B = \frac{(B_S)}{(A_S) + (B_S)} \quad 5$$

Si K_{CA}^B es la unidad entonces:

X_R^B es siempre igual a X_S^B ;

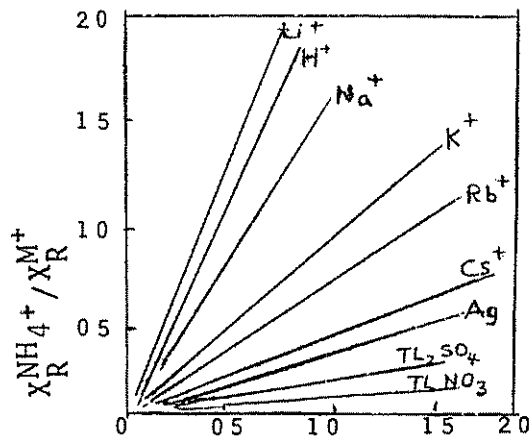
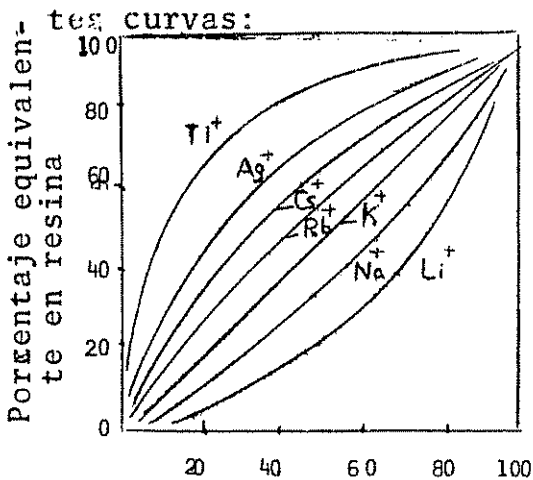
si K_{CA}^B es mayor que la unidad entonces

X_R^B es siempre mayor que X_S^B ; y

si K_{CA}^B es menor que la unidad entonces

X_R^B es siempre menor que X_S^B

Afinidad relativa de los iones: Algunos resultados obtenidos con cationes monovalentes, son expresados en las siguientes

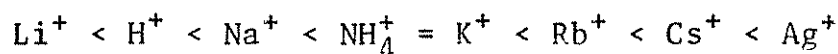


Porcentaje equivalente en solución

$$\frac{(NH_4^+_S)}{(M^+_S)}$$

Figs. 2 y 3. Cationes cambiables de una resina fuertemente ácida equilibrada con cationes monovalentes según Kressman y Kitchener.

Experimentos llevados a cabo con resinas fuertemente ácidas, saturadas con amonio, y soluciones de cationes apropiados permiten administrar que: $K_{cK}^{NH_4}$ o sea NH_4 y K son cationes de afinidad muy parecida para la resina. En cuanto a los otros cationes presentan afinidades mayores o menores. En la Figura 3, derivada de la ecuación 2, se ha representado la relación de las concentraciones o fracciones equivalentes a dos iones en la resina versus la relación de las concentraciones en la solución, obteniéndose líneas rectas cuyos gradientes corresponden al coeficiente de afinidad relativa. De estos experimentos se puede establecer que los cationes estudiados en este tipo de resina (67) se ordenan según la serie liotrópica:

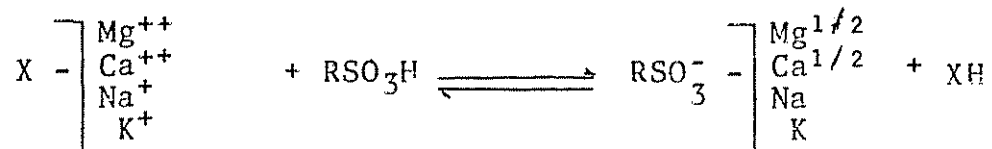


Helffferich, citado por Palma (51), indica que los factores que influyen en la adsorción de iones por las resinas son: a) los iones de valencia más alta; b) los iones de volumen pequeño; c) los iones con mayor polaridad; d) los iones que interaccionan más fuertemente con los grupos iónicos fijos o con la matriz estructural de la resina y e) los iones que participan menos en la formación de complejos con el co-ión.

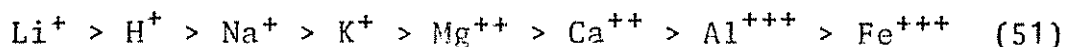
Y que por regla general, la selectividad de una resina de intercambio es favorecida por el aumento de su red estructural, y la disminución de la concentración y temperatura de la solución. El hinchamiento o expansión de las resinas es

favorecido por solventes no polares, bajo número de celdas estructurales, alta capacidad de intercambio, fuerte tendencia a la solubilidad de grupos iónicos fijos, altas proporciones contrarias y de solubilidad elevada, iones contrarios de valencia baja y baja concentración de las soluciones externas, y la capacidad de cambio o posibilidad de reemplazo de un ión por otro, varía de acuerdo con el radio efectivo de los iones hidratados similarmente al comportamiento de los minerales de arcillas.

Las resinas fuertemente ácidas del grupo sulfónico son las mejores resinas de intercambio catiónico que existen en la actualidad. Estas resinas pueden ser regeneradas una vez que hayan sido saturadas por cationes mediante tratamientos de soluciones de ácidos fuertes, reemplazando los cationes de saturación por hidrógeno. De este modo se convierten en una sustancia insoluble de características fuertemente ácidas, que por adición de soluciones diluidas de cationes, originan la siguiente reacción, donde X^- puede ser el suelo o una solución:



La afinidad relativa de ciertos cationes para la resina tiene una gran influencia en la eficiencia de intercambio, en general la afinidad de los cationes para estas resinas se ordenan en la siguiente serie liotrópica:



Hsu (34), en estudios referentes a la precipitación del fósforo por aluminio cambiabile utilizando una resina saturada con aluminio, ha obtenido resultados muy similares a los logrados con arcillas.

Tabikh y colaboradores (73), en estudios concernientes a la histeresis de los cationes cambiabiles en minerales de arcillas, han utilizado una resina ácida de intercambio catiónico.

Coleman, Harward, Rich, Bauman, Eichorn, Krishnamoorthy, Overstreet, Garrels, Christ, Blackmon, Boyd, además de otros autores citados por Coulter (21), trabajando con resinas de intercambio, han hecho valiosas contribuciones en el estudio de la físico-química del hidrógeno y aluminio en suelos y arcillas.

3. MATERIALES Y METODOS

El presente estudio se llevó a cabo en los laboratorios de suelos y radioisótopos del Programa de Energía Nuclear del IICA-CTEI en Turrialba.

Los suelos empleados en este trabajo fueron: Birrisito, Cervantes, Colorado, Coronado y Torito, todos ellos derivados de materiales volcánicos y con influencia de depositos recientes de cenizas volcánicas.

3.1 Descripción de los Suelos

Birrisito: Dóndoli y Torres (24), lo señalan como un suelo desarrollado de cenizas volcánicas depositadas sobre lava andesítica con horizonte A muy orgánico, negro, poroso y muy permeable; un horizonte B₃ arcilloso, areno arcilloso, y un tercer horizonte constituido por la transición del material lávico. Knox y Maldonado (41) indicaron que el material parental del horizonte A fue una ceniza volcánica depositada sobre un horizonte B₁ originado de una lava andesítica la cual fue sometida a una meteorización considerable. Indican también que el horizonte B es de textura grasosa y de una estructura débil tixotrópica que se dishidrata irreversiblemente, y lo clasifican según la 7a. Aproximación como un Oxic Dystrandept, Ashy Isohyperthermic.

Cervantes: Dóndoli y Torres (24), lo describen como suelos originados de ceniza volcánica sobre un manto de lava

andesítica reciente. Estos suelos son delgados y pedregosos con un estado de meteorización poco avanzado. Knox y Maldonado (41) indicaron que se desarrolló a partir de ceniza y lava y el contenido de fragmentos gruesos altos, los horizontes son variables e intermitentes y que aparentemente la superficie del manto de lava fue muy irregular y la ceniza se acumuló en grietas sin cubrir completamente las rocas. El grado de meteorización de los minerales y la diferenciación de horizontes parece pequeño en relación a la edad máxima, 13,800 años, del manto de lava. Tiene un epipedón húmbrico y según la 7a. Aproximación, lo clasificaron como Umbric Vitrandept, Ashy-Skeletal Isothermic.

Coronado: Descrito por Vargas y Torres (76), el suelo Coronado fue desarrollado a partir de depositación de materiales piroclásticos finos (cenizas), tienen perfiles muy profundos hasta de 10 metros. El suelo es muy friable y con gran capacidad de retención de agua. Son suelos relativamente jóvenes con buen drenaje interno.

Colorado: Dóndoli y Torres (24) los han descrito como suelos bien drenados, rojizos, arcillosos y profundos en pendientes que van de 15 a 40 por ciento, que se han desarrollado a partir de meteorización de lava andesítica. Por otra parte, Aguirre (2) lo clasifica como inceptisol Tropept Typic Dystropept.

El suelo Torito es un andosol muy parecido al Birrisito pero con un mayor grado de meteorización*.

* Comunicación personal, F. Maldonado (1971) IICA, Turrialba.

3.2 Métodos Analíticos

Todos los valores obtenidos se refieren a peso seco a 110 C.

3.2.1 Determinaciones químicas generales

pH: Método potenciométrico

relación suelo/agua 1:25.

Materia orgánica: (Método de combustión húmeda de Walker y Black modificado por Saíz del Río y Bornemisza) (66).

Destrucción de materia orgánica: Se realizó mediante acción de H_2O_2 al 30% p/v hasta el contenido de materia orgánica determinado por el método de Walker y Black fue inferior a 1%.

3.2.2 Métodos de CIC

Los métodos de CIC utilizados en este experimento fueron:

- 1) Método de NH_4OAc , original de Bower y colaboradores (14) modificado por Diaz-Romeu y Balerdi.
- 2) Métodos de $Ca(OAc)_2$, $CaCl_2$ y $BaCl_2-TEA$, adaptados de métodos convencionales por el autor.
- 3) Métodos de $^{45}Ca(OAc)_2$ y $^{45}CaCl_2$, modificados por el autor, del método original de Blum y Smith (10).
- 4) Método de $Ca(OAc)_2$ con control de error por lavaje elaborado por el autor.

5) Método de resina de intercambio iónico elaborado por el autor.

La descripción de estos métodos se dá a continuación:

Método NH_4OAc : Suelo seco al aire, equivalente a 1 g de suelo seco a 110C, se pone en tubos de centrífuga de 50cc. Se añaden tres porciones de 33 ml de NH_4OAc 1N, pH 7, dejando la primera en reposo durante 12 horas y agitando luego, durante 10 minutos y agitando la segunda y la tercera porción durante una hora en agitador horizontal. Se recuperan los extractos, y, completando volumen, se determinan las bases de cambio. El exceso de NH_4OAc que quedó en el proceso de saturación es removido con tres porciones de etanol de 33 ml agitando la primera por 10 minutos y las dos restantes por 5 minutos en agitador horizontal. En seguida se desplaza el amonio con tres porciones de 33 ml de KCl o NaCl 10% pH 2,5, agitando por 10 minutos y centrifugando, el sobrenadante se recupera en volumétricos de 100 ml, se lleva a volumen y se retiran alicuotas para determinar amonio por micro-Kjeldahl.

Método $\text{Ca}(\text{OAc})_2$: Se pesa en balanza de torción el equivalente a 1 g de suelo seco a 110 C, tamizado a 2mm, Se coloca en tubos de centrífuga de 50 ml y se lava con cuatro porciones de 25 ml de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ 1N pH deseado, agitando en agitador horizontal, la primera por 12 horas y las tres restantes por 1 hora. Saturado el suelo con $\text{Ca}(\text{OAc})_2$, se lava el exceso de sal con dos porciones de 25 ml de agua destilada agitando durante 15 minutos y con tres porciones de 25 ml de etanol

agitando por 1 hora en agitador horizontal, luego se desplaza el Ca con cuatro porciones de 25 ml de NH_4OAc 1N pH7, agitando durante dos horas, cada vez. Se completa el volumen, se preparan alicuotas y se determina Ca por absorción atómica u otro método.

Método CaCl_2 : Igual que en el de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$, pero saturando el complejo con CaCl_2 1N.

Método BaCl_2 -TEA: Lo mismo que en el método de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ pero saturando el complejo con BaCl_2 -TEA, pH deseado y determinando Ba por absorción atómica u otro método.

Método isotópico $^{45}\text{Ca}(\text{OAc})_2$: Se pesa el suelo seco al aire, equivalente a 1 g de suelo seco a 110 C, y se coloca en tubos de centrifuga de 50 ml. El suelo se satura con Ca por medio de lavados con cuatro porciones de 25 ml de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ 1N pH deseado, agitando la primera por espacio de 12 horas y las tres restantes por 1 hora en agitado horizontal. Saturado el suelo con Ca, se equilibra con 100 ppm de Ca por medio de lavados con tres porciones de 25 ml de solución que contiene 100 ppm de Ca, como $\text{Ca}(\text{OAc})_2$, agitando por tres horas la primera y por una hora las dos restantes. se centrifuga y decanta. En seguida se añade una porción de 25 ml con pipeta de una solución que contenga 100 ppm de Ca, como $\text{Ca}(\text{OAc})_2$, marcado con ^{45}Ca (solución equilibradora inicial) con una actividad de más o menos 5000 CPM/ml de la cual se extraen alicuotas de 1 ml colocándose en planchetas de acero inoxidable, se secan

con lámparas de infrarrojo para medir la actividad de la solución equilibradora inicial en contador Geiger Müller de ventana delgada. Los 25 ml de la solución equilibradora inicial se colocan en el tubo de centrífuga y se agita por espacio de 12 horas a fin de que se produzca un equilibrio entre el ^{40}Ca del suelo y el ^{45}Ca de la solución. Después del equilibrio el suelo con ^{45}Ca se centrifuga y recupera el sobrenadante para medir la actividad de la solución equilibrada (final), y preparar alicuotas para medir la concentración del Ca en la solución equilibrada final por absorción atómica o cualquier otro método. La CIC se calculó, según fórmula:

$$X = \frac{A(C)}{B} - C$$

donde:

X = meq/100 g

A = CPM/ml solución equilibradora inicial

C = Ca total en solución equilibrada final meq/100 g de suelo

B = CPM/ml solución equilibradora fina.

Método isotópico $^{45}\text{CaCl}_2$: Igual que el anterior con excepción de que la saturación y las soluciones equilibradoras se hacen con CaCl_2 en vez de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$.

El equipo utilizado para medir la actividad del ^{45}Ca fue un escalímetro de circuito binario modelo IGIA con registrador automático de tiempo, modelo C-111 B y con cargador automático

de muestras, modelo C-110 B, todos de la casa Nuclear-Chicago. Se utilizó tubo Geiger Müller de ventana delgada de 1,9 mg/cm². Se trabajó aproximadamente a una geometría de 1,2 π, se utilizaron porta planchetas de aluminio y planchetas de acero inoxidable.

Método de Ca(OAc)₂ evitando errores de lavaje: El método consiste prácticamente en la metodología utilizada con ⁴⁵Ca, equilibrando el suelo con 100 ppm de Ca después de haber sido saturado el complejo con Ca(OAc)₂ 1N.

Método: se pesa el equivalente a 1 g de suelo seco a 110 C y se coloca en tubos de centrifuga de 50 ml, y a la vez son pesados ambos (suelo y tubo), para la posterior corrección calculando el volumen de solución retenida por el suelo. Se satura el complejo de cambio por medio de cuatro lavados sucesivos con porciones de 25 ml de Ca(OAc)₂ 1N pH 8, agitando el primer lavado durante 12 horas en agitador horizontal, centrifugando y decantando, los tres restantes se agitan por una hora, centrifugando y decantando. Una vez saturado el suelo se equilibra con una solución de 100 ppm de Ca como Ca(OAc)₂ por medio de tres lavados con porciones de 25 ml c/u agitando durante tres horas el primero, y dos horas los dos restantes, recuperando el último lavado de equilibrio, procurando al decantar que quede la menor cantidad de solución en el tubo de centrifuga. De esta última solución de equilibrio, se retiran alicuotas y se determina la concentración de Ca.

El tubo con el suelo más la solución, se pesa de nuevo con el objeto de calcular el volumen de la solución retenida en el suelo por diferencia entre las pesadas. Conociendo el volumen y la concentración del Ca retenido, se calcula la cantidad para su posterior corrección restándola del Ca total. Después de equilibrado el suelo, se desplaza el Ca adsorbido con cinco porciones de NH_4OAc 1 N pH 7, agitando en la primera durante cuatro horas y en las tres restantes durante dos horas. Los extractos se llevan a volumen y se determina la concentración de Ca y calcula el Ca total. La CIC se calcula restando el Ca retenido en el suelo durante el proceso de equilibrio del Ca total obtenido en el proceso de reemplazamiento.

En el presente estudio con motivo de comprobación se desarrolló el método anteriormente descrito simultáneamente con ^{45}Ca , con la diferencia que en el tercer lavado de equilibrio se adicionó las 100 ppm de Ca marcadas con ^{45}Ca y el valor de CIC del método isotópico se obtuvo por el cálculo de las actividades en la solución antes y después del equilibrio.

Método de resina de intercambio: Para este método se utilizó una resina fuertemente ácida de la casa Fisher Certified Analytical REXYN 101 (H) R-232 co-polímero de poliestireno con grupos activos (R SO_3^-) sulfónicos saturada con iones H^+ de más o menos 4,6 meq/g de resina.

Por lo que se refiere al suelo se pasó por un tamiz de nylon de 20 cm de diámetro y de aproximadamente .250 mm de

abertura de poro (60 mallas), cuidando que la resina no pasara por el mismo, para utilizarlo también en el proceso de separación de la resina del suelo.

La resina de Na o Li se prepara partiendo de resina-H según la reacción (25, 31, 67):



y se lava con H₂O destilada y desionizada hasta que la solución tenga un pH más o menos entre 6,5 y 7.

El método: consiste en pesar suelo seco al aire el equivalente a 1 g de suelo seco a 110 C y tamizado a 60 mallas/pulg² (.250 mm). El suelo tamizado se coloca en tubos de ensayo o centrífuga de 50 ml adicionando aproximadamente 10 g de resina y 15 ml de H₂O destilada y desionizada. Colocado en agitador horizontal se equilibra durante 24 horas, en seguida se vacía el contenido del tubo con la resina + suelo + agua, en un tamiz de nylon, y se lava la resina enérgicamente con un chorro de agua destilada y desionizada procurando ocupar en el proceso el menor volumen de líquido posible y evitando que queden partículas de suelo adheridas a la resina pues podrían alterar, sobre todo, el valor de hierro cambiante. Separada la resina del suelo, la resina se coloca en el mismo tubo de centrífuga o de ensayo, y se somete a cuatro lavados con porciones de 25 ml de una solución de BaCl₂ 1N + HCl 1N, agitando por tres horas cada vez. El sobrenadante de los cuatro lavados se recupera en volumétricos de 100 ml, se completa el

volumen y se preparan alicuotas o se analizan directamente todos los cationes cambiables Ca, K, Mg, Na, Al, Fe, Mn, por absorción atómica u otros métodos. El NH_4 se determina por destilación en micro Kjeldahl. La CIC puede calcularse por la suma de cationes cambiables Ca, K, Na, Mg, Fe y Al. La contribución de otros cationes a la CIC puede despreciarse. Se llevan dos muestras de resina sin suelo, como control blanco.

3.3 Procedimiento Analítico

CIC dependiente de pH: Para esto se utilizaron los métodos de sales amortiguadas de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$, NH_4OAc y $^{45}\text{Ca}(\text{OAc})_2$, haciendo variar el pH de la solución saturadora de 4, 5, 6, 7 y 8.

CIC pH del suelo: La CIC-pH del suelo se determinó por medio de sales no amortiguadas CaCl_2 y $^{45}\text{CaCl}_2$ y además a través de la suma total de cationes por el método de resina de intercambio y bases extraídas con $\text{NH}_4\text{OAc} + \text{Al}^{+++}$ y H^+ extraídas con KCl , aunque estas últimas correspondan también a la CIC-R.

Cationes cambiables: Se determinaron por el método de NH_4OAc y por el método de resina de intercambio.

La CIC de la fracción mineral, tanto pH del suelo como dependiente de pH se llevó a cabo de la misma manera que en los suelos, previa destrucción de la materia orgánica por medio de digestiones con H_2O_2 al 30%. La CIC de la materia orgánica se calculó por diferencia. La CIC de la fracción mineral se tomó en base a la fracción mineral existente en 1 g de suelo

y para su cálculo se procedió a quemar 1 g de suelo seco a 110 C en el horno a 550 C. Se procedió del mismo modo para el suelo tratado con H_2O_2 para calcular los restos de materia orgánica, así como el agua que no se libera a 110 C, de esta manera se calculó la cantidad de fracción mineral existente en un gramo de suelo.

Para la determinación de Al cambiable se utilizó el método de KCl, NH_4OAc , $CaCl_2$ y resina de intercambio.

También se estudió el efecto de secado y se realizó en tres suelos y sub-suelos con muestras húmedas secas al aire y secas a 110 C con el método de resina y con el método KCl. La influencia del pH de la solución extractora sobre las bases cambiables se determinó con solución de NH_4OAc a diferentes pH.

Efecto del encalado: Se estudió con muestras de suelo Birrisito, bajo un tratamiento de dosis crecientes de encalado que fue aplicado el 9 de junio de 1966 bajo cultivo de caña de azúcar, siendo las dosis 0,0, 3,79, 7,56, 15,12 y 30,24 ton/ha y se realizaron estudios de CIC con los métodos de resina, KCl y NH_4OAc y bases cambiables con NH_4OAc y resina. El Al cambiable con KCl, NH_4OAc y resina.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Características Generales de los Suelos Estudiados

4.1.1 Características químicas y mineralógicas

En el Cuadro 1 se pueden observar algunos datos referentes a algunas propiedades químicas y mineralógicas de los suelos estudiados, pudiendo observarse que son suelos ácidos con altos contenidos de materia orgánica, y la fracción mineral constituida en un alto porcentaje por alofán y óxidos libres de Fe y Al. El Al cambiante por el método de KCl no sobrepasa 0,6 meq/100 g. Sin embargo, con el método de resina el Al cambiante es notoriamente elevado, alcanzando hasta 23 meq/100 g en el suelo Coronado.

Respecto a la granulometría de estos suelos, las informaciones obtenidas hacen suponer que las técnicas de dispersión utilizada en esta determinación (Calgon) en suelos con altos contenidos de minerales amorfos, son muy discutibles, ya que los valores son contradictorios. Así, por ejemplo, la fracción arcilla en algunos casos no llega a la tercera parte del por ciento de alofán. Referente a la composición mineralógica de la fracción (menor a 2 μ) de los suelos puede observarse en el Cuadro 2 (Besoin, comunicación personal). El suelo Birrisito presenta altos contenidos de alofán, gibbsita y minerales primarios presentes, mientras que el suelo Colorado presenta cantidades dominantes de metahaloisita, gibbsita y óxidos de Fe y geles férricos en menor grado.

Cuadro 1. Características generales de los suelos estudiados

Suelo	pH* H ₂ O	Materia orgánica*	Oxidos Fe** Al**	Alofán*	Arena*	Limo*	Arcilla*	Al+++* KCl N Resina --meq/100 g----	Al+++	
----- % -----										
BIRRISITO										
A	5,3	20,0	5,5	20,6	27,8	75	18	7	0,56	21,6
B	5,2	8,0	6,3	20,3	21,4	87	8	5	0,11	-
CERVANTES										
A	5,0	13,6	5,1	13,2	25,7	54	33	13	0,20	13,3
B	6,0	3,3	6,4	15,3	12,7	42	34	24	0,03	-
COLORADO										
A	4,8	9,7	5,4	-	-	19	27	54	-	11,1
B	5,3	1,0	8,0	-	-	-	-	-	-	-
CORONADO										
A	5,3	21,7	4,6	19,1	30,3	45	45	10	0,50	23,3
B	5,6	17,5	5,7	19,3	29,5	49	38	13	0,11	-

* Según R. Pineda (55).
 ** Según Bornemisza e Igue (12).

Cuadro 2. Composición mineralógica de la fracción* arcilla menor de 2 μ , horizonte A 0-30 cm

Suelo	Alofán	Metahaloisita	Gibbsita	Goetita hematitis	Geles férricos	Minerales primarios**
Colorado	+	++++	++	++	++	+
Birrisito	++++	--	+++	--	+	++
Cervantes	++++	+	+	--	--	++
Coronado	++++	?	--	--	--	--

++++ = dominante; +++ = común; ++ = presente; + = escaso; -- = ausente

* Según Besoain, Mineralogía de Algunos Andosoles de Costa Rica, 1971.

** Cuarzo, cristobalita, feldespatos.

El suelo Cervantes presenta dominancia de alofán, metahaloisita y gibbsita escasa, y minerales primarios como cuarzo presentes.

En el suelo Coronado se observa solamente alofán.

4.2 CIC y C. C.

4.2.1 CIC dependiente de pH

En el Cuadro 3 se observan los valores de CIC dependiente de pH con el método de soluciones amortiguadas, observándose mayor influencia del pH en el método isotópico de $^{45}\text{Ca}(\text{OAc})_2$, principalmente para la fracción mineral, no así para la materia orgánica que en algunos casos muestra valores negativos. Cabe hacer notar que esta determinación se realizó

indirectamente por la diferencia entre la CIC de la fracción mineral y la del suelo original. En lo referente al tipo de método utilizado es notoria la disparidad que presentan los tres métodos estudiados. Con el NH_4OAc se obtuvieron los valores más altos, el $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ método químico los menores, siendo más o menos intermedio el método isotópico. Hace excepción el caso de la fracción mineral, que con el método químico de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ a pH 5 y 6 presenta valores más elevados que en el isotópico, y a pH 4 y 8 menores o muy cercanos.

4.2.2 CIC pH del suelo

En el Cuadro 3 se observan también los valores obtenidos por los métodos CaCl_2 químico y $^{45}\text{CaCl}_2$, y puede indicarse que el pH de la solución de saturación tiene poca influencia sobre la CIC. El método químico muestra valores ligeramente más elevados que el isotópico para el suelo original. En cuanto al suelo sin materia orgánica, considerando como fracción mineral, los valores de CIC obtenidos por CaCl_2 químico son notablemente mayores que en el método isotópico.

Referente a la CIC de la materia orgánica su comportamiento sigue la misma tendencia que en el suelo y fracción mineral ya que ha sido obtenida por la diferencia. En cuanto a la CIC-R pH del suelo calculada por la suma total de los cationes cambiables con los métodos de extracción de bases cambiables de NH_4OAc N pH 7 y CaCl_2 1N para el Al cambiable y la

CUADRO 3. CIC DE LOS SUELOS, FRACCION MINERAL Y MATERIA ORGANICA EN FUNCION DEL pH DE LA SOLUCION SATURADORA Y EL METODO UTILIZADO

Suelo	pH sol. saturadora	NH ₄ OAc		Ca(OAc) ₂		CaCl ₂		45Ca(OAc) ₂		45CaCl ₂				
		Suelo Fracción mineral	Suelo Fracción Materia orgánica	Suelo Fracción mineral	Suelo Fracción Materia orgánica	Suelo Fracción mineral	Suelo Fracción Materia orgánica	Suelo Fracción mineral	Suelo Fracción Materia orgánica	Suelo Fracción mineral	Suelo Fracción Materia orgánica			
		meq/100 g de suelo												
Cervantes A	4	44,5	11,7	32,8	20,5	4,0	16,5	21,7	12,5	9,0	28,4	---	6,7	---
	5	52,5	16,8	35,7	25,0	7,1	17,9	22,3	13,5	8,8	---	---	7,1	---
	6	64,6	21,7	42,9	32,5	18,1	14,4	23,3	13,7	9,6	---	---	8,3	---
	7	67,6	23,4	44,2	45,0	20,0	25,0	24,7	14,0	10,7	---	---	7,0	---
8	68,0	23,99	44,1	47,0	22,2	24,8	24,0	14,5	9,5	59,7	30,9	28,8	---	7,0
Birrisito A	4	44,1	10,8	33,3	20,5	4,1	16,4	15,0	8,5	6,5	16,5	13,0	4,72	8,3
	5	56,4	16,1	40,3	31,0	8,2	22,8	15,5	8,5	7,0	25,4	14,0	5,75	8,25
	6	60,5	22,8	37,7	33,0	12,0	21,0	18,0	10,0	8,0	26,6	13,0	5,35	7,6
	7	65,5	26,8	39,7	45,0	16,0	29,0	19,0	10,5	8,5	33,4	14,0	5,65	8,4
8	67,3	28,0	40,0	51,5	18,3	33,2	19,0	11,0	8,0	33,4	15,0	5,75	9,2	
Colorado A	4	22,9	11,0	11,9	13,0	7,0	6,0	13,0	10,5	2,5	---	---	9,54	---
	5	25,9	14,0	11,9	16,5	11,2	5,3	13,3	11,2	1,1	---	---	8,85	---
	6	31,7	14,9	16,8	20,5	18,5	2,0	14,1	11,2	2,9	---	---	9,40	---
	7	34,1	17,7	16,4	27,5	19,1	8,4	15,1	11,7	3,4	---	---	10,40	---
8	36,0	18,2	17,8	30,0	22,0	8,0	15,0	12,5	2,5	30,6	35,3	---	10,00	---
Coronado A	4	46,4	15,0	31,4	20,5	4,0	16,5	20,5	8,5	12,0	15,8	17,6	4,25	13,4
	5	57,6	21,9	35,7	27,0	10,2	16,8	21,0	10,5	10,5	40,0	16,8	4,40	12,4
	6	72,0	24,9	47,1	30,0	12,0	18,0	21,0	10,7	10,3	47,0	18,3	5,17	13,1
	7	76,4	30,6	45,8	44,0	18,3	25,7	23,0	11,2	11,8	42,8	18,0	4,62	13,4
8	78,8	32,5	46,3	47,0	19,0	28,0	24,0	11,7	12,3	59,8	21,0	4,85	13,3	

Cuadro 4. Cationes cambiables, métodos NH_4OAc - CaCl_2 y resina

	meq/100 g de suelo											
	NH_4OAc N pH 7				CaCl_2 N		Resina					
	Ca	K	Mg	Na	Al ⁺⁺⁺	Total	Ca	K	Mg	Al	Fe	Total
Birrisito	1,5	0,4	0,4	0,2	4,1	6,6	2,7	0,6	0,9	21,6	0,6	26,4
Coronado	3,3	0,5	0,9	0,1	4,6	9,4	4,0	0,6	1,7	23,3	1,6	31,2
Cervantes	7,9	1,2	3,8	0,2	0,52*	13,62	12,5	1,1	2,6	13,3	0,8	30,3
Colorado	2,9	0,4	0,3	0,2	2,46	6,26	1,3	0,5	0,4	11,1	0,5	13,8

*KCl N

suma de los cationes por el método de resina de intercambio, se muestran en el Cuadro 4. Los valores de CIC-R obtenidos por el método de resina son notoriamente más elevados que los valores CIC obtenidos por la suma de bases extraídas con NH_4OAc más Al cambiable con CaCl_2 , la diferencia radica principalmente en los bajos valores de Al cambiable, obtenidos por el método de CaCl_2 .

4.3 Resina de Intercambio

Los cationes cambiables y la suma de éstos, CIC-R, de los suelos y sub-suelos, Birrisito, Torito y Cervantes, húmedos, secos al aire y secos a 110 C, fueron estudiados por el método de resina cuyos valores se observan en el Cuadro 5. Se incluyen también, para algunos suelos húmedos y secos al aire, la CIC obtenida con el método KCl. Puede observarse el notable efecto que tiene el secado al aire sobre la CIC en el método de KCl. Sin embargo, para el método de resina las bases

Cuadro 5. Cationes cambiabiles y CIC en suelos y sub-suelos, húmedos, secos al aire y secos a 110C por el método de resina de intercambio. Y CIC de horizonte A húmedo y seco al aire con el método KCl N.

Trata- miento	meq/100 g							% Sat.	meq/100 g
	Ca	K	Mg	Suma bases	Al	Fe	catio- nes (CIC)		CIC KCl
BIRRISITO A									
Húmedo	1,5	0,28	0,80	2,58	19,0	0,34	22,1	11,7	12,3
Seco aire	1,5	0,43	0,80	2,73	21,0	0,65	24,4	11,2	6,9
Seco 110C	2,0	0,36	0,65	3,01	21,0	0,59	24,6	12,2	-
BIRRISITO B									
Húmedo	2,0	0,30	1,60	3,90	17,7	0,54	22,2	17,6	-
Seco aire	2,0	0,36	1,40	3,76	21,0	0,75	25,5	14,7	-
Seco 110C	2,0	0,25	1,00	3,25	13,3	0,54	17,9	18,2	-
CERVANTES A									
Húmedo	11,3	0,25	2,20	13,75	13,3	0,43	27,5	50,0	22,8
Seco aire	10,5	0,28	2,16	12,94	17,7	0,69	31,3	41,3	19,1
Seco 110C	9,5	0,30	1,88	11,68	15,0	0,69	27,4	42,6	-
CERVANTES B									
Húmedo	3,5	0,20	3,20	6,90	13,3	0,65	20,9	33,0	-
Seco aire	3,0	0,23	3,16	6,39	16,6	1,3	24,3	26,3	-
Seco 110C	2,5	0,23	2,12	4,85	9,4	0,75	15,0	32,3	-
TORITO A									
Húmedo	1,5	0,38	0,96	2,84	19,0	0,39	22,4	12,7	14,1
Seco aire	1,3	0,25	1,15	2,65	16,6	0,54	19,8	13,4	5,3
Seco 110C	1,3	0,33	0,68	2,26	11,1	1,10	14,5	15,6	-
TORITO B									
Húmedo	1,3	0,07	1,16	2,48	16,6	0,54	19,6	12,7	-
Seco aire	1,3	0,20	1,24	2,69	16,6	1,07	20,4	13,2	-
Seco 110C	1,0	0,23	0,68	1,91	6,6	1,07	9,6	19,9	-
CORONADO A									
Seco aire	4,0	0,61	1,68	6,29	23,3	1,60	31,2	29,2	9,0
COLORADO A									
Seco aire	1,3	0,48	0,40	2,18	11,1	0,54	13,8	15,8	8,0

cambiables casi no son afectadas y las deficiencias son muy pequeñas, aunque en general puede decirse que aumentan con secado al aire y disminuyen de nuevo con el tratamiento a 110 C exceptuando el suelo Birrisito, que aumenta con este tratamiento. En cuanto al Al cambiabile en los suelos Birrisito y Torito, el suelo seco al aire presenta los valores más altos, lo que se refleja en la CIC.

En general el método de resina presenta valores más elevados para bases cambiables que el método de NH_4OAc . La CIC en el método de resina es mayor que la obtenida en el método de $^{45}\text{Ca}(\text{OAc})_2$ a pH 4 y equivale a la CIC a pH del suelo por ese mismo método, valor que resulta de los altos valores de Al cambiabile que se obtiene con la resina. En el Cuadro 6 se presentan los valores de bases cambiables, Al y Fe cambiables y CIC con el método de resina, y bases cambiables método NH_4OAc , Al cambiabile método KCl, así como la CIC con el método NH_4OAc pH 7 y KCl N para el suelo Birrisito bajo tratamiento de encalado. El encalado aumentó notablemente el Ca cambiabile en ambos métodos, en cuanto al K y Mg, se mantienen iguales. Sin embargo, el método KCl solo logra extraer una pequeña cantidad de Al cambiabile en el suelo sin tratamiento de cal. Por el contrario la resina presenta valores elevados de Al que decrecen proporcionalmente al aumentar el Ca cambiabile. El valor V se incrementó proporcionalmente en el método de resina de 29,5% a 85,9%. En el método de KCl, el valor V se incrementa notablemente en las dosis bajas de

Cuadro 6. Bases cambiabiles, Al y Fe cambiabiles, Al y Fe cambiabiles, CIC y Valor V por el método de resina. Bases cambiabiles, método NH₄OAc. Al cambiabile, método KCl N. CIC método NH₄OAc pH 7 y KCl N. Valor V en base a CIC de KCl en el suelo Birrisito bajo tratamiento de encalado

Dosis cal cárea	pH	meq/100 g de suelo				KCl %	meq/100 g de suelo	Resina			%				
		NH ₄ OAc pH 7		KCl				K	Mg	Al		Fe	CIC		
		Ca	K	Al ⁺⁺⁺	KCl									NH ₄ OAc	Sat.
0.000	4,24	0,33	0,11	0,38	4,19	7,4	58,3	10,01	6,0	0,51	0,48	16,1	0,59	23,7	29,53
3.780	5,26	9,35	0,34	0,43	0,80	11,9	63,4	85,0	8,0	0,64	0,48	11,1	0,59	20,8	43,84
7.560	5,72	13,75	0,35	0,40	0,05	15,7	61,7	92,8	16,0	0,69	0,48	5,7	0,59	23,5	73,06
15.120	5,86	15,55	0,42	0,58	0,05	20,1	63,9	82,4	16,5	0,79	0,56	3,9	0,54	22,3	80,04
30.240	6,06	16,59	0,28	0,41	0,00	22,9	57,2	75,5	19,0	0,79	0,32	2,7	0,54	23,4	85,94

encalado, disminuyendo en las dosis altas. La CIC con el método de resina, no se ve afectada por el encalado y los valores obtenidos a diferentes niveles de encalado, son más o menos equivalentes al valor de CIC por el método de KCl en la dosis más elevada de cal. La CIC en el método KCl se ve fuertemente incrementada al aumentar la dosis de cal. Sin embargo, el valor de CIC más elevado obtenido a la dosis más alta de cal no supera los valores de CIC obtenidos por el método de resina. En la CIC en el método de NH_4OAc pueden verse valores que aunque un poco variables, no muestran una tendencia definida con respecto a la dosis de encalado, haciendo notar que dichos valores son muy elevados con respecto a la suma de cationes cambiabiles y a la CIC determinada por los otros métodos.

5. DISCUSION

Antes de empezar a discutir los resultados del presente trabajo es necesario aclarar una serie de supuestos utilizados en la interpretación de los fenómenos de CIC estudiados: 1º para la interpretación de la influencia de los métodos así como del pH de la solución, sobre la CIC-d.pH y CIC-R , tanto en suelos, como en las fracciones orgánica y mineral, se tomaron como patrones de comparación los valores de CIC obtenidos por el método isotópico con ^{45}Ca . Apoyado éste en el principio de dilución isotópica, entre ^{40}Ca y ^{45}Ca según reacción:



Expresando la reacción anterior conforme a la ley de acción de masas (9):

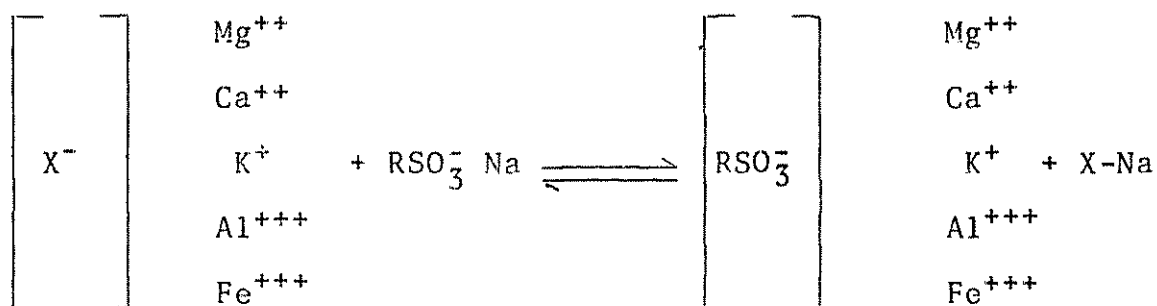
$$\frac{[^{45}\text{Ca-suelo}] [^{40}\text{Ca-solución}]}{[^{45}\text{Ca-solución}] [^{40}\text{Ca-suelo}]} = K$$

Siendo K la constante de equilibrio. Si este principio ocurre, se podría asumir que el método utilizado es satisfactorio, ya que elimina los procesos de lavado además de la fase final de desplazamiento del catión adsorbido. Esto se logra por la medición de la actividad en las soluciones iniciales y finales en el proceso de equilibrio con ^{45}Ca . Se eliminan por lo tanto los errores involucrados en los procesos de lavado y desplazamiento, errores que han sido discutidos por un gran número de investigadores (6, 35, 59, 76).

Se considera, por lo tanto, que los valores de CIC obtenidos por el método isotópico, tanto con $^{45}\text{CaCl}_2$ como con $^{45}\text{Ca}(\text{OAc})_2$

equivalen a la CIC verdadera o libre de errores implicados en los métodos químicos, dependiendo únicamente de las características del suelo y de la metodología usada, sea con sales amortiguadas o no amortiguadas.

En el método de resina, se obtiene la CIC por la suma de los cationes intercambiados en el proceso de equilibrio según la reacción:



X^- = complejo coloidal del suelo saturado con diferentes cationes

RSO_3^- = resina saturada con Na

El desplazamiento de la reacción de equilibrio hacia la resina se produce por dos causales: a) por ley de acción de masas, ya que se establece una relación meq/g del suelo/resina a 1/100, es decir en la resina equilibrada con el suelo quedarían prácticamente el 99% de los cationes del suelo; b) por la afinidad relativa del catión ligado a la resina. El Na^+ es un catión de baja afinidad para la resina comparado con los otros cationes del suelo, principalmente divalentes y trivalentes y sería fácilmente desplazado por ellos (ver Figs. 2 y 3, p. 35).

Por consiguiente, puede considerarse que la suma total de cationes obtenida con el equilibrio suelo-resina es igual a la

CIC-P pH del suelo libre de los errores inducidos en el lavaje y reemplazo que utilizan los métodos convencionales. Podría considerarse equivalente, la CIC obtenida por los métodos de sales amortiguadas que eliminan los errores de lavaje a pH del suelo.

Es necesario aclarar también, que aunque esta CIC-R (método de resina) corresponda la CIC-p propuesta por Coleman (20) no es precisamente consecuencia de una carga permanente ya que consideramos, de acuerdo a los resultados obtenidos, que la CIC de las fracciones minerales estudiadas es esencialmente dependiente del pH. En estos suelos predominan los minerales amorfos, con excepción del suelo colorado y la carga con los minerales amorfos es el resultado de la protonización o desprotonización de grupos $AlOH$ $SiOH$, por consiguiente la CIC resulta ser una variable dependiente del pH.

5.1 CIC del Suelo en Función del pH y del Método

Considerando como CIC verdadera los valores obtenidos por el método isotópico con sales amortiguadas las Figs. 4 y 5 evidencian que el método de NH_4OAc , da valores exageradamente elevados por la retención de moléculas de sal con que se saturó el complejo debida a una deficiente remoción del exceso de sales en el proceso de lavado. En este método sólo se emplean tres lavados con etanol (11). Este comportamiento concuerda con las observaciones de Pich respecto a la retención de las sales en suelos que contienen grandes cantidades de materiales amorfos (61). Por el contrario en el método químico de $Ca(OAc)_2$

Figs 4 y 5 se observan valores de CIC notablemente más bajos que la CIC-V principalmente a los pH más elevados, lo cual se debe principalmente a las siguientes causas: a) Para la remoción de sales de exceso se emplearon dos lavados con agua y tres con etanol, lo que pudo ocasionar una fuerte hidrólisis (, 8), sobre todo a pH arriba de 6. Sudo y colaboradores, citados por Besoain (6), Devillers y Jackson (23) indican que a pH sobre 5.5 el alofán desarrolla fuertes cargas negativas, provocando por esta razón posiblemente, una repulsión de los aniones, facilitando de esta manera la remoción de las sales de exceso durante el lavado, hasta el extremo de causar una fuerte hidrólisis del calcio absorbido. En las Figs 4 y 5, a pH 4, método $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ se observan valores más elevados que la CIC-V, esto también concuerda con las observaciones de Sudo, De Villiers y Jackson (23) en cuanto a que el alofán bajo pH 5 desarrolla cargas negativas y positivas simultáneamente, posibilitando la retención de moléculas de sal, lo cual dificulta el lavado de las sales de exceso evitando en este caso la hidrólisis observada a pH más elevados.

Respecto al método de CaCl_2 , este presenta valores de CIC más altos que la CIC-V (^{45}Ca), para la cual rige la misma explicación dada anteriormente para los valores de CIC a pH 4 con $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ ya que en los métodos de sales no amortiguadas, la determinación se efectúa prácticamente a pH del suelo y éste varía entre 4,5 y 5,5. Estos valores de pH son especialmente

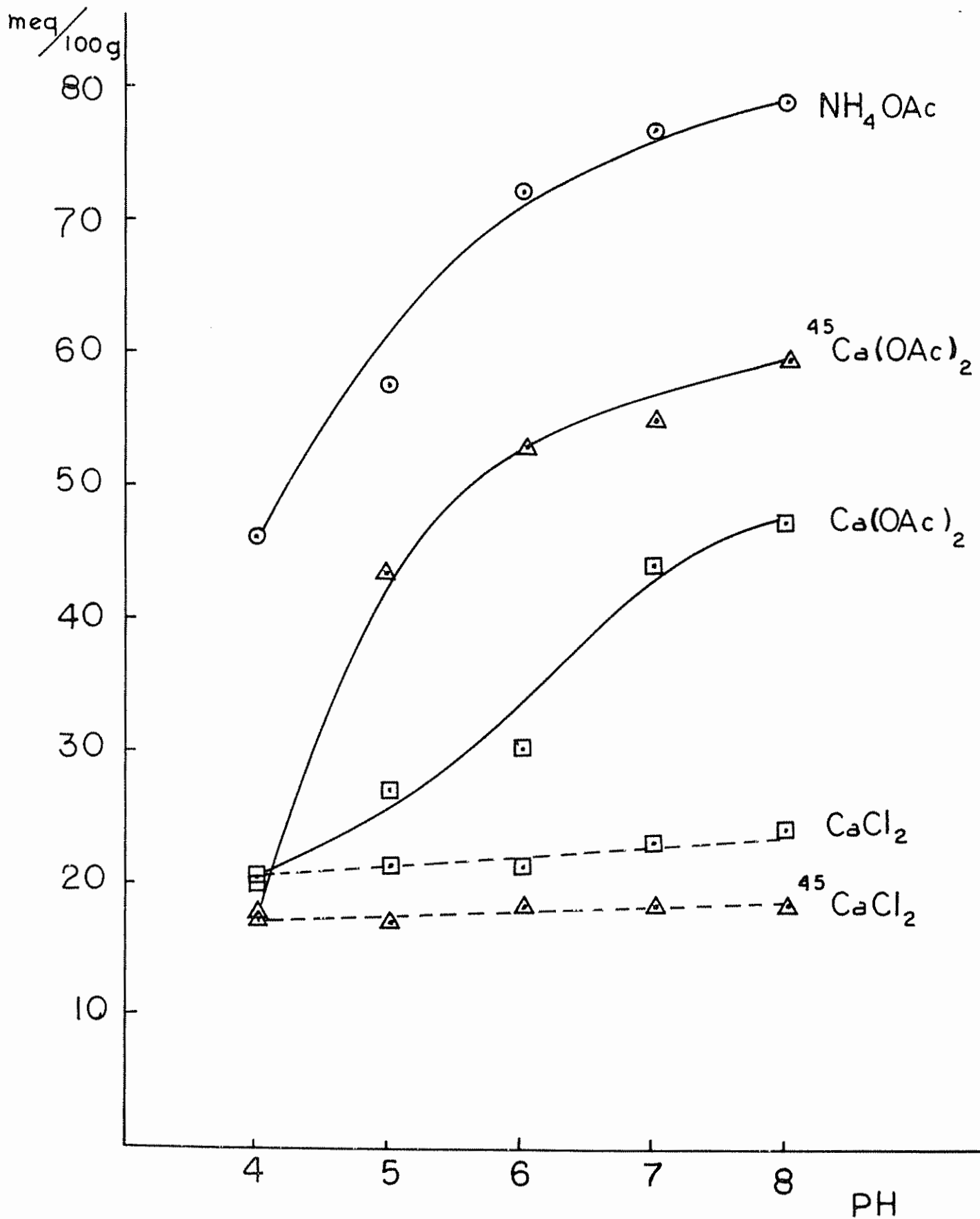


FIG. 4. CIC DEL SUELO CORONADO EN FUNCION DE pH Y DEL METODO.

críticos en la retención de sales dando en consecuencia valores de CIC más altos que la CIC-V, método $^{45}\text{CaCl}_2$.

Para evaluar la influencia del pH sobre la CIC se tomaron como patrón de referencia, solo los valores obtenidos por el método isotópico Fig 6, o sea la CIC-V, dependiendo únicamente del método empleado y las características propias del suelo. En el método de sales no amortiguadas, no se observa influencia del pH de las soluciones con que se saturó sobre la CIC, ya que estas sales por no ser amortiguadas, prácticamente determinan la CIC-V a pH del suelo. Sin embargo, esto no explica los valores relativamente bajos obtenidos con respecto al método de sales amortiguadas, cabría esperar que los valores de CIC-V con el método $^{45}\text{CaCl}_2$ fuesen iguales o equivalentes a los valores obtenidos con $^{45}\text{Ca}(\text{OAc})_2$ a pH del suelo. No obstante, las diferencias pueden observarse claramente en la Fig 6, siendo los valores de CIC-V a pH del suelo en el método de acetato más del doble que los valores obtenidos con el método $^{45}\text{CaCl}_2$ en ambos suelos. Este efecto posiblemente se deba a que el método de sales neutras no amortiguadas (cloruros) no logran desplazar el aluminio cambiante unido a grupos orgánicos de acuerdo al punto de vista de Bhumbra y McLean (7). En la Fig 9 se observan los valores de CIC en función del pH para la fracción mineral de tres suelos, con los métodos de $^{45}\text{CaCl}_2$ y $^{45}\text{Ca}(\text{OAc})_2$, en la cual los valores obtenidos por el método $^{45}\text{CaCl}_2$ corresponden exactamente a los valores de $^{45}\text{Ca}(\text{OAc})_2$ a pH del suelo constando de esta manera lo dicho anteriormente sobre la poca

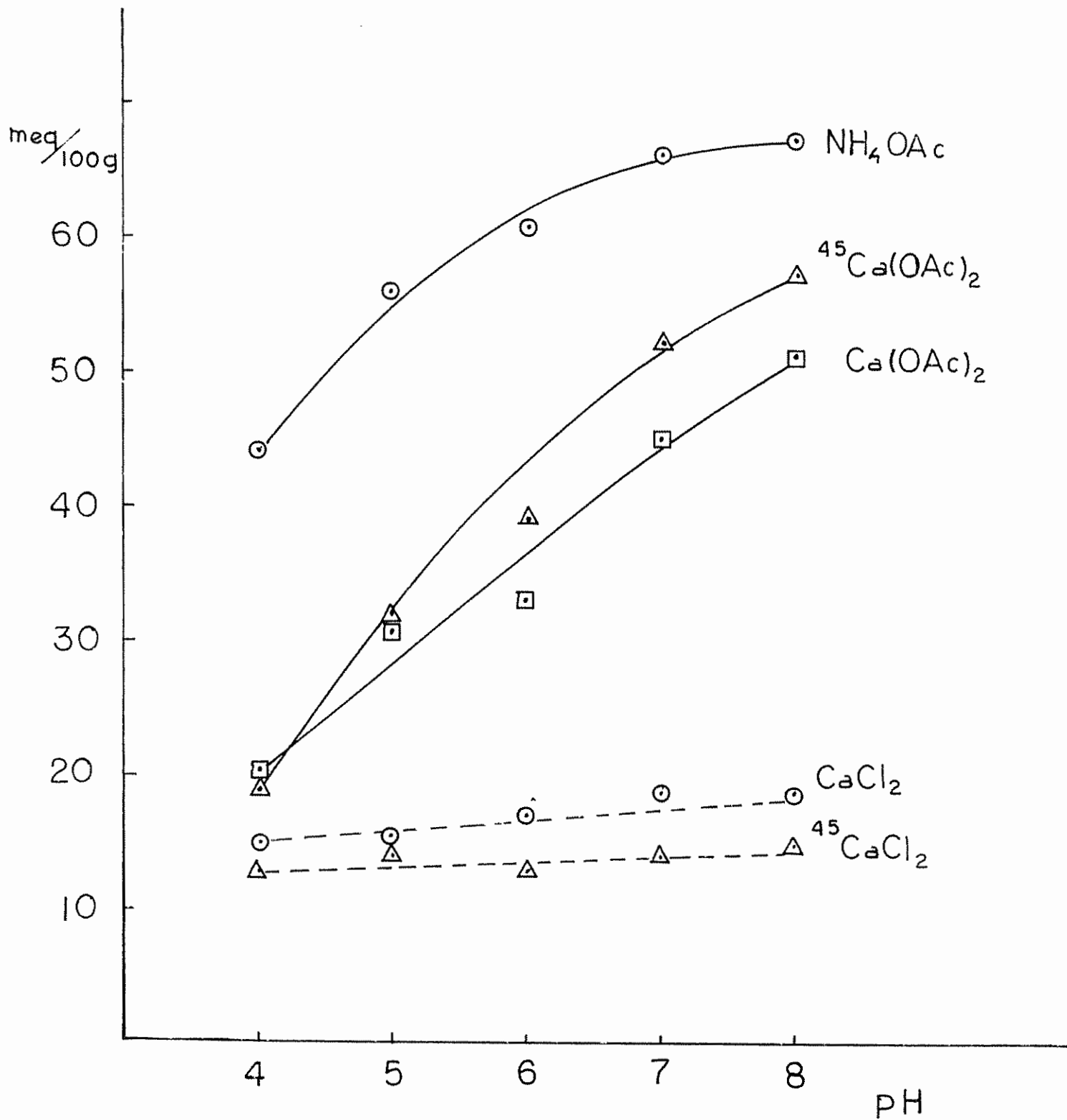


FIG. 5. CIC DEL SUELO BIRRISITO EN FUNCION DE pH Y DEL METODO.

eficiencia del CaCl_2 para desplazar el Al cambiabile ligado a grupos orgánicos. Por lo que se refiere al método de $^{45}\text{Ca}(\text{OAc})_2$, se observa una gran influencia del pH de la solución sobre los valores de CIC-V obtenidos, especialmente entre pH 4 y 6. Este efecto puede ser razonablemente explicado mediante la teoría de Fieldes y Schofield, citado por Besoain (6), quienes suponen que el aluminio, en el alofán, se encuentra coordinado tetraédricamente y se une al silicio por enlaces cruzados a través de oxígeno. Un alofán, con el aluminio en estado de coordinación 4, explica simultáneamente fenómenos de CIC, CIA y retención de agua. Por ejemplo, la constante de disociación de las moléculas de agua (P_k) coordinadas al tetraedro, es modificada fuertemente, pudiendo la alofana desarrollar considerable carga negativa, por disociación de iones H^+ entre pH 5 - 7,5. La CIA se desarrollaría por coordinación de oxígeno de grupos aniónicos al tetraedro de aluminio incompleto.

Es interesante también el punto de vista de Wada y Ataka (1958), también citados por Besoain (6), quienes consideran que el intercambio de iones en el alofán se origina por dos mecanismos de naturaleza y magnitud diferentes, el primero de naturaleza electrostática llamado atracción colómbica de cationes y aniones, y sería equivalente al número de cargas positivas o negativas provenientes de la disociación de H^+ o de grupos OH^- pertenecientes a grupos SiOH y AlOH entre pH 4 y 7. Este fenómeno sería dependiente del pH y en mucho menor grado de la

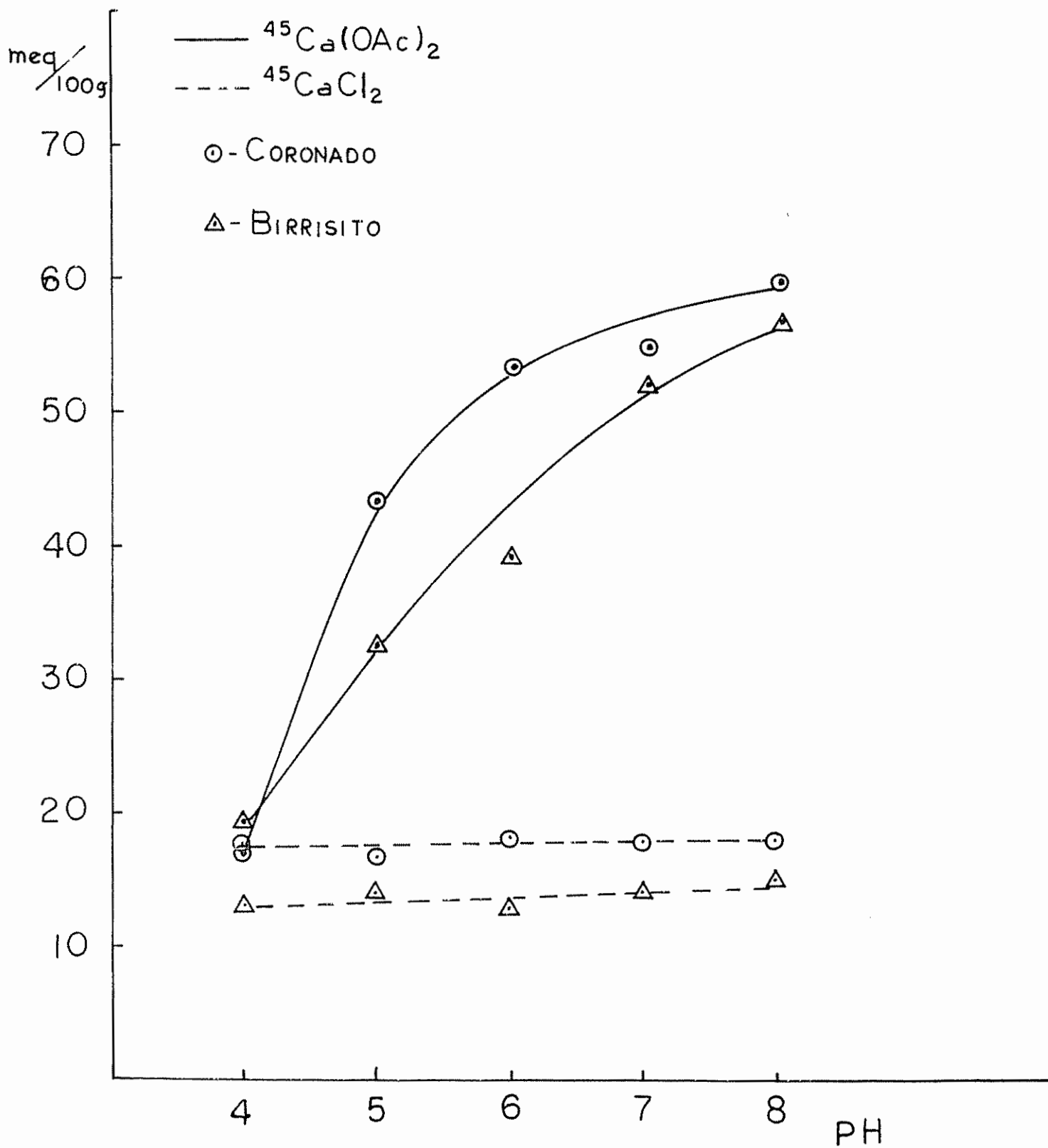


FIG. 6. CIC PERMANENTE Y DEPENDIENTE DE pH DE LOS SUELOS BIRRISITO Y CORONADO EN FUNCION DE pH. METODOS $^{45}\text{Ca}(\text{OAc})_2$ Y $^{45}\text{CaCl}_2$.

concentración de la solución, siendo esta una reacción normal de intercambio de cationes. La segunda llamada de atracción no-colómbica de cationes y aniones, corresponden a la retención de moléculas de sales con cantidades equivalentes de aniones y cationes, dependería principalmente de la concentración de la solución y no del pH. La combinación de estas dos teorías explica perfectamente el notable efecto del pH sobre la CIC, así como la retención o hidrólisis del catión absorbido en los procesos de lavaje, en los métodos convencionales (Figs 4 y 5). Son interesantes también las sugerencias propuestas por De Villiers y Jackson (22, 23) que atribuyen la CIC, en función de las variaciones del pH, a la desprotonización de los grupos positivos de hidroxil-Al exacoordinado. Cabe observar también que, el efecto producido principalmente entre los pH 4 y 6 se deba a las propiedades anfotéricas de la materia orgánica, ya que a estos pH la contribución porcentual, en CIC total de la fracción mineral, es muy baja (Figs 12 y 13), dando por consiguiente, las tendencias observadas en la Fig 6 con respecto al método de $^{45}\text{Ca}(\text{OAc})_2$.

5.2 CIC de la Fracción Mineral en Función del pH y del Método

En las Figs 7 y 8 pueden observarse la influencia del pH sobre los valores de CIC en la fracción mineral, así mismo se observan las marcadas diferencias entre los valores de CIC obtenidas por los diferentes métodos. Respecto al método de NH_4OAc da los más altos valores de CIC y la tendencia de éstos con respecto al pH son visiblemente contrarias a las observadas en el

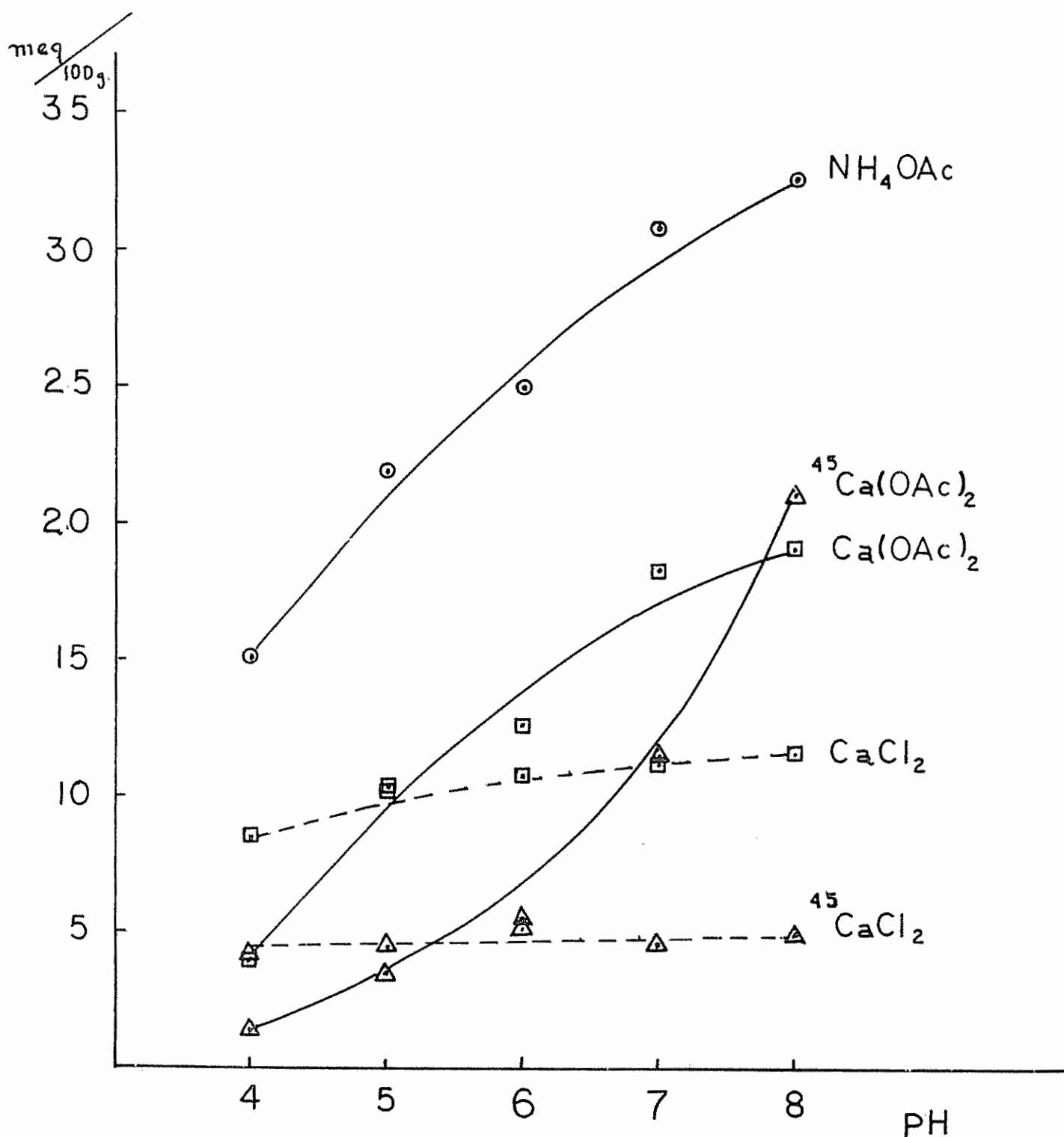


FIG. 7. CIC DE LA FRACCION MINERAL DEL SUELO CORONADÓ EN FUNCION DEL pH Y EL METODO.

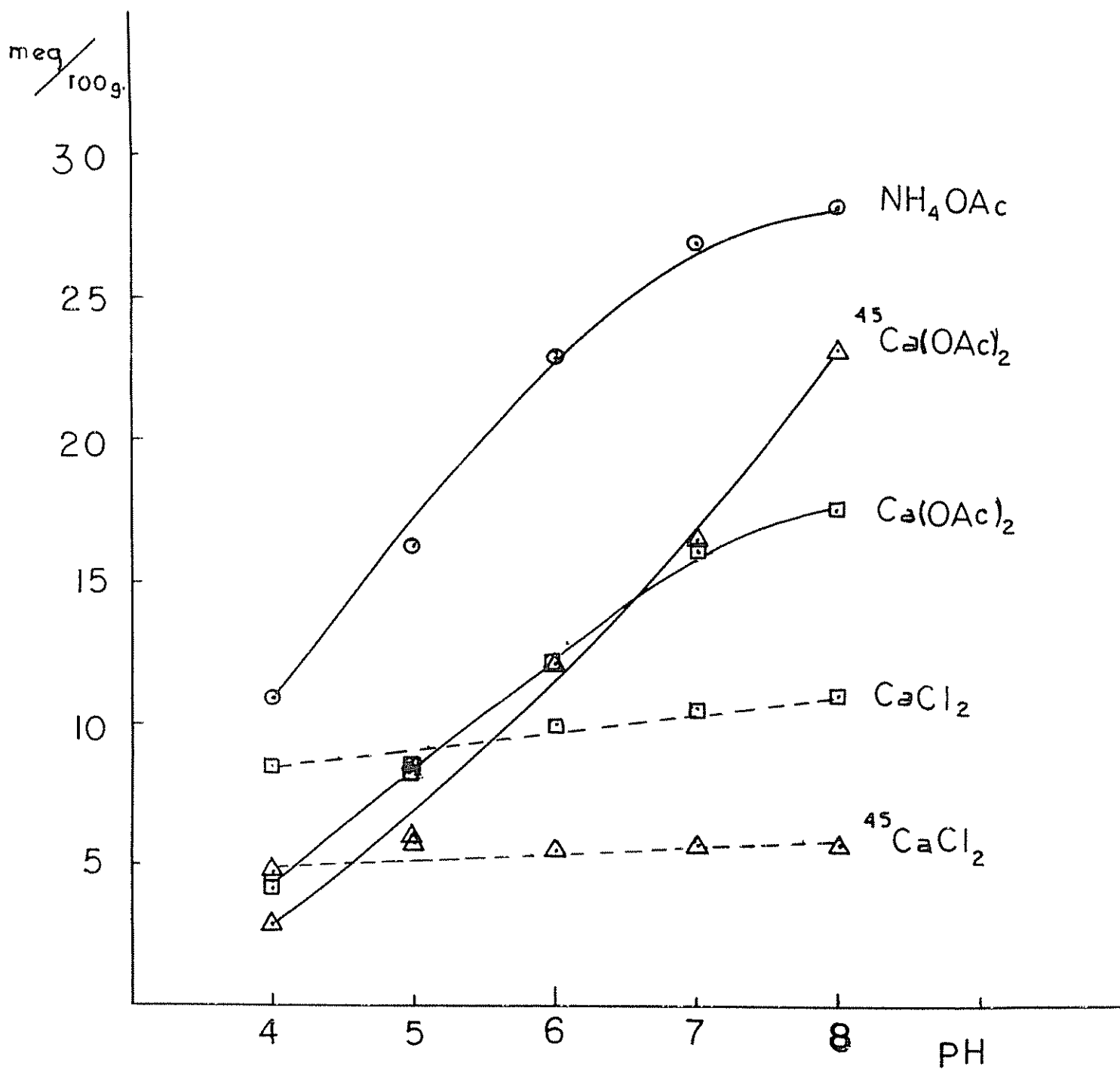


FIG. 8. CIC DE LA FRACCION MINERAL DEL SUELO BIRRISITO, EN FUNCION DEL pH Y EL METODO.

método isotópico CIC-V. El método químico de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ presenta la misma tendencia con respecto al pH que el de NH_4OAc aunque los valores son notablemente menores. La mayor influencia del pH sobre la CIC la presenta el método isotópico, aumentando desde 3 meq a pH 4, hasta 22 meq a pH 8 para el suelo Coronado, siendo el incremento más acentuado entre los pH 6 y 8. Entre los pH 4 y 5 los valores de CIC de estos suelos no superan los 5 meq/100 g de suelo, lo cual sugiere que la CIC en suelos en que predominan minerales amorfos es una variable dependiente del pH, y prácticamente, no existe carga permanente debido a la substitución isomórfica, como ocurre en minerales arcillosos cristalinos. Es muy posible también que a pH bajo 5 se desarrolle una fuerte carga positiva originando una CIA, posiblemente con una tendencia similar pero inversa a la CIC estudiada en este experimento.

Observaciones hechas por varios autores (6, 22), que indican para alofán una elevada carga negativa a pH arriba de 6, y la generación de cargas negativas y positivas simultáneamente a pH abajo de 5,5, favoreciendo así la retención de moléculas de sal y explicando la tendencia contraria observada en los métodos químicos de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ y NH_4OAc que presentan mayores incrementos entre pH 4 y 7, debido a la retención de las moléculas de sal en el proceso de lavaje, influenciando los valores principalmente a pH bajo. Respecto a los valores de CIC, obtenidos con el método químico de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ a pH 7 y 8, se observan valores

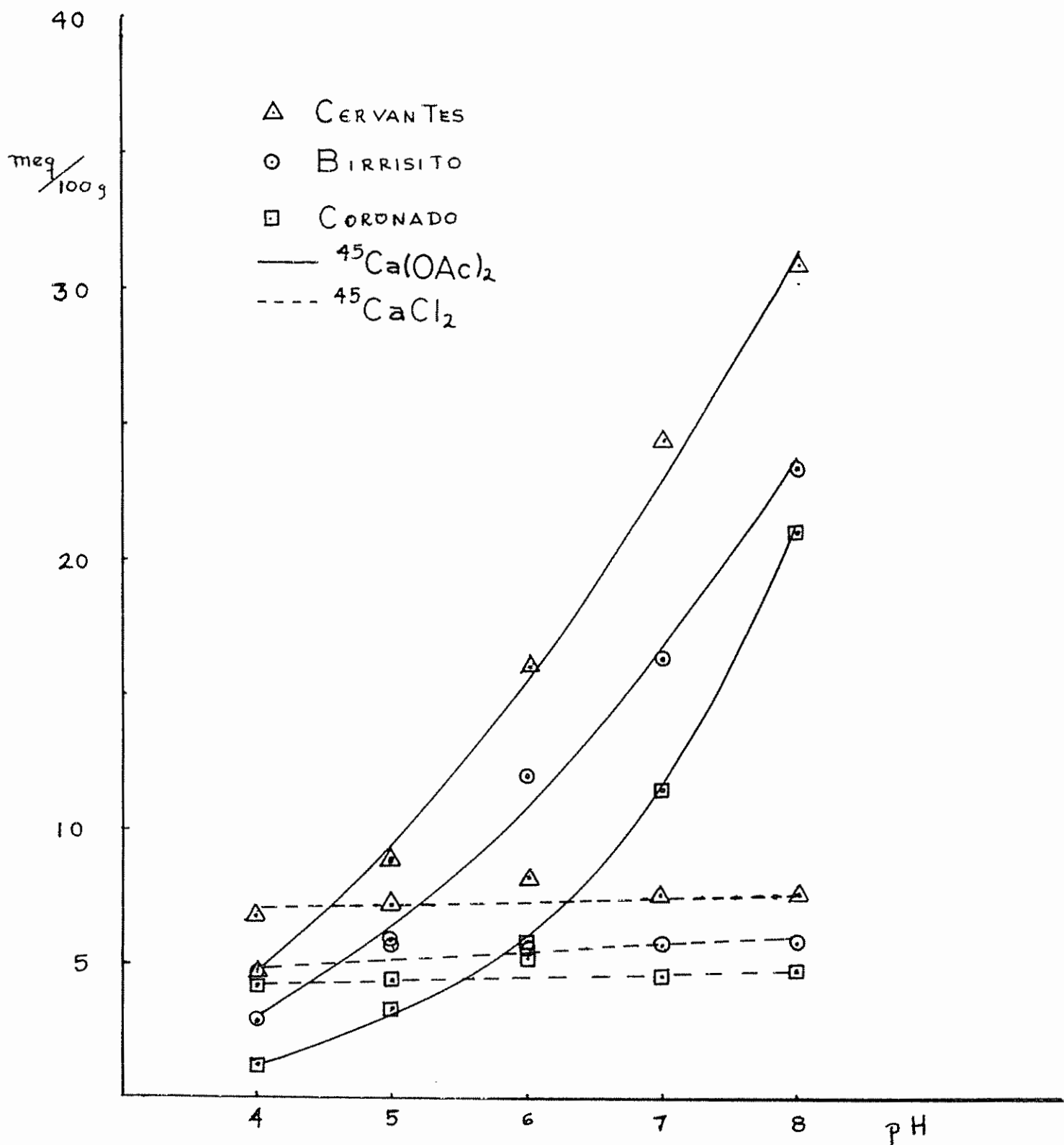


FIG. 9. CIC DE LA FRACCION MINERAL EN FUNCION DEL pH. SUELOS CERVANTES, BIRRISITO Y CORONADO. METODOS $^{45}\text{Ca}(\text{OAc})_2$ Y $^{45}\text{CaCl}_2$.

inferiores a la CIC-V, posiblemente debido a la fuerte carga negativa generada a estos pH ocasionando la repulsión del anión y facilitando de esta manera la remoción de las sales de exceso, en el proceso de lavado, al grado de hidrolizar el Ca absorbido.

En el método químico de CaCl_2 se observan valores de CIC mayores con respecto a la CIC-V $^{45}\text{CaCl}_2$, posiblemente debido a la retención de las moléculas de sales de exceso, ya que en las sales no amortiguadas la determinación de CIC se realiza prácticamente a pH del suelo, siendo estos pH del orden de 4,5 y 5,5 valores a los cuales son esencialmente críticos los fenómenos de retención de moléculas de sal, por lo cual sería de esperarse que la retención se acentúe para este método. Los datos sugieren, que la fracción mineral es la responsable, de los fenómenos de retención de moléculas de sal y que el pH facilita o dificulta la remoción de dichas moléculas, alcanzando los más altos grados de retención entre pH 4 y 5,5.

Por otra parte, cabe hacer notar que la CIC en la fracción mineral obtenida por los métodos isotópicos, la CIC-V con el método de acetato a pH del suelo coincide exactamente con los valores obtenidos por el método de $^{45}\text{CaCl}_2$ (Fig 9). Lo cual demuestra que los cationes cambiabiles, incluyendo el Al ligados a la fracción mineral sí son desplazados por el CaCl_2 , dando así valores de CIC muy similares. De lo anteriormente expuesto se deduce que en el suelo original el Al cambiabie ligado a la materia orgánica fue el responsable de los bajos

valores obtenidos en el método de CaCl_2 , ya que las sales neutrales no amortiguadas no logran desplazar el Al cambiante ligado a la materia orgánica coincidiendo en esto con las observaciones de Bhumbra y McLean (7).

5.3 CIC de la Materia Orgánica en Función del pH y el Método

Las Figs 10 y 11 muestran la CIC de la materia orgánica de los suelos Birrisito y Coronado, en función del pH y el método empleado. Cabe hacer notar que los valores de CIC de la materia orgánica, fueron calculados por la diferencia entre la CIC total y la CIC de la fracción mineral.

El efecto del pH sobre la CIC en la materia orgánica se manifestó principalmente en el ámbito de pH 4 a 6, contrariamente a la fracción mineral, en la cual los mayores incrementos son observados entre pH 6 y 8. En general, la CIC de la materia orgánica es mucho mayor que la CIC de la fracción mineral (Fig 12), concordando esto con las observaciones de muchos investigadores (32,37,72,79). La contribución relativa de la materia orgánica y la fracción mineral en la CIC total, se muestra en forma porcentual en la Fig 13, a los pH del suelo es de 80 a 90% de la CIC total del suelo. Respecto a los métodos, los valores de CIC de materia orgánica obtenidos por NH_4OAc son los mayores aunque las diferencias son menos acentuadas, ya que estos valores se calcularon por diferencia. En el método químico de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ los valores extremadamente bajos obtenidos sobre todo en el suelo Coronado, son debidos posiblemente a la fuerte

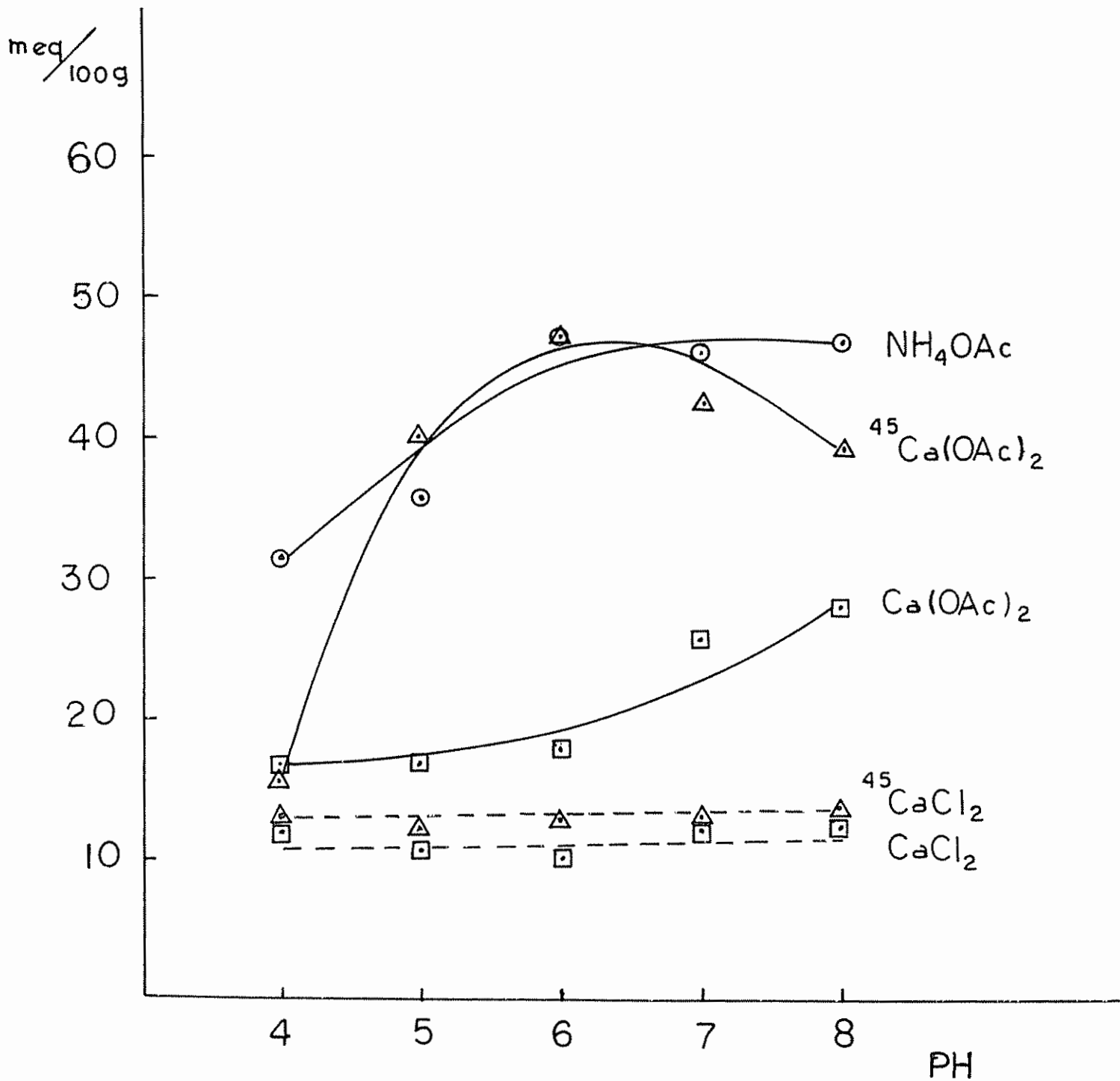


FIG. 10. CIC DE LA FRACCION ORGANICA DEL SUELO CORONADO EN FUNCION DEL pH Y EL METODO.

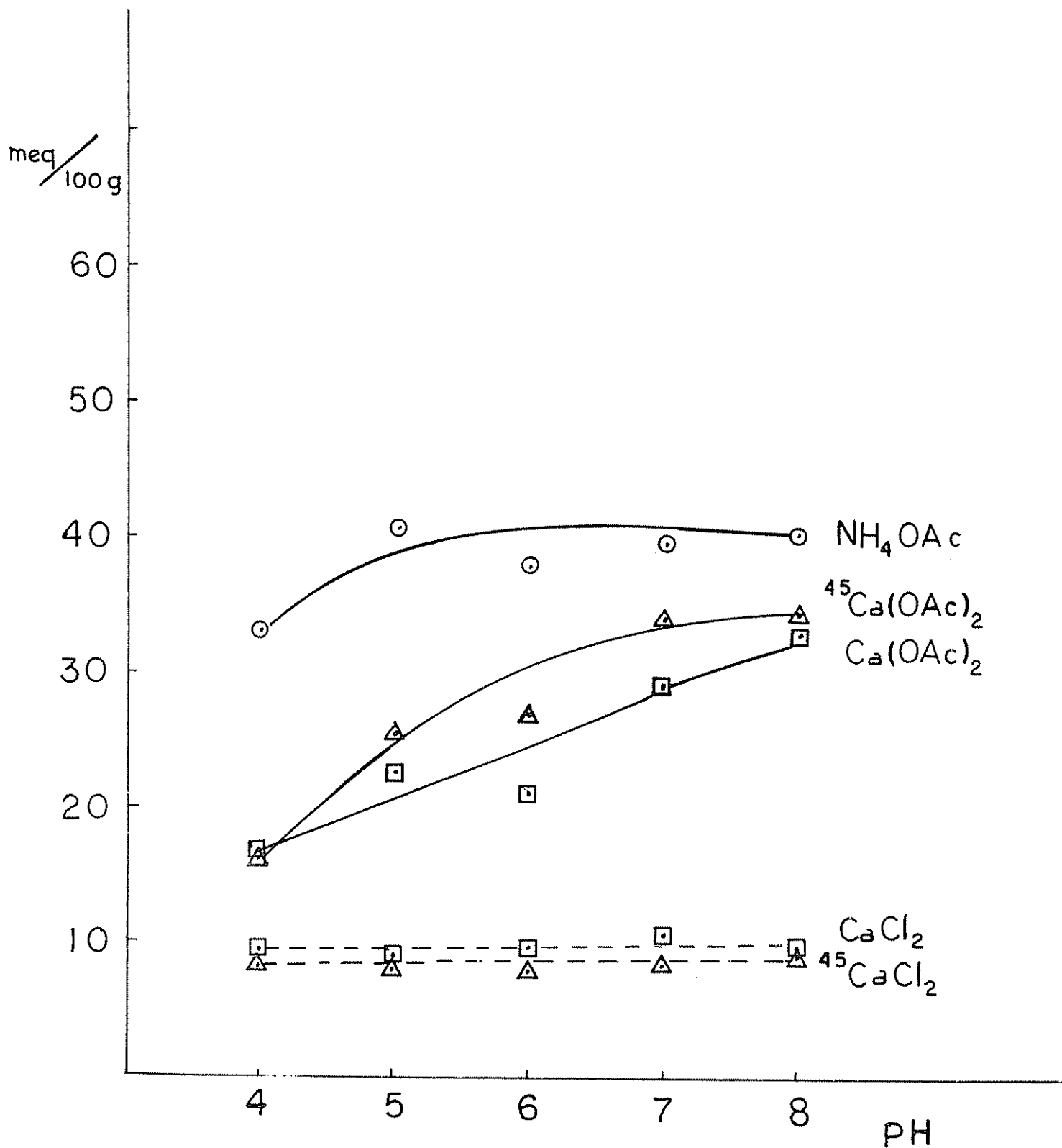


FIG. 11. CIC DE LA FRACCION ORGANICA DEL SUELO BIRRISITO EN FUNCION DEL pH Y EL METODO.

hidrólisis del Ca absorbido en el suelo original (Fig 4), y a la retención de sales de exceso presentada en la fracción mineral (Fig 7), dando por consiguiente la diferencia un valor de CIC bajo. Los métodos de cloruros presentan valores muy similares, lo cual sugiere como anteriormente indicamos, que la fracción mineral es la responsable de los fenómenos de retención de sal. Por otra parte, los valores de CIC de la materia orgánica obtenidos por el método $^{45}\text{Ca}(\text{OAc})_2$ en el suelo Coronado, muestran que los valores de CIC a pH 7 y 8 de la fracción mineral fueron mucho mayores en suelos donde se eliminó la materia orgánica que en los suelos originales, lo cual significa que parte de la carga negativa en la fracción mineral de los suelos originales estaba bloqueada por materia orgánica. Por lo cual los valores de CIC de la materia orgánica obtenidos por la diferencia entre la CIC del suelo original menos la CIC de la fracción mineral disminuyeron sobre pH 7.

En el Cuadro 3 del apéndice pueden observarse los valores de CIC del suelo y las fracciones obtenidos por los métodos de BaCl_2 TEA y por el método de Kamprath y Welch (37). Sobre este último podemos observar valores extremadamente bajos de CIC, posiblemente se deba a que la determinación por medio de HCl desarrolla un pH muy bajo disminuyendo notablemente la CIC, tanto de la materia orgánica como de la fracción mineral. Por otra parte, la fracción mineral a pH muy bajos, desarrolla cargas positivas dificultando de esta manera la remoción de HCl de

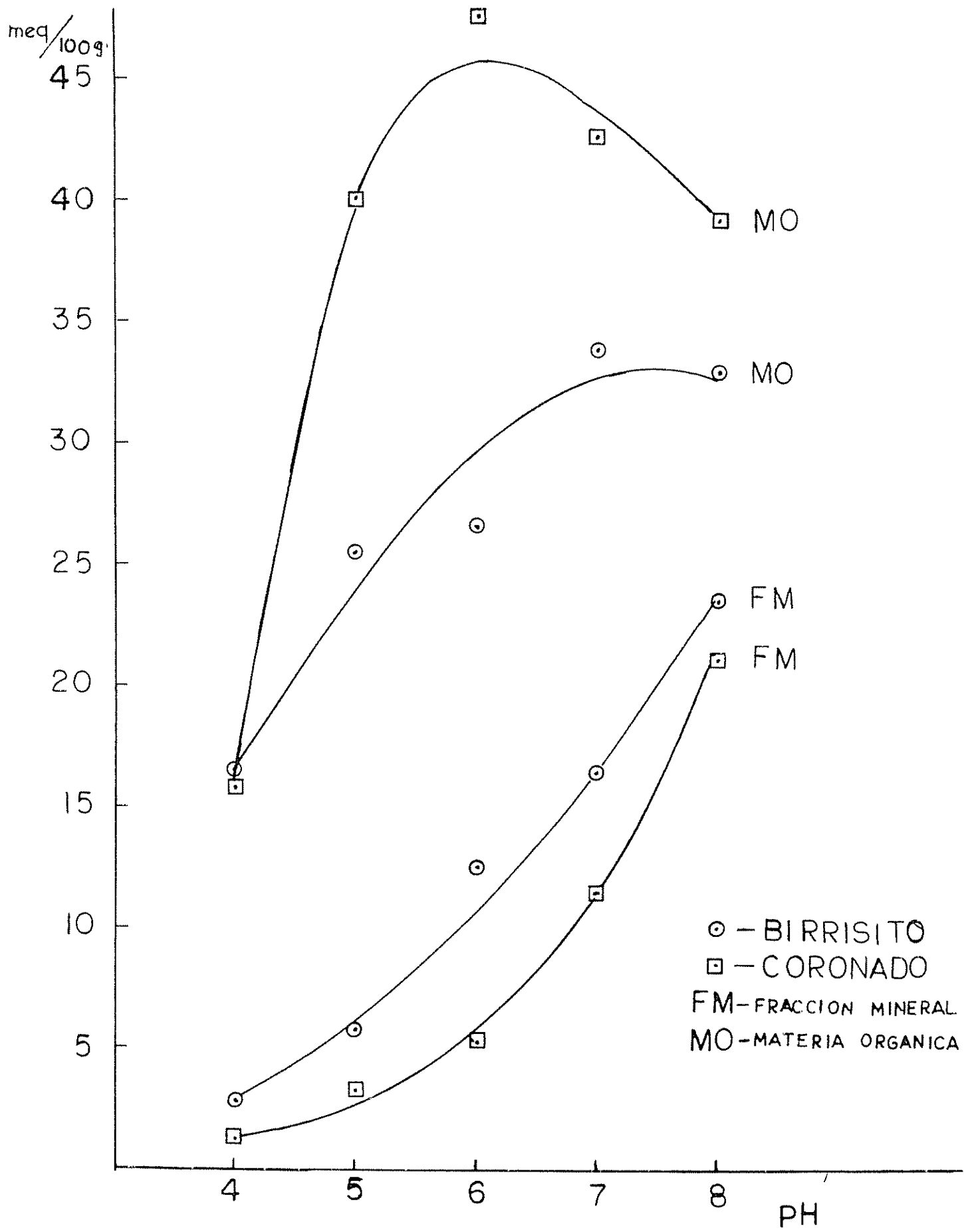


FIG. 12. CIC DE LA MATERIA ORGANICA Y LA FRACCION MINERAL DE LOS SUELOS BIRRISITO Y CORONADO. METODO $^{45}\text{Ca}(\text{OAc})_2$.

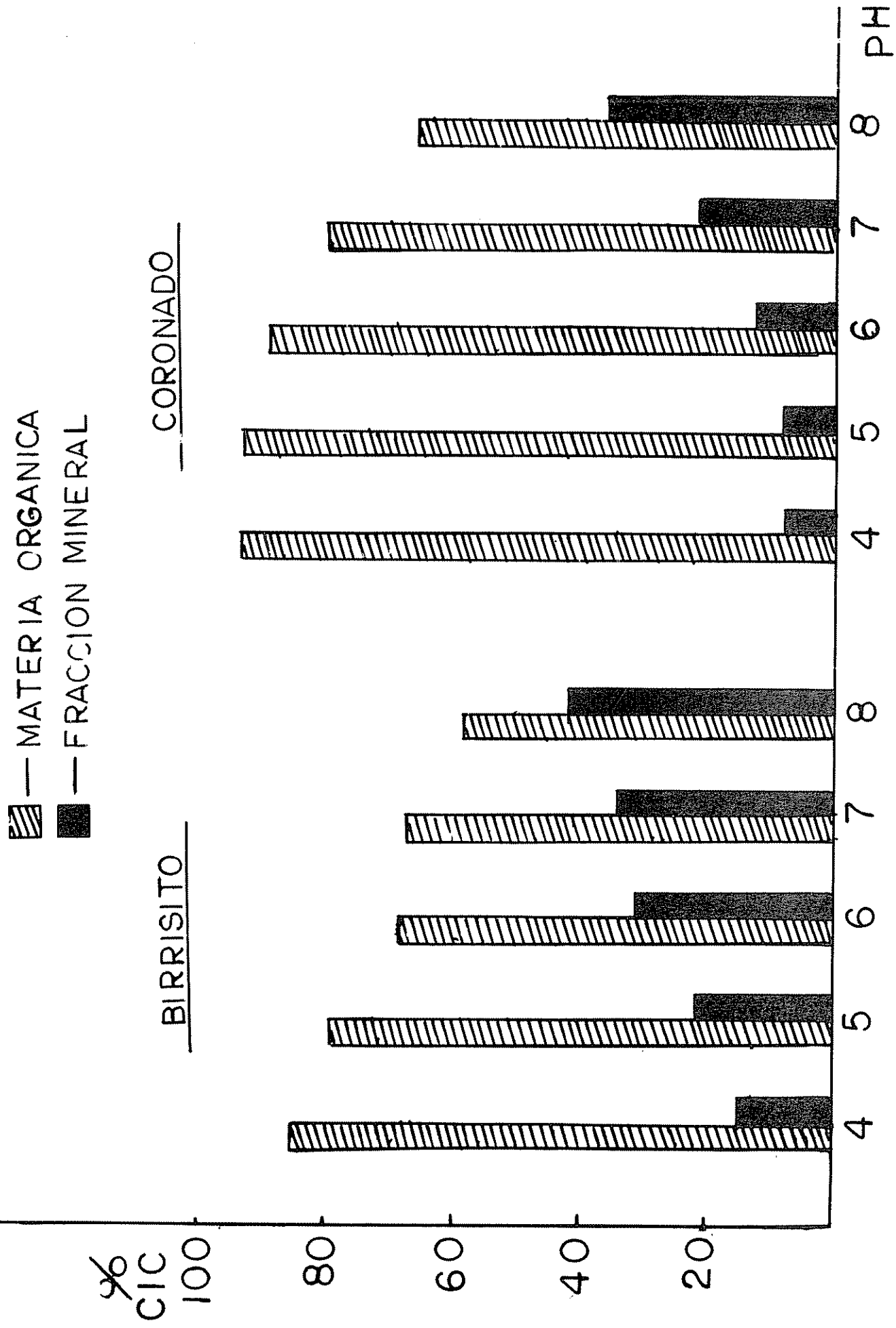


FIG. 13. CONTRIBUCION PORCENTUAL DE LA MATERIA ORGANICA Y LA FRACCION MINERAL EN LA CIC, EN FUNCION DEL pH. METODO $^{45}\text{Ca}(\text{OAc})_2$.

exceso, que se ve reflejado en los valores relativamente altos de la fracción mineral con respecto a la CIC de la materia orgánica.

Con respecto al método de $BaCl_2$ TEA, los valores son relativamente bajos, posiblemente debido a una hidrólisis del Ba en los procesos de lavado o un deficiente desplazamiento en el proceso de reemplazo, ya que este catión es de los más fuertemente ligados al suelo, según las series ielectrónicas (79). Los valores de CIC de la fracción mineral para los suelos Coronado y Cervantes son similares a los valores de CIC de la materia orgánica, y en el suelo Colorado la CIC de la materia presenta valores muy bajos con respecto a la fracción mineral. Con los datos observados en estos métodos no es posible desarrollar argumentos más contundentes.

5.4 Método de Resina de Intercambio

En los Cuadros 4 y 5 se observan los resultados obtenidos por este método en los suelos estudiados y en el Cuadro 6. Para el suelo Birrisito con tratamientos de encalado. En general podemos considerar que el método de resina de intercambio catiónico, difiere de los métodos convencionales en los siguientes puntos:

1. Para medir la CIC se utiliza un sistema de intercambio muy similar en estas propiedades al del sistema suelo (33).
2. No involucra reacciones químicas por el lavado con soluciones de sales como en los métodos químicos, tanto para saturar

el complejo de cambio, como para lavar las sales de exceso y remover el catión adsorbido.

3. Todos los valores de cationes cambiables obtenidos por el método de resina, se les puede asegurar una naturaleza de origen cambiante, ya que se han obtenido por una reacción de intercambio iónico, producto del equilibrio entre dos sistemas intercambiadores, puesto que no existen en suelos ácidos sales solubles que pudiesen involucrar errores.

4. Eliminan una serie de procesos y tratamientos al suelo que involucran no solo más trabajo, sino que también los datos obtenidos, por métodos convencionales, son poco confiables ya que dependen de un sin número de circunstancias.

5. El suelo sólo interviene en el proceso de equilibrio, en el método de resina, en el cual se pone en contacto con la resina, por un tiempo determinado. Después del equilibrio se separa el suelo de la resina, y es sometida esta última, a procesos de lavajes sucesivos con sales y ácidos para extraer los cationes cambiados con el suelo, sin temer por reacciones que en el suelo hubiesen provocado descomposición de éste.

La cantidad de información que este procedimiento proporciona, es mucho mayor que la obtenida por cualquiera de los métodos convencionales, ya que no solo obtenemos la CIC y las bases cambiables, si no que también nos proporciona el Al y Fe cambiables, elementos que dada a su compleja química, con métodos convencionales no sería posible determinar en sus formas cambiables, considerando que la extracción de éstos varía notablemente con el pH de la solución extractora.

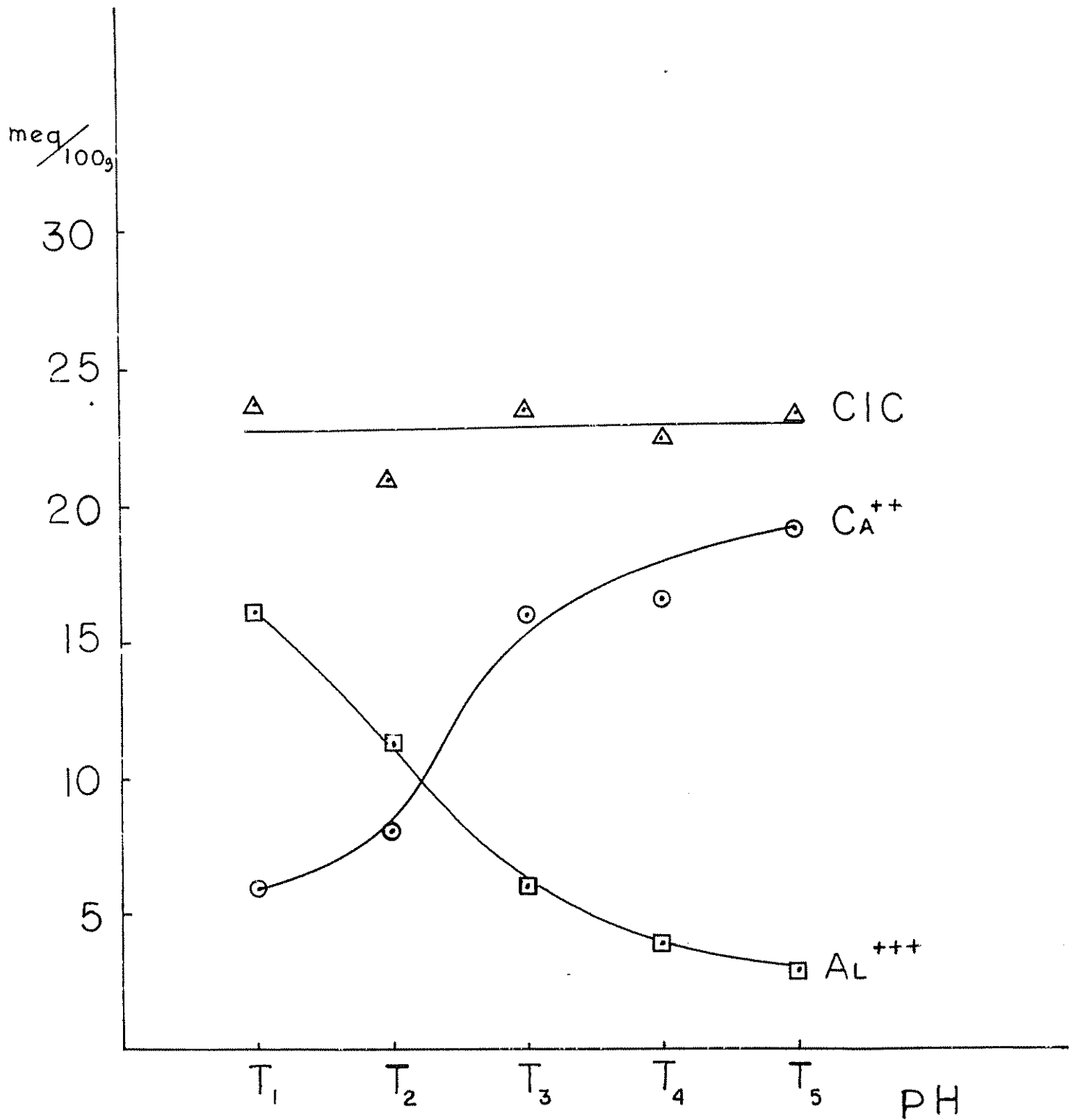


FIG. 14. EFECTO DEL ENCALADO SOBRE LA CIC Y Al^{+++} Y Ca^{++} CAMBIABLES DEL SUELO BIRRISITO. METODO DE RESINA DE INTERCAMBIO CATIONICO.

En los Cuadros 4 y 5 se observa que el Al cambiabile domina el sistema de cambio (11). La CIC obtenida por la suma total de los cationes, puede explicarse de acuerdo a la mineralogía de los suelos, su contenido de materia orgánica, y al pH correspondiente. Cabe hacer notar que el valor de CIC obtenido por la resina, equivale exactamente a la CIC obtenida con el método isotópico de sales amortiguadas a pH del suelo, y que corresponde también a los valores de CIC obtenidos por el método de KCl en el suelo Birrisito bajo las dosis más altas de encalado, lo cual concuerda con el punto de vista de Bhumbra y McLean (7), Cuadro 6. En esta forma se refuerza lo anteriormente discutido respecto a la poca eficiencia de las sales no amortiguadas KCl y CaCl_2 para remover el Al cambiabile ligado a la materia orgánica.

En las Figuras 14 y 15 se puede observar para el suelo Birrisito, el efecto de las dosis de encalado sobre el Al y el Ca cambiabile y el porcentaje de saturación de bases, comparando, al mismo tiempo, los valores obtenidos con la resina y los determinados con el método de KCl. El comportamiento del Al y Ca cambiabiles, es antagónico y concuerda con las observaciones de numerosos investigadores, quienes encuentran correlaciones negativas, altamente significativas, para Al extraíble y Ca cambiabile (13, 48, 64). Por otra parte, contrario a lo supuesto, la CIC no varía en lo absoluto con el aumento en la dosis de calcáreo, aún cuando el incremento en el pH fue de 4,22 a 6,07. Sin embargo, con los datos observados no es posible

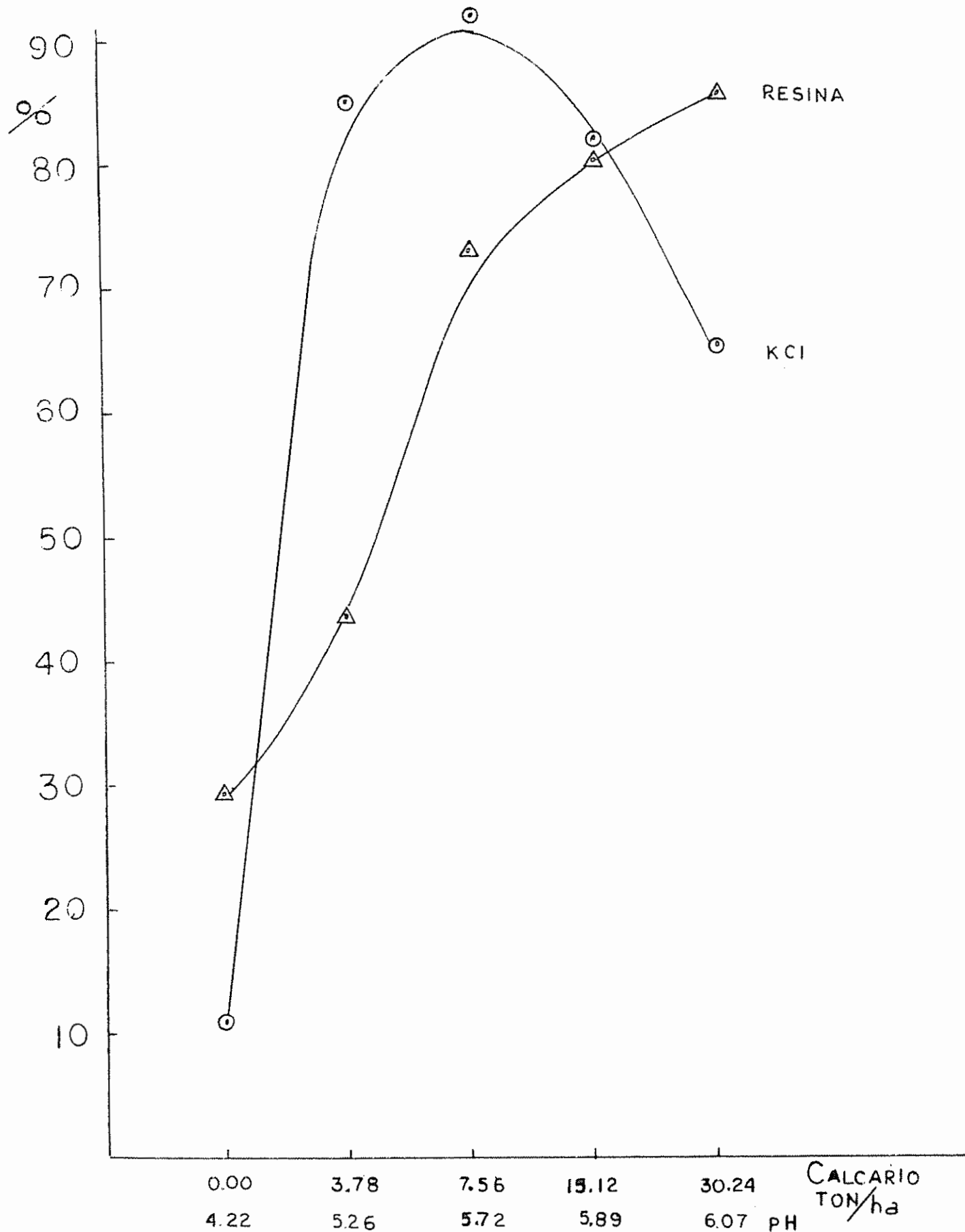


FIG. 15. EFECTO DEL ENCALADO SOBRE EL POR CIENTO DE SATURACION DE BASES CALCULADO EN BASE A CIC Y BC DEL METODO DE RESINA Y CIC METODO KCl Y BC METODO NH_4OAc .

explicar este fenómeno. Por lo que se refiere al por ciento de saturación de bases, Figura 15, podemos observar un incremento casi lineal alcanzando un 85,9% en las dosis más altas de encalado. Mientras que el método de KCl da valores controvertibles aunque explicables, debido principalmente a la baja CIC obtenida por este método con los suelos no tratados o tratados con bajas dosis de encalado. El Ca cambiante aumenta notablemente en las dosis bajas de cal, debido posiblemente al desplazamiento del hidrógeno cambiante, sin aumentar el valor de CIC, dando por consiguiente un elevado porcentaje de saturación de bases, 85 y 92%. Sin embargo, en las dosis más altas de cal, el Ca incubado durante varios años, logra desplazar la totalidad del Al cambiante, ligado a la materia orgánica. El Ca que ocupa las posiciones del Al es fácilmente reemplazado por el K del KCl (7), dando de esta manera, un notable incremento en la CIC en las dosis más altas de encalado, y consecuentemente, disminuyendo el porcentaje de saturación de bases. Esto es debido al desproporcionado incremento de la CIC con respecto al incremento del Ca cambiante. Cabe hacer notar, que aunque el efecto del encalado sobre la CIC, determinado por el método KCl, incrementó fuertemente los valores obtenidos a las dosis más altas de calcáreo. Estos no sobrepasan, aunque son parecidos, a los valores obtenidos por el método de resina. De lo cual se infiere que los métodos de CIC de sales no amortiguadas KCl y CaCl_2 , pueden ser adecuados para suelos en los cuales los cationes dominantes del complejo de cambio sean alcalinos o

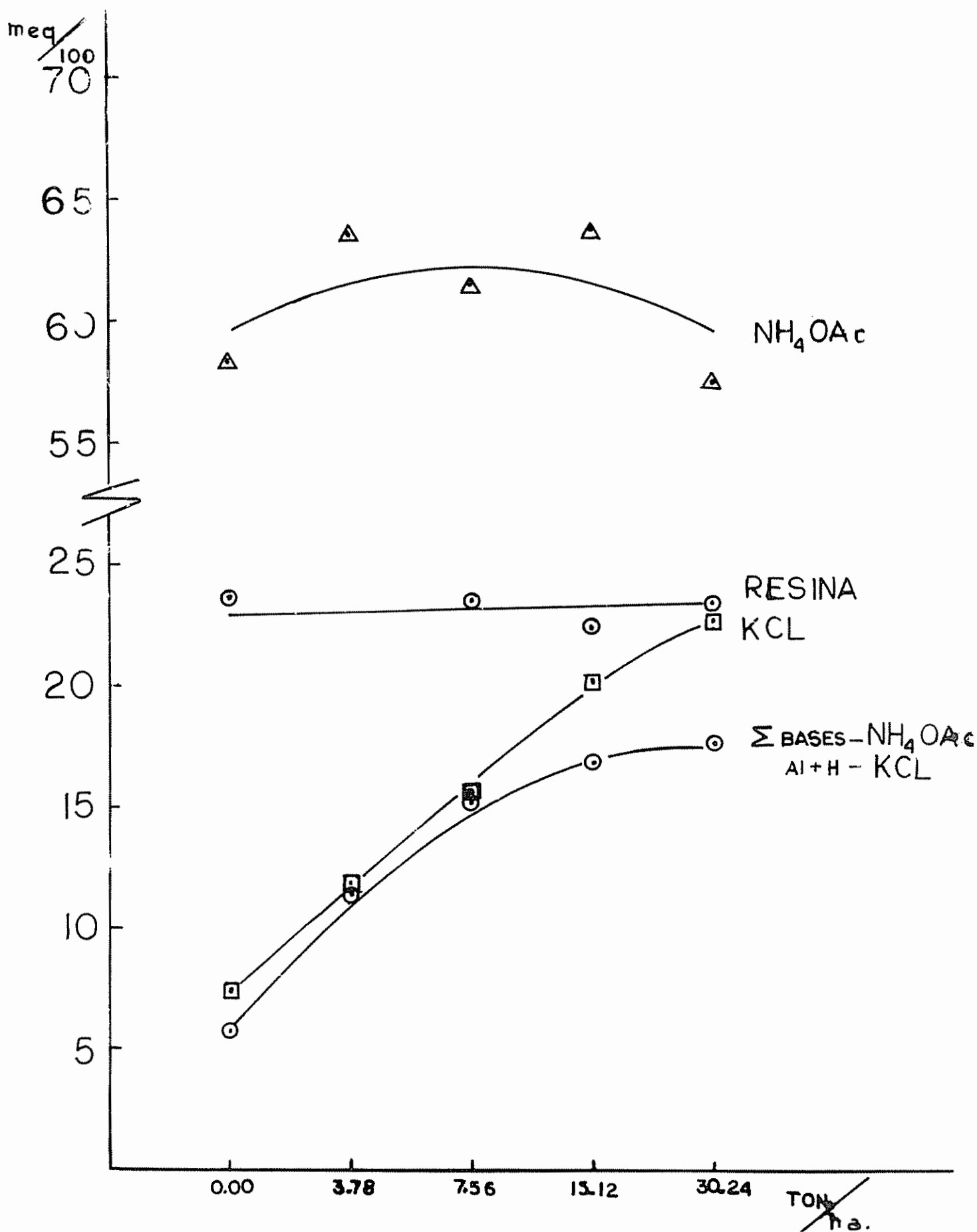


FIG. 16. EFECTO DEL ENCALADO SOBRE LA CIC DEL SUELO BIRRISITO. METODOS: KCl, RESINA, NH₄OAc, SUMA DE BASES EXTRACTADAS CON NH₄OAc MAS Al⁺⁺⁺ Y H⁺ EXTRACTADAS CON KCl.

alcalino-térreos, pero no en suelos ácidos cuyo catión dominante es Al.

Respecto a bases cambiables, pueden observarse en el Cuadro 6 que los valores obtenidos por el método de resina equivalen a los obtenidos con NH_4OAc pH7, aunque éste último da cifras ligeramente inferiores.

Otra de las observaciones importantes, Cuadro 5, se refiere al hecho de que en suelos húmedos, secos al aire y secos a 110°C , los valores más altos corresponden a los suelos secos al aire, tanto para las bases, como para el Al cambiabile, contrariamente al método de KCl, que en valores CIC presenta una marcada disminución en los suelos secos al aire. Esto coincide con observaciones hechas por otros investigadores (38, 69).

En la Figura 16 se observan los valores de CIC para el suelo Birrisito bajo tratamiento de encalado por diferentes técnicas. El método de NH_4OAc da valores muy altos con respecto a los otros métodos debido a la retención de moléculas de sal. Aunque los valores de CIC son variables, no siguen una tendencia definida con respecto a dosis de encalado. Los valores de CIC obtenidos por la suma de cationes método de resina, son equivalentes a la CIC-V a pH del suelo para este suelo y no se observa influencia del encalado sobre este valor CIC. En cuanto a los métodos de KCl y suma de bases extraídas con $\text{NH}_4\text{OAc} + \text{Al}$ e H^+ con KCl N presentan valores de CIC muy bajos en el suelo no tratado o con dosis bajas de cal, y se incrementan con el encalado. Este incremento se debe principalmente al aumento

de Ca cambiabile. El incremento en la CIC en los métodos de suma de bases extraídas con NH_4OAc y Al + H con KCl y en la CIC obtenida con KCl es debido posiblemente a que el Ca incubado logra desplazar al Al ligado a los grupos orgánicos y el Ca que desplazó al aluminio si es desplazado fácilmente por el K del KCl y el NH_4OAc , dando por consiguiente valores de CIC razonables en las dosis altas de cal. Aunque este incremento en los valores de CIC fue notable no logró igualar a los valores de CIC obtenidos por el método de resina. Cabe hacer notar que las diferencias entre los valores de CIC método KCl y método resina, corresponden exactamente al Al cambiabile obtenido por la resina a las distintas dosis de encalado, Cuadro 6, Figura 16.

5.5 Cationes Cambiables en Función del pH

En el Cuadro 5 en el apéndice, se observan las bases cambiiables extraídas con NH_4OAc pH 4 a 7, y el Al extraíble con NH_4OAc y CaCl_2 pH 4 a 7. Una marcada influencia del pH de la solución extractora, se observa para el Ca cambiabile, incrementándose éste al aumentar el pH de la solución extractora. El Mg presenta una situación similar al Ca, pero menos notoria. En el caso de K y Na, éstos disminuyen al aumentar el pH de la solución extractora. Los datos sugieren, que el pH de la solución extractora influye sobre la cantidad de cationes extraídos, y que ésta está relacionada con la valencia del catión, ya sea mono o divalente. En el mismo cuadro se observa el Al extraíble,

que en el caso de NH_4OAc muestra una marcada influencia del pH sobre la extracción de Al, observándose variaciones de 1,7 a 277 meq/100 g de suelo de pH 8 a 4 respectivamente. El Al extraíble con soluciones de KCl, no varía con el pH debido a que esta sal nos es amortiguada por lo cual la extracción se realiza a pH del suelo. Los valores son más o menos bajos, si se los compara con el Al cambiabile obtenido por el método de resina, que en algunos casos casi los cuadruplica. En la Figura 14 puede observarse la influencia del encalado sobre la suma de cationes cambiabiles, las bases extraídas con NH_4OAc N pH 7 y Al más H con KCl. El encalado influye notablemente en la CIC método KCl, esto se debió principalmente al Ca cambiabile, Cuadro 7, el cual se incrementa de ,33 meq/100 g a 16,59 meq para el suelo sin encalado y con 30 ton/ha respectivamente. En el método de resina, el encalado influyó notablemente sobre la cantidad relativa de los cationes cambiabiles, principalmente en lo referente al Ca y Al, Figura 11. Sin embargo, la suma total no se ve afectada, el Mg disminuye ligeramente con el aumento de las dosis de encalado, y el K aumenta ligeramente.

5.6 CIC y Lavaje de Sales de Exceso

En los Cuadros 7 y 8, se observan una serie de valores de CIC, por el método de KCl, del suelo Birrisito bajo dosis crecientes de encalado, bajo tres diferentes procedimientos de lavaje, y de la fracción mineral de los suelos Birrisito, Coronato, Colorado y Cervantes bajo dos procedimientos de lavaje

en los métodos de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ y CaCl_2 . Los valores de CIC observados en los tres métodos estudiados y bajo distinto número de lavados utilizados para remover las sales de exceso, son sumamente variables. Los valores observados sugieren, que la CIC es una variable en función del número de lavados y el tipo de solvente empleado en el proceso de lavaje, y no una característica intrínseca del suelo y pH. La facilidad con que se remueven sales de un procedimiento a otro cuando difieren éstos en un solo lavado, nos sugieren que la CIC en este tipo de suelos puede estar ligada en gran parte a la propuesta de Wada y Ataka (1958) citados por Besoain (6, 77), con respecto a que la CIC en el alofán es consecuencia de atracción no colómbica de cationes y aniones, correspondiente a la retención de sales en cantidades equivalentes de aniones y cations y dependiente principalmente de la concentración con que se satura, o bien que los cationes ligados a una carga electrostática no muy fuerte. De lo anterior se deduce que los métodos químicos en donde no es controlada la remoción de sales de exceso, darán valores de CIC muy poco confiables, ya que prácticamente es imposible precisar el número de lavados que sería necesario para la correcta remoción de las sales de exceso.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos en el presente estudio, permiten llegar a las siguientes conclusiones y recomendaciones:

6.1 Conclusiones

1. Los valores de CIC en suelos ácidos obtenidos con métodos químicos convencionales que no controlan los errores inducidos durante el proceso de lavaje y reemplazo, son sumamente variables y de muy poca confiabilidad.
2. La CIC determinada por medio de métodos que utilizan sales amortiguadas, controlando los errores implicados en los procesos de lavaje y reemplazo, puede considerarse como una CIC variable dependiente del pH que tiene la solución con que se satura.
3. Es evidente que en los métodos convencionales, tanto los cloruros como acetatos son fuertemente retenidos tanto por el suelo como por la fracción mineral, particularmente entre pH 4 y 6, de lo cual se concluye que la fracción mineral es la responsable de este fenómeno.
4. El pH influyó notablemente sobre la CIC. En la fracción mineral principalmente, entre 6 y 8 y en la materia orgánica, principalmente entre pH 4 y 5.
5. Los valores de CIC obtenidos por el método de resina, son equivalentes a los valores de CIC-pH del suelo obtenidos

- con los métodos de sales amortiguadas, controlando los errores incluidos en los procesos de lavaje y reemplazo.
6. Los valores de CIC obtenidos con el método de resinas de intercambio catiónico, puede considerarse prácticamente, como equivalente o representativo de la CIC real de los suelos al pH natural existente en ellos.
 7. La contribución porcentual en la CIC de la fracción mineral a pH del suelo, no llegó a un 15 % pero a pH 8 se incrementó a más de un 40%.
 8. La contribución porcentual en la CIC de la materia orgánica, es considerablemente más elevada que la de la fracción mineral, y el pH del suelo constituye entre un 85 a 90% en la CIC total.
 9. El Al cambiante predomina sobre los demás cationes de cambio, variando entre un 50 y un 85% para los suelos estudiados. Es muy probable que ésta sea una característica general de los suelos ácidos.
 10. Los métodos de extracción de Al con KCl y CaCl₂ no logran desplazar el Al cambiante unido a grupos orgánicos.
 11. El pH de la solución de NH₄OAc utilizada para extraer las bases cambiantes, influye notablemente en la cantidad de Ca extraído.

12. Los altos valores de Al cambiabile obtenidos por el método de resina, explican razonablemente la CIC de acuerdo a la mineralogía, el por ciento de la materia orgánica y el pH del suelo.
13. El encalado influyó notablemente en el valor de CIC obtenido por el método de KCl y la suma de bases extraídas con NH_4OAc más Al y H extraídas con KCl. No tuvo influencia sobre los valores obtenidos con los métodos de resina y NH_4OAc .
14. El secado de los suelos al aire influyó notablemente, disminuyendo los valores de la CIC obtenidos por el método de KCl, y no hubo gran influencia entre suelos húmedos y suelos secos al aire en los valores de CIC obtenidos por el método de resina.
15. El incremento en las dosis de encalado influyó notablemente sobre el Al y Ca cambiabiles disminuyendo y aumentando proporcionalmente y en cantidades equivalentes al aumentar las dosis de cal.
16. La CIC en suelos donde predominan los minerales amorfos v.gr. andosoles, puede considerarse como una variable dependiente de pH, es decir, que en estos suelos no existe CIC permanente debido a substitución isomórfica como en los minerales cristalinos.

6.2 Recomendaciones

1. Los métodos de CIC que utilizan sales no amortiguadas como KCl o CaCl_2 no se recomiendan en suelos donde el Al es el catión predominante en el complejo de cambio como ocurre en los suelos ácidos, v.gr. andosoles.
2. Para obtener valores de CIC reales, al pH del suelo, en suelos ácidos, v.gr. andosoles, se recomienda utilizar la suma total de cationes cambiabiles incluyendo el Fe y Al.
3. Para obtener la CIC real al pH de los suelos, así como las bases, Al y Fe cambiabiles, se recomienda el método de resina de intercambio catiónico utilizado en este trabajo, para suelos ácidos, libres de sales solubles. En el caso de que existan sales solubles se hace necesario un pretratamiento a fin de eliminarlas.
4. Para determinar la CIC a pH diferente al del suelo se recomienda utilizar el método de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ que elimina los errores incluidos en los procesos de lavaje utilizados en este experimento, calibrando el pH del acetato al pH que se desee obtener.
5. Debido a que la CIC en suelos con altos contenidos de minerales amorfos es una variable dependiente del pH, se recomienda que cuando se haga referencia a este valor, se especifique a qué pH ha sido determinado; por ejemplo, CIC a pH del suelo, CIC a pH 8, etc.

7. RESUMEN

Se estudió el comportamiento de la CIC dependiente del pH y la CIC real pH del suelo en algunos suelos ácidos de origen volcánico tanto en el suelo, como en las fracciones mineral y orgánica separadamente. Se utilizaron varios métodos convencionales incluyendo métodos que utilizan sales amortiguadas y otros con sales no amortiguadas. Se comparan los valores de CIC obtenidos con métodos convencionales con los valores de CIC determinados con métodos isotópicos que utilizan también sales amortiguadas y no amortiguadas marcadas con ^{45}Ca . Se estudió el efecto de algunos factores que afectan la determinación de la CIC, como encalado y contenidos de humedad. Los valores de CIC obtenidos por métodos convencionales dependieron grandemente del número de lavados, induciendo errores debido a retención de sales o hidrólisis. En cuanto al efecto del pH sobre la CIC es notable tanto en el suelo como en las fracciones estudiadas, siendo la tasa de cambio de CIC mayor entre pH 4 a 6 para la fracción orgánica y entre pH 6 a 8 para la fracción mineral.

La fracción orgánica contribuyó en un alto porcentaje en la CIC total a pH del suelo, el encalado incrementó notablemente los valores de CIC obtenidos con el método de KCl y no se observó influencia en el valor de CIC determinados por métodos de sales amortiguadas y resinas de intercambio. El valor de aluminio cambiante obtenido con el método de resina de intercambio

disminuye proporcionalmente al aumentar el encalado. El contenido de humedad ocasionó un fuerte detrimento en el valor de CIC obtenido por el método de KCl y no tuvo efecto en el valor de CIC obtenido por el método de resina de intercambio.

Se recomienda un método para determinar CIC dependiente de pH que evite los errores de retención o hidrólisis y un método para determinar la CIC real a pH del suelo, así como para determinar las bases, Al y Fe cambiables, utilizando resinas de intercambio catiónico.

8. SUMMARY

Studies were undertaken in order to evaluate the CEC of soils affected by volcanic ash, using conventional chemical methods, the tracer method, and the exchange resin method. Other factors such as pH of the solution, liming, organic matter, and drying, were also investigated.

The values of CEC obtained by the conventional methods were shown to vary with the number of excess salt washings. The effect of pH of buffered solutions showed a marked effect of CEC of the soil studied, as well as on inorganic and organic fractions of the soils. The rate of increase in CEC was greater between pH 4 and 6 for the organic fraction and between pH 6 and 8 for the inorganic fraction. The organic fraction contributed with a higher percentage of total CEC of the soil. The relative contribution of organic matter decreased as the pH increased.

Liming increased considerably the CEC measured by unbuffered salts, but there was no effect when the CEC was measured with buffered salt solutions and cation exchange resins. The CEC measured by resins was higher than that measured by unbuffered salts. The difference between CEC resin and CEC-KCl is mostly accounted for by Al extracted by resin. The Al extracted by resin tended to decrease as the rate of liming increased.

Drying soils had a marked effect on the CEC value measured with KCl, but no effect was detected in the case of the cation exchange resin.

A method for the determination of CEC in allophanic soils was indicated which eliminates the washing procedure in order to avoid excess salt or hydrolysis. The exchange resin method was also indicated for determining CEC at soil pH through the total sum of cations.

9. LITERATURA CITADA

1. AGUILERA, N. Distribución geográfica y características de los suelos derivados de cenizas volcánicas de México. In Panel sobre Suelos Derivados de Cenizas Volcánicas de América Latina, Turrialba, Costa Rica, Julio, 1969. Turrialba, IICA, 1969. pp. A.6.1-12.
2. AGUIRRE, A. V. Estudio de los suelos del área del Centro Tropical de Enseñanza e Investigación, IICA-Turrialba, Costa Rica. Tesis Mag. Sci. Turrialba, Costa Rica, IICA, 1971. 145 p.
3. ARCA, M. Specificity in monovalent-divalent cation adsorption by clay minerals. Ph.D. thesis. Riverside, University of California, 1966. pp. 1-10.
4. BESOAIN, E. Mineralogía de las arcillas de suelos derivados de cenizas volcánicas de Chile. In Panel sobre Suelos Derivados de Cenizas Volcánicas de América Latina, Turrialba, Costa Rica, Julio, 1969. Turrialba, IICA, 1969. pp. B.1.1-17.
5. _____. Untersuchungen von Boeden aus Pyroklastiten (Asche und Tuffe) Chiles, Japans, Deutschlands und Italiens. Ph.D. Dissertation. University of Bonn, Alemania, 1969. 344 p.
6. _____. Curso de mineralogía de suelos. Turrialba, Costa Rica. IICA-Centro de Enseñanza e Investigación, 1970. 348 p.
7. BHUMBLA, D. R. y McLEAN, E. O. Aluminum in soils: VI. Changes in pH-dependent acidity, cation-exchange capacity, and extractable aluminum with additions of lime to acid surface soils. Soil Science Society of America Proceedings 29(4): 370-378. 1965.
8. BIRRELL, K. S. The adsorption of cations from solution by allophane in relation to their effective size. Journal of Soil Science 12:307-316. 1961.
9. BLUME, J. M. Leaching of calcium in a fine sandy loam, as indicated by ^{45}Ca . Soil Science 73(5):383-389, 1952.
10. _____ y SMITH, D. Determination of exchangeable Ca and CEC by equilibration with Ca^{45} . Soil Science 77:9-17. 1954.
11. BORNEMISZA, E. Conceptos modernos de acidez del suelo. Turrialba 15(1):20-24. 1965.

12. BORNEMISZA, E. e IGUE, K. Oxidos libres de hierro y aluminio en suelos tropicales. Turrialba 17(1):23-30. 1967.
13. _____, LAROCHE, F. A. y FASSBENDER, H. W. Effects of liming on some chemical characteristics of a Costa Rican latosol. Soil and Crop Science Society of Florida 27:219-226. 1967.
14. BOWER, C. A., REITEMEIER, R. F. y FIREMAN, M. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. Soil Science 73(4):9-17. 1952.
15. BRITISH DRUG HOUSES. Ion exchange resins. 4th ed. Poole, England. s.f. 64 p.
16. CHAPMAN, H. D. Cation exchange capacity. In Black, C. A., ed. Methods of soil analysis. Madison, Wisconsin, American Society of Agronomy, 1965. pp. 891-901.
17. COLEMAN, N. T. Decomposition of clays and the fate of aluminum. Economic Geology 57:187-190. 1962.
18. _____ y HARWARD, M. E. The heats of neutralization of acid clays and cation exchange resins. Journal of the American Chemical Society 73(3):6045-6046. 1953.
19. _____ y THOMAS, G. W. Buffer curves of acid clays as affected by the presence of ferric iron and aluminum. Soil Science Society of America Proceedings 28(2): 187-190. 1964.
20. _____, WEED, S. B. y McCracken, R. J. Cation-exchange capacity and exchangeable cations in Piedmont soils of North Carolina. Soil Science Society of America Proceedings 23:146-149. 1959.
21. COULTER, B. S. The chemistry of hydrogen and aluminum ions in soils, clay minerals and resins. Soils and Fertilizers 32(3):215-223. 1969.
22. DE VILLIERS, J. M. y JACKSON, M. L. Aluminous chlorite origin of pH-dependent cation exchange capacity variations. Soil Science Society of America Proceedings 31(5):614-619. 1967.
23. _____ y JACKSON, M. L. Cation exchange capacity variations with pH in soil clays. Soil Science Society of America Proceedings 31(4):473-476. 1967.
24. DONDOLI, B. C. y TORRES, J. A. Estudio geoagronómico de la región oriental de la meseta central. Costa Rica, Ministerio de Agricultura e Industria. 1954. 180 p.

25. DOW CHEMICAL COMPANY. Dowex: ion exchange. Midland, Michigan, 1964. 80 p.
26. ENDREDY, A. A. y OUAGRAINE, K. A. A comprehensive study of cation exchange in tropical soils. In International Congress of Soil Science, 7th, Madison, Wisconsin, 1960. Transactions. Amsterdam, Elsevier, 1961. v. 2, pp. 312-320.
27. FASSBENDER, H. W. La adsorción de fosfatos en suelos fuertemente ácidos y su evaluación usando la isoterma de Langmuir. Fitotecnia Latinoamericana 3(1-2): 203-216. 1966.
28. FISHELL, J.Q.S. et al. Effect of soil acidity and liming of loam fine sand on the exchange properties and on watermelons as indicator plants. Soil and Crop Science Society of Florida Proceedings 24:52-63. 1964.
29. FISKELL, J. G. Cation exchange capacity and component variations of soils of Southeastern USA. Soil Science Society of America Proceedings 34(5):723-727. 1970.
30. HARWARD, M. E. y COLEMAN, N. T. Some properties of H- and Al- clays and exchange resins. Soil Science 78(3): 181-188. 1954.
31. HELFFERICH, F. Ion exchange. New York, McGraw-Hill, 1962. pp. 5-71.
32. HELLING, C. J., CHESTERS, G. y COREY, R. B. Contribution of organic matter and clay to soil cation exchange capacity as affected by the pH of the saturatin solution. Soil Science Society of America Proceedings 28(4):507-514. 1966.
33. HOUNG, K. H., VEHARA, Q. y SHERMAN, G. D. On the exchange properties of allophanic clays. Pacific Science 20(4): 507-514. 1966.
34. HSU, P. M. y HENNIE, D. A. Reactions of phosphate in aluminum systems. Precipitation of phosphate by exchangeable aluminum on a cation exchange resin. Journal of Soil Science 42:210-221. 1962.
35. JACKSON, M. L. Free oxides, hydroxides and amorphous aluminosilicates. In Black, C. A., ed. Methods of soil analysis. Madison, Wisconsin, American Society of Agronomy, 1965. pp. 578-603.
36. JARAMILLO, C.L.R. Caracterización de algunos "Latosoles de Mesoamérica". Tesis Mag. Sci. Turrialba, Costa Rica, IICA. 1969. 233 p.

37. KAMPRATH, E. J. y WELCH, C. D. Retention and cation-exchange properties of organic matter in Coastal Plain soils. Soil Science Society of America Proceedings 26(3): 263-265. 1962.
38. KANEHIRO, Y. y SHERMAN, G. D. Effect of dehydration-rehydration on cation exchange capacity on 4 Hawaiian soils. Soil Science Society of America Proceedings 20(3): 341-344. 1956.
39. KAWAI, K. Change in cation exchange capacity of some andosols with dithionite-citrate treatment. Soil Science and Plant Nutrition 15(3):97-104. 1969.
40. KISSEL, D. E. y THOMAS, G. W. Conductimetric titrations with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to estimate the neutral salt replaceable and total soil acidity. Soil Science 108(3):177-179. 1968.
41. KNOX, E. G. y MALDONADO, F. Suelos de cenizas volcánicas; excursión al volcán Irazú. In Panel sobre Suelos Derivados de Cenizas Volcánicas de América Latina, Turrialba, Costa Rica, Julio, 1969. Turrialba, IICA, 1969. pp. A.8.1-12.
42. LUNA, C. Aspectos genéticos de "andosoles" en Colombia. In Panel sobre Suelos Derivados de Cenizas Volcánicas de América Latina, Turrialba, Costa Rica, Julio, 1969. Turrialba, IICA, 1969. pp. A.3.1-13.
43. LUZURIAGA, C. Propiedades morfológicas, físicas y químicas y clasificación de seis andosoles de Costa Rica. Tesis Mag. Sci. Turrialba, Costa Rica, IICA. 1970. 159 p.
44. McLEAN, E. O. y OWEN, J. E. Effects of pH on the contributions of organic matter and clay to soil cation exchange capacities. Soil Science Society of America Proceedings 33(6):855-858. 1969.
45. MARTINI, J. A. Allocation of cation exchange capacity to soil. Fraction in seven surface soils from Panama and the application of a cation exchange factor as a weathering index. Ph.D. thesis. New York, Cornell University, Press. 1966. 190 p.
46. _____. Distribución geográfica y características de los suelos derivados de cenizas volcánicas de Centro América. In Panel sobre Suelos Derivados de Cenizas Volcánicas de América Latina, Turrialba, Costa Rica, Julio, 1969. Turrialba, IICA, 1969. pp. A.5.1-19.

47. MORELLI, M. Influencia da calogem no complexo de troca e movimento de calcio e magnesio em um andosol de Costa Rica. Tesis Mag. Sci. Turrialba, Costa Rica, IICA, 1971. 56 p.
48. _____, IGUE, K. y FUENTES, R. Efecto del encalado en el complejo de cambio y movimiento de calcio y magnesio. Turrialba 21(3):317-322. 1971.
49. MULLER, L. et al. Estudio del fósforo en suelos de América Central. Ubicación, características físicas y químicas de los suelos estudiados. Turrialba 18(4):319-332. 1968.
50. OBASAJI, R., SMITH, H. W. y MOODIE, C. D. Development of a cation exchange capacity procedure with few inherent errors. Soil Science 93(5):343-349. 1962.
51. PALMA, G. Uso de resinas de intercambio iónico para evaluar la disponibilidad de fósforo en suelos. Tesis Mag. Sci. Turrialba, Costa Rica, IICA, 1970. 78 p.
52. PASLUK, S. y CARSON, J. A. Evaluation of methods for determination of exchange acidity in soils. Journal of Soil Science 43:325-335. 1963.
53. PEECH, M., COWAN, R. L. y BAKER, S. H. A critical study of the BaCl₂-Triethanolamine and the ammonium acetate methods for determining the exchangeable hydrogen content of soils. Soil Science Society of America Proceedings 26:37-40. 1962.
54. PINEDA, J. R. Mineralización de nitrógeno orgánico en algunos suelos de Costa Rica. Tesis Mag. Sci. Turrialba, Costa Rica, IICA, 1969. 79 p.
55. PIÑERES, E. Efecto del encalado sobre el pH, las bases cambiables y el aluminio extraíble en seis suelos de Costa Rica. Tesis. San José, Universidad de Costa Rica, Facultad de Ciencias y Letras, Departamento de Química, 1969. 52 p.
56. PRATT, P. F. y BAIR, F. L. Cation exchange properties of some acid soils of California. Hilgardia 33(13):689-706. 1962.
57. _____ y ALVAHYDO, R. Características da permuta de cations de alguns solos do Estado de Sao Paulo. Pesquisas Agropecuarias Brasileiras 1:401-406. 1966.
58. REEVE, M. R. y SUMNER, M. E. Cation exchange capacity and exchangeable aluminum in natal oxisols. Soil Science Society of America Proceedings 35(1):38-42. 1971.

59. RHOADES, J. D. y KRUGER, D. B. Extraction of cations from silicate minerals during the determination of exchangeable cations in soils. Soil Science Society of America Proceedings 32(4):488-492. 1968.
60. RICH, C. I. Aluminum in interlayers of vermiculite. Soil Science Society of America Proceedings 24(1):26-32. 1960.
61. _____. Removal of excess salt in cation-exchange-capacity determinations. Soil Science 93:87-94. 1962.
62. RIOS, V. Movimiento del ^{45}Ca , ^{54}Mn , ^{85}Sr y ^{185}W en cuatro suelos de Costa Rica. Tesis Mag. Sci. Turrialba, Costa Rica, IICA, 1969. 81 p.
63. _____, MARTINI, J. A. y TEJEIRA, R. Efecto del encalado sobre acidez y el contenido de aluminio y hierro extraíble en nueve suelos de Panamá. Turrialba 18(2): 139-146. 1968.
64. RIXON, A. J. y SHERMAN, G. D. Effects of heavy lime applications to volcanic ash soils in the humid tropics. Soil Science 94(1):19-27. 1962.
65. ROBERT, K. y FRANCIS, C. Mc. Principles of deionization with ion exchange resins. In Nachod, F. C. y Schubert, J., eds. Ion exchange technology. New York, Academic Press, 1956. pp. 95-117.
66. SAIZ DEL RIO, J. F. y BORNEMISZA, E. Análisis químico de suelos. Método de laboratorio para diagnóstico de fertilidad. Turrialba, Costa Rica, IICA, 1961. 107 p.
67. SALMON, J. E. y HALE, D. K. Ion exchange. A laboratory manual. London, Butterworths Scientific, 1959. 136 p.
68. SAWHNEY, B. L., JACKSON, M. L. y COREY, R. A. Cation exchange capacity determination of soils as influenced by the cation species. Soil Science 87:243-248. 1959.
69. SCHALSCHA, E. B. et al. Effect of drying on volcanic ash soils in Chile. Soil Science Society of America Proceedings 29:481-482. 1965.
70. SKEEN, J. B. y SUMNER, M. E. A new method for the determination of exchangeable aluminum in acid soils. Proceedings of the South African Sugar Technologists' Association. 1965. pp. 1-5

71. SWINDALE, L. Las propiedades de suelos derivados de cenizas volcánicas. In Panel sobre Suelos Derivados de Cenizas Volcánicas de América Latina, Turrialba, Costa Rica, Julio, 1969. Turrialba, IICA, 1969. pp. B.10.1-9.
72. SYERS, J. K., CAMPBELL, A. S. y WALKER, T. W. Contribution of organic carbon and clay to cation exchange capacity in a chronosequence of sandy soils. *Plant and Soil* 33(1):104-112. 1970.
73. TABIKJ, A. A., BARSHAD, I. y OVERSTREET, R. Cation-exchange hysteresis in clay minerals. Ph.D. thesis. University of California, s.s. 1960. pp. 219-226.
74. THOMAS, G. W. y COLEMAN, N. T. The fate of exchangeable iron in acid clay systems. *Soil Science* 97(4): 1963.
75. VALDEZ, A. Distribución geográfica y características de los suelos derivados de cenizas volcánicas de Chile. In Panel sobre Suelos Derivados de Cenizas Volcánicas de América Latina, Turrialba, Costa Rica, Julio, 1969. Turrialba, IICA, 1969. pp. A.1.1-15.
76. VARGAS, V. O. y TORRES, J. A. Estudio preliminar de suelos de la región occidental de la meseta central. Costa Rica, Ministerio de Agricultura e Industrias. Boletín Técnico no. 2. 1958. 64 p.
77. WADA, K. y HARADA, Y. Effects of salt concentration and cation species on the measure cation-exchange capacity of soils and clays. International Clay Conference, Tokyo, 1969. Israel, University Press, 1969. v.1. pp. 561-571.
78. WIKLANDER, L. Cation and anion exchange phenomena. In Bear, F. E., ed. *Chemistry of the soil*. Reinhold Publishing, 1967. pp. 167-196.
79. YUAN, T. L., Gamon Jr., N. y LEIGHTY, R. G. Relative contribution of organic and clay fractions to cation-exchange capacity of sandy soils from several soil groups. *Soil Science* 104(2):123-128. 1967.

A P E N D I C E

Cuadro 1. Influencia del número de lavados de sales de* exceso sobre la CIC por el método de KCl N en el suelo Birrisito bajo tratamiento de encalado

Ton/ha de cal- cáreo	3 lavados con 33 ml de alcohol etílico 95%	1 lavado con 33 ml H ₂ O y 3 con 33 ml de alcohol etílico 95%	2 lavados con 33 ml H ₂ O y 3 con 33 ml de alcohol etílico 95%
	-----meq/100 g-----		
0.00	63.956	15.074	7.080
3.78	74.045	15.493	8.721
7.56	74.399	17.801	13.338
15.12	76.405	23.905	17.955
30.24	77.820	28.674	23.029

*datos tomados de la tesis de Morelli (47).

Cuadro 2. Influencia del número de lavados sobre los valores de CIC en la fracción mineral de los suelos Birrisito, Cervantes, Coronado y Colorado, con los métodos de Ca(OAc)₂ y CaCl₂, pH 8.

Suelo	CIC Ca(OAc) ₂		CIC CaCl ₂	
	2 lavados con 25 ml H ₂ O y 3 con etanol	4 lavados con 25 ml H ₂ O y 3 con etanol	2 lavados con 25 ml H ₂ O y 3 con etanol	1 lavado con 25 ml H ₂ O y 3 con etanol
Cervantes	22,2	9,9	14,5	29,0
Birrisito	18,3	7,7	11,0	22,0
Colorado	22,0	11,5	12,5	25,0
Coronado	19,0	10,0	11,7	23,5

Cuadro 3. CIC del suelo, fracción mineral y materia orgánica de los suelos Birrisito, Coronado, Colorado y Cervantes con el método de Kamprath y Welch y el método BaCl₂-TEA pH 8,1

	Kamprath y Welch			BaCl ₂ -TEA pH 8,1		
	Suelo	Fracción mineral	Materia orgánica	Suelo	Fracción mineral	Materia orgánica
	-----CIC meq/100 g-----					
Birrisito	25,0	15,0	10,0	36,4	---	---
Coronado	25,0	16,5	8,5	31,4	15,7	15,7
Colorado	17,0	14,0	3,0	16,1	13,6	2,5
Cervantes	25,0	16,0	9,0	30,0	15,7	14,3

Cuadro 4. CIC dependiente de pH con el método Ca(OAc)₂ pH 4 y 8 eliminando el proceso de lavaje de sales de exceso y CIC medida simultáneamente en este método con ⁴⁵Ca

	pH 4		pH 8	
	⁴⁵ Ca(OAc) ₂	Ca(OAc) ₂	⁴⁵ Ca(OAc) ₂	Ca(OAc) ₂
	-----meq/100 g-----			
Birrisito	25,0	22,5	54,1	50,3
Coronado	23,0	20,5	52,0	48,2
Colorado	16,8	17,6	30,0	28,5
Cervantes	33,1	26,5	59,7	55,3

Cuadro 5. Efecto del pH de la solución extractora sobre las bases cambiables y Al extraíble de los suelos Cervantes, Birrisito, Colorado y Coronado

Suelo	pH de la sol. extrac.	Ca	K	Mg	Na	Al extraíble con NH ₄ (OAc)*	CaCl ₂	Suma de bases cambiables
		-----meq/100 g-----						
Cervantes A	4	1,31	1,7	2,88	--	--	--	4,89
	5	1,57	1,47	2,88	--	--	--	5,92
	6	6,29	1,26	3,40	--	--	--	9,99
	7	7,86	1,20	3,80	0,17	--	--	13,03
	8	--	--	--	--	--	--	--
Birrisito A	4	0,03	0,51	0,39	0,22	277,0	6,1	1,16
	5	0,03	0,44	0,36	0,19	72,0	5,83	1,02
	6	0,24	0,39	0,36	0,19	26,0	4,06	1,18
	7	1,44	0,39	0,37	0,17	2,4	4,06	2,37
	8	--	--	--	--	1,7	4,13	--
Colorado A	4	0,28	0,37	0,27	--	--	--	0,92
	5	0,28	0,38	0,26	--	--	--	0,92
	6	1,11	0,36	0,27	--	--	--	1,74
	7	2,9	0,36	0,29	--	--	--	3,55
	8	--	--	--	--	--	--	--
Coronado A	4	0,37	0,82	0,68	--	277,0	6,1	1,87
	5	0,25	0,65	0,68	--	62,5	6,1	1,58
	6	0,37	0,55	0,96	--	27,7	4,6	1,88
	7	3,30	0,53	0,88	0,11	2,1	4,6	4,92
	8	--	--	--	--	1,1	4,3	--

* El acetato fue acidificado con HCl y Al determinado con aluminona.

En el Cuadro 6 se encuentran los datos obtenidos del experimento preliminar efectuado, para la elaboración del método de CIC y cationes cambiabiles de resina de intercambio. Se observan los valores de cada uno de los cationes cambiabiles utilizando tres tipos de resinas; la primera saturada con Li, la segunda saturada con Na y la tercera saturada con H, y durante tres períodos de equilibrio 3, 6 y 12 horas, así como dos tipos de solución reemplazadora de los cationes adsorbidos por la resina equilibrada con suelo, siendo éstas HCl 1N y BaCl₂ 1N. Los valores de cada uno de los cationes provienen de la suma de cuatro extracciones consecutivas. Y cabe hacer notar que el BaCl₂ fue mucho más eficiente para remover las bases cambiabiles. Sin embargo, el HCl fue mejor reemplazador para Al y Fe, por lo que posteriormente se hizo otro pequeño experimento en donde se utilizó una mezcla de ambos, obteniendo resultados satisfactorios. También cabe hacer notar que para las bases cambiabiles, no se observa un incremento con el tiempo de equilibrio, (suelo-resina), en cuanto a Al principalmente y Fe presentan una marcada influencia del tiempo de equilibrio, ya que de 3 a 12 horas se dobla el valor extraído. La resina saturada con H arrojó datos muy elevados para Al, por lo que no se computaron, esto posiblemente por la disolución de Al estructural debido a la reacción fuertemente ácida de esta resina. El suelo utilizado en este experimento fue el Cervantes.

Cuadro 6. Cationes cambiabiles y CIC en función del tipo de catión en la resina, tiempo de equilibrio y tipo de solución de reemplazo

Tipo resina	Tiempo de equilibrio horas	Solución extractora	meq/100 g de suelo						
			Ca	K	Na	Mg	Al	Fe	CIC total
R-Li	3	HCl	2,1	0,94	0,30	1,8	5,0	1,5	11,64
R-Li	6	HCl	2,0	0,96	0,50	1,8	6,8	1,8	13,86
R-Li	12	HCl	2,0	0,98	0,55	1,9	9,7	2,0	17,13
R-Li	3	BaCl ₂	5,4	1,0	0,55	1,9	10,9	0,13	19,83
R-Li	6	BaCl ₂	5,7	1,3	0,43	1,9	16,4	0,1	25,83
R-Li	12	BaCl ₂	5,2	1,3	0,54	1,9	16,0	0,06	24,35
R-Na	3	HCl	2,0	0,8	--*	1,9	6,2	2,2	13,65
R-Na	6	HCl	2,5	0,93	--	2,0	8,2	2,4	16,58
R-Na	12	HCl	2,4	0,92	--	2,0	7,0	1,8	14,65
R-Na	3	BaCl ₂	5,2	0,83	--	1,9	3,2	0,08	11,76
R-Na	6	BaCl ₂	5,5	0,88	--	2,1	3,5	0,08	12,61
R-Na	12	BaCl ₂	5,8	0,93	--	2,3	7,9	0,00	17,48
R-H	3	HCl	4,3	0,80	0,2	2,0	##	4,6	28,52
R-H	6	HCl	3,7	0,83	0,3	2,2	--	4,0	27,56
R-H	12	HCl	3,6	0,88	0,2	2,5	--	4,9	28,70
R-H	3	BaCl ₂	6,3	1,0	0,3	2,3	--	3,0	30,00
R-H	6	BaCl ₂	6,4	1,1	0,6	2,4	--	3,1	29,95
R-H	12	BaCl ₂	6,4	1,0	0,7	2,5	--	6,2	33,30

* Para efectos de cálculo de CIC, se tomaron los datos de la mayor extracción de R-Li debido a que la resina era sódica.

** No se analizó debido a que las concentraciones eran muy altas posiblemente por la disolución del aluminio estructural por la reacción fuertemente ácida de la resina-H. Se tomaron los datos de la extracción más elevada de R-Li para efectos de cálculo de CIC.