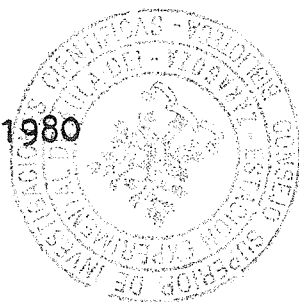


0858195
C00-95819500001

METODOLOGIA PARA LA DETERMINACION DE
SALINIDAD Y CEC EN SUELOS.

Tesina presentada por ANUNCIACION
ABADIA BAYONA, para aspirar al gra
do de Licenciada en Ciencias Qui-
micas.

Zaragoza, Junio de 1980



R 9267

AGRADECIMIENTOS

Se agradece sinceramente la ayuda y asesoramiento de este trabajo:

Al profesor Doctor D. CRUZ RODRIGUEZ MUÑOZ, Catedrático de Biología de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, por su comprensión y ayuda en la elaboración de este estudio.

Al departamento de Fertilidad de Suelos y Nutrición Vegetal de la Estación Experimental de Aula Dei (C.S.I.C.) y a la Dirección del Centro que ha puesto a mi disposición cuantos medios han sido precisos para la realización del presente estudio.

En forma especial a los doctores HERAS, MONTAÑES y ELEIZALDE por su orientación y crítica.

I N D I C E

	<u>Páginas</u>
I. <u>INTRODUCCION</u>	1
I.1. <u>Descripción de las fases del suelo</u>	2
I.1.a. Fase sólida	2
I.1.b. Fase líquida	7
I.2. <u>Interacción entre ambas fases</u>	8
I.2.a. Influencia de la interacción sobre las propiedades del suelo	11
I.3. <u>Capacidad de Intercambio Catiónico (C E C)</u>	12
I.3.a. Capacidad de cambio en relación con los constituyentes del suelo	14
I.3.b. Cationes presentes en el complejo de cambio	16
I.4. <u>Ecuaciones de intercambio</u>	21
I.4.a. Intercambio homovalente	25
I.4.b. Intercambio heterovalente	26
I.4.c. La ecuación de intercambio para determinar los cambios en el suelo y en la composición del complejo de cambio	29
I.5. <u>Aplicaciones del conocimiento de la C E C</u>	33
I.5.a. Efecto del riego	33
I.5.b. Curvas de valoración del suelo	35
I.5.c. Corrección del pH	39
I.6. <u>Influencia de la naturaleza de los suelos sobre la determinación de la C E C</u>	41

I.7. Métodos para la determinación de la C E C	43
II. <u>OBJETIVOS</u>	50
III. <u>MATERIAL Y METODOS</u>	53
III.1. <u>Material</u>	53
III.2. <u>Métodos de trabajo</u>	58
III.2.a. Métodos para determinar las características químicas y físicas	58
III.2.b. Métodos para el estudio de la salinidad	62
III.2.c. Métodos para la determinación de las características del complejo de cambio	71
IV. <u>RESULTADOS Y DISCUSION</u>	75
IV. 1. <u>Caracterización de los suelos utilizados</u>	75
IV.1.a. Características generales	75
IV.1.b. Estudio del extracto de saturación como reflejo de la salinidad	81
IV. 2. <u>Metodología para la determinación de Calcio y Magnesio</u>	114
IV. 3. <u>Caracterización del complejo de cambio</u>	124
IV.3.a. Capacidad de cambio según el procedimiento de Bower	124
IV.3.b. Capacidad de cambio según el procedimiento de Bascombs	141

	<u>Páginas</u>
IV.3.c. Comparación entre los dos métodos	152
V. <u>CONCLUSIONES</u>	164
VI. <u>RESUMEN</u>	166
VII. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	167

I. INTRODUCCION

De los principales grupos de suelos que se pueden encontrar en el Valle Medio del Ebro, revisten particular importancia, tanto por su extensión como por su producción -- aquéllos en los que interviene como constituyente el carbonato cálcico.

Por otro lado, y como consecuencia del carácter cerrado de la sedimentación en la cubeta terciaria del Ebro -- (PINILLA y RIBA, 1972), el contenido de sales aparece como -- factor determinante en una gran superficie que representa -- aproximadamente un 10% de los suelos del citado Valle.

En todos ellos existe una interacción entre las fases sólida y líquida que da origen a comportamientos distintos. Por un lado, la liberación de los nutrientes del suelo determinará un índice de fertilidad, mayor o menor, según -- sea la velocidad de renovación de dichos nutrientes y, por otro, en los suelos afectados por problemas de salinidad la concentración de sales en la solución del suelo limitará el crecimiento de los cultivos.

Bajo un punto de vista físico una inadecuada estructura del suelo evitará también un desarrollo eficiente del -- sistema radicular de los cultivos, debido tanto a la falta -- de oxígeno, como a impedimentos en la penetración de las raíces.

2

Por ello, para interpretar cualquier estudio acerca del complejo de cambio es imprescindible una revisión previa de las características del suelo que influyen de una forma directa o indirecta, sobre dicho complejo, el cual en definitiva es el que determinará la fertilidad de aquél.

I.1. DESCRIPCION DE LAS FASES DEL SUELO

El suelo consta de tres fases (sólida, líquida y gaseosa) que están en proporción variable según sean los contenidos de materia mineral y orgánica, agua y aire (TRUOG, 1951). Ninguna de estas fases permanece aislada, sino que presentan interacciones, siendo la más importante la existente entre las fases sólida y líquida, causada por una diferencia en las estructuras de ambos lados del plano de contacto (BOLT, 1968).

En el caso del agua y de las partículas del suelo, la interacción se produce entre la fase sólida iónica y la fase acuosa, debido al carácter polar de las moléculas de agua que tienden a causar la disociación de los grupos (Al-OH) o (Si-OH) de la superficie de la fase sólida.

I.1.a. Fase sólida

Está constituida en un 95% de compuestos inorgánicos y en un 5% de orgánicos. Entre los primeros se encuentran los materiales amorfos, sales y componentes cristalinos, y es el humus el componente orgánico que tiene una mayor importancia.

Los materiales amorfos consisten principalmente en hidróxidos de hierro o aluminio que se encuentran en forma de gel o, en algunas ocasiones, revistiendo determinados minerales en el suelo. Son propios de suelos ácidos y muy meteorizados. La cristalización de estos hidróxidos se produce de forma muy lenta y da origen a la formación de minerales como goetita, hematita, etc., que confieren unas propiedades peculiares a los suelos.

Entre las sales se presentan contenidos altos de carbonatos y sulfatos que influirán, debido a su posible disociación, suministrando Ca^{2+} al complejo de cambio. Esta situación es frecuente en suelos de regiones semiáridas.

Los componentes cristalinos pueden subdividirse en primarios y secundarios. Los primeros son muy frecuentes en las partículas de arena y limo y están constituidos por cuarzo, feldespatos y minerales pesados, principalmente. Son de interés en suelos muy meteorizados, como algunos del tropico, en los que la fertilidad está condicionada por estos compuestos. Sin embargo, no tienen gran influencia sobre el comportamiento físico-químico del suelo debido a su limitada área superficial ($0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ y $1 \text{ m}^2/\text{g}$ en cuarzo y feldespatos, respectivamente).

Los minerales secundarios son óxidos e hidróxidos de aluminio y hierro cristalizados y arcillas. Existen dos tipos de minerales de arcilla:

a) Minerales de estructura 2:1.- Dos capas tetraédricas de sí

lice que encierran una octaédrica de aluminio. La fórmula de uno de estos estratos es (DUCHAFOUR, 1975):



La relación molecular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es 4. El área superficial oscila entre 50-800 m^2/g .

- b) Minerales de estructura 1:1.— Una capa de tetraedros de sílice, unidos en sus vértices por medio de átomos de oxígeno y formando una red hexagonal, de fórmula $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2^{6-}$, y otra capa de octaedros de aluminio 4Al^{12+} . La relación molecular es 2 y el área superficial se encuentra entre 1-40 m^2/g .

La disposición de estas estructuras se puede ver en la Figura 1.

Por otra parte, las arcillas del tipo 2:1 pueden dividirse en dioctaédricas o trioctaédricas dependiendo de que los espacios entre los grupos OH y los átomos O de la capa octaédrica estén ocupados por aluminio o magnesio, respectivamente.

Durante la formación de estos minerales puede suceder que los átomos de Si, Al o Mg sean sustituidos por cationes de menor valencia. Como consecuencia de esta sustitución se origina un defecto de carga positiva, quedando la arcilla cargada negativamente y, para lograr la neutralidad, se compensa la carga mediante la adsorción en la superficie exterior de una cantidad equivalente de cationes como calcio, -

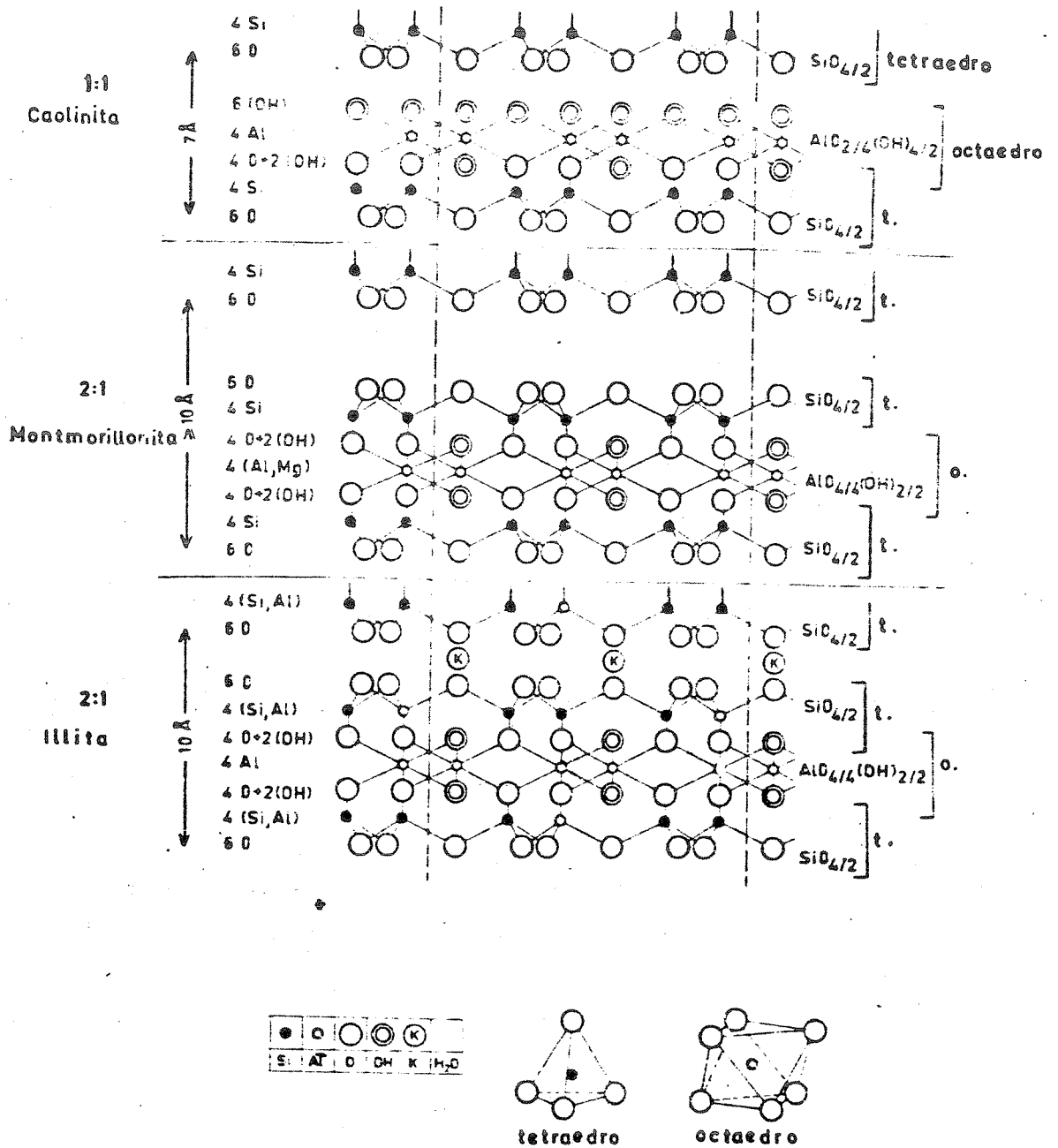


Figura 1.- Estructura de los minerales de arcilla. (BOLT, 1968)

magnesio, potasio, etc. (SCHOFIELD, 1949).

Además de la carga permanente, producto de la sustitución anteriormente citada, puede ocurrir que los minerales de arcilla adquieran carga por la disociación de los grupos $\text{Si}(\text{OH})$ o $\text{Al}(\text{OH})$, localizados en los bordes de las estructuras cristalinas. Los protones que se encuentran en dichos bordes no están completamente disociados, e incluso puede considerarse que, bajo condiciones favorables, tenga lugar la asociación de un protón. El grado de disociación o asociación viene determinado principalmente por la concentración o actividad de los iones H^+ en la solución del suelo (CURTIN y SMILLIE, 1979).

Los dos tipos de cargas existentes en la fase sólida son: aquéllas que se denominan permanentes y provienen de la sustitución en la estructura, y otras, variables, dependientes del pH del medio (COLEMAN y MEHLICH, 1957; KAAPOR y GOSWAMI, 1978).

Además, se pueden esperar diferencias entre los minerales de arcilla del mismo tipo cristalográfico en base a la sustitución de Al y Si por otros átomos, en las estructuras citadas. Así se aprecia que:

- En la estructura 1:1 se encuentran caolinita y halloisita. Para la primera sólo dos octaedros de cada tres están ocupados por aluminio.
- En la estructura 2:1 dioctaédrica sin sustitución se presenta la pirofilita y con sustitución la montmorillonita.

Si hay sustitución de aluminio por silicio en la capa tetraédrica y magnesio por aluminio en la octaédrica se tiene la illita. La vermiculita tiene estructura dioctaédrica en la que se ha sustituido aluminio por silicio en el tetraedro.

El tamaño de las partículas de arcilla varía con el tipo de mineral, siendo el espesor de las unidades estructurales citadas de 6 Å y 10 Å para los tipos 1:1 y 2:1, respectivamente, pudiendo aumentar en las arcillas que tienen posibilidad de expandirse, como son vermiculita y montmorillonita. En esta última, las moléculas de agua pueden penetrar en la estructura debido a que el potasio que fija las unidades cristalinas está levemente retenido, lo que facilita esta penetración. En el caso de la vermiculita, se produce una situación análoga con el catión Mg^{2+} . Este hecho no es factible con las illitas que conservan una estructura rígida debido a que el potasio de la interfase está muy sujeto a las capas de tetraedros y octaedros.

La influencia de los componentes orgánicos se efectúa a través del humus. Las cargas pueden provenir de la disociación de protones a partir de carboxilos, fenilhidroxilos, imidas y otros grupos (ALLISON, 1973). El grado de disociación depende del pH y pK. En general, estos compuestos tienden a ofrecer superficies cargadas negativamente cuando el pH del suelo es bajo (BROADBENT y BRADFORD, 1952).

I.1.b. Fase líquida

Es una dilución o solución acuosa que contiene princi

palmente iones Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- , aunque en la misma pueden encontrarse pequeñas cantidades de muchos otros iones. Algunos compuestos orgánicos forman complejos con los iones de los metales pesados y pueden contribuir significativamente a la movilidad de tales iones en el suelo y a la presencia de éstos en la fase líquida.

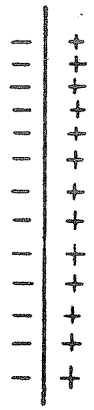
Finalmente pueden presentarse en la solución del suelo todo tipo de polucionantes orgánicos e inorgánicos debido a la intervención humana, con prácticas de cultivo, procesos industriales, etc. (SCHNITZER y KHAN, 1978).

La concentración de la fase líquida del suelo es de 100 a 1000 ppm en base a suelo seco, aunque puede alcanzar hasta 5000 ppm en suelos salinos (BONNET, 1960).

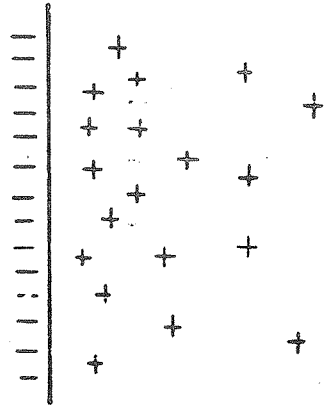
1.2. INTERACCIONES ENTRE AMBAS FASES

Cuando un suelo está humedecido, hay una separación espacial entre la carga negativa de la superficie sólida y la carga de los cationes que se encuentran en la solución del suelo acumulados en la proximidad de dicha superficie sólida (Figura 2). Esta distribución de carga tiene un principio análogo al de las placas de un condensador. Como en éste se crea un campo eléctrico y el conjunto de la distribución de carga se denomina doble capa. Mediante la ecuación de Boltzman

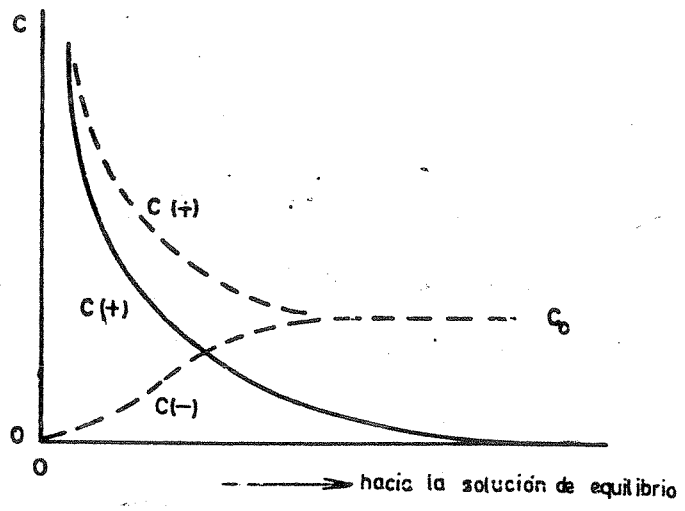
$$(c = c_0 e^{-F/Kt})$$



2 a



2 b



2 c

Figura 2.- a: Distribución de cargas en un condensador plano. b: Distribución de cargas en el suelo entre partículas de arcilla cargadas negativamente, e iones de la solución del suelo. c: Concentración de iones de distinto signo - en la proximidad de la superficie cargada negativamente para una concentración C_0 de la solución de equilibrio. (BOLT, 1968)

se puede calcular la concentración de un ión determinado en esta doble capa (BOLT, 1968).

Siendo:

c_0 = concentración de iones en la solución del suelo.

Kt = factor que representa el efecto de difusión.

F la fuerza de atracción entre la superficie de la arcilla y el ión $= z e Q$, donde

z = valencia del ión.

e = carga eléctrica del ión.

Q = potencial de la superficie de la fase sólida.

Dado que el espesor de la capa líquida del suelo no es infinito, pueden encontrarse dos situaciones (Figura 3):

a) El espesor de la capa líquida es mayor que el de la doble capa.

Este caso corresponde, por ejemplo, a una arcilla suspendida en exceso de líquido. La parte más lejana de la capa líquida es una solución eléctricamente neutra que se denomina solución del suelo. Se puede aislar mediante succión, con lo que parece que no se altera la citada solución. Para un contenido alto de humedad ésta puede drenar del suelo por influencia de la gravedad.

b) El espesor de la capa líquida es menor que el de la doble capa.

En este caso la doble capa queda truncada. Cuando se succiona este sistema se puede obtener una solución salina

neutra cuya concentración está por debajo de la del equilibrio del sistema. En el momento en que se añade agua a éste, los iones que se encontraban comprimidos en la doble capa vuelven a su posición original y toman la configuración del caso (a).

I.2.a. Influencia de la interacción entre las fases sólida y líquida sobre las propiedades del suelo.

La fase líquida del suelo está formada por películas de agua sobre las partículas sólidas de éste, películas que están interconectadas. Las zonas de la raíz que ejercen un papel activo están en contacto con esta fase líquida dinámica. La toma de agua y de nutrientes es el resultado del flujo de agua con sus iones disueltos y la difusión de éstos hacia la raíz a través del agua.

Una importante conclusión de la interacción entre ambas fases es que la composición iónica de las capas líquidas dependerá de su distancia con respecto a la fase sólida. Así, se puede decir que una capa de 20 Å a 200 Å tiene una composición diferente de la que presenta la solución de equilibrio. Por ejemplo, para un suelo arcilloso, con una superficie específica de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ que presenta un espesor de la doble capa de 50 Å, el volumen total de la solución es de -- 0,5 ml/g y la composición difiere de la que se puede observar en la solución de equilibrio.

Hay que recordar que para la interpretación del proceso de transporte hacia las raíces no debe tomarse como re-

ferencia la composición de la solución del suelo, es decir, la que se encuentra fuera de la influencia de la fase sólida. Esta limitación se hará más rígida en el caso de un contenido de humedad más bajo, gran área superficial de la fase sólida, baja concentración en sales y un porcentaje alto de cationes monovalentes alrededor de la fase sólida, factores estos dos últimos que influyen en el espesor de la doble capa (Figura 4).

Otro aspecto es la influencia de la doble capa sobre el comportamiento del suelo como medio físico. Así, al humedecer éste se desarrolla una presión de hinchamiento (swelling) con un consiguiente aumento del espesor de la doble capa, lo que provoca que las partículas individuales del suelo se empujen unas a otras. Esto da como resultado que los agregados aumenten su volumen y provoquen una obturación de los poros correspondientes responsables del transporte de agua, impidiendo en algunos casos un buen drenaje (LOW y MARGHEIM, 1979).

I.3. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (C E C)

Se ha visto que la neutralización de la carga negativa de la fase sólida requiere la adsorción de una cantidad determinada de cationes o de iones hidrógeno. Los compuestos de la fase sólida, responsables de esta adsorción, se denominan complejo de adsorción para cationes; originan una capacidad de amortiguación con respecto a cualquier cambio de cationes en la solución del suelo que puede producirse después de

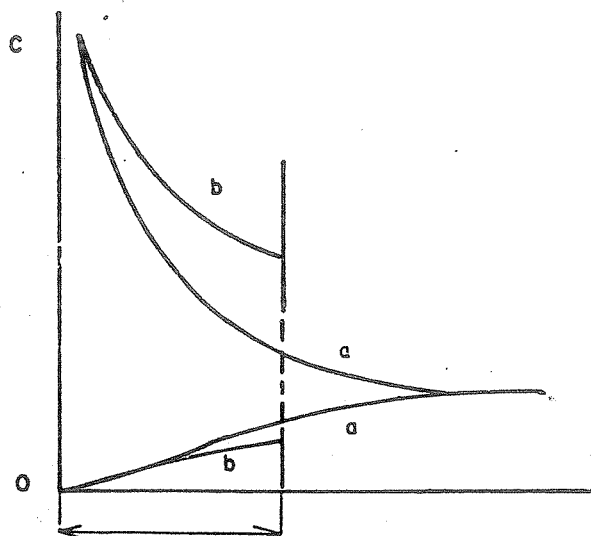


Figura 3.- Distribución de la concentración cuando:
 a) El espesor de la doble capa es menor que el de la capa líquida.
 b) El espesor de la doble capa es mayor que el de la capa líquida. (BOLT, 1976).

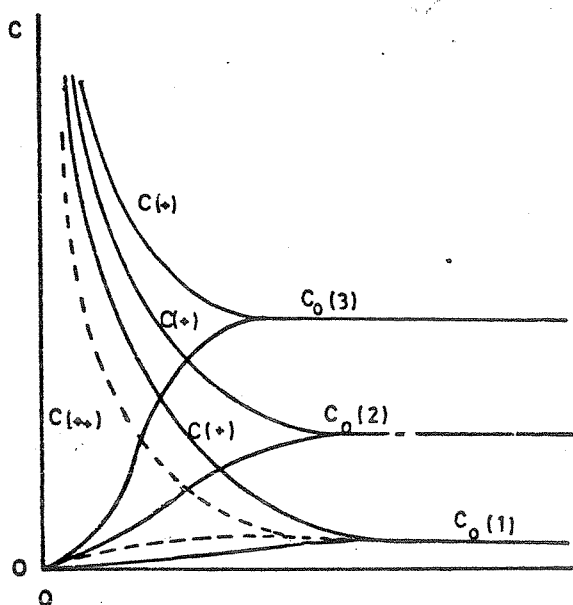


Figura 4.- Concentración de iones de distintas valencias $C(+)$ y $C(++)$ en la proximidad de la superficie cargada negativamente para distintas concentraciones de la solución de equilibrio, $C_o(1)$, $C_o(2)$ y $C_o(3)$. (BOLT, 1968).

un lavado, de un aporte de fertilizantes, etc., y constituyen, por tanto, una reserva de cationes en el suelo.

La reacción de intercambio se puede describir según el siguiente esquema:



La doble flecha indica reversibilidad. Se suele denominar "reacción" aunque, debido a los efectos de la doble capa, difícilmente se puede considerar una reacción en el estricto sentido químico. A pesar de ello, se debe cumplir la condición de electroneutralidad.

La cantidad total de cationes adsorbidos por intercambio, en un gramo de suelo, se denomina capacidad de intercambio catiónico y se puede expresar en mEq/g suelo o mEq/100 g suelo. Equivale a $\gamma = S \times \Gamma$, donde S en cm^2/g , es el área superficial específica de naturaleza adsorbente, y Γ es la densidad de carga por superficie en mEq/cm^2 .

I.3.a. Capacidad de cambio en relación con los constituyentes del suelo.

La capacidad y composición catiónica del complejo de cambio varía según los tipos de suelo.

Los complejos montmorillonita-humus están saturados principalmente por Ca^{2+} y Mg^{2+} . Las montmorillonitas tienen una alta capacidad de cationes intercambiables, del orden de 80 a 150 mEq/100 g de material puro, debido a la posibilidad

de expansión que ofrecen sus estructuras. Las vermiculitas - tienen un comportamiento similar, con una capacidad de cambio de 100 a 150 mEq/100 g de material puro.

Los suelos con illitas, poco ácidos y escasamente humificados, están saturados por Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+ y en particular, los suelos con illitas ácidas, por Al^{3+} . La capacidad de cationes intercambiables es intermedia, alrededor de 15 a 40 mEq/100 g de suelo.

Por último, la caolinita tiene una capacidad de cationes intercambiables del orden de 3 a 15 mEq/100 g de suelo o de material puro (GRIM, 1953).

La capacidad de intercambio catiónico (CEC) de la materia orgánica depende estrechamente de la concentración de iones H^+ e iones de metales de transición, presentes en el sistema. La relación con el pH se debe a la posibilidad de asociación de un protón a determinados ligandos orgánicos, que se puede producir dependiendo de la acidez del medio. Por otra parte, los cationes de los metales de transición pueden formar complejos no disociables y, al mismo tiempo, ser considerados como parte de la fase sólida. Su presencia será entonces causa de una disminución de la superficie de carga negativa de la materia orgánica, y, por tanto, se produce una disminución de la CEC.

WIKLANDER (1958) dió valores para la CEC del humus de 150 a 300 mEq/100 g de material puro; RAIJ (1969) encontró de 160 a 490 mEq/100 g de materia orgánica y ADDISCOTT -

(1970) alrededor de 230 ± 47 mEq. La materia orgánica de la mayoría de los suelos minerales proporciona alrededor de 30 a 65% de la CEC total (ALLISON, 1973). En los suelos orgánicos más de un 50% de su CEC es debida a los componentes orgánicos de los mismos. McINTOSH y VARNEY (1973) llegaron a la conclusión de que la CEC de los suelos arcillosos aumenta con las enmiendas que elevan el contenido de materia orgánica del suelo.

Se puede decir que la capacidad de cationes intercambiables en un suelo varía de 1 a 100 mEq/100 g de suelo. El primer valor es muy bajo y la cantidad de iones adsorbidos es mínima frente al exceso de la solución del suelo, siendo propio de suelos arenosos y faltos de materia orgánica; por ejemplo, suelos sobre dunas. El valor 100, es propio de suelos con considerable contenido de ciertos minerales de arcilla, como puede ser montmorillonitas y vermiculitas, o suelos orgánicos.

I.3.b. Cationes presentes en el complejo de cambio

Entre los cationes de cambio más significativos, por su cantidad en el suelo, se pueden encontrar H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ y NH_4^+ .

La presencia de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+ es explicable simplemente por su dominancia en minerales que al meteorizarse forman las arcillas del suelo. Por meteorización y subsiguiente lavado, bajo condiciones húmedas, se pierden continuamente estos cationes, particularmente el Na^+ que es retenido

con menos fuerza como catión intercambiable que Ca^{2+} y Mg^{2+} y, por esta razón, se encuentra en forma de indicios en zonas de lluvias moderadas o frecuentes. El K^+ constituye solamente un pequeño porcentaje del total de cationes intercambiables.

Normalmente un 90% del complejo de cambio está constituido por Ca^{2+} y Mg^{2+} y, en los suelos salinos y alcalinos, el Na^+ puede llegar a suponer un 80%. En la Figura 5, se puede ver el exceso de concentración de iones Ca^{2+} en la doble capa con respecto al Na^+ , lo que produce, por tanto, una preponderancia de aquéllos en el equilibrio.

El H^+ aparece como intercambiable en la mayoría de los suelos de las regiones húmedas. Bajo condiciones favorables los iones H^+ van sustituyendo gradualmente a los cationes básicos.

En base al porcentaje de hidrógeno intercambiable podemos dividir los suelos en ácidos, los que tienen más de un 20% de este catión en el complejo de cambio y neutros o ligeramente ácidos, los que presentan porcentajes más bajos de hidrógeno cambiante.

El ión amoniacal se presenta en cantidades muy pequeñas en la mayoría de los suelos agrícolas. Su presencia se debe fundamentalmente a los agentes microbianos y, en particular, a la actividad de las bacterias simbióticas, fijadoras de N, asociadas a las leguminosas. Al mismo tiempo, se libera por mineralización del N orgánico. Se presenta en cantidades variables según los suelos, la actividad biológica de éstos, la

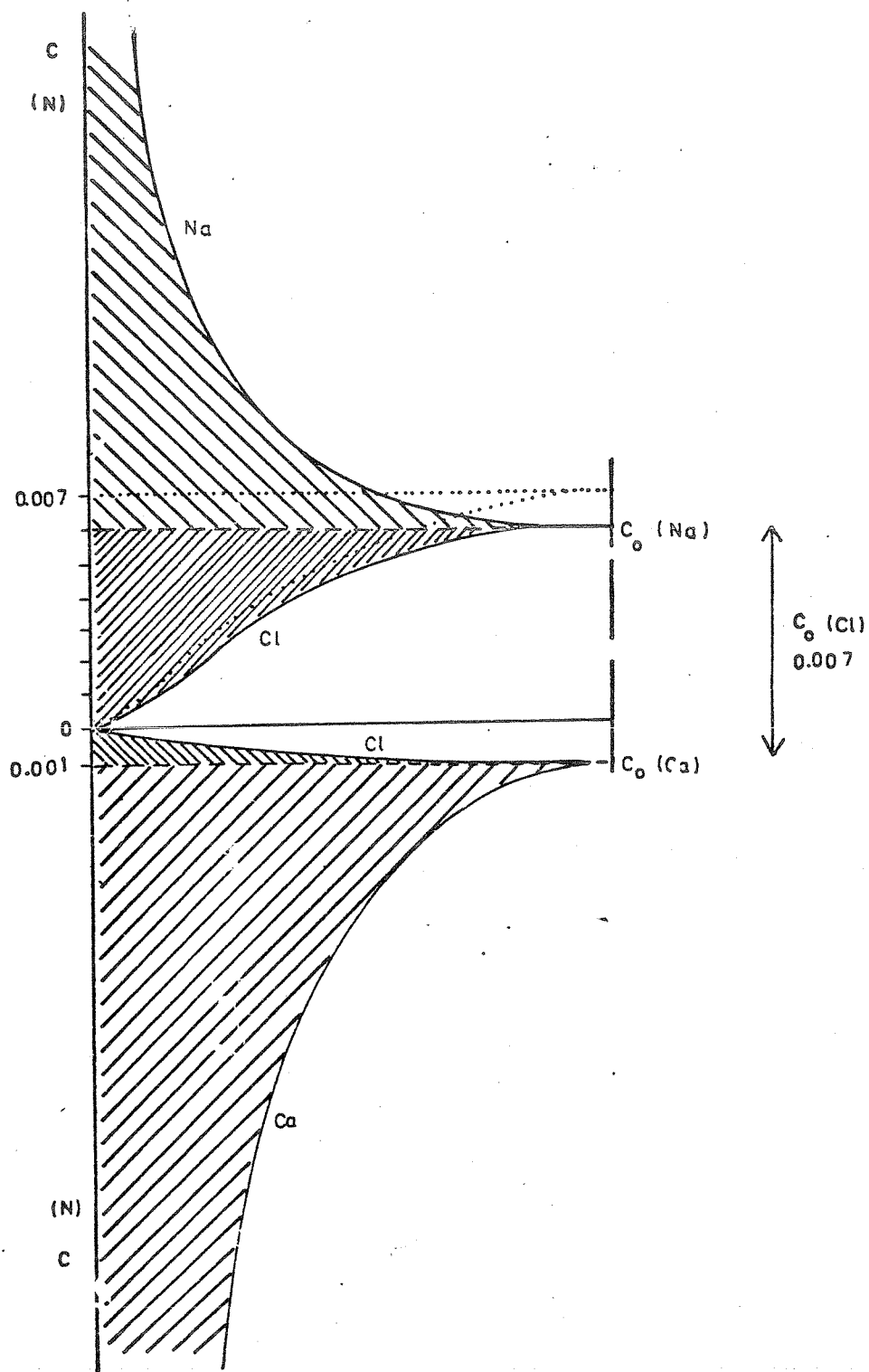


Figura 5.- Distribución de concentraciones en un sistema en equilibrio con una solución 0,006 N de Na , 0,001N de Ca^{2+} y 0,007 N de Cl^- . (BOLT, 1976).

estación, la humedad, etc. En muchos aspectos su comportamiento químico se asemeja al K por tener la misma carga y similar radio iónico.

Mn, Zn, Fe, Al, Cu, Co, Mo y B se presentan en forma intercambiable en pequeñas cantidades que pueden ser o no suficientes para la nutrición de la planta. Estos iones son adsorbidos con gran energía, no son desplazados con facilidad por otros iones y están así bastante protegidos de las pérdidas por lavado. Su concentración en la solución del suelo puede ser controlada por sales insolubles, óxidos o hidróxidos o por complejos no definidos que pueden existir como cristales separados o adsorbidos en las superficies cristalinas (HOGDSON, 1963). La concentración de estos elementos en el suelo puede ser calculada por los productos de solubilidad de las formas sólidas, si es posible su identificación, pero, en general, la formación de cristales mixtos y la presencia de materiales coloidales y pobremente ordenados hacen imposible este cálculo. También se puede producir la formación de complejos solubles con materia orgánica, y la proporción entre iones libres y acomplexados varía mucho entre los diferentes suelos (COTTENIE y KIEKENS, 1972). Virtualmente, aparte de los citados, todos los cationes (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ag^+ , Rb^{2+} , La^{3+} , Cd^{2+}) pueden tomar parte en las reacciones de intercambio de modo similar al de los más frecuentes en el suelo. (MILBERG, BROWER y LAGERWERFF, 1978).

Las proporciones, así como las cantidades en que los

iones intercambiables se presentan en los suelos son completamente variables, dependiendo del material parental y de los factores que han intervenido en su formación.

En resumen, dada la diversidad de la fracción arcilla y de otros materiales de intercambio en los suelos, y la correspondiente variedad de tipos de lugares de intercambio que ofrecen, parece que la mayor parte de los suelos tendrá una pequeña proporción de lugares con fuerte afinidad por un catión particular. Así, existe la posibilidad de que cantidades muy pequeñas de elementos tóxicos, provenientes de procesos industriales (Pb, Cd, Hg), o de elementos radioactivos presentes en baja proporción (Sr), puedan sufrir una fuerte adsorción (POELSTRA, FRISSEL, KLUIT y TAP, 1974). Su efecto en el desarrollo y crecimiento de las plantas tendrá menor incidencia que si han sido adsorbidos con una afinidad menor pero, en este caso, el proceso de lavado será también reducido. (NTE y TINKER, 1977).

En principio, sólo materiales finos o coloidales, como arcilla y humus, presentan una capacidad de cambio notable. Sin embargo, algunos minerales complejos, parcialmente alterados o en vías de alteración, del tamaño de limos o arenas, pueden cambiar iones e incluso liberar cationes metálicos, porque su trama se ha hecho porosa. Los agregados policristalinos estudiados por Mc ALEESE y MITCHEL (1958) en las rocas en descomposición pueden ser un ejemplo de esta situación.

I.4. ECUACIONES DE INTERCAMBIO

Los estudios teóricos efectuados, a partir de consideraciones termodinámicas, sobre la capacidad de intercambio catiónico y la naturaleza de los cationes cambiables, han llevado al desarrollo de una serie de ecuaciones, llamadas ecuaciones de intercambio. La validez de estas ecuaciones es tá siempre limitada a los sistemas estudiados.

Si se supone que el complejo de cambio no tiene preferencia por ningún ión, se puede escribir:

$$\frac{\gamma^+ (1)}{\gamma^+ (2)} = \frac{c_0 (1)}{c_0 (2)} \quad (1)$$

siendo c_0 las concentraciones en la solución del suelo, y γ las concentraciones de los iones adsorbidos.

Sin embargo, los datos que se obtienen experimentalmente no están de acuerdo con esta suposición (UDO, 1978). Así pues, se puede pensar que la adsorción de cationes por el complejo de cambio es una atracción electrostática. Esto implica que el complejo tiene preferencia considerable por cationes divalentes o polivalentes.

Se ha demostrado que, en el caso de cationes con diferente valencia, la magnitud de la adsorción depende de la relación de concentración reducida. Tal relación se define como la relación de las concentraciones tomando como exponente para cada una el inverso de la valencia del ión; por ejem

plo en el caso de Na^+ y Ca^{2+} , dicha relación vendrá expresada por:

$$\frac{c_0 (\text{Na}^+)}{\sqrt{c_0 (\text{Ca}^{2+})}}$$

Si se supone que la atracción es solamente debida a - fuerzas electrostáticas se puede escribir:

$$\frac{\gamma^+}{\gamma} = \frac{\Gamma^+}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma} \int_0^d (c - c_0) dx \quad (2) \quad \text{donde,}$$

γ = cantidad adsorbida (capacidad de cambio).

γ^+ = cantidad de catión en exceso.

Γ = densidad de carga por superficie.

c = concentración del catión.

c_0 = concentración del catión para $d = 0$.

x = distancia desde la superficie cargada.

d = longitud de la doble capa.

Después de utilizar la ecuación de Boltzman anteriormente descrita, se puede llegar a expresar:

$$\frac{\gamma^+}{\gamma} = \frac{c_0}{\gamma} \int_0^d (e^{-z^+ eQ/Kt} - 1) dx \quad (3)$$

Esta integral puede ser resuelta para la mayoría de - los cationes y aniones que forman parte habitualmente del complejo de cambio, ya que la relación entre Q y x está gobernada por la ecuación de Poisson (REITZ y MILFORD, 1972), aplica-

ble a los campos electrostáticos, juntamente con la de Boltzmann.

El resultado que se obtiene de esta manera, puede llegar a ser una representación que se aproxime a la realidad, aunque de hecho hay que pensar que existen fuerzas no electrostáticas que ejercen su influencia en el complejo de cambio. Estas fuerzas específicas influyen en la distribución catiónica, especialmente en la región adyacente a la superficie adsorbente. El resultado de esta influencia confirma el significado de la relación reducida de los cationes en la solución, con respecto a la composición del complejo de cambio, y permite llegar a la siguiente conclusión:

$$\frac{\gamma^+ (1)}{\gamma^+ (2)} = f \left(\frac{c_0^{1/z_1} (1)}{c_0^{1/z_2} (2)} \right) \quad (4)$$

Expresión de la ley de la relación, formulada por SCHOFIELD (1949), donde z_1 y z_2 son las valencias de cada ión.

Si un suelo está en equilibrio con una solución que contiene concentraciones $c_0 (1)$ de cationes monovalentes, $c_0 (2)$ de divalentes y $c_0 (3)$ de trivalentes, este suelo está en equilibrio igualmente, con una solución que contiene respectivamente $c_0(1)x$, $c_0(2)x^2$ y $c_0(3)x^3$ de los mismos cationes, siendo x un número arbitrario.

Aplicando estos supuestos al equilibrio de intercambio entre iones homovalentes encontramos:

$$\frac{\gamma^+(1)}{\gamma^+(2)} = f \left(\frac{c_o(1)}{c_o(2)} \right) \quad (5a)$$

que para el intercambio heterovalente, de gran interés práctico, se transforma en:

$$\frac{\gamma^+}{\gamma^{++}} = f \left(\frac{c_o^+}{\sqrt{c_o^{++}}} \right) \quad (5b)$$

en ambos casos γ indica el exceso de cationes monovalentes y divalentes, respectivamente.

La validez de estas ecuaciones debe ser verificada experimentalmente.

Hay una cuestión que se plantea al formular estas ecuaciones, y es el significado y valor de la función reducida. Si la capacidad de intercambio del suelo es debida a minerales de arcilla principalmente, con una carga superficial razonablemente constante y en un rango de pH de 5-7 (BOLT y BRUGGENWERT, 1976) se ha encontrado que la distribución entre solución y complejo de cambio, para iones de igual valencia, sigue la ecuación:

$$\frac{\gamma^+(1)}{\gamma^+(2)} = K_{1,2} \frac{c_o(1)}{c_o(2)} \quad (6a)$$

cuando se trata del intercambio homovalente y, para el heterovalente:

$$\frac{\gamma^+}{\gamma^{++}} = K_{+,++} \frac{c_o^+}{\sqrt{c_o^{++}}} \quad (6b)$$

En estas ecuaciones $K_{1,2}$ y $K_{+,++}$ son coeficientes de selectividad del primer catión respecto al segundo y son relativamente constantes en un rango de composiciones. La ecuación se llama ecuación de GAPON (1933), y ha sido desarrollada posteriormente por ERIKSSON (1952) y BOLT (1965), habiéndose basado estos últimos en consideraciones sobre la teoría de la doble capa. Estos coeficientes dependerán de la naturaleza de los adsorbentes, si se trata de minerales de arcilla y de su contenido en materia orgánica.

I.4.a. Intercambio homovalente

Los valores $K_{1,2}$ vienen determinados por las pequeñas diferencias entre las energías de atracción de naturaleza no electrostática. El tamaño del ión, si está hidratado, juega un papel muy importante en estas diferencias, ya que determina la distancia mínima de aproximación a la fase sólida. Los cationes que tienen mayor capacidad de penetración en la región de potenciales elevados que se encuentra próxima a la superficie sólida siguen las siguientes series de preferencia:

Monovalentes: $Li < Na < K < Rb < Cs$ (MARTIN y LAUDELLOT, 1963).

Divalentes: $Mg < Ca < Sr < Ba$ (LAUDELLOT, BLADEL, BOLT y PAGE, 1968).

El promedio de la magnitud de los coeficientes de se

lectividad suele variar de 1 a 5 para iones consecutivos en las series de preferencia. Por ejemplo, el factor $K_{K,Na}$ es aproximadamente 4 para montmorillonitas y 6 para illitas, que están altamente saturadas de potasio, mientras que $K_{Ca,Mg}$ es 1,2.

HUNSAKER y PRATT (1971) sugirieron que los suelos - conteniendo materiales amorfos tienen una mayor preferencia por calcio que por magnesio. En los trabajos de LEVI y SHAINBERG (1972) se muestra igualmente una mayor adsorción de calcio que de magnesio en arcillas montmorillonitas y vermiculitas. LISANTI (1973) confirmó de nuevo la preferencia - del primer elemento sobre el segundo.

La selectividad de potasio sobre sodio está de acuerdo con el concepto de que, de una manera preferente, el catión adsorbido es el ión con el menor radio de hidratación - (HELFFERICH, 1962).

En general, se puede concluir que los coeficientes - de selectividad son más altos en las series monovalentes que en las divalentes, pues en estas últimas raramente exceden - de 2.

I.4.b. Intercambio heterovalente

El valor de los coeficientes de selectividad para este intercambio está determinado por la interacción electrostática entre el catión y el adsorbente, como resultado de - las diferencias de valencia entre ambos cationes.

La preferencia de los cationes divalentes sobre los monovalentes aumenta al incrementarse la densidad de carga, y, por lo tanto, el campo eléctrico de la doble capa o de la superficie adsorbente. Es interesante señalar que el factor de preferencia de la ecuación (6b) no es menor que el de la (6a).

Al establecer el valor numérico se deben especificar las dimensiones de la concentración. En general, se suelen utilizar concentraciones molares. En el caso de $K_{Na,Ca}$ es casi $1 \text{ (mol/l)}^{-1/2}$ para montmorillonitas y $1/2 \text{ (mol/l)}^{-1/2}$ para arcillas illíticas. La relación Na^+/Ca^{2+} de un suelo tiene, a menudo, una influencia decisiva en sus propiedades. En caso de que necesite ser calculada se puede considerar que es aproximadamente:

$$K_{Na,Ca} = \frac{1,4 \times 10^{-7}}{\sqrt{\text{mEq/cm}^2}}$$

La preferencia de los iones divalentes sobre los monovalentes ha sido confirmada por PRATT (1961) quien estudió las relaciones de calcio y sodio intercambiables en un rango de pH comprendido entre 5 y 8. Posteriormente ASSA (1976) ha realizado estudios sobre la selectividad del potasio con respecto al calcio, en algunos minerales de arcilla. MUNNS (1976) y GALINDO y BINGHAM (1977) han investigado las relaciones entre sodio y calcio y potasio y calcio respectivamente, con resultados similares.

Igualmente GESSA (1970) llegó a la conclusión de -

que los lugares de intercambio dependientes del pH tienen una marcada preferencia por cationes divalentes.

WIENDENFIELD y HOSSNER (1978) han obtenido coeficientes para el intercambio entre los cationes heterovalentes Ca, Mg y Na viendo que la relación entre los dos primeros está afectada por la influencia del tercero.

En la ecuación de VANSELOW (1932):

$$\frac{(\gamma^+)^2}{(\delta^{++}/2)(\gamma^+ + \delta^{++}/2)} = K_v' \frac{(c_0^+)^2}{c_0^{++}}$$

se reconoce nuevamente la relación de concentración reducida en forma cuadrática. La cantidad $\delta^{++}/2$ representa el número de moles de iones divalentes adsorbidos, mientras que $\gamma^+ + \delta^{++}/2$ es igual a la cantidad total de moles adsorbidos.

En esta ecuación que, no se puede demostrar por argumentos teóricos, la relación reducida de las fracciones de moles adsorbidos es proporcional a la relación de concentración reducida.

SPOSITO y MATTIGOD (1977) mediante un desarrollo matemático de las ecuaciones de Gapon y Vanselow, hallan una relación entre los coeficientes de estas ecuaciones.

I.4.c. La ecuación de intercambio para determinar los cambios en el suelo y en la composición del complejo de cambio

Como resultado de factores externos, cambian las características de la solución del suelo y, por tanto, el equilibrio entre el complejo de cambio y la solución se encuentra también alterado. Por esta razón, se produce un ajuste mutuo entre la composición del complejo de cambio y la composición de la solución del suelo. No hay duda de que estos reajustes están afectados por el intercambio entre ambas fases, y la velocidad de este intercambio es más bien elevada.

Aunque el intercambio es estequiométrico, el porcentaje de concentraciones resultante varía dentro del complejo y de la solución. Esto se debe a la diferencia de magnitud en las cantidades de cationes presentes inicialmente en el complejo de cambio (γ^+) y en la solución ($V.c_0^+$). Para estimar los cambios que se produzcan es necesario establecer la cantidad de iones que se pueden presentar en las diferentes partes del sistema fase sólida-fase líquida. Para ello se verá a continuación como aumenta o disminuye la concentración del suelo.

En la práctica el contenido de humedad del suelo varía constantemente, bien sea por fenómenos de evaporación, precipitaciones, etc. Si se considera una situación ideal, en que la humedad no varía por factores externos, se puede observar que la concentración en la solución del suelo variará de acuerdo con el contenido de sales presente. El efecto de las sales sobre la composición y el complejo puede verse

en la Figura 6.

Tanto el proceso de dilución como el de intercambio se consideran en etapas separadas, viéndose en la Figura 6 (a) la situación original en que la composición del complejo de cambio es γ^+ y γ^{++} en mEq/100 g para Na^+ y Ca^{2+} , respectivamente. El contenido de humedad del suelo es V (ml/100 g) y las concentraciones de equilibrio son c_o^+ y c_o^{++} . El suministro de iones a la fase sólida es entonces Vc_o^+ y Vc_o^{++} (mEq/100 g suelo). De acuerdo con la ecuación de Boltzman se tiene:

$$\frac{\gamma^+}{\gamma^{++}} = K \frac{c_o^+}{\sqrt{c_o^{++}/2}}$$

En esta ecuación se utilizan normalmente concentraciones molares.

Para el sistema considerado, el agua se añade hasta un contenido de humedad que equivale a pV (ml/100 g suelo). Hasta que no se alcanza el equilibrio, todas las concentraciones disminuyen con el factor p , véase Figura 6 (b). Si se aplica la ecuación de intercambio se encuentra que el equilibrio ha sido alterado.

En general, se puede considerar que este proceso es real, ya que la dilución hace que la doble capa se extienda permitiendo un aumento en el campo electrostático. Los potenciales eléctricos se harán más negativos y la preferencia por Ca^{2+} aumentará dando como resultado que el Na^+ del

cantidades		
adsorbidas	en solución	
γ^+	$V \cdot c_0^+$	mEq/100 g
γ^{++}	$V \cdot c_0^{++}$	"
a: situación inicial		
γ^+	$pV \cdot c_0^+ / p (=Vc_0^+)$	"
γ^{++}	$pV \cdot c_0^{++} / p (=Vc_0^{++})$	"
b: despues de la dilución con factor p, antes del intercambio		
$(\gamma^+ - x)$	\Rightarrow	$(Vc_0^+ + x) = pV \cdot \frac{Vc_0^+ + x}{pV}$
$(\gamma^{++} + x)$	\Leftarrow	$(Vc_0^{++} - x) = pV \cdot \frac{Vc_0^{++} - x}{pV}$

c: despues del intercambio

Condiciones de equilibrio:

$$\frac{(\gamma^+ - x)}{(\gamma^{++} + x)} = K \cdot \frac{(Vc_0^+ + x)/pV}{\sqrt{\frac{1}{2}(Vc_0^{++} - x)/pV}}$$

Figura 6.- Cambio de las condiciones de equilibrio en el intercambio debido a la dilución. (BOLT, 1968).

complejo de cambio llegará a ser sustituido por aquél.

Así se puede decir que x mEq de Na^+ han sido sustituidos por x mEq de Ca^{2+} , la situación se refleja en la Figura 6 (c) y el hecho puede ser representado por una ecuación de equilibrio como la siguiente:

$$\frac{(\gamma^+ - x)}{(\gamma^{++} + x)} = K \frac{(Vc_0^+ + x)/pV}{\sqrt{(Vc_0^{++} - x)/2pV}}$$

La nueva concentración se encuentra dividida por el volumen, pV , de la solución después del intercambio.

En esta ecuación solamente existe una incógnita, que puede calcularse conociendo la composición del complejo de cambio después de la dilución. Calcular esto resulta pesado, por lo que se tiende a simplificar de la siguiente manera: las concentraciones, después de la dilución, pueden estimarse con la ayuda de la ecuación de intercambio, suponiendo que la composición del complejo es constante, y la presencia de una cantidad constante de cationes en la solución del suelo. Así tenemos:

$$\frac{c_0^{+'}}{\sqrt{c_0^{++'}/2}} = \frac{c_0^+}{\sqrt{c_0^{++}/2}}$$

y de la misma manera,

$$pV(c_0^{+'} + c_0^{++'}) = V(c_0^+ + c_0^{++})$$

es la cantidad total de cationes en la solución del suelo.

I.5. APLICACIONES DEL CONOCIMIENTO DE LA C.E.C.

Las aplicaciones que puede tener el conocimiento de la capacidad de intercambio catiónico (CEC) están dirigidas al conocimiento de los cambios en la irrigación, corrección del pH (en calado) y recuperación de suelos salinos.

I.5.a. Efecto del riego

Hay que tener en cuenta que la situación es diferente cuando el agua percola a través del suelo en una columna de laboratorio que cuando lo hace como consecuencia del riego, en condiciones de campo.

Si la irrigación es aplicada en periodos de tiempo ilimitados, el intercambio de iones entre la solución y el complejo de cambio es muy grande, aun a concentraciones muy bajas de la solución. El complejo de cambio está relacionado, pues, con la composición de la solución. Se puede llamar composición límite del complejo a la obtenida después de un prolongado aporte de agua. Esta composición se puede determinar mediante experiencias con columnas de percolación preparadas en condiciones lo más aproximadas posible a las que se dan en la realidad.

En el caso del riego se debe estimar el número mínimo de años que serán necesarios para alcanzar esta composición límite. Ello tiene especial importancia en zonas semi-áridas cuyos suelos sean calizos y haya necesidad de regarlos con aguas salinas, por ser éstas las únicas disponibles. En estos casos es de sumo interés el conocimiento del número

de años que es posible el riego con este tipo de agua, sin convertir el suelo en salino.

En el siguiente ejemplo queda reflejada la importancia de este tipo de estudio:

- Un suelo illítico, con una CEC de 30 mEq/100 g, conteniendo alrededor del 5% de Na^+ intercambiable y del 95% de Ca^{2+} intercambiable. La densidad aparente es de 1,6 g/ml y se riega con un caudal de agua al año de $2 \text{ m}^3/\text{m}^2$. La concentración de Ca^{2+} y Na^+ en el agua de riego es 0,001 N y 0,009 N, respectivamente.

En primer lugar se debe calcular la concentración reducida del agua de riego, sabiendo que $K_{\text{Na,Ca}} = 1/2 (\text{mol/l})^{-1/2}$

$$\frac{\delta \text{Na}^+}{\delta \text{Ca}^{2+}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{0,009}{\sqrt{0,001/2}} \approx \frac{1}{5}$$

El equilibrio en el suelo después de varios años será:

$$\frac{\delta \text{Na}^+}{\delta \text{Ca}^{2+}} = \frac{17}{83} \approx \frac{1}{5}$$

El Na^+ adsorbido por el suelo a partir del complejo de cambio será el actual (17%) menos el inicial (5%):

$$\frac{(17 - 5)}{100} \times 30 = 3,6 \text{ mEq/100 g suelo.}$$

Suponiendo una capa de 100 cm de espesor, tendríamos 160 g de suelo/cm² y, al mismo tiempo, la siguiente adsorción de Na^+ :

$$3,6 \text{ mEq}/100 \text{ g} \times 160 \text{ g}/\text{cm}^2 = 5,76 \text{ mEq Na}^+/\text{cm}^2$$

Cada año añadimos:

$$2 \text{ m}^3/\text{m}^2 \times 9 \text{ mEq Na}/1 = 1,8 \text{ mEq Na}/\text{cr}^2$$

Luego:

$$\frac{5,76}{1,8} = 3,2 \text{ años.}$$

Al cabo de este tiempo el porcentaje de Na^+ intercambiable será ya excesivo (17%) y podrá afectar al comportamiento del suelo.

Cálculos de este tipo se deben realizar cuando se planifican proyectos de riego (LOVEDAY, BEATTY y NORRIS, 1972; ROZANOV y ABDEL-MOTTALIB, 1975). Sin embargo, a estas situaciones, es decir, a un valor límite que sugiere condiciones indeseables en los suelos, se puede llegar en un plazo más largo que el estimado.

I.5.b. Curvas de valoración del suelo

Los resultados de la interacción entre las fases del suelo, en la adsorción de inones H^+ sobre éste, se encuentran reflejados en las curvas de valoración del pH, por lo que su conocimiento puede ser un punto importante para interpretar los valores de CEC.

El comportamiento de iones H^+ en el suelo se puede comparar con el de ciertos ácidos débiles. Aunque el suelo tiene propiedades amortiguadoras, generalmente no se encuentra a un valor fijo de pK. Se puede considerar que las cur-



vas de valoración del suelo son prácticamente insensibles al nivel de concentración del electrolito y que están fuertemente influenciadas por la concentración de sales neutras.

Además, se observa un cambio de pendiente de la curva con el tiempo, especialmente a valores de pH bajos, con lo que el comportamiento del suelo como ácido débil es una hipótesis que se puede sostener formalmente. La explicación de este fenómeno se encuentra cuando se considera el modelo de adsorción ya descrito. La superficie de la fase sólida cargada negativamente es neutralizada por cationes o iones H^+ , dependiendo de la concentración de la solución, si bien, a menudo hay una preferencia de los segundos porque parece que son más intercambiables que otros cationes.

Esta situación es completamente diferente de la que se presenta en un ácido monoprótico, como el acético, donde un protón asociado no puede ser sustituido por un catión. El resultado es que la adsorción de iones H^+ sobre la superficie cargada es dependiente de la concentración de los cationes competitivos, en contraste con lo que ocurre en las moléculas de ácido débil. Esto explica el cambio de curva de valoración hacia pH más bajos, después de la adición de sales al complejo del suelo.

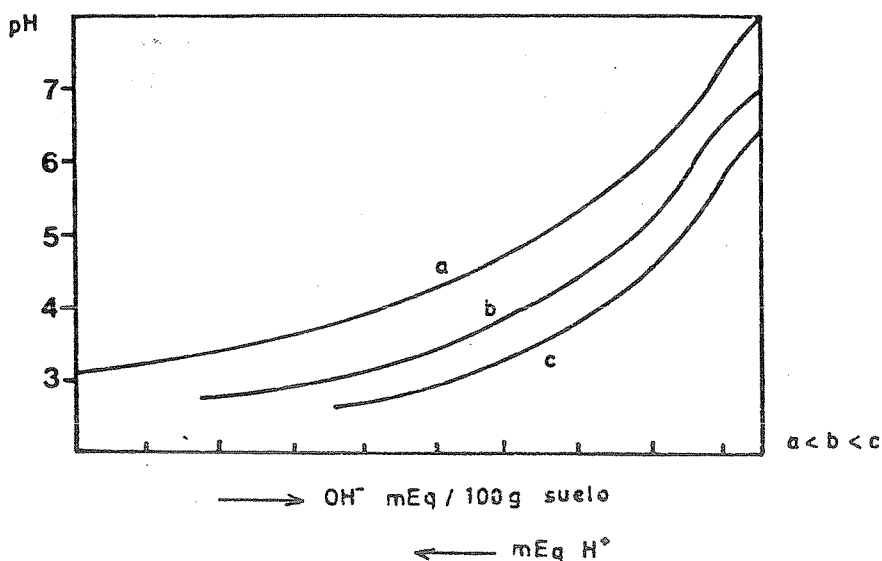
Una serie de curvas de valoración de un suelo a diferentes niveles de concentración salina se puede ver en la Figura 7. En el eje de ordenadas se encuentran los valores de pH y en el de abscisas los iones OH^+ (mEq/100 g). Los iones -

H^+ añadidos equivalen a la fracción de iones H^+ del sistema que ha dado lugar a moléculas de H_2O . Estos H^+ proceden del complejo de cambio y de la solución.

En general, como la cantidad de iones H^+ tomados de la solución es pequeña, comparada con los procedentes del complejo de cambio puede decirse que, en el eje de las abscisas lo que realmente se representa es la cantidad de iones H^+ liberados de dicho complejo.

El punto inicial de la isoterma de adsorción es -- aquel en que la cantidad adsorbida de H^+ es cero, y se encuentra a un pH entre 7 y 8. En este rango muy pocos iones H^+ salen del complejo de cambio por posterior adición de OH^- . (DIXIT, 1979).

Figura 7..- Curvas de valoración de pH con diferentes niveles de concentración salina.



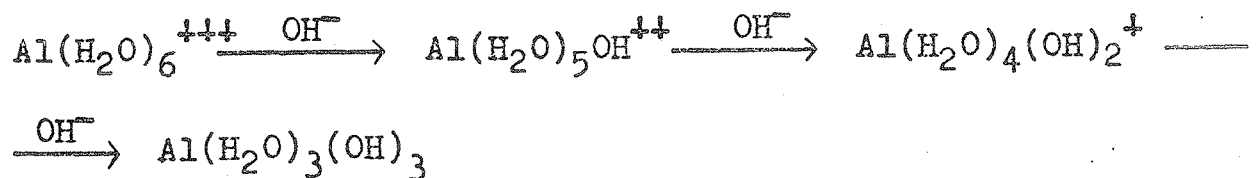
Al añadir al sistema NaCl, es decir una sal neutra, en un punto dado de la curva de valoración, puede ocasionar una disminución en el pH seguida de un intercambio parcial entre los iones H^+ adsorbidos y los OH^- añadidos, por ello es recomendable hacer la curva de valoración a un nivel conocido de electrolitos en el sistema.

La ausencia de esta información conduce a curvas de valoración más bien arbitrarias y de difícil interpretación. Si la curva en un suelo neutro se determina por valoración consecutiva con ácido, en presencia de una alta concentración de sal neutra, aparece más próxima a la curva de valoración de un ácido fuerte. Esto implica que, en presencia de cationes competitivos, el suelo adsorbe una pequeña cantidad de H^+ a un valor bajo de pH. En cambio, a niveles de electrolitos bajos, se encuentran curvas que se parecen a las de ácidos débiles ya que, como se ha dicho, en ausencia de competidores son adsorbidos los iones H^+ .

También se ha observado que los suelos neutros almacenados por algún tiempo, después de la valoración consecutiva con ácido, tienden a comportarse como ácidos débiles cuando se le valora con OH^- después de este periodo de conservación.

Algunos trabajos han permitido llegar a una conclusión de que este fenómeno es causado por la ruptura química de la arcilla. A valores bajos de pH se produciría una sustitución parcial por iones H^+ de los Al^{3+} del retículo de -

la arcilla; principalmente en los bordes terminales de la unidad cristalográfica. Los iones OH^- liberados serían adsorbidos sobre el plano superficial de dicha unidad estructural. Las arcillas saturadas de iones H^+ (arcillas-H) parecen químicamente inestables, y pueden descomponerse para formar arcillas (Al H). De esta manera cuando se valoran las arcillas-H con OH^- , estos iones Al^{3+} pueden transformarse en hidróxidos según la siguiente reacción:



I.5.c. Corrección del pH

Se puede afirmar que la toma de iones por la planta está influenciada por el pH del suelo, tanto de forma directa como indirecta, debido a su repercusión sobre la solubilidad de ciertos nutrientes.

En este apartado sólomente se van a considerar los - aspectos relacionados con la corrección del pH, en base a - tres factores: magnitud de la corrección, tipo de enmendante a emplear y cantidad que se debe aplicar.

El primer punto se fundamenta en la diferencia de pH entre la situación original y la que se pretende alcanzar. Es importante tener en cuenta el efecto de la concentración de sales en el suelo sobre el valor del pH. Aquella variará con el contenido de humedad del mismo durante la fase de cre

cimiento de los cultivos. Por tanto, para conocer la magnitud de la corrección, será adecuado utilizar en regiones templadas, una solución 0,01 N de K Cl cuya concentración puede considerarse representativa de la solución del suelo bajo condiciones de campo.

En algunos casos, sin embargo, el nivel original de sales es superior a la concentración de la anterior solución y por ello se puede estimar como más adecuada una solución N de K Cl.

Los enmendantes que han de aplicarse para la corrección del pH, deben tener componentes que neutralicen a los ácidos. Estos componentes pueden ser hidróxidos o carbonatos. Estos últimos reaccionan con los iones H^+ produciendo desprendimientos de CO_2 . En el proceso de neutralización del suelo, los iones H^+ adsorbidos serán sustituidos por el catión del hidróxido o del carbonato. El segundo, por su baja solubilidad, tiene la ventaja de que un sobreexceso no causará una rápida elevación de sus iones en el suelo.

En general, la práctica de corrección del pH se denomina encalado y la cantidad de enmendante a utilizar se fija en base a su poder neutralizante, expresado como CaO en g/100 g de suelo o en Tm/ha.

La dosis requerida se puede calcular a partir de la diferencia de pH en una curva de valoración del suelo con KCl 1 N. Normalmente esta curva se tiene que determinar para

cada suelo y en aquéllos de caracter ácido débil, que suelen dar una curva de valoración lineal en un rango concreto de pH_{KCl} (4 a 5,5) se puede decir que las exigencias de encalado son proporcionales al pH.

El factor de encalado se puede determinar también, por la capacidad de intercambio catiónico del suelo, proporcional a aquél en suelos que contienen el mismo tipo de materiales adsorbentes de cationes. Esto permite expresar dicho factor en relación con los porcentajes de arcilla y de materia orgánica. En este sentido HELLING, CHESTERS y COREY (1964), hallaron una correlación lineal entre la CEC de la materia orgánica y de la arcilla con el pH; posteriormente St. ARNAUD y SEPHTON (1972) correlacionaron los contenidos de materia orgánica y arcilla y, utilizando las ecuaciones obtenidas para la predicción de la CEC, hallaron valores similares a los experimentales.

I.6. INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DE LOS SUELOS SOBRE LA DETERMINACION DE LA C.E.C.

Por definición, un suelo es ácido cuando tiene un pH inferior a 6 - 6,5 y un 20% de los cationes que forman el complejo de cambio son iones H^+ . Los problemas que pueden presentar estos suelos, en relación a la determinación del complejo de cambio, son los relacionados con el aluminio, que como ya hemos visto presenta una serie de isómeros que varían con el pH del medio.

Los suelos neutros son los caracterizados por valores de pH comprendidos entre 6,5 - 7,5; en estos suelos la totalidad del complejo de cambio tiene un contenido de H^+ inferior al 20% del total. Pueden ser calizos o no calizos. Los primeros son aquellos que tienen más del 10% de $CaCO_3$, y los no calizos tienen valores inferiores.

En los suelos calizos, la fase sólida, como se ha visto anteriormente, está constituida, además de por las fracciones de minerales de arcilla coloidales, por una gran cantidad de compuestos como carbonatos o, en algunos casos, yesos. Estos componentes al ponerse en contacto con una fase líquida, bien sea del suelo o bien de una solución añadida, tienen una tendencia a disolverse. Esta tendencia aumentará cuando lo haga la acidez de la solución, produciendo desprendimiento de CO_2 e iones Ca^{2+} libres. Por este motivo se provoca una situación de supersaturación de Ca^{2+} en el complejo de cambio, que no representa la original del suelo, y por esto dificulta, en gran manera, el conocimiento de los cationes de cambio.

Los suelos salinos constituyen un serio problema en muchas regiones del mundo ya que presentan una alta concentración de sales (sulfatos de calcio y sodio, y cloruros de calcio, sodio y magnesio) debido a una elevada transpiración y un insuficiente lavado. Este tipo de salinización es propio de regiones situadas en los trópicos.

Existe otro tipo de salinización, propio de zonas situadas por debajo del nivel del mar, que es provocado por --

inundación de aguas marinas con elevado contenido de ClNa .

En general, se considera límite para diferenciar entre un suelo salino y uno no salino un valor de conductividad eléctrica de 4 mmhos/cm. Los suelos pueden llegar a ser alcalinos cuando dicha conductividad del extracto de saturación no supere este valor mientras que la proporción de Na^+ en el complejo de cambio es superior al 15%.

El conocimiento en estos suelos de la Capacidad de Cambio es necesario para mejorar tanto sus características como su drenaje. En el caso de los suelos alcalinos será preciso sustituir los iones Na^+ adsorbidos por iones Ca^{2+} . Para provocar esta sustitución se podrán utilizar sales de Ca^{2+} solubles en agua.

I.7. METODOS PARA LA DETERMINACION DE LA C.E.C.

La capacidad de cambio es una propiedad que, como ya hemos visto, varía con los diferentes tipos de suelos (TUCKER, 1971). Por esta razón han sido numerosos los métodos desarrollados para su determinación y los valores obtenidos pueden variar mucho, dependiendo de la metodología utilizada en cada caso particular.

Así, los trabajos de HANNA y REED (1948), GOLDEN, GAMMON y THOMAS (1942), PRATT y HOLOWAYCHUCK (1954), ATUESTA (1974) y BLADEL, FRANKART y CHEYI (1975) han puesto de manifiesto esta situación al comparar los valores alcanzados al usar distintos métodos para el mismo tipo de suelos.

Los métodos propuestos para la determinación de la CEC se pueden agrupar del siguiente modo:

(1) Métodos de sustitución ácida.

Los suelos son lavados con soluciones ácidas diluídas, por ejemplo ClH , o neutras, y el Al o H , que saturan el material de cambio, se valora a pH 7 u 8,5 con soluciones de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ o NaOH . El primero que siguió esta línea fue GEDROIZ (1918) y posteriormente lo hicieron HISSINK (1925) trabajando con agua de barita, SCHOFIELD (1933) realizando la determinación con p-Nitrofenol y PURI (1935) proponiendo la utilización de carbonato amónico.

(2) Métodos de electrodiálisis

La electrodiálisis de la suspensión del suelo conlleva la sustitución por el hidrógeno de los cationes cambiables del complejo de cambio. Los cationes así liberados emigran a través de una membrana porosa al cátodo. En este grupo de métodos las diferencias fundamentales vienen dadas por el esquema de los aparatos que se utilizan, según se deriva del resultado de los trabajos realizados por MATTSON (1926), BRADFIELD (1927) y WILSON (1928).

Los dos métodos mencionados tienen el inconveniente de provocar solubilizaciones de los hidróxidos de aluminio y hierro, presentes en altas cantidades en los suelos de pH bajo, enriqueciendo el complejo de cambio en cuanto a cantidad de cationes intercambiables.

(3) Método de suma de cationes

Para evitar este problema JACKSON (1958) y posteriormente WICKLANDER (1958) consideraron que la capacidad de cambio venía dada por los cationes sustituidos, menos el hidrógeno de cambio, desarrollando para ello un método que se puede llamar de suma de cationes. Fue seguido más tarde por BROWN (1964).

(4) Métodos de doble sustitución

Los cationes cambiables del complejo son sustituidos a base de acetatos o cloruros de amonio, bario, calcio o sodio, siendo luego éstos recuperados posteriormente. Son los métodos más empleados; MEHLICH (1938) utilizó una solución de acetato de bario tamponado en trietanolamina, SCHOLLENBERGER y SIMON (1945) y BOWER, REITEMEIER y FIREMAN (1952), usaron una solución de acetato de amonio; PRATT y HOLOWAYCHUCK (1954) compararon los valores obtenidos con acetato de bario y acetato de amonio; YAALON, SCHYLENBORGH y SLAGER (1962) utilizaron acetato de litio; BASCOMBS (1964) determinó los valores con cloruro de bario tamponado con trietanolamina; TUCKER -- (1974) propuso el cloruro amónico; y HOLMGREN y NELSON (1977) han utilizado cloruro potásico tamponado con trietanolamina.

(5) Métodos con isotopos

Los suelos prelavados con soluciones de un catión determinado se equilibran con una solución diluida de un isótopo de dicho catión. BLUME y SMITH (1954) y ABDEL SALAM y -- HASHISH (1958) trabajaron con Ca^{45} ; BERGSETH, HAGEBO, LION y STEENBERG (1963), FRANCIS y GRIGAL (1971) y MARCOEN y LACROIX

(1977) con Sr^{85} ; y AMAVIS (1959) con Cs^{137} .

(6) Métodos estadísticos

Basados en ecuaciones de correlación entre materia orgánica, arcilla y CEC, que han sido propuestas por WILLIAMS (1932); RUSELL y RHOADES (1956); HALLSWORTH y WILKINSON (1958); WILDING y RUTLEDGE (1966); WRIGHT y FOSS (1972); SOMANI (1977); BOISSEZON (1977).

Métodos para la determinación de la CEC, debida a la materia orgánica, han sido propuestos por SCHNITZER (1965), YUAN, GAMMON y LEIGHTY (1967), St. ARNAUD y SEPHTON (1972) y MARTEL y LAVERDIERE (1976).

Existen además otros métodos que no se corresponden con ninguno de los grupos establecidos y que se pueden denominar micrométodos (POLEMIO, 1977).

De cualquier forma, la mayor parte de los métodos utilizados son modificaciones del método propuesto por GEDRCIZ (1918), en el cual los cationes intercambiables del suelo son reemplazados por el catión de una solución salina o neutra con la que trata el suelo. La capacidad de cambio es determinada después evaluando el catión de la solución salina o neutra adsorbida por una cantidad fija de suelo (LEFEBRE, 1961).

En general, los métodos utilizados para la determinación de la capacidad de cambio y cationes intercambiables en el suelo son muy simples. Las diferencias que se obtienen entre unos y otros pueden venir dadas por el pH de la solución

saturante, naturaleza de la sustitución catiónica (radio iónico e hidratación) método de sustitución del catión índice y método de determinación del catión sustituido (TOTH, 1949).

MEHLICH (1942) y RIEHM, ULRICH y ULRICH (1954) estiman que el valor de pH en la solución sustituyente debe ser superior a la neutralidad. Igual opinión sustentan DAVIS (1945), HELLING et al (1964) y DE VILLIERS y JACKSON (1967). MEHLICH (1942) encuentra que la capacidad de intercambio es relativamente constante trabajando a pH 8 y pH 9. BOWER (1950) operando a pH 8,9 10 y 11, no encuentra sensible diferencia entre los valores de la CEC medidos a estos pH, frente a los encontrados a pH 7, realizando la comprobación con acetato de amonio. Sin embargo, es opinión generalizada que los valores encontrados para la capacidad de intercambio catiónico a pH 8 son más elevados que a pH 7.

En cuanto a la influencia que pueda tener el tamaño de los iones en la solución sustituyente, es una cuestión controvertida. BARSHAD (1952) indica que Na^+ y Ca^{2+} se insertan más fácilmente en las arcillas que K^+ o NH_4^+ cuyo diámetro es mayor. SAWNEY, JACKSON y COREY (1959) obtuvieron valores sensiblemente idénticos, saturando los suelos con Ca^{2+} o K^+ cuando contenían un porcentaje elevado de montmorillonita. METSON (1956) igualmente admite una limitación del intercambio por el tamaño del ión; sin embargo, tanto DEMOLON (1948) como MOREL (1957) indican que no existe evidencia de un impedimento espacial.

Es interesante constatar la influencia que puede tener el tipo de arcilla predominante en el suelo sobre la facilidad de saturación de un catión u otro. Así MEHLICH (1945) señala una buena concordancia entre los resultados obtenidos con acetato de amonio y cloruro de bario tamponado con trietanolamina, para las arcillas del tipo 2:1; mientras el acetato de amonio conduce a resultados menos fiables en el caso de arcillas 1:1 y de suelos orgánicos. BARSHAD (1954) opina que el acetato de amonio no es aconsejable para la medida de la capacidad de intercambio de la vermiculita.

Además de estas razones, hay otras que conducen a elegir uno u otro catión para este tipo de determinaciones. Así, MEHLICH (1942) dió preferencia a una solución sustituyente de ión bario, ya que pensó que éste se encuentra en pequeña cantidad en el suelo. BOWER et al (1952), sin embargo, prefirió el sodio, ya que tanto potasio como amonio están sujetos a fijaciones en forma no intercambiable, y calcio y magnesio están frecuentemente, presentes en el suelo en cantidades elevadas.

En general, se puede decir que los iones bario y estroncio y, especialmente, los iones calcio y magnesio, utilizados como cationes sustituidores, dan valores más altos de la CEC que el amonio o el sodio.

Hay dos tendencias para proceder a la saturación del complejo: lixiviación y extracción. Según TUCKER (1974) las técnicas basadas en la extracción ofrecen una mayor precisión, aunque son más laboriosas que las basadas en la lixiviación.

Así mismo, la solución de intercambio, no debe provocar fenómenos de precipitación, quelación o disolución de algún componente que no sea del complejo. Del mismo modo, es condición indispensable que no produzca fenómenos de peptización ni lleve a la destrucción del complejo (TUCKER, 1960).

Como ya se ha comentado, la capacidad de intercambio catiónico varía dependiendo de la composición de los suelos. De la misma manera tienen que variar los métodos para su determinación, según sean suelos salinos o alcalinos (ATUESTA, 1974; POONIA y TALIBUDEEN, 1977), calcáreos (CARPENA, 1972; GHEYI y BLADEL, 1975; PAPANICOLAU, 1976), yesosos (GARMAN y HESSE, 1975; SAYEGH, KHAN, KHAN y RYAN, 1978) o bien ambas cosas a la vez (POLEMIO, 1977).

Los suelos yesosos y calcáreos han sido los protagonistas de un más exhaustivo estudio, debido al problema que plantea la disolución de sus componentes que hace aparecer cationes que no son de cambio, en las soluciones utilizadas para hacer las determinaciones correspondientes.

II. OBJETIVOS

Se han expuesto los procesos físico-químicos que regulan las relaciones entre las fases sólida y líquida del suelo y las leyes que rigen el proceso de intercambio, en las distintas condiciones de variación de pH y concentración de sales.

Este estudio es necesario cuando se pretende conocer la capacidad de intercambio de un suelo (CEC), característica fundamental puesto que representa la reserva lábil de cationes, por lo que influirá sobre los procesos de nutrición de los cultivos, así como sobre los involucrados en la recuperación de la salinidad.

Así mismo, se han expuesto en la introducción los diferentes métodos que se pueden utilizar para la determinación de esta característica, y los inconvenientes encontrados en ciertos suelos, debido fundamentalmente a la solubilización del calcio, proveniente de yesos o carbonatos, por la acción de soluciones de cierta acidez.

Los suelos del Valle Medio del Ebro, bien de origen aluvial o autoctonal, son generalmente calizos. Esto supone que el contenido de carbonato cálcico es considerable y, en algunos casos, incluyen yesos en la fase sólida que originarán problemas en el proceso de intercambio.

También existen en esta zona, aproximadamente un 10%

de la superficie del área cultivable, suelos que presentan problemas de salinidad cuyas posibles vías de mejora quizás puedan establecerse a través de los correspondientes estudios sobre la capacidad de intercambio.

Por todo ello, los objetivos que se persiguen en este estudio van encaminados a un mejor conocimiento de la capacidad de intercambio catiónico en los diversos tipos de suelos existentes en la Depresión Media del Ebro.

En primer lugar, se realizará una tipificación lo más exhaustiva posible, de los suelos en que se va a trabajar. Se estudiarán las características generales de los mismos y sus condiciones de salinidad. Con ello se espera conocer aquellos factores (químicos y físicos) que puedan tener una significativa importancia en el complejo de cambio.

Teniendo en cuenta la trascendencia de Ca y Mg en los resultados de la determinación de la CEC, se discutirán dos métodos analíticos para estos cationes (espectrofotometría de A.A. y complexometría) al objeto de estudiar la conveniencia de uno u otro.

Finalmente se discutirán también, los resultados de dos métodos para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico: el de BOWER (1952) y el de BASCOMBS (1964). Estos métodos se han considerado, a priori, como los más adecuados para evaluar la capacidad de cambio en los suelos del Valle Medio del Ebro, ya que su acción sobre el carbonato y el yeso se supone escasa. Para este fin y como se verá posteriorme

mente, se han elegido suelos que varían en contenido de calcio, textura y salinidad.

Partiendo de las conclusiones que puedan obtenerse, se pretende llegar a la generalización de una metodología de trabajo para el estudio de la CEC en el área del Valle Medio del Ebro o, al menos, a indicar la conveniencia de la utilización de una u otra metodología en base a los diferentes suelos existentes.

III. MATERIAL Y METODOS

III.1. Material

Teniendo en cuenta los objetivos de este estudio se ha considerado oportuno seleccionar las muestras de suelo, de acuerdo con sus contenidos de arcilla y sales.

En general, los suelos aluviales tienden a presentar con facilidad contenidos distintos de arcilla, y el Valle Medio del Ebro no es una excepción al respecto, tanto dentro de su misma cuenca como entre las de los diferentes ríos que lo integran. Dada la importancia agronómica de sus áreas aluviales se consideran en el presente estudio las de los ríos Ebro, Gállego, Jalón, Aragón y Cinca. En el cuadro 1, se indica la procedencia y textura de estos suelos aluviales.

Los suelos autóctonos, como los Poco Evolucionados o Pardos Calizo, dominantes de nuestra región, muestran un contenido de arcilla similar en un área limitada, por lo que dentro de la misma es más difícil encontrar una destacada variación de dicho parámetro. En el cuadro 2, se puede ver la localización de estos suelos no aluviales.

Finalmente en el cuadro 3, se reseñan las muestras con un contenido variable de sales tomadas en áreas de secano del Valle Medio del Ebro.

En la figura 8, se ha representado la localización -

Número	Cuenca	Procedencia	Textura
1		Finca Sr. Vieja, Alfejarín, (Zaragoza)	Fco. Arcilloso
2		" "	Franca
3	Ebro	Finca Sr. Labarta, Soto Marqués, Villafranca. (Zaragoza).	Fco. Arenosa
4		Est. Exp. Aula Dei, Pozo S. Miguel. Zaragoza.	Arcilloso
5		Parcelas vivero, Centro Des. Agrar. Ebro, Zaragoza.	Fco. Arenosa
6	Gállego	Extremo del azuz, Centro Des. Agrar. Ebro, Zaragoza.	Franca
7		Parcela frente a fábrica, entrada por el puente, Ricla (Zaragoza).	Fco. Arenoso
8	Jalón	Cra. Alagón - La Almunia km 7, antes puente Bárbolles, Bárbolles (Zaragoza)	Fco. Arcilloso
9		Idem. idem.	Franca
10		Caparroso (Navarra)	Franca
11	Aragón	Entrada puente Sta. Clara, Mélida (Navarra)	Fco. Arenosa
12		Zaidín (Huesca)	Arenosa
13	Cinca	Zaidín (Huesca)	Fco. Arenosa

Cuadro 1 : Localización y textura de las muestras de los suelos aluviales estudiados.

Número	Tipo de suelo	Procedencia	Textura
14		Munébrega (Zaragoza)	Fco. Arenosa
15	Pardo Calizo	Cra. La Vilueña - Ateca, km 7, Hm 6, La Vilueña (Zaragoza)	Fco. Arcilloso Fco. Arcilloso
16		Idem. idem.	
17	Poco evolucionado	Finca Sr. Escanero, Monegrillo (Zaragoza)	Fco. Arenosa
18	sobre yesos	" " " "	Fco. Arcilloso
19		" " " "	Arcilloso
20	Poco evolucionado	Parcelas de panto, Finca El Bayo, Zaragoza.	Arcilloso
21	sobre margas	" " " "	Franca

Cuadro 2 : Localización y textura de las muestras de los suelos autóctonos no salinos estudiados.

Número	Tipo de suelo	Procedencia
22	Poco evolucionado	Cra. Fuentes-Belchite, km 10,2, Belchite (Zaragoza)
23	sobre margas	" " " " " "
24		" " " " " "
25	Poco evolucionado	N-2, km 380, Bujaraloz (Zaragoza)
26	sobre yesos	" " " " " "
27		" " " " " "
28	Poco evolucionado	Finca La Socarrada, Tauste (Zaragoza)
29	sobre margas	" " " " " "
30		" " " " " "
31	Poco evolucionado	Cra. Poleñino, Grañén (Huesca)
32	sobre margas	" " " " " "
33		" " " " " "

Cuadro 3: Localización de las muestras de los suelos salinos estudiados.

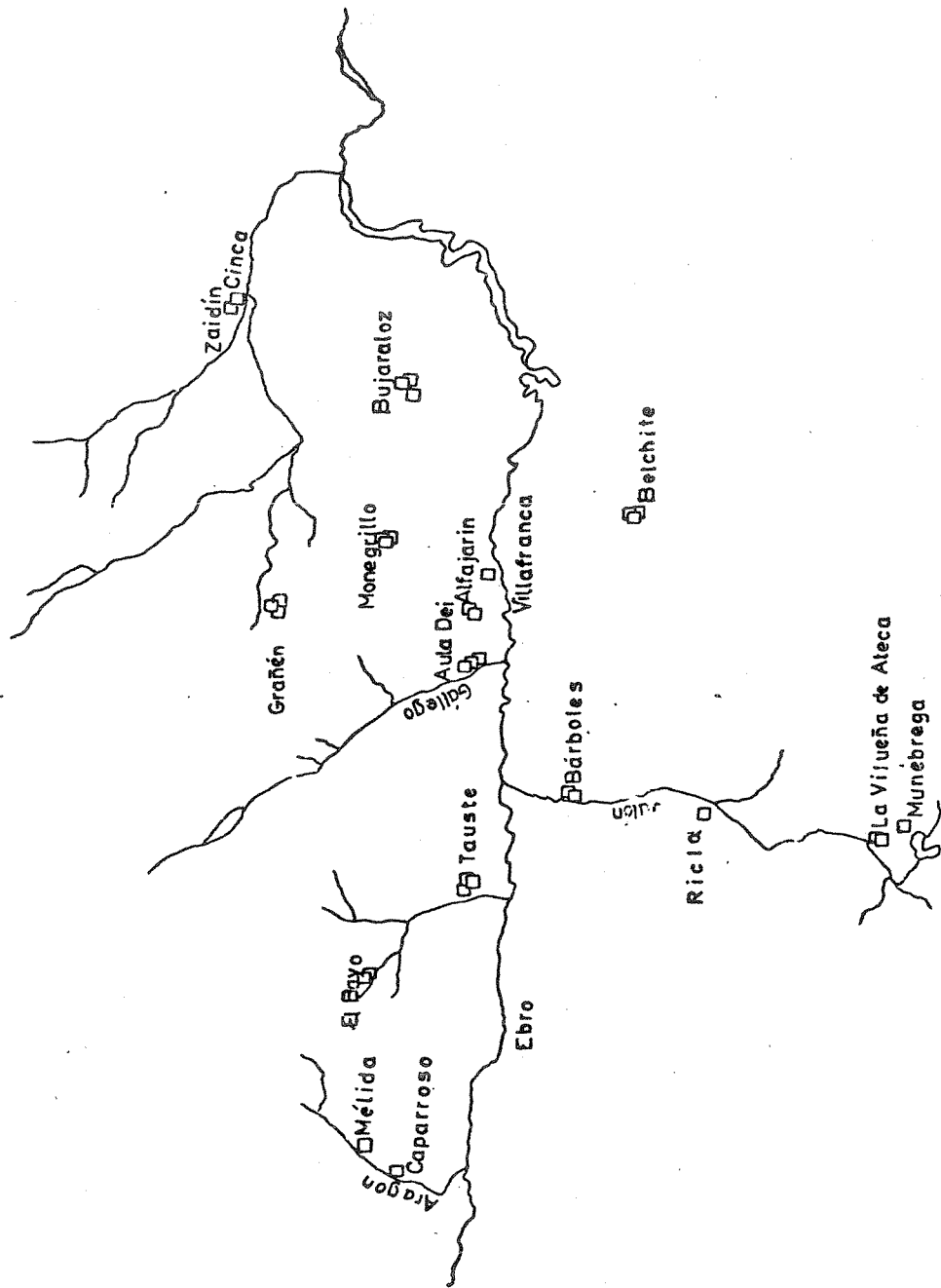


Figura 8.- Localización de las muestras estudiadas.

de las muestras estudiadas.

III.2. Métodos de trabajo

Para llegar al conocimiento de las características - de los suelos se han realizado los siguientes análisis por - los procedimientos que se describen a continuación:

III.2.a. Métodos para determinar las características químicas y físicas

Lectura de pH

En agua y en una solución 1 N de KCl, utilizándose - en ambos casos, una relación suelo-solución (1:2,5). Después de 20 minutos de agitación se lee el pH en la suspensión por medio de un pH-metro RADIOMETER-22.

Carbonato cálcico total

Se sigue el método del calcímetro de Bernad midiendo el desprendimiento de CO₂ debido a la acción de 5 ml de HCl al 50% sobre 0,5 g de suelo. El aparato se calibra previamente con 0,3 g de CaCO₃ puro y seco (DUCHAFOUR, 1975).

$$\% \text{ de carbonatos} = \frac{0,3 \times \bar{v} \times 100}{v \times 0,5}$$

siendo \bar{v} el volumen de CO₂ desprendido por el problema y v el volumen de CO₂ desprendido por el CaCO₃ puro.

Caliza activa

Se sigue el método de DROINEAU y GOUNY (1951). Se - procede a una extracción de 10 g de suelo con 250 ml de oxa-

lato amónico 0,5 N, mediante agitación de dos horas. Una vez filtrado, se procede a tomar una alícuota y a acidificar la misma con H_2SO_4 0,1 N, para valorar posteriormente el exceso de oxalato con permanganato potásico de la misma normalidad.

$$\% \text{ de caliza activa} = (N-n) \times 1,25$$

siendo N, los ml de $KMnO_4$ gastados para neutralizar un volumen de oxalato amónico igual al de la alícuota tomada y n, los ml de $KMnO_4$ consumidos en la valoración de la alícuota.

Nitrógeno total

Se utiliza el método Kjeldahl. Se procede a la digestión de 5 g de suelo con 20 ml de H_2SO_4 concentrado y 20 ml de agua hasta la aparición de humos blancos. Se añaden 5 g de sulfato potásico y unos miligramos de selenio. Se sigue calentando hasta que aparezca un color lechoso. El producto de la digestión se lava con agua y se añade 10 gotas de una solución alcohólica de fenolftaleína y una pequeña cantidad de zinc en polvo, añadiendo OHNa a saturación y se pone a destilar colocando al final del serpentín de destilación un erlenmeyer con 15 ml de HCl 0,1 N con unas gotas de Shiro Ta shiro. Cuando se ha recogido unos 200 ml se valora con OHNa 0,1 N. Es necesario llevar un testigo.

$$\% \text{ de N} = \frac{(\bar{v}-v) \times 0,1 \times 0,014 \times 100}{P}$$

Siendo \bar{v} el volumen de OHNa gastado con el problema, v el volumen de OHNa gastado con el testigo y P el peso de suelo empleado (en este caso 5 g).

Materia orgánica oxidable

Se sigue el método de WALKLEY y BLACK (1934). Se toman 2 g de suelo y se tratan con 10 ml de dicromato potásico 1 N. Se homogeneiza y se agregan 20 ml de sulfúrico concentrado, agitando suavemente durante un minuto. Se deja reposar 30 minutos y se añaden 200 ml de agua desionizada. Si la muestra tiene mucho hierro hay que añadir 10 ml de ácido fosfórico. Por último, se valora con sulfato ferroso 1 N y difenilamina como indicador.

$$\% \text{ de C} = \frac{v - \bar{v}}{P} \times 0,3$$

siendo \bar{v} el volumen de FeSO_4 gastado en un ensayo en blanco, v el volumen de FeSO_4 gastado con el problema y P el peso de la muestra.

$$\% \text{ de Materia Orgánica} = \% \text{ de C} \times 1,724$$

Potasio asimilable

La determinación se efectúa por fotometría de llama, con un fotómetro LANGE-2 y galvanómetro MULTIFLEX, utilizando el filtro para el potasio. Se efectúa una extracción con acetato amónico 1 N y una relación suelo-solución 5:50. Se filtra y se toma una alícuota de este filtrado diluyéndola hasta 25 ml.

Para la curva patrón se utilizan soluciones que contengan 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 mg de K_2O por litro.

Fósforo asimilable

Para la extracción se utiliza el procedimiento de BU RRIEL y HERNANDO (1950). Se efectúa una extracción de 2,5 g de suelo con 250 ml de solución extractora que se elabora de la siguiente manera: 1,0 g de carbonato cálcico y 0,9 g de carbonato magnésico, se disuelven en agua, añadiendo 5 ml de ácido sulfúrico al 20% y 24,5 ml de ácido acético, diluyéndolo todo posteriormente con agua desionizada hasta un volumen final de 10 l. El pH de esta solución debe ser 4.

Una vez llevada a cabo la extracción y para el desarrollo de color, se filtra la solución obtenida y se toman 25 ml del extracto. Se le añaden 2 gotas de solución de dinitrofenol y otras 2 gotas de solución acuosa de ácido sulfúrico al 2%. Se adicionan seguidamente 2 ml de solución de cianuro potásico y 2 ml de solución sulfomolibdica, e inmediatamente después 2 ml de solución diluida de cloruro estannoso. Se agita bien y se completa hasta 50 ml con solución extractora.

La solución sulfomolibdica se prepara de la siguiente manera: se disuelven, sin calentar, 10 g de Molibdato sódico, en ácido sulfúrico al 10%, completando con el mismo a 1 litro.

Para preparar la curva patrón se toman alicuotas de 1, 2, 3, 4 y 5 ml de una solución que contenga 10 mg de P_2O_5 por litro y se diluyen a 25 ml. Después se procede al desarrollo del color como se ha hecho con los problemas.

Se lee en fotocolorímetro SPECKER con filtro rojo y cubeta de 40 mm.

Salinidad

Se valora midiendo en un conductímetro PHILIPS CDM-3 la conductividad eléctrica del extracto suelo-agua con una relación 1:5, después de un tiempo de agitación de 2 horas. Los valores obtenidos se multiplican por 2,5 para transformarlos en conductividad eléctrica (mmhos/cm) del extracto (CHAVES y ROMERO, 1962).

Análisis granulométrico

Se aplica el método del hidrómetro de BOYUCOS (1962) previa destrucción de la materia orgánica, con peróxido de hidrógeno y lavado de sales.

Posteriormente se procede a una dispersión, mediante una solución de carbonato sódico y hexametáfosfato sódico, seguida de una determinación de fracciones por medio del hidrómetro.

III.2.b. Métodos para el estudio de la salinidad

La determinación de las sales solubles de un suelo - consiste principalmente en dos etapas:

- (1) Preparación de un extracto acuoso del suelo.
- (2) Medida de su conductividad y de la concentración de sales en dicho extracto.

(1) Extracto acuoso

En torno a este punto se pueden hacer las siguientes consideraciones. Las cantidades absoluta y relativa de los diferentes componentes salinos, extraídos del suelo, vienen influenciadas, en mayor o menos grado, por la cantidad de agua con la que se ha realizado el extracto (REITEMEIER, 1946).

La cantidad total de algunos iones aumenta con un incremento en la cantidad de agua, mientras que la de otros iones puede disminuir. Sin embargo, se puede generalizar que un aumento en la cantidad de agua utilizada para la extracción, produce un aumento en la evaluación del contenido total de sales.

Los procesos que producen las variaciones en el contenido salino son reacciones de cambio en las que los cationes divalentes reemplazan a los monovalentes adsorbidos, decrecimientos en la adsorción negativa de iones e incrementos por la disolución de yeso y carbonatos alcalino-térreos.

En general, se suele utilizar como método más representativo para obtener el extracto, aquel en el que el suelo se mezcla con una cantidad suficiente de agua que lo haga saturado (pasta saturada).

Método: Pesar 200 g de suelo secado al aire y con contenido de agua conocido, y colocarlo en un recipiente con tapa. Adicionar agua desionizada hasta alcanzar el punto de satura-

ción, removiendo con una espátula, y anotar los mililitros -
añadidos. Dejar reposar 24 horas, transferir la pasta a un -
Buchner y filtrar con papel de filtro de alta retención a va-
cío.

(2) Conductividad y concentración de sales

La conductividad eléctrica del extracto se mide di-
rectamente en éste, mediante un conductímetro PHILIPS CDM-3.
Es conveniente hacer esta medida inmediatamente después de -
haber obtenido el extracto de saturación.

Además de la conductividad eléctrica, se han determi-
nado en el extracto una serie de aniones (cloruros, sulfatos,
carbonatos y bicarbonatos) y cationes (calcio, magnesio, po-
tasio y sodio).

Carbonatos y bicarbonatos

Los primeros sólo tienen existencia en medio básico
(pH 9). Al disminuir el pH se transforman en aniones bicarbo-
nato (HCO_3^-) anfótero y posteriormente en ácido carbónico -
(H_2CO_3) ácido débil que se descompone en CO_2 y H_2O .

Método: Tomar una alícuota del extracto saturado, que será -
mayor o menor dependiendo de la conductividad del mismo, y
colocarla en un erlenmeyer. Después de añadir agua desioniza-
da, agregar 2 gotas de fenolftaleína. Valorar lentamente con
sulfúrico, 0,01 N, mientras el contenido del erlenmeyer se -
mantiene en continua agitación. La no aparición de color, su-
pone ausencia de carbonatos.

En caso de que hubiera, se anota el volumen consumido (v). A la disolución anterior, se le añaden 5 gotas de naranja de metilo y se prosigue la valoración con el ácido sulfúrico, - hasta el punto de viraje del indicador. Se anota el volumen consumido (v').

Posteriormente se anota el volumen consumido para un ensayo en blanco, utilizando agua exenta de CO_2 (agua desionizada y hervida) en lugar de líquido problema.

Para obtener las cantidades de carbonatos y bicarbonatos

$$\text{mEq de } \text{CO}_3^{=} / \text{l} = \frac{1000}{A} \times 2 \times v \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$\text{mEq de } \text{HCO}_3^- / \text{l} = \frac{1000}{A} \times (v' - v - 2v) \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

siendo v el volumen de H_2SO_4 necesario para llegar al punto de viraje de la fenolftaleína, v' el necesario para llegar - al del naranja de metilo, V el gastado con el ensayo en blanco y A el volumen de alicuota tomada.

Cloruros

El método para su determinación se basa en la utilización de un cromato alcalino como indicador. El pH debe mantenerse entre 6,5 y 9, añadiendo una disolución reguladora o adicionando CaCO_3 en exceso.

Método: Tomar una alicuota del extracto saturado, según la - conductividad. Diluir con agua desionizada y ajustar el pH de manera que esté dentro del rango previsto. Normalmente es

suficiente una gota de NaHCO_3 en solución saturada. Se agrega una gota de cromato potásico al 5% por cada 5 ml de alícuota y se valora con nitrato de plata 0,005 N.

También en este caso hay que llevar un ensayo en blanco, con agua exenta de cloruros.

Dependiendo de la concentración que se pueda prever existe la posibilidad de que sea más conveniente realizar la determinación con un nitrato de plata más concentrado (por ej. 0,025 N).

Una vez efectuadas las valoraciones, se obtendrá la concentración de cloruros de la siguiente manera:

$$\text{mEq de Cl}^-/\text{l} = \frac{1000}{A} \times N_{\text{AgNO}_3} \times (V-v)$$

siendo A los ml de alícuota, V volumen de AgNO_3 gastado con el problema y v volumen de AgNO_3 que se consume con el ensayo en blanco.

Sulfatos

La determinación de la concentración de sulfatos es una turbidimetría basada en la formación de sulfato bari_{co}.

Método: Se prepara una standard que contenga 0,5 1 1,5 2 - 2,5 3 3,5 4 4,5 y 5 mg de $\text{SO}_4^{=}$ /ml, a partir de dos soluciones, una que contenga 1 mg de $\text{SO}_4^{=}$ /ml y otra de 3 mg de $\text{SO}_4^{=}$ /l.

Se toma una alícuota del extracto saturado que se lleva a un tubo de centrifuga. Se adicionan 5 ml de solución de cromato de bario, 0,1 N y 2 ml de solución de amoniaco al 25%, con agitación al añadir cada uno de los reactivos. Se añade agua desionizada para llegar a un volumen final de 10 ml. Se centrifuga hasta la clarificación del líquido sobrenadante. Se determina la densidad óptica en un fotocolorímetro - SPECKER con filtro rojo (436 mμ).

Con la standard se siguen las mismas etapas y se utiliza el cero para el ajuste del aparato.

Una vez obtenidos los miligramos de sulfatos en la curva de calibración, la concentración de iones $\text{SO}_4^{=}$ en el extracto se determina de la siguiente manera:

$$\text{mEq } \text{SO}_4^{=}/\text{l} = \frac{1000}{A} \frac{\text{mg } \text{SO}_4^{=}}{\text{P.Eq.}}$$

siendo mg $\text{SO}_4^{=}$ los miligramos obtenidos en la curva de calibración; A, los ml de alícuota; y P.Eq. el peso equivalente del ión.

Sodio

Tanto para este elemento como para el potasio, los métodos fotométricos de llama son rápidos, reproducibles y más precisos que los métodos químicos, especialmente para bajas concentraciones.

Método: Se utiliza una standard que contenga 2, 4, 6, 8, 10 y 12 mEq de Na/l o bien 0,2 0,4 0,6 0,8 1 1,2 mEq de Na/l dependiendo del rango de concentraciones que se espere, basando en los valores de la conductividad.

Se toma una alícuota del extracto, dependiendo igualmente de la conductividad. Se lleva a un tubo de centrifuga o un matraz. Se adicionan 3 ml de oxalato potásico y se lleva a 25 ml con agua desionizada. Se agita durante unos momentos y se centrifuga o se deja reposar hasta que desaparezca la posible turbidez. Se lee en fotómetro LANGE-2 con filtro para sodio.

Para obtener la concentración de sodio en el extracto saturado:

$$\text{mEq de Na/l} = \frac{D}{A} \times M$$

siendo D, la dilución efectuada del problema, en nuestro caso 25 ml; A, ml de alícuota tomada; y M, mEq de Na que vienen dados por la curva de calibrado.

Potasio

Este elemento se determina de manera paralela al sodio. Hay que tener en cuenta que siendo la concentración de potasio habitualmente más pequeña que la de sodio, puede ser necesario leer directamente del extracto.

Método: Se utiliza una standard que contenga 0,2 0,4 0,6 0,8 1,0 1,2 1,4 1,6 1,8 y 2,0 mEq de K/l. Si se hace la determinación directamente en el extracto de saturación, no es necesario que la standard contenga oxalato amónico, pero sí lo es en caso contrario.

Se toma una alícuota del extracto de saturación, y se añaden 10 ml de oxalato amónico. Se centrifuga, o bien se deja que

repose hasta que el líquido quede claro. Se lee en fotómetro LANGE-2 con filtro para el potasio.

La concentración de potasio en el extracto saturado viene dada por:

$$\text{mEq de K/l} = \frac{D}{A} \times M$$

siendo D, la dilución que se ha efectuado; A, los mililitros de alicuota; y M los mEq de potasio obtenidos a partir de la curva de calibrado.

Calcio y Magnesio

La determinación de estos dos elementos, que son los que se encuentran en mayor proporción en el extracto de saturación, ha sido objeto de un particular estudio. Por una parte se han efectuado volumetrías por formación de complejos coloreados con EDTA, y por otro, se han hecho determinaciones por espectrofotometría de adsorción atómica de llama, con un aparato PERKIN-ELMER 303.

Método complexométrico:

Se efectúa una valoración con EDTA 0,02 N que previamente ha sido titulado con cloruro cálcico 0,02 N.

Se toma una alicuota del problema y se diluye con agua desionizada. Se añaden 10 gotas de cianuro potásico al 10% y 1 ml de trietanolamina en solución acuosa 1:3, mientras se agita mediante un agitador magnético.

(a) Para valorar calcio se añade 1 ml de sosa 4 N y 50 mg de

Calcón, mezcla sólida al 1% con K_2SO_4 anhidro. Se valora con EDTA hasta viraje de color, realizando las últimas adiciones muy despacio.

(b) Para valorar magnesio se añaden 2 ml de solución buffer, $NH_4Cl/OH NH_4$ y 10 gotas de negro de eriocromo T, preparado por la disolución en agua de 0,05 g de eriocromo negro T y 0,015 g de rojo de metilo. Se valora con EDTA hasta variación de color.

Para obtener las concentraciones en el extracto de los dos elementos

$$\text{mEq de calcio + magnesio/l} = \frac{1000}{A} \times V \times N_{EDTA}$$

$$\text{mEq de Ca/l} = \frac{1000}{A} \times v \times N_{EDTA}$$

siendo A, los ml de alicuota en cada uno de los casos; V, el volumen de EDTA gastado para la valoración del magnesio; y v, el gastado en la valoración del calcio.

$$\text{mEq de Mg/l} = \text{mEq de Ca+Mg/l} - \text{mEq de Ca/l}$$

Método de espectrofotometría de adsorción atómica de llama:

Se preparan dos standard, una para el calcio y otra para el magnesio que contengan respectivamente 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20, 30, 40 y 50 ppm de calcio y 0,2 0,4 0,6 0,8 1,2 1,6 2,0 4,0 6,0 8,0 y 10,0 ppm de magnesio.

Se toma una alicuota de extracto (0,5 - 1,0 ml) y se diluye hasta 50 ml con una solución de cloruro de estroncio, para que el problema contenga 5.000 ppm de Sr.

Se pueden leer los dos elementos en la misma solución.

III.2.c. Métodos para la determinación de las características del complejo de cambio

Se van a aplicar dos métodos, uno basado en la utilización de acetato de amonio, y otro en la del cloruro de bario.

Procedimiento de BOWER, REITEMEIER y FIREMAN (1952).

Principio. El suelo se satura con sodio por lavado con una solución de acetato de sodio y el exceso de sal se elimina mediante lavados sucesivos. El sodio adsorbido es sustituido después por amonio, mediante el tratamiento de la muestra con una solución de acetato amónico. Posteriormente se determina su concentración.

Reactivos

- Acetato de sodio 1 N: Disolver 136 g de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada y llevar a 1 litro. Ajustar el pH, con unas gotas de ácido acético o sosa, hasta un valor de 8,2.
- Etanol del 95%
- Acetato de amonio 1 N: A 600 ml de H_2O añadir 57 ml de ácido acético glacial y 68 ml de hidróxido de amonio concentrado. Se ajusta a pH 7 y se diluye a 1 litro con agua desionizada.

Procedimiento: Pesar 5 g de suelo seco y colocarlos en un tubo de centrifuga de 50 ml. Añadir 33 ml de solución de aceta

to de sodio y tapar, agitando mecánicamente durante 5 minutos y centrifugando posteriormente hasta que el líquido quede claro. Decantar a un frasco volumétrico de 150 ml y repetir la operación anterior tres veces más. Se guarda el líquido recogido ya que en él se harán las determinaciones de calcio, magnesio y potasio cambiables.

El residuo que ha quedado en el tubo, se lava cuatro veces con porciones de 33 ml de alcohol del 95% eliminándose éste después de cada centrifugación. La sustitución del sodio adsorbido se efectúa mediante lavado con tres porciones de 33 ml de solución de acetato amónico, decantándolo cada vez a un frasco volumétrico de 100 ml. Se completa el volumen y se homogeneiza. La determinación del sodio en esta solución se hace por fotometría de llama.

Procedimiento de BASCOMBS (1964)

Principio. Este método combina las ventajas del bario como reemplazante y la rapidez de análisis volumétrico. El bario desorbido precipitará como sulfato de bario muy insoluble y de este modo se retira del sistema de acuerdo con la siguiente relación:



Reactivos

- Trietanolamina, pH 8,1. Diluir 90 ml de trietanolamina y llevar a un litro. Ajustar el pH a 8,1 con ácido clorhídrico 2 N. Diluir a 2 litros, protegiendo la solución resul-

- tante del CO_2 del aire durante el tiempo que se guarde.
- Cloruro de bario 2 N. Diluir 244 g de cloruro de bario ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en un litro de agua desionizada.
 - Solución extractora. Mezclar volúmenes iguales de las dos soluciones anteriores.
 - Sulfato de magnesio 0,05 N. Diluir 6,2 g de sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en un litro de agua desionizada.
 - EDTA 0,02 N. Diluir 3,725 g de ácido etilendiaminotetraacético en un litro de agua.
 - Violeta de pirocatecol. Diluir 0,1 g de indicador en 100 ml de agua desionizada.

Procedimiento: Pesar 2,5 g de suelo, secado al aire y llevarlo a un tubo de centrifuga de politeno cerrado herméticamente. Anotar el peso del tubo más el suelo (W_1 g). Tratar con 50 ml, aproximadamente, de solución extractora, preferiblemente con suave agitación, durante una hora. Centrifugar a 1.500 rpm durante 15 minutos y posteriormente decantar la solución sobrenadante. Guardar esta solución. Tratar de nuevo con 100 ml de solución extractora durante toda la noche, agitando suavemente y decantar el líquido sobrenadante y guardar con el anterior. En este líquido determinar calcio, magnesio, sodio y potasio.

Añadir al sedimento sólido 100 ml de agua desionizada y agitar durante unos minutos, para romper la costra de suelo. Cen

trifugar y decantar. Pesar el tubo con su contenido (W_2 g). Pipetear en el tubo 50 ml de la solución de sulfato de magnesio y agitar el tubo tapado durante dos horas. Centrifugar y decantar inmediatamente a un frasco. Sobre esta solución se procede a la determinación del magnesio de la siguiente manera:

A 5 ml de alicuota se la añaden 6 gotas de amoniaco 2 N y 2 gotas de violeta de pirocatecol, valorado con la solución de EDTA. El punto final viene indicado por el cambio de color de azul puro a púrpura rojizo. Esta titulación debe de ser corregida para tener en cuenta el volumen de líquido retenido por el suelo centrifugado después del lavado con agua.

Correcta titulación (A_2) = $A_1 (50 + W_2 - W_1) / 50$ ml, siendo A_1 el volumen de EDTA gastado en la primera titulación.

También es valorada una alicuota de 5 ml de la solución original de sulfato de magnesio, en las mismas condiciones.

Siendo (B) los ml de EDTA gastados en esta valoración, la capacidad de intercambio catiónico vendrá dada entonces por:

$$\text{CEC del suelo (mEq/100 g)} = 8 (B - A_2)$$

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

IV.1. Caracterización de los suelos utilizados

En este estudio, como ya se ha visto en el apartado de Material y Métodos, se van a utilizar suelos aluviales, autóctonos no salinos (Pardo Calizos y Poco Evolucionados sobre margas y yesos) y salinos.

IV.1.a. Características generales

Los suelos aluviales son propios de las áreas afectadas por las avenidas de los ríos. Tienen una característica común fundamental: presentan una capa freática, más o menos profunda que sufre notables oscilaciones según las estaciones. Gracias a esta capa son suelos que disponen de un buen suministro de agua si bien ofrecen el inconveniente de que pueden inundarse en invierno o en primavera. En periodo cálido y seco, la capa de agua puede descender demasiado, de tal forma que la zona de ascensión capilar no alcance las raíces (DUCHAFOUR, 1975).

Estos suelos tienen una entidad propia en el Valle Medio del Ebro, donde se extienden a lo largo de áreas importantes. En la provincia de Zaragoza, los suelos aluviales ocupan 100.800 hectáreas representando, junto con los que presentan cementaciones o costras calizas sobre terrazas o glacis, un 17% del suelo total (REUNION NACIONAL DE SUELOS, 1979).

Los suelos Pardo Calizos son formaciones características de los afloramientos de roca mixta, a menudo más rica en arcillas y elementos silicatados que en carbonatos.

Los suelos Poco Evolucionados son suelos con poca materia orgánica, en los que la alteración química ha sido muy pequeña, principalmente como consecuencia de factores climáticos y de la misma composición del suelo.

Estos dos últimos grupos de suelos se pueden englobar, junto con los salinos, bajo el nombre de autóctonos, para diferenciarlos de los aluviales o alóctonos.

En el cuadro 4 pueden verse las características generales para los suelos aluviales y autóctonos no salinos.

Los valores de pH, tanto en agua como en cloruro potásico, oscilan de neutros a alcalinos, presentando los suelos aluviales, en general, rangos más estrechos, 7,80 a 8,35 y 7,55 a 8,05 que los autóctonos, 7,65 a 8,59 y 7,45 a 8,01 respectivamente.

Los contenidos en carbonato cálcico superiores al 10% indican que se trata de suelos calizos y como se puede observar en el cuadro varían en un rango amplio. La fracción "activa" de este constituyente viene dada por valores comprendidos entre 1,56 y 18,75%.

La materia orgánica presenta un rango de valores que puede considerarse como normal en la zona. Estos valores se pueden catalogar de bajos a medios.

Número	Tipo suelo	pH		CO ₃ Ca		N %	Materia Organ. %	C/N	K asim. K ₂ O mg/100 g	P asim. P ₂ O ₅ mg/100 g	C.E. 1/5 mmhos/cm	Anal. Granulométrico		
		H ₂ O	K Cl	total	activa							Arena %	Limo Arcilla %	
				%	%									
1	Aluviales	8,05	7,75	31,50	10,69	0,109	1,67	8,89	13,31	3,40	0,640	19,41	57,41	23,18
2	EBRO	8,24	7,90	27,63	12,00	0,056	1,62	16,77	26,62	1,80	0,843	32,37	51,53	16,10
3		8,10	8,00	28,30	5,13	0,095	1,05	6,42	10,89	3,20	0,669	56,36	34,70	8,94
4	Aluviales	8,00	7,85	32,34	11,38	0,042	1,14	15,74	26,62	3,20	0,698	31,50	46,37	22,13
5	GALLEGO	8,30	7,95	33,76	4,81	0,044	0,74	9,76	4,84	1,80	0,494	45,54	42,24	12,23
6		8,35	7,98	34,86	7,00	0,044	0,59	7,78	8,47	0,10	0,465	36,22	54,50	9,28
7	Aluviales	8,05	7,85	16,29	3,88	0,114	2,48	12,61	49,67	12,20	0,378	59,95	28,15	11,30
8	JALON	8,20	7,75	21,50	13,38	0,140	2,02	8,37	58,08	12,80	0,785	8,10	42,25	49,65
9		8,34	7,85	15,87	5,38	0,120	1,83	8,85	108,90	33,60	0,843	34,68	42,84	22,48
10	Aluviales	8,15	7,80	34,52	9,44	0,131	1,77	7,84	33,88	8,00	0,552	38,87	43,34	17,79
11	ARAGON	8,17	7,80	28,55	6,06	0,120	2,45	11,84	32,67	8,60	0,552	57,49	30,52	11,99
12	Aluviales	8,20	8,05	28,47	10,81	0,070	1,86	14,41	19,36	4,40	1,715	32,15	49,76	18,09
13	CINCA	7,80	7,55	50,20	12,01	0,227	2,96	7,56	108,96	19,60	1,977	12,29	52,63	35,08
14	Pardo	8,50	7,80	2,94	1,56	0,058	0,48	4,80	15,73	8,60	0,378	51,16	30,98	17,86
15	Calizo	8,45	7,75	16,71	7,88	0,075	1,08	8,35	33,88	9,20	0,407	36,78	34,48	28,74
16		8,00	7,45	21,25	8,63	0,064	0,69	6,25	15,73	2,80	4,797	54,70	13,26	32,04
17	P. E.	8,10	7,55	47,62	18,75	0,156	2,76	10,26	24,20	1,00	1,018	30,06	36,59	33,35
18	sobre yesos	7,65	7,50	33,18	14,81	0,114	1,77	9,01	43,56	6,00	2,006	17,76	43,48	36,86
19	MONEGRILLO	7,92	7,62	49,30	16,44	0,114	1,93	9,82	20,57	5,80	0,876	26,52	31,22	41,26
20	P. E.	8,40	7,80	34,69	13,69	0,126	1,83	8,43	39,93	3,40	0,610	7,83	49,23	42,94
21	sobre marg. EL BAYO	8,59	8,01	31,41	11,69	0,072	0,90	7,25	29,04	2,20	0,582	34,25	47,29	18,46

Cuadro 4 : Características químicas y físicas de los suelos aluviales y autóctonos.

En el nitrógeno se observa una variación similar a la de la materia orgánica, siendo del orden de 0,042 a -- 0,227%.

Observando la relación C/N se aprecia en general un dominio de los procesos de mineralización de la materia orgánica reflejado en valores inferiores a 10 de dicha relación, en muy pocos casos aparece el dominio de los procesos de fijación nitrogenada, con unos valores superiores a esta cifra.

El potasio asimilable muestra en general un buen - comportamiento, si bien aparecen muestras que, apartándose del comportamiento general, presentan valores o muy bajos o muy altos.

En los suelos aluviales, el contenido de fósforo - asimilable varía desde un valor muy bajo, suelo arenoso del gallego, hasta alcanzar un valor muy alto como sucede en el suelo franco de la cuenca del Jalón. En general, puede decirse que a excepción del primer suelo, se necesitarán cantidades normales de fertilizantes fosforados, que podrán cifrarse de 300 a 400 ppm de fósforo. Los suelos autóctonos - tiende a presentar de valores medios a bajos.

Ninguno de estos suelos presenta problemas de salinidad, ya que la C.E. 1/5 es muy baja.

Los suelos salinos son suelos propios de regiones - con clima seco. Se puede decir que en el Valle Medio del -

Ebro más de 200.000 hectáreas están afectadas por sales, como consecuencia de la desecación ~~de la~~ ^{de la cubeta} interior terciario, y el posterior régimen climático (REUNION NACIONAL DE SUELOS, 1979).

En el cuadro 5 se incluyen los análisis realizados para caracterizar químicamente a los suelos salinos Poco - Evolucionados sobre margas y sobre yesos de varias localidades de interés agrícola en la provincia de Zaragoza. En estos suelos no se ha podido efectuar análisis granulométrico, debido a su tendencia a la floculación.

Los valores de pH de estos suelos son alcalinos, - siendo en agua de 7,8 a 9,4, y en cloruro potásico de 7,5 a 8,6.

Los contenidos de carbonato cálcico oscilan entre - 24,52 y 47,02, y la fracción activa entre 8,69 y 24,56%.

La materia orgánica presenta un rango más bien bajo de valores que comprende de 0,078 a 1,60 y, de manera similar, se comportan los valores de nitrógeno. Existe una escasa actividad microbiana como reflejan los valores de la relación C/N inferiores a 10 en general. Existe un factor negativo, el contenido alto en sales, que produce una escasa vegetación natural y reduce la actividad microbiana.

El potasio asimilable presenta un rango apropiado - en todos los suelos excepto en los Poco Evolucionados sobre yesos de Bujaraloz.

Número	Tipo suelo	pH		CO ₃ Ca		N %	Materia Orgánica %	C/N	K asim. K ₂ O mg/100 g	P asim. P ₂ O ₅ mg/100 g	C E 1/5 mmhos/cm
		H ₂ O	K Cl	total %	activa %						
22	P. E.	7,80	7,50	37,80	8,69	0,114	1,60	11,63	49,20	7,20	11,630
23	sobre margas	7,92	7,55	37,12	14,56	0,134	1,52	7,12	42,00	4,72	7,124
24	BECHITE	8,00	7,60	47,02	16,38	0,086	1,41	2,38	28,58	4,40	2,384
25	P. E.	8,80	8,45	33,18	20,50	0,044	0,38	10,76	11,40	3,68	10,758
26	sobre yesos	8,10	7,75	37,89	24,56	0,089	0,78	6,11	7,56	4,00	6,106
27	BUJARALDZ	8,10	7,73	30,41	24,38	0,084	0,67	6,69	10,20	5,60	6,688
28	P. E.	8,25	7,85	33,93	18,88	0,086	1,21	10,90	28,50	4,80	10,903
29	sobre margas	7,96	7,72	30,66	13,50	0,084	1,14	4,80	24,60	4,40	4,797
30	TAUSTE	8,10	7,75	33,93	13,75	0,095	0,78	2,18	25,50	4,40	2,181
31	P. E.	9,15	8,55	25,28	9,75	0,058	0,21	4,36	16,08	5,52	4,361
32	sobre margas	9,40	8,60	24,52	9,00	0,058	0,078	3,61	19,40	6,32	3,605
33	GRANEN	8,77	8,20	24,52	8,75	0,055	0,28	1,72	9,84	6,08	1,715

Cuadro 5: Características químicas de los suelos salinos.

En estos suelos, los valores de fósforo asimilable son relativamente bajos. La dominancia de una u otra sal influirá probablemente en la solubilidad de los compuestos de fósforo y de una forma directa sobre el fósforo fácilmente extraíble o asimilable.

Como característica general, la conductividad de estos suelos en extracto 1/5 presenta valores bastante elevados, en un rango que varía de 1,715 a 11,630.

IV.1.b. Estudio del extracto de saturación, como reflejo de la salinidad.

Para un mejor conocimiento de las características - de los suelos, en particular de los de las localidades de Belchite, Tauste, Bujaraloz y Grañén, se ha procedido a un estudio específico sobre el contenido de sales.

El crecimiento y la producción vegetal está influído por la presión osmótica de la solución del suelo y, por lo tanto, por la salinidad.

El movimiento del agua por difusión a través de la membrana semipermeable celular de las plantas se produce - por ósmosis. La presión osmótica dentro de las células de - las raíces debe ser mayor que la de la solución del suelo para que el agua penetre por difusión a través de la membrana celular; de lo contrario la planta pierde agua, cesa el crecimiento y se marchita. Finalmente muere, si la presión osmótica no es suficiente para contrarrestar también la -- fuerza de transporte producida por la alta tensión del agua.

La presión osmótica causada por el exceso de sales solubles en los suelos salinos afecta considerablemente, como se ha dicho, el crecimiento normal de los cultivos.

La humedad disponible en el campo para las plantas fluctúa entre un límite inferior, representado por el porcentaje de humedad del suelo, que causa la marchitez permanente de la planta, y un límite superior que se denomina capacidad de campo; siendo éste aproximadamente doble que el anterior para un buen número de suelos. Estos valores varían directamente con la textura.

La conveniencia especial de utilizar el método del extracto de saturación para medir la salinidad estriba en que el porcentaje de saturación, dependiente de la cantidad de agua utilizada para efectuar la extracción, está directamente relacionado con los límites de humedad del campo (BONNET, 1960).

Para un valor auténtico de contenido salino de un determinado suelo, debe utilizarse un extracto lo más representativo posible de la solución del suelo. Un método ideal consistiría en calcular la concentración salina del extracto obtenido con una cantidad de agua idéntica a la que tuviera ese suelo en el campo. Evidentemente este método no resulta factible por ser muy pequeña la cantidad de agua necesaria. Por ello, se suele utilizar como método más representativo aquel en el que el suelo se mezcla con una cantidad suficiente de agua que lo haga saturado.

Otras dos razones que aconsejan la conveniencia de este método son el fácil manejo en el laboratorio e igualmente fácil reproductibilidad, a excepción de ciertos suelos en los que se presenta un nivel de salinidad muy bajo y alto porcentaje de Na^+ intercambiable.

En los cuadros 6 y 7, se pueden ver los valores de conductividad y los contenidos de aniones y cationes.

Conductividad eléctrica (C.E.)

La medida de C.E. en el extracto de saturación es una manera fácil de apreciar la salinidad de un determinado suelo. En el cuadro 8, figura una clasificación de los suelos en base a su conductividad. (U.S. Salinity Laboratory, 1954).

Cuadro 8: Clasificación de los suelos según la conductividad del extracto de saturación acuoso.

	<u>C.E. a 25°C</u>
Suelo no salino	< 2 mmhos/cm
Suelo escasamente salino	2- 4 mmhos/cm
Suelo salino medio	4- 8 mmhos/cm
Suelo fuertemente salino	8-16 mmhos/cm
Suelo excesivamente salino	> 16 mmhos/cm

Si se observan los valores de conductividad de los suelos sujetos a estudio, se puede apreciar que los aluviales y autóctonos (cuadro 6) presentan valores inferiores a 2 mmhos/cm en la mayor parte de los casos, y no superiores a 4 mmhos/cm, con la excepción de los suelos Poco Evolucionados

lpo suelo	H ₂ O **	C. E. mmhos/cm	CO ₃ H ⁻ mEq/l	Cl ⁻ mEq/l	SO ₄ ²⁻ mEq/l	Σ Anion. mEq/l	Ca ²⁺ (1) mEq/l	Ca ²⁺ (2) mEq/l	Mg ²⁺ (1) mEq/l	Mg ²⁺ (2) mEq/l	Na ⁺ mEq/l	K ⁺ mEq/l	Σ Cat. mEq/l
luvia BRO	80	1,3804	4,13	3,05	8,68	15,86	6,82	7,71	3,69	2,19	5,19	0,12	15,52
	80	2,061	4,77	6,58	10,48	21,83	9,68	4,04	4,44	3,46	9,46	0,67	20,94
	59	2,166	2,95	7,47	12,95	23,37	11,76	11,85	5,24	3,75	8,19	0,24	24,73
luvia ALLEGRO	85	1,405	4,15	3,34	7,95	15,44	7,43	3,41	3,93	2,54	5,36	0,30	14,32
	65	1,081	3,34	2,33	2,40	8,07	5,24	4,71	3,39	2,33	3,04	0,12	10,99
	70	1,348	3,20	1,58	8,58	13,36	7,39	6,34	3,33	2,02	3,69	0,08	13,31
luvia JALON	80	2,050	8,29	3,42	11,98	23,69	13,17	13,06	6,05	6,20	3,83	2,25	25,32
	100	1,652	4,26	3,23	6,29	13,97	10,21	9,36	4,64	4,57	3,75	0,45	18,59
	82	1,677	5,39	3,14	11,04	19,57	8,00	7,56	4,10	3,02	3,58	3,44	18,36
luvia RAGON	73	1,609	4,73	1,60	5,44	11,77	11,37	9,58	2,90	2,75	2,51	1,49	17,30
	75	1,265	6,54	2,08	5,52	14,14	6,45	7,95	5,24	2,88	2,40	1,43	15,09
luvia CINCA	65	4,588	3,23	12,26	40,97	56,46	31,25	29,61	11,09	11,17	1,35	0,83	43,73
	100	5,267	4,42	19,39	16,04	39,85	31,11	33,52	16,73	11,86	6,33	4,34	57,28
Pardo Calizo	57	0,965	,68	2,68	4,06	9,42	4,06	5,86	2,49	1,40	2,42	0,14	9,47
	60	0,943	2,26	2,48	2,60	7,34	4,84	5,91	2,99	1,30	2,02	0,10	9,64
	65	2,826	1,93	2,39	34,27	38,59	33,30	33,93	4,20	2,40	2,62	0,27	39,81
P. E. obre yesos MONEGRILLO	95	1,760	3,79	2,13	17,29	23,21	17,96	17,67	3,11	2,19	2,62	0,33	23,42
	75	2,170	2,51	3,73	38,33	44,57	34,20	35,75	7,90	8,74	3,68	0,52	47,50
	80	1,720	1,70	0,47	19,62	21,79	19,70	18,62	2,10	2,47	1,41	0,14	22,99
P. E. obre marg. EL BAYO	85	1,161	4,45	2,50	6,56	13,51	5,71	5,66	3,83	2,26	4,92	0,27	13,92
	70	1,307	4,13	3,11	7,36	14,60	6,18	5,99	3,56	2,67	3,94	0,55	13,69

1) Valores obtenidos por volumetría.

2) Valores obtenidos por espectrofotometría de absorción atómica.

* Σ Cat. obtenido como media de Σ Cat. (1) y Σ Cat. (2). ** mls para obtención extracto saturación.

6: Análisis del extracto de saturación para los suelos aluviales y autóctonos.

Tipo suelo	H ₂ O	mmhos/cm	C.E.	CO ₃ H ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Σ Anion.	Ca ²⁺ (1)	Ca ²⁺ (2)	Mg ²⁺ (1)	Mg ²⁺ (2)	Na ⁺	K ⁺	Σ Cat.
				mEq/l	mEq/l	mEq/l	mEq/l	mEq/l	mEq/l	mEq/l	mEq/l	mEq/l	mEq/l	mEq/l
P. E.	82	34,89	2,27	309,47	18,06	329,80	264,93	250,50	83,73	74,08	70,33	4,80	411,75	
sobre marg.	85	21,98	2,26	177,33	29,03	208,62	133,00	135,00	74,80	64,16	67,33	3,11	276,42	
BEICHTE	82	4,50	2,00	21,87	34,65	58,52	45,53	47,50	16,16	13,71	4,77	1,60	67,82	
P. E.	75	23,65	4,47	72,53	187,78	264,78	29,07	29,00	277,60	279,70	122,50	2,42	432,61	
sobre yesos	80	3,39	2,77	8,27	68,82	79,86	37,00	38,25	23,67	23,03	6,83	0,52	68,33	
BUJARALUZ	78	5,91	2,40	15,29	55,83	73,52	32,70	31,69	31,76	35,53	18,75	0,32	85,08	
P. E.	91	34,89	1,87	264,53	104,16	370,56	56,40	57,08	96,53	82,27	250,00	1,35	397,49	
sobre marg.	92	15,86	1,91	123,47	24,44	149,82	60,27	59,00	42,67	45,82	77,75	0,88	182,51	
TAUSTE	93	6,96	2,15	47,47	10,76	60,38	26,07	26,50	15,07	17,44	35,76	0,64	78,94	
P. E.	70	16,77	4,77	91,33	70,70	165,80	15,33	8,17	7,13	9,32	169,00	0,76	189,74	
sobre marg.	65	13,49	4,93	83,11	71,70	159,74	11,19	7,50	6,12	7,37	216,42	0,44	232,95	
GRÑEN	69	6,13	3,25	25,76	38,26	67,27	16,31	16,00	5,34	5,30	76,67	0,38	98,53	

(1) Valores obtenidos por volumetría.

(2) Valores obtenidos por espectrofotometría de absorción atómica.

* Σ Cat. obtenido como media de Σ Cat.(1) y Σ Cat.(2). ** mls para obtención extracto saturación.

o 7 : Análisis del extracto de saturación para los suelos salinos.

sobre margas que rebasan ligeramente este valor. Estos suelos, pues, se pueden considerar como no salinos en su mayoría y, en todo caso, están comprendidos en un rango de no salino a salino medio.

Los suelos Poco Evolucionados sobre margas y sobre yesos de las localidades de Belchite, Bujaraloz y Grañén (cuadro 7) presentan valores de conductividad que pueden incluirse en un rango de salinidad media a excesiva, puesto que varían entre 3,39 mmhos/cm y 34,89 mmhos/cm.

Debido a la relación existente entre presión osmótica y C.E. en extracto de saturación (CAMPBELL, BOWER y RICHARDS, 1949), esta última tendrá también una influencia total sobre el desarrollo y crecimiento de las plantas.

En el cuadro 9 se puede ver el efecto de la C.E. sobre la posible producción agrícola.

Cuadro 9: Escala de conductividad eléctrica y efecto sobre las cosechas (BONNET, 1960)

Grupo	C.E. mmhos/cm 25°C	Efecto sobre las cosechas
A	0- 2	Insignificante.
B	2- 4	Rendimientos limitados.
C	4- 8	Rendimientos limitados en muchas especies.
D	8-16	Rendimientos satisfactorios en las especies tolerantes.
E	16-20	Rendimientos satisfactorios sólomente en algunas especies muy tolerantes.

Así pues, se puede decir que para suelos aluviales y autóctonos no se deben presentar problemas por esta causa en la producción, y podrán cultivarse cualquier tipo de plantas. En los suelos salinos, se presentan situaciones bastante diferentes entre sí, por el rango de conductividades obtenidas. De este modo se puede encontrar desde un suelo con conductividad 34,89 mmhos/cm en el que no resistirá ningún cultivo, hasta un suelo con conductividad 3,39 mmhos/cm en el que se podrá establecer cualquiera, aunque sus rendimientos sean limitados.

Según datos tomados de Agriculture Handbook 60, -- (FOFH, 1979) se pueden clasificar como cultivos tolerantes: espárrago, palma, remolacha, alfalfa, gladiolo, cebolla, ensalada, zanahoria; entre los semitolerantes se encuentran: patatas, algodón, tomate, olivo, maíz, trigo, cebada y pimiento; por último, entre los sensibles cabe citar: peral, manza no, viña, melocotonero, albaricoquero y ciruelo.

Como se puede apreciar observando los cuadros 4, 5, 6 y 7, los valores de la conductividad eléctrica obtenidos para el extracto de saturación no corresponden a los que se han hallado trabajando con el extracto suelo-agua en relación 1/5. Presentan mayores valores de C.E. los extractos de saturación que los extractos 1/5, a excepción de tres suelos: uno de los Pardo Calizos y dos de los suelos de Bujaraloz, que ofrecen valores más altos en extracto 1/5.

Con objeto de conocer las posibles relaciones entre los valores de C.E._{extr.sat.} y C.E._{1/5} se ha hallado el coeficiente de correlación y la ecuación de regresión ofre-

ciendo el siguiente resultado:

$$\text{C.E.}_{\text{ext.sat.}} = 2,5808 \text{ C.E.}_{1/5} + 0,3811$$

con un valor para el coeficiente de correlación $r = 0,8992$ (significativo al 0,1%).

Así pues, se ve que aunque los valores de las dos conductividades no coincidan, mantienen una estrecha correlación. Las diferencias entre ambos pueden deberse a que, como ya hemos dicho anteriormente, la cantidad de sales que se solubilizan en los extractos dependen, en mayor o menor grado, de la cantidad de agua que se utilice para dichas extracciones.

Con el fin de ver si se mantienen las relaciones descritas, se ha procedido a un estudio semejante, separando los distintos tipos de suelos. De esta manera se tienen 13 suelos aluviales, 8 autóctonos no salinos y 12 salinos - que han dado las siguientes ecuaciones de regresión, con sus coeficientes de correlación respectivos:

- Suelos aluviales $\text{C.E.}_{\text{ext.sat.}} = 2,5433 \text{ C.E.}_{1/5} + 0,0432$
 $r = 0,9453^{***}$

- Suelos autóctonos $\text{C.E.}_{\text{ext.sat.}} = 0,4014 \text{ C.E.}_{1/5} + 1,0719$
 $r = 0,9194^{**}$

- Suelos salinos $\text{C.E.}_{\text{ext.sat.}} = 2,6263 \text{ C.E.}_{1/5} + 0,1130$
 $r = 0,8227^{**}$

indicando (***) significativo al 0,1% y (**) significativo

Como se ve, las relaciones dentro de los grupos de suelos se siguen conservando en todos ellos, siendo muy significativas sobre todo en el caso de los suelos aluviales.

Cationes

Se pueden observar marcadas diferencias entre suelos afectados o no por problemas de salinidad.

En los suelos aluviales y autóctonos (cuadro 6) el mayor porcentaje de cationes corresponde al contenido de Ca^{2+} , seguido por el de Mg^{2+} , Na^+ y K^+ , en el orden citado.

No existe relación entre los valores de Ca^{2+} y Mg^{2+} y el contenido de carbonato cálcico, ya que presentan un coeficiente de correlación ($r = 0,2019$) que no tiene significación. Sin embargo, en los suelos Poco Evolucionados -- existe una cierta relación entre los contenidos de Ca^{2+} y Mg^{2+} y los de caliza total y yesos.

En el caso del Mg^{2+} , los contenidos son muy similares en casi todos los suelos, a excepción de los Poco Evolucionados sobre margas en los que el valor medio se triplica.

Los valores que presenta el Na^+ son más bien bajos variando desde 1,35 a 9,46 mEq/l y lo mismo se puede decir con respecto al K^+ , aunque este tiene contenidos todavía más bajos, en un rango de 0,08 a 4,34 mEq/l.

Los suelos salinos presentan un contenido catiónico cuya dominancia alternan Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ , siendo los valo-

res de este último bastante elevados en casi todos los suelos, variando en un rango de 4,77 a 250 mEq/l. Sin embargo, los contenidos de K^+ permanecen bajos en todos los suelos (0,32 a 4,8 mEq/l).

Una manera de relacionar los tres cationes, Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ , es a través del SAR (Sodium Adsorption Ratio), parámetro de gran importancia en el estudio y clasificación de los suelos. El SAR representa la actividad relativa del catión Na^+ en forma soluble, en las reacciones de intercambio del suelo. Este parámetro viene dado por la siguiente expresión:

$$S.A.R. = \frac{Na^+}{\sqrt{(Ca^{2+} + Mg^{2+})/2}}$$

siendo, Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} las concentraciones de los respectivos cationes (mEq/l) en el extracto de saturación.

Otro parámetro relacionado directamente con el S.A.R. es el E.S.P. (Exchangeable Sodium Percentage). La relación con el anterior es empírica y se puede expresar como:

$$E.S.P. = \frac{100 (-0,0126 + 0,01475 S.A.R.)}{1 + (-0,0126 + 0,01475 S.A.R.)}$$

Los valores de estos dos parámetros para los suelos estudiados vienen dados en los cuadros 10 y 11.

Los suelos aluviales y autóctonos presentan valores de S.A.R. comprendidos entre 0,295 y 4,22 y los de E.S.P. -

Nº	Tipo de suelo	SAR (1)	SAR (2)	Media	ESP (1)	ESP (2)	Media
1	Aluviales EBRO	2,27	2,32	2,295	2,05	2,11	2,080
2		3,56	4,88	4,220	2,83	5,61	4,720
3		2,80	2,94	2,870	2,80	2,94	2,870
4	Aluviales GALLEGO	2,25	3,12	2,685	2,02	3,23	2,625
5		1,46	1,62	1,540	0,89	1,12	1,005
6		1,59	1,81	1,700	1,07	1,39	1,230
7	Aluviales JALON	1,24	1,24	1,240	0,57	0,57	0,570
8		1,38	2,66	2,020	0,77	2,59	1,680
9		1,46	1,56	1,510	0,89	1,03	0,960
10	Aluviales ARAGON	0,94	1,01	0,975	0,13	0,23	0,180
11		0,99	1,03	1,010	0,20	0,26	0,230
12	Aluviales CINCA	0,29	0,30	0,295	-0,84	-0,82	-0,830
13		1,29	1,33	1,310	0,65	0,70	0,675
14	Pardo Calizo	1,72	1,27	1,495	1,26	0,61	0,935
15		1,02	1,06	1,040	0,24	0,30	0,270
16		0,61	0,62	0,615	-0,36	-0,35	-0,355
17	Poco evolucionados sobre yesos MONEGRILLO	0,81	0,83	0,820	-0,07	-0,04	-0,055
18		0,80	0,78	0,790	-0,08	-0,11	-0,095
19		0,43	0,43	0,430	-0,63	-0,63	-0,630
20	Poco evolucionados sobre marg. EL BAYO	2,26	2,47	2,365	2,03	2,33	2,180
21		1,78	1,89	1,835	1,35	1,50	1,425

{1} Valor a partir de complexometrías

{2} Valor a partir de determinaciones por A.A.

Cuadro 10: Valores de los parámetros SAR y ESP para los suelos aluviales y autóctonos.

Nº	Tipo de suelo	SAR (1)	SAR (2)	Media	ESP (1)	ESP (2)	Media
22	Poco evolucionados	5,33	5,52	5,425	6,19	6,44	6,315
23	sobre margas	6,52	6,75	6,635	7,71	8,00	7,855
24	BELCHITE	0,86	0,86	0,860	0,01	0,01	0,010
25	Poco evolucionados	9,89	9,86	9,875	11,76	11,72	11,740
26	sobre yesos	1,24	1,23	1,235	0,57	0,55	0,560
27	BUJARALÓZ	3,30	3,23	3,265	3,48	3,39	3,435
28	Poco evolucionados	28,60	29,94	29,270	29,04	30,02	29,530
29	sobre margas	10,84	10,74	10,790	12,84	12,73	12,785
30	TAUSTE	7,88	8,68	8,280	9,39	10,35	9,870
31	Poco evolucionados	50,44	57,09	53,765	42,24	45,34	43,790
32	sobre margas	73,61	70,27	76,440	51,76	53,63	52,695
33	GRÑEN	23,30	23,52	23,410	24,87	25,06	24,965

(1) Valores a partir de complexometrías.

(2) Valores a partir de determinaciones por A.A.

Cuadro 11 : Valores de los parámetros de SAR y ESP para los suelos salinos.

son más bajos, llegando a ser negativos. Así pues, estos -- suelos pueden ser clasificados como no salinos. (Agriculture Handbook 60, 1954).

Los suelos de Belchite y Bujaraloz, con un S.A.R. - comprendido entre 0,860 y 9,875 y un E.S.P. entre 0,01 y 11,74 son suelos salinos. Como se puede ver en el cuadro 5, tienen un pH menor que 8,5. En estos suelos en los que dominan los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} respectivamente, la recuperación por agua no salina se hace con relativa facilidad, aun que lógicamente es necesario drenar el agua de lavado evitando de esta manera que se provoque el ascenso de la sal - eliminada a la superficie.

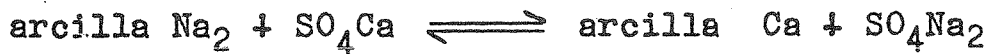
En los suelos de Tauste se puede apreciar un S.A.R. que varía de 8,28 a 29,27 y un E.S.P. entre 9,87 y 29,53, y se les puede considerar como suelos salino-sódicos. Tienen un pH menor que 8,5 y existen cationes solubles distintos - del Na^+ aunque sea este el que esté en mayor proporción.

Los suelos de Grañén presentan un S.A.R. que varía de 23,41 a 76,44 y un E.S.P. entre 24,965 y 52,965. Debido a ello y a que tienen una conductividad mayor de 4 mmhos/cm se pueden considerar también como suelos salino-sódicos aun que la proporción de cationes solubles distintos del sodio sea muy pequeña.

La recuperación de estos suelos con agua de conductividad excesivamente baja puede originar la formación de -

suelos sódicos debido al fácil arrastre de las sales solubles, con lo que se puede provocar una elevación del pH, a consecuencia de la rápida hidrólisis de las sales de Na^+ , más solubles que las de otros cationes. Para evitar estos efectos es aconsejable que a los suelos de contenidos bajos de yesos o carbonatos se les adicione estos compuestos en el agua de riego.

Si el riego de agua normal va acompañado por un -- aporte de yeso, el Ca^{2+} sustituye al Na^+ en el complejo adsorbente:



Esto evita la salinización y mantiene las arcillas floculadas.

Los suelos sódicos, por su parte, se caracterizan -- por tener un E.S.P. mayor de 15, un contenido de sales solubles no alto, una conductividad menor de 4 mmhos/cm y un pH mayor que 8,5. Estos suelos tienen un perfil poco estable a causa de la gran facilidad de dispersión de las arcillas. Cuando un suelo sódico se lava con agua, se torna más alcalino; las partículas se dispersan y el suelo adquiere condiciones desfavorables para la adsorción y drenaje de aquella, así como para su cultivo. La adición de sales solubles ácidas pueden bajar el pH y restaurar la floculación de las -- partículas de suelo, pero su manejo seguirá siendo problemático, hasta la eliminación del Na^+ (REEVE y BOWER, 1960).

Este elemento ejerce efectos de antagonismo extremadamente perjudiciales para las plantas.

De esta manera se ha visto que los suelos que serán llamados salinos a lo largo de este trabajo, corresponden en realidad a dos tipos de suelos: salino-sódicos y salinos.

La relación entre los valores de S.A.R. (medias de los obtenidos a partir de los dos métodos de determinación de Ca^{2+} y Mg^{2+}) y los valores de C.E. en el extracto de saturación, viene representada en la Figura 9.

Se puede observar que los suelos aluviales y autóctonos se encuentran comprendidos en una zona relativamente pequeña de la gráfica y no parecen guardar relación entre sí.

Para los suelos salinos la gráfica muestra un aspecto diferente, presentando una elevación en los valores de S.A.R. a medida que los suelos van teniendo mayor conductividad. Este hecho es lógico por dos razones. En primer lugar es un aumento matemático debido a que el S.A.R. aumenta con la raíz cuadrada del factor de concentración. Evidentemente, existe una gran relación entre el contenido de sales solubles y la conductividad, de manera que un aumento de esta conlleva a un aumento de la concentración salina. En segundo lugar, hay algunas sales de cationes divalentes que, al aumentar la concentración en la solución tienden a precipitar, por ser menos solubles que las de cationes monovalen-

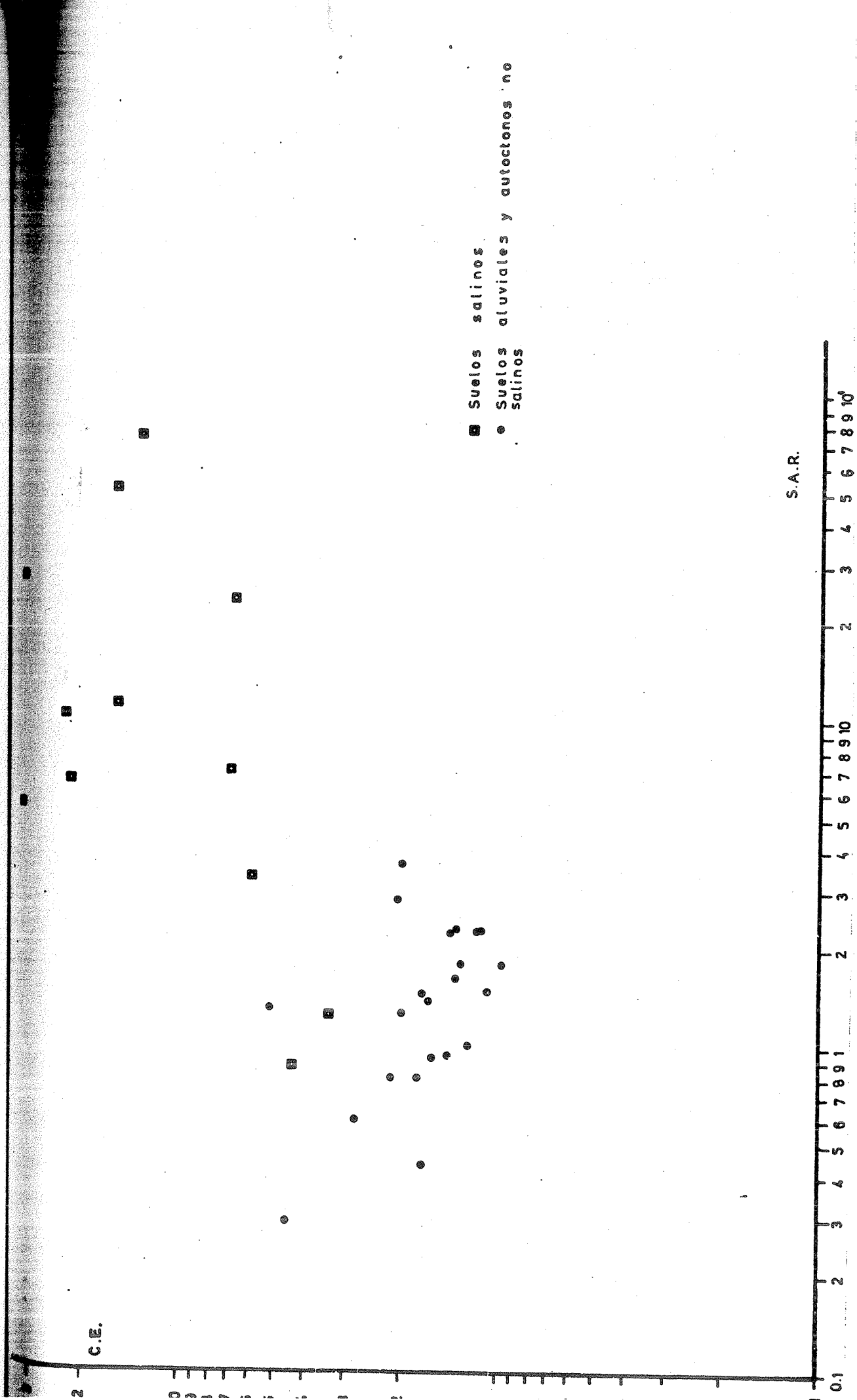


Figura 9.- Relación entre S.A.R. y C.E. extr. sat.

tes. La solución, entonces, se enriquece en Na^+ , empobreciéndose al mismo tiempo en Ca^{2+} y Mg^{2+} , con lo que el S.A.R. aumenta. (REUNION NACIONAL DE SUELOS, 1979).

Aniones

En general, los aniones determinados en el extracto de saturación son cloruros, sulfatos, carbonatos y bicarbonatos. Dado que el pH de nuestros suelos no es lo suficientemente elevado hay que prevér una ausencia lógica de carbonatos. Ocasionalmente se determinan nitratos y silicatos. Si la suma de cationes excede de una manera clara la de aniones, sería conveniente la determinación de nitratos. Los suelos sódicos, cuyos valores de pH son altos, pueden contener cantidades apreciables de silicatos solubles. En los métodos de análisis usuales, el silicato soluble presente se incluye en el valor de los carbonatos.

Los suelos aluviales y autóctonos no salinos (cuadro 6) presentan, en general, contenidos de aniones bastante bajos, siendo los sulfatos los que se encuentran en mayor proporción, dentro de un rango de 2,4 a 40,97 mEq/l. Los bicarbonatos varían de 1,7 a 8,29 y los cloruros de 0,47 a 19,39 mEq/l.

En los suelos salinos (cuadro 7) tienden a presentarse tres situaciones distintas: aquella en la que el cloruro es superior al sulfato, caso de los suelos de Belchite; aquella en la que los contenidos de los dos aniones son similares, situación que se presenta en los suelos de Grañén;

y finalmente, aquella en la que los contenidos de cloruro - son inferiores a los de sulfato, como se puede observar en los suelos de Bujaraloz.

Los contenidos de bicarbonato son muy bajos, 1,87 a 4,93 lo que evita, en los suelos estudiados, la posible formación de Na_2CO_3 , que contribuiría a degradar los suelos.

Los suelos de Tauste y Bujaraloz se consideran suelos yesosos, debido a la elevada cantidad de sulfatos, de Calcio y Magnesio, en el extracto de saturación.

Relaciones iónicas

Las relaciones en los porcentajes aniónicos y catiónicos en los suelos aluviales y autóctonos no salinos se pueden ver en la Figura 10.

En el diagrama triangular 10-a están representados los porcentajes de los tres aniones que se encuentran en mayor proporción en el extracto de saturación, no quedando claramente diferenciados los grupos de suelos aluviales de las distintas cuencas y de suelos autóctonos. En general, se puede decir que los sulfatos dominan en todos los suelos excepto en dos: uno, aluvial de la cuenca del Aragón, donde dominan los bicarbonatos, y otro, aluvial de la cuenca del Cinca, donde dominan los cloruros.

En cuanto a la relación entre cloruros y bicarbonatos, se puede observar que en los suelos aluviales de las cuencas de los ríos Gállego, Jalón y Aragón hay mayor por-

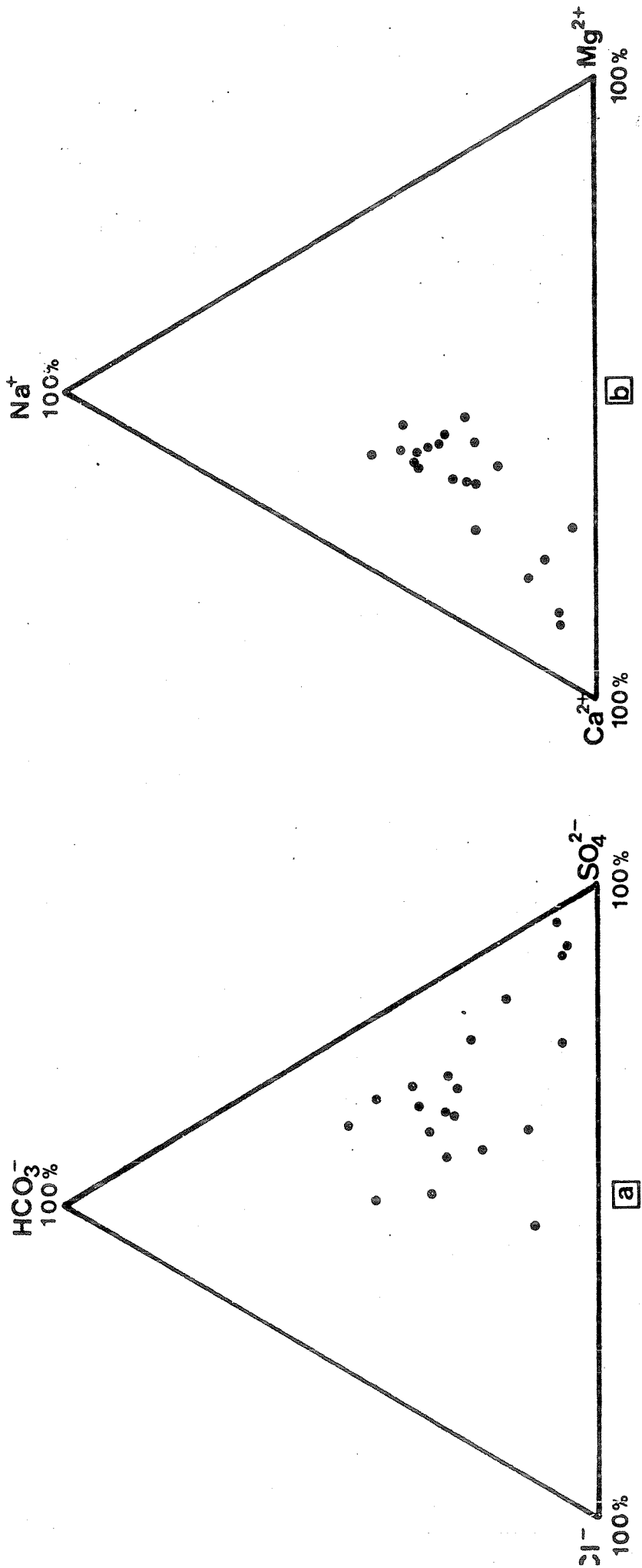


Figura 10.- Diagramas de porcentajes iónicos, aniónicos [a], y catiónicos [b], para los sue los aluviales y autóctonos no salinos.

centaje de bicarbonatos que de cloruros; en los suelos aluviales de la cuenca del Cinca es mayor el de cloruros que el de bicarbonatos, al igual que en los Pardo Calizos; en los suelos Poco Evolucionados sobre margas vuelven a dominar los bicarbonatos sobre los cloruros; y, finalmente en los suelos aluviales del Ebro y Poco Evolucionados sobre yesos no se encuentra una dominación clara de un anión con respecto al otro.

En el diagrama 10-b se observa la dominancia de Ca^{2+} en cuanto al porcentaje de cationes excepto en uno de los suelos aluviales de la cuenca del Ebro. Los porcentajes de $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, que han sido representados conjuntamente, son mayores que los del Mg^{2+} , excepto en los suelos aluviales de la cuenca del Cinca, en dos de los suelos Pardo Calizos y en los suelos Poco Evolucionados sobre yesos, en los que domina el porcentaje de Mg^{2+} sobre el de $\text{Na}^+ + \text{K}^+$.

La situación que se presenta en relación a los porcentajes aniónicos y catiónicos en el extracto de saturación para los suelos salinos se muestra en la Figura 11.

En el diagrama 11-a se encuentran las relaciones de los porcentajes de contenidos aniónicos. Se puede observar claramente el bajo porcentaje en bicarbonatos, que hace que todos los valores representados queden muy próximos a $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$. Esta situación es característica de los suelos salinos al ser, en este tipo de suelos, los porcentajes de cloruros y sulfatos mucho mayores que los de bicarbonatos. El

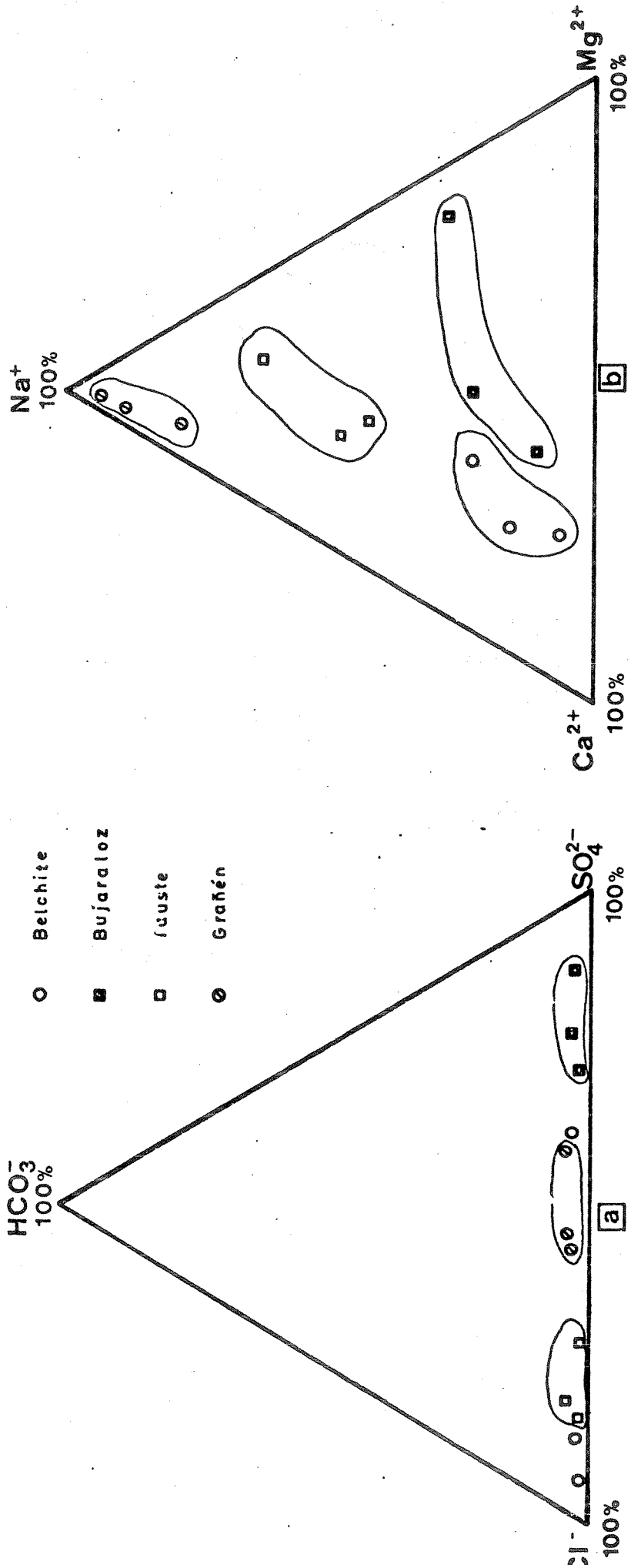


Figura 11.- Diagramas de porcentajes iónicos, aniónicos [a] y catiónicos [b], para los sues los salinos.

porcentaje de este último anión no rebasa, en los suelos objeto de este estudio, el valor de 4,82.

En general, no se ve una clara dominancia de sulfatos sobre cloruros o viceversa. Sin embargo, si son separados por localidades, se puede ver que los suelos quedan bastante diferenciados. Los de Bujaraloz son los que tienen un mayor porcentaje de sulfatos, hecho lógico si se tiene en cuenta que estos suelos son yesosos. Los suelos de Grañén tienen un porcentaje similar de sulfato y de cloruro, y los de Tauste presentan un porcentaje mayor de cloruros que de sulfatos. Los suelos de Belchite presentan dos situaciones diferentes: dos de ellos tienen un elevado porcentaje de cloruros, el más elevado de todos los suelos, y el otro presenta un porcentaje de cloruros bastante menor que de sulfatos.

En el diagrama 11-b se ve la situación que presentan los porcentajes de cationes en estos suelos salinos. En este diagrama se puede apreciar claramente la distinción entre los grupos de suelos.

Los suelos con un mayor porcentaje de Na^+ son los tres de Grañén que ya habían sido calificados como suelos salino-sódicos a partir de los valores obtenidos para el S.A.R.. Estos tres suelos tienen porcentajes muy bajos de Ca^{2+} y Mg^{2+} . Los tres valores siguientes, en cuanto a porcentaje de Na^+ , vienen dados por los suelos de Tauste. Los suelos de Belchite presentan, en general, un bajo contenido

en Na^+ y Mg^{2+} , y altos porcentajes de Ca^{2+} . Por último, los suelos de Bujaraloz presentan contenidos bajos de Na^+ ; uno de ellos con contenidos similares de Ca^{2+} y Mg^{2+} , otro con un porcentaje más elevado del primer catión que del segundo, y el tercero con un contenido de Na^+ un poco más alto que los dos anteriores; en este último, domina el Mg^{2+} y el porcentaje de Ca^{2+} es muy pequeño.

A la hora de la elección de un método para la clasificación de los suelos estudiados, se dispone de varias posibilidades basadas en los criterios que para tal fin tienen establecidas las dos escuelas más importantes en el tema de salinidad. (SERVANT y SERVAT, 1966; BAZILEVICH y PANKOVA, 1968).

La escuela americana ha dado más importancia a la C.E. en el extracto de saturación, y sólo en los últimos tiempos se ha ocupado de los iones. Entre estos ha considerado que son los cationes, y en particular el Na^+ , los que caracterizan mejor un determinado tipo de suelos.

La escuela rusa, por el contrario, concedió mayor importancia a los iones desde un principio, proponiendo clasificaciones basadas en los aniones.

El criterio elegido para la clasificación por salinidad de nuestros suelos ha sido el elaborado por BAZILEVICH y PANKOVA (1968), tanto para aniones como para cationes.

Estos autores proponen la distinción de nueve tipos

de salinización del suelo de acuerdo con la composición aniónica, tal como se muestra en el cuadro 12.

Cuadro 12: Tipo de salinización del suelo de acuerdo con la composición aniónica.

Tipo de salinización	Relación de mEq aniónicos		
	$\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$	$\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$
Cloruros	> 2,5		
Sulfatos-cloruros	2,5-1,0		
Cloruros-sulfatos	1,0-0,2		
Sulfatos	0,2		
Carbonato de sodio-cloruros	< 1	< 1	> 1
Carbonato de sodio-sulfato	> 1	> 1	< 1
Cloruro de sodio-carbonato	< 1	> 1	> 1
Sulfato de sodio-carbonato	> 1	> 1	> 1
Sulfato o cloruro-bicarbonato	-	> 1	> 1

Además de esta clasificación basada en el contenido aniónico, los autores citados dan otra para el contenido catiónico, con el objeto de complementar la información que puede obtenerse por la anterior. La clasificación basada en la composición catiónica es la que se ofrece en el cuadro 13.

Cuadro 13: Tipo de salinización del suelo de acuerdo con la composición catiónica.

Tipo de salinización	Relación de mEq catiónicos		
	$\text{Na}^+ / \text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+ / \text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$
Sódica	> 1	> 1	-
Magnésica-sódica	> 1	> 1	> 1
Cálcica-sódica	> 1	> 1	< 1
Cálcica-magnésica	< 1	< 1	> 1
Sódica-magnésica	< 1	> 1	> 1
Sódica-cálcica	> 1	< 1	< 1
Magnésica-cálcica	< 1	< 1	< 1
Magnésica	< 1	-	> 1

En los cuadros 14 y 15 figuran las relaciones aniónicas y catiónicas para la totalidad de los suelos en estudio.

Observando el cuadro 14, se ven los valores obtenidos para los suelos aluviales y autóctonos, con el tipo de salinidad correspondiente a cada caso. Se puede apreciar - que el tipo de salinidad que les correspondería, atendiendo a los aniones, sería de cloruros-sulfatos, lo que confirma la situación que se ha visto en el diagrama 10-a. Los valores de las relaciones catiónicas muestran una salinidad sódico-cálcica en los suelos aluviales de las cuencas de los ríos Ebro y Gállego, en los suelos Pardo Calizos y en los Poco Evolucionados sobre margas del Bayo, mientras que en los demás la salinidad es magnésico-cálcica. Como se ve en

Tipo de suelo	$\frac{Cl^-}{SO_4^{2-}}$	$\frac{HCO_3^-}{Cl^-}$	$\frac{HCO_3^-}{SO_4^{2-}}$	Tipo de salinidad	$\frac{Na^+}{Mg^{2+}}$	$\frac{Na^+}{Ca^{2+}}$	$\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+}}$	Tipo salinidad
Aluvial EBRO	0,35 0,63 0,58	1,35 0,72 0,39	0,48 0,46 0,23	Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	1,89 2,43 1,87	0,72 1,66 0,70	0,41 0,66 0,39	Na ⁺ - Ca ²⁺ Na ⁺ - Ca ²⁺ Na ⁺ - Ca ²⁺
Aluvial GALLEGO	0,42 0,97 0,18	1,24 1,43 2,03	0,52 1,39 0,37	Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	1,74 1,10 1,47	1,15 0,62 0,54	0,64 0,57 0,39	Na ⁺ - Ca ²⁺ Na ⁺ - Ca ²⁺ Na ⁺ - Ca ²⁺
Aluvial JALON	0,28 0,51 0,28	2,42 1,32 1,72	0,69 0,68 0,49	Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	0,63 0,82 1,03	0,29 0,39 0,46	0,47 0,47 0,45	Mg ²⁺ - Ca ²⁺ Mg ²⁺ - Ca ²⁺ Mg ²⁺ - Ca ²⁺
Aluvial ARAGON	0,19 0,38	2,96 3,14	0,87 1,18	Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	0,88 0,58	0,24 0,34	0,28 0,59	Mg ²⁺ - Ca ²⁺ Mg ²⁺ - Ca ²⁺
Aluvial CINCA	0,30 1,21	0,26 0,23	0,08 0,28	Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻ SO ₄ ²⁻ - Cl	0,12 0,46	0,05 0,20	0,37 0,45	Mg ²⁺ - Ca ²⁺ Mg ²⁺ - Ca ²⁺
Pardo calizo	0,66 0,95 0,07	1,00 0,91 0,81	0,66 0,87 0,06	Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	1,35 1,12 0,86	0,51 0,38 0,08	0,43 0,42 0,10	Na ⁺ - Ca ²⁺ Na ⁺ - Ca ²⁺ Na ⁺ - Ca ²⁺
Poco evolucionado sobre yesos MONEGRILLO	0,12 0,09 0,02	1,78 0,67 3,62	0,22 0,07 0,09	Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	1,02 0,45 0,62	0,15 0,11 0,08	0,16 0,24 0,12	Mg ²⁺ - Ca ²⁺ Mg ²⁺ - Ca ²⁺ Mg ²⁺ - Ca ²⁺
Poco evolucionado sobre margas EL BAYO	0,38 0,42	1,78 1,33	0,68 0,56	Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	1,73 1,30	0,87 0,65	0,54 0,52	Na ⁺ - Ca ²⁺ Na ⁺ - Ca ²⁺

adro 14 : Clasificación de los suelos aluviales y autóctonos según el tipo de salinidad.

Tipo de suelo	$\frac{Cl^-}{SO_4^{2-}}$	$\frac{HCO_3^-}{Cl^-}$	$\frac{HCO_3^-}{SO_4^{2-}}$	2- Tipo de salinidad	$\frac{Na^+}{Mg^{2+}}$	$\frac{Na^+}{Ca^{2+}}$	$\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+}}$	Tipo de salinidad
Poco evolucionado sobre margas BELCHITE	17,14 6,11 0,63	0,01 0,01 0,09	0,13 0,08 0,06	Cl ⁻ Cl ⁻ Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	0,90 0,98 0,33	0,28 0,50 0,10	0,31 0,51 0,32	Mg ²⁺ - Ca ²⁺ Mg ²⁺ - Ca ²⁺ Mg ²⁺ - Ca ²⁺
Poco evolucionado sobre yesos BUJARALUZ	0,39 0,12 0,27	0,06 0,33 0,16	0,02 0,04 0,04	Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻ SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	0,44 0,30 0,56	4,22 0,18 0,58	9,60 0,41 1,05	Na ⁺ - Mg ²⁺ Mg ²⁺ - Ca ²⁺ Mg ²⁺ - Ca ²⁺
Poco evolucionado sobre margas TAUSTE	2,54 5,05 4,41	0,01 0,02 0,05	0,02 0,08 0,20	Cl ⁻ Cl ⁻ Cl ⁻	2,82 1,76 2,21	4,41 1,32 1,36	1,58 0,75 0,62	Mg ²⁺ - Na ⁺ Ca ²⁺ - Na ⁺ Ca ²⁺ - Na ⁺
Poco evolucionado sobre margas GRAÑEN	1,29 1,16 0,67	0,05 0,06 0,13	0,07 0,07 0,08	SO ₄ ²⁻ - Cl ⁻ SO ₄ ²⁻ - Cl ⁻ Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	21,00 32,36 14,42	15,85 24,18 4,75	0,81 0,75 0,33	Ca ²⁺ - Na ⁺ o Na ⁺ Ca ²⁺ - Na ⁺ o Na ⁺ Ca ²⁺ - Na ⁺ o Na ⁺

Pro 15: Clasificación de los suelos salinos según el tipo de salinidad.

estos suelos, hay una dominancia de salinidad producida por calcio.

Estas clasificaciones tienen mayor importancia cuando se aplican a suelos de conductividades altas y gran cantidad de iones en el extracto de saturación. En estos suelos (cuadro 15) se pueden apreciar varias situaciones.

Los suelos de Belchite tienen una salinidad por cloruros los dos primeros, y por cloruros-sulfatos el tercero. En los suelos de Bujaraloz se ve nuevamente la dominancia de sulfatos, presentando dos de los suelos salinidad por cloruros-sulfatos y uno por sulfatos sólo. Los suelos de Tauste presentan una clara salinidad por cloruros, y en los de Grañén se observan dos situaciones de salinidad por sulfatos-cloruros y una por cloruros-sulfatos.

Con respecto a las relaciones catiónicas, en los suelos de Belchite se aprecia una salinidad magnésico-cálcica que corresponde efectivamente a la dominancia del ión calcio que se pudo observar en el diagrama 11-b. En los suelos de Bujaraloz hay dos situaciones de salinidad magnésico-cálcica y una sódico-magnésica. Los suelos de Tauste muestran de nuevo una situación de dominancia relativa del ión Na^+ , en unos suelos cuyas salinidades son magnésico-sódica y cálcico-sódica. Los suelos de Grañén se pueden considerar como de salinización cálcico-sódica o sódica ya que las relaciones $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ y $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ son mucho mayores que la $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, con lo que esta última se puede considerar prácticamente despreciable.

Los tipos de salinidad obtenidos, se refieren sólomente a muestras que proceden de la capa arable. Sin embargo, teniendo en cuenta que la química de salinización frecuentemente varía dentro de un mismo perfil, para identificar el tipo y grado de salinización de un suelo, objetivo no pretendido en el presente trabajo, será necesario realizar estos estudios a lo largo de los distintos horizontes que constituyen aquél.

Como se puede apreciar en los cuadros 6 y 7, las sumas de cationes y de aniones no coinciden para los suelos estudiados. Aunque son bastante semejantes en los aluviales y autóctonos, la suma de cationes es algo mayor que la de aniones, excepto en cinco casos: uno aluvial de cada una de las cuencas de los ríos Ebro, Gállego, Jalón y Cinca y un Poco Evolucionado sobre margas del Bayo. Las diferencias más pronunciadas se encuentran en los suelos de la cuenca del Circa.

En cuanto a los suelos salinos, las diferencias son mayores, siendo en este caso las sumas de cationes superiores a las de aniones, excepto en uno de los suelos yesosos de Bujaraloz.

Se ve pues, que las mayores diferencias se encuentran en los suelos de conductividades más altas en el extracto de saturación (salinos y aluviales de la cuenca del Cinca).

Cuando se trata de pequeñas diferencias, se pueden achacar a que no se determinan la totalidad de los iones

que se encuentran en solución, en el extracto de saturación, ya que sólo se efectúa la determinación de tres aniones y cuatro cationes, y es lógico pensar que el número de iones que pueden encontrarse sea mucho mayor, aunque los no determinados representen porcentajes muy reducidos.

Ante una elevada concentración salina, es posible la formación de complejos en la solución del suelo. Esta circunstancia permitiría la determinación de los cationes que se realiza por métodos en los que este fenómeno no representa una interferencia grave (espectrofotometría de absorción atómica, fotometría de llama, etc.) pero imposibilitaría la evaluación de una forma exacta de los aniones, que se han determinado por métodos volumétricos.

Por último, una tercera explicación sería la posible formación de pares iónicos (MARION y BABCOCK, 1977; DARAB et al, 1980) que modificaría de manera significativa la solubilidad de los diversos constituyentes del suelo, a la vez que haría igualmente inexacta la determinación de la cantidad total de aniones.

Al observar la existencia de las citadas diferencias entre las sumas aniónicas y catiónicas, se hace necesario saber si éstas mantienen una relación entre sí en todos los suelos estudiados. Para ello, se ha hallado la ecuación de regresión y el coeficiente de correlación entre las dos variables y los resultados han sido los siguientes:

$$\Sigma \text{ an.} = 0,7433 \Sigma \text{ cat.} + 5,2666 \quad r = 0,9822^{***}$$

*** Significativo al 0,1%.

Estos resultados permiten señalar que la relación en tre ambas variables es muy estrecha.

Ya se ha visto anteriormente que los suelos salinos mostraban una mayor diferencia entre ambos sumatorios. Por ello, se ha considerado interesante saber si la relación encontrada para la totalidad de los suelos se sigue conservando cuando se traten por un lado los aluviales y autóctonos no salinos y por otro los salinos.

Las ecuaciones de regresión y coeficientes de correlación encontrados en ambos casos han sido los siguientes:

-Suelos aluviales y autóctonos

$$\Sigma \text{ an.} = 0,9085 \Sigma \text{ cat.} + 0,2015 \quad r = 0,9229^{***}$$

- Suelos salinos

$$\Sigma \text{ an.} = 0,7273 \Sigma \text{ cat.} + 11,454 \quad r = 0,9624^{***}$$

*** Significativos al 0,1%.

Esto nos indica que la relación se mantiene para los dos tipos de suelo por separado, con unos coeficientes de correlación muy similares. Esta conclusión era previsible para los suelos aluviales y autóctonos no salinos que presentaban valores de los dos sumatorios bastante semejantes, pero no en los salinos que mostraban diferencias apreciables (entre 9,3 y 168 mEq/l).

Por último, se va a estudiar la relación existente entre las sumas aniónicas y catiónicas y la conductividad en el extracto de saturación. Este estudio es un hecho lógico - por dos razones:

- es un paso que se sigue normalmente para conocer la relación entre conductividad y concentración salina.
- es una consecuencia de que al aumentar la concentración de cationes y aniones presentes en el sistema aumenta la conductividad.

Por tanto, se trata de hallar la significancia o no significancia del coeficiente de correlación entre suma de cationes y conductividad en extracto de saturación y entre suma de aniones y conductividad en el mismo extracto.

Para el primer caso obtenemos la siguiente ecuación de regresión y correlación:

$$\Sigma \text{ cat.} = 12,7081 \text{ C.E.}_{\text{extr.sat.}} + 2,7228 \quad r = 0,9718^{**}$$

*** Significativo al 0,1%.

Para los dos grupos de suelos por separado, la relación sigue siendo muy buena, aunque en el caso de los suelos salinos la relación lineal obtenida por la ecuación de regresión presenta una ordenada en el origen mucho mayor que la que muestran los suelos aluviales y autóctonos e incluso que la que presentan todos los suelos correlacionados conjuntamente. Las ecuaciones obtenidas son las siguientes:

Suelos aluviales y autóctonos

$$\Sigma \text{ cat.} = 10,7943 \text{ C.E.} + 1,9486 \quad r = 0,8967^{***}$$

Suelos salinos

$$\Sigma \text{ cat.} = 11,7974 \text{ C.E.} + 24,9420 \quad r = 0,9428^{***}$$

*** Significativo al 0,1%.

En cuanto a los aniones, se obtiene el siguiente resultado con la totalidad de los suelos:

$$\Sigma \text{ an.} = 10,0014 \text{ C.E.} + 4,5921 \quad r = 0,9907^{***}$$

La significación se mantiene para los dos tipos de suelo:

-Suelos aluviales y autóctonos

$$\Sigma \text{ an.} = 10,0086 \text{ C.E.} + 2,1930 \quad r = 0,8512^{***}$$

-Suelos salinos

$$\Sigma \text{ an.} = 9,5032 \text{ C.E.} + 16,5898 \quad r = 0,9851^{***}$$

*** Significativo al 0,1%.

La situación presentada es, pues comparable a la de suma de cationes, obteniéndose menor coeficiente de correlación para suelos aluviales y autóctonos y una gran ordenada en el origen para los salinos.

Parece pues que en los suelos salinos una parte del Σ aniones (o Σ cationes) no contribuye al aumento de la C.E. de lo que cabría colegir, como se ha indicado, que pueden encontrarse en solución en forma de complejos o pares ióni-

cos. De una forma coherente con lo expuesto con anterioridad, esta cantidad de iones en forma "no conductora" es mayor para el caso de los cationes (24 mEq/l) que para los aniones (17 mEq/l), ya que parte de estos últimos no habrían sido detectados por los métodos de análisis utilizados.

IV.2. Metodología para la determinación de calcio y magnesio

Como ya se ha visto en el apartado de Material y Métodos, son dos los procedimientos utilizados para la determinación de calcio y de magnesio en el extracto de saturación: complexometría y absorciometría atómica.

A la hora de abordar el presente trabajo se presentó el problema de escoger entre los dos métodos el que se considerase más idóneo para el propósito que se deseaba conseguir. No se encontraron entonces razones que determinaran la preferencia de uno sobre otro. La única razón que había en contra de la determinación por absorciometría atómica era que, al ser amplio el rango de valores que se esperaba encontrar en los dos cationes, hubiese problemas para estandarizar las diluciones del extracto para la preparación de las soluciones que se llevasen al espectrofotómetro.

Así pues, se pensó que sería de interés el estudio de las relaciones entre los dos métodos para saber si los valores obtenidos coincidían o no y, en este último caso, si existía correlación entre ambos.

Los valores que se presentan en los cuadros 6 y 7, muestran los contenidos de calcio y magnesio hallados por -

los dos métodos.

Se puede apreciar que los valores de calcio no coinciden en todos los suelos, pero son similares en la mayoría de ellos. En cuanto a los valores de magnesio, presentan mayores diferencias, siendo normalmente más elevados los obtenidos por complexometría que los determinados por absorción atómica.

Para saber si la variación en los valores es debida a los métodos o al tipo de suelo, se ha efectuado un análisis estadístico mediante un modelo factorial según el siguiente esquema:

$$\mu = M_i + S_j + MS_{ij} + \epsilon_{k(ij)}$$

M representa los métodos de análisis, S los suelos, MS la interacción métodos-suelos, y ϵ el error.

En nuestro caso:

i (nº de métodos utilizados) = 2

j (muestras de suelo) = 33

Como se han realizado tres repeticiones para cada uno de los suelos y para cada uno de los métodos, se tendrá un total de 198 determinaciones por lo que:

k = 198.

Una vez efectuado dicho análisis los resultados quedan reflejados en el cuadro 16.

Cuadro 16: Resultado del análisis estadístico para el calcio

F.V.	g.l.	S.C.	C.M.	F
M	1	422,94	422,94	16,75 ^{**}
S	32	454.873,6	14.214,80	1.502,6 ^{**}
MS	1x32=32	808,36	25,26	2,67 ^{**}
Error	197-32-32-1=132	1.248,35	9,46	
Total	198-1=197	457.353,3		

** Significativo al 1%.

F.V. = fuentes de variación; g.l. = grados de libertad;
S.C. = suma de cuadrados; C.M. = cuadrado medio.

Se puede observar que los diferentes tipos de suelo influyen, de manera muy clara, en la variación de los valores encontrados. Este hecho es lógico si se tiene en cuenta las distintas características que manifiestan los suelos estudiados.

También se ve que los métodos tienen una influencia significativa en la variación de valores obtenidos, aunque es menor que la debida a los suelos.

Se ha hecho igualmente el análisis estadístico a partir de los datos obtenidos para el magnesio, según el mismo modelo factorial, cuyos resultados aparecen en el cuadro 17.

Cuadro 17: Resultados del análisis estadístico para el magnesio.

F.V.	g.l.	S.C.	C.M.	F
M	1	99,40	99,40	4,95 *
S	32	503.025,90	15.719,56	404,31 **
MS	32	642,80	20,09	0,65
Error	132	5.132,75	38,88	
Total	197	508.900,85		

* Significativo al 5%

** Significativo al 1%

F.V. = fuentes de variación; g.l. = grados de libertad;
S.C. = suma de cuadrados; C.M. = cuadrado medio.

Como se puede observar los resultados son diferentes a los encontrados para el calcio. La interacción método-suelo no ha resultado significativa, por lo que se procede a una corrección, mediante la inclusión de esta interacción en el error. Realizado nuevamente el análisis estadístico, se obtienen los resultados reflejados en el cuadro 18.

En este nuevo análisis, se puede observar que, en cuanto al catión magnesio, la variación en los valores viene dada por los distintos tipos de suelos, y no por los métodos utilizados, puesto que los valores obtenidos por uno u otro método no son significativamente diferentes.

Cuadro 18: Resultado del análisis estadístico modificado para magnesio.

F.V.	g.l.	S.C.	C.M.	F
M	1	99,40	99,40	2,82
S	32	503.025,90	15.719,56	446,32 **
Error	164	5.775,55	35,22	
Total	197	508.900,85		

****** Significativo al 1%

F.V. = fuentes de variación; g.l. = grados de libertad; S.C. = suma de cuadrados; C.M. = cuadrado medio.

Posteriormente se han hallado los coeficientes de variación, coeficientes de correlación y ecuaciones de regresión para los pares de valores obtenidos por los dos métodos. Los resultados se pueden ver en el cuadro 19.

Cuadro 19: Coeficientes de variación, coeficientes de correlación y ecuaciones de regresión para los valores de calcio y magnesio obtenidos por los dos métodos.

Variables	c.v.		r	Ecuaciones de regresión
	(1)	(2)		
$\text{Ca}_{(1)}^{2+}$ y $\text{Ca}_{(2)}^{2+}$	9,34	13,59	0,9907 ***	$\text{Ca}_{(2)}^{2+} = 1,023 \text{Ca}_{(1)}^{2+} - 0,99$
$\text{Mg}_{(1)}^{2+}$ y $\text{Mg}_{(2)}^{2+}$	18,07	13,28	0,9974 ***	$\text{Mg}_{(2)}^{2+} = 0,986 \text{Mg}_{(1)}^{2+} - 1,06$

******* Significativo al 0,1%

c.v. = coeficientes de variación; r = coeficientes de correlación.

$\text{Ca}_{(1)}^{2+}$ y $\text{Mg}_{(1)}^{2+}$ valores obtenidos en las determinaciones complexométricas.

$\text{Ca}_{(2)}^{2+}$ y $\text{Mg}_{(2)}^{2+}$ valores obtenidos en las determinaciones por absorciometría atómica.

La relación que presentan los dos valores es, pues, prácticamente lineal, y la recta de regresión casi coincide con la diagonal como se puede ver en las Figuras 12 y 13.

Para el calcio (Figura 12), se observa una buena concordancia entre la relación lineal y los pares de valores obtenidos, cuando éstos son altos. Sin embargo, para valores bajos, en un intervalo de 0 a 10 mEq Ca^{2+}/l , los puntos se desvían de dicha relación. Este hecho se refleja en la ecuación de regresión por la existencia de una constante $b \approx 1$. Este valor, en contenidos altos de calcio (40-50 mEq Ca^{2+}/l), no significa una variación muy importante, pero sí lo es cuando los contenidos son pequeños (0-10 mEq Ca^{2+}/l).

En el caso del magnesio (Figura 13), la situación es algo diferente. Aunque los resultados obtenidos para el coeficiente de correlación y la ecuación de regresión son similares a los obtenidos para el calcio, como se puede observar en la gráfica, la concordancia entre la recta de regresión y los pares de valores no es tan clara como en el caso anterior.

Los suelos que presentan contenidos altos de magnesio, muestran valores mucho más elevados en las determinaciones complexométricas que en las absorciométricas. Estos suelos son, asimismo los que tienen contenidos de cloruros más elevados. Este hecho puede ser debido a que las determinaciones por absorciometría, pueden interferir los cloruros, por dar lugar, en la llama, a la formación de Cl_2Mg , con lo

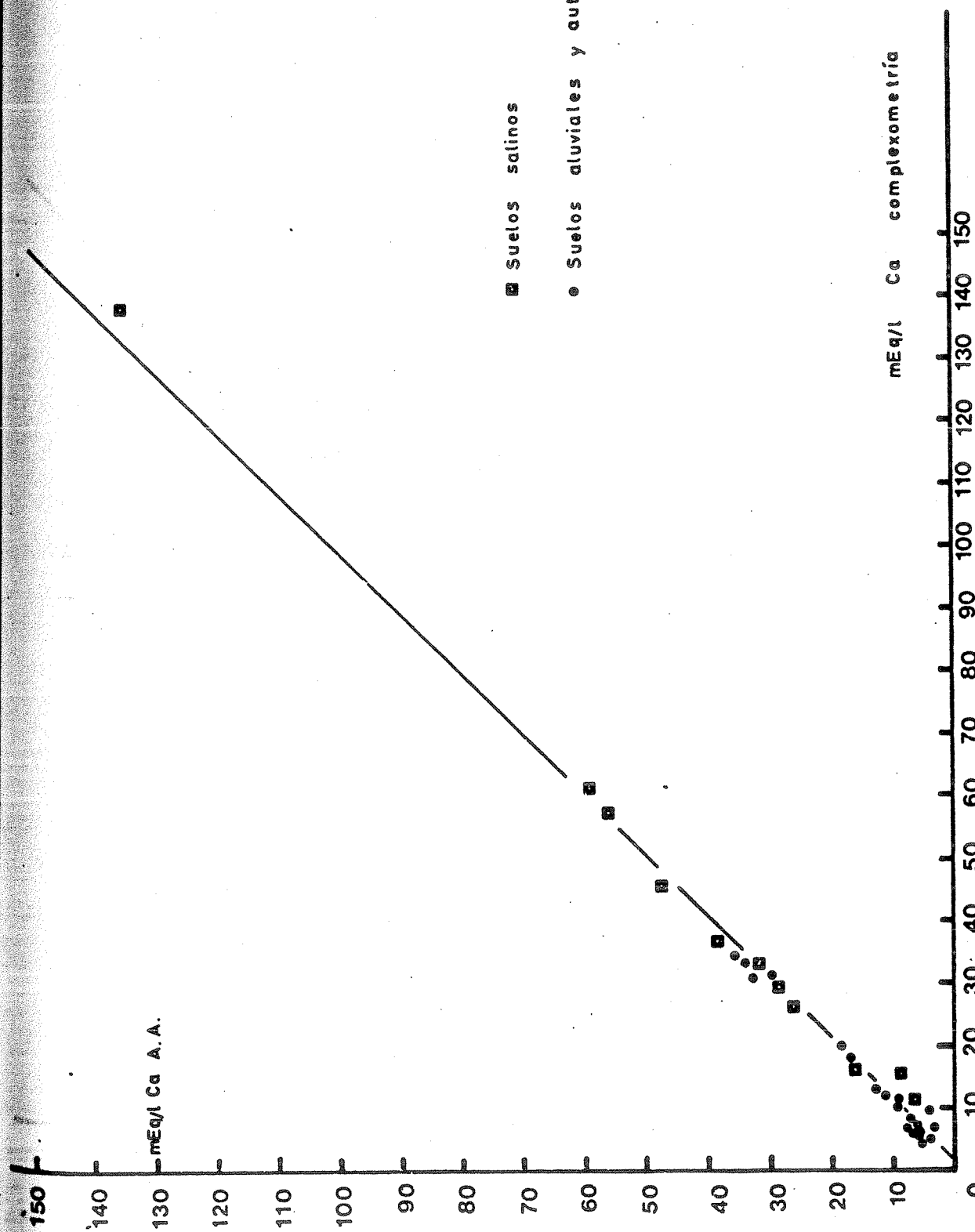


Figura 12.- Relación entre los valores de Calcio obtenidos mediante complexometría y A.A.

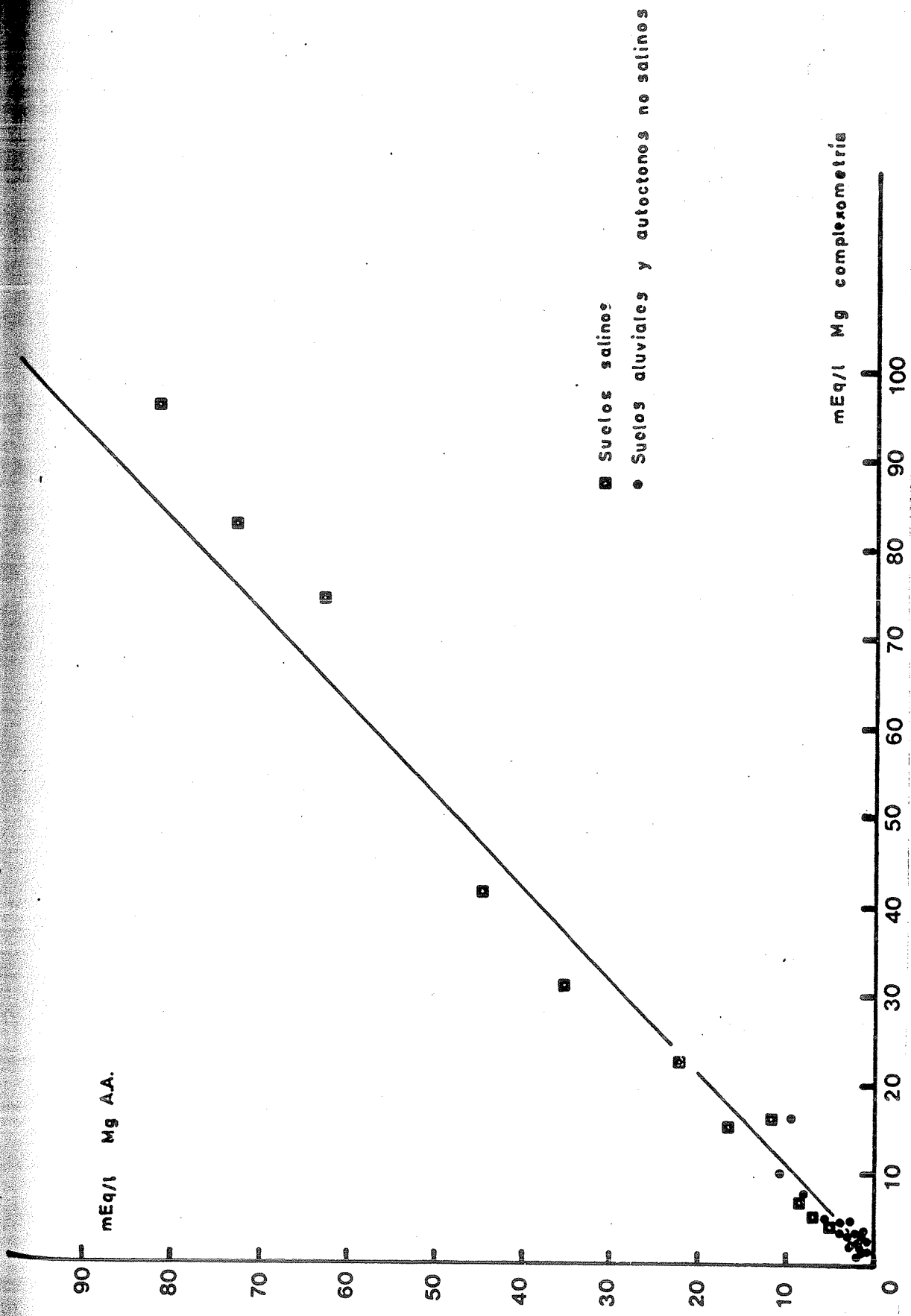


Figura 13.- Relación entre los valores de Magnesio obtenidos mediante complexometría y A.A.

que la cantidad de magnesio elemental disminuye. Podría pensarse que este efecto no tiene lugar en las determinaciones llevadas a cabo, ya que se emplea como medio tamponante Cl_2Sr en concentración lo suficiente elevada como para considerar que en todos los casos la presencia de cloruros sería similar. Sin embargo, parece ser que en los suelos que presentan contenidos mayores de $150 \text{ mEq Cl}^-/\text{l}$, la concentración de Cl_2Sr no es suficiente para enmascarar este efecto. Así, observando el suelo que presenta el contenido de magnesio más elevado, (cuadro 7), uno de los de Bujaraloz, se ve que muestra semejantes valores por ambos métodos, estando su contenido de cloruros alrededor de 70 mEq/l .

Los coeficientes de variación muestran valores muy semejantes para los dos métodos. Parece existir una pequeña preferencia por la determinación complexométrica para el calcio y por la absorciométrica para el magnesio, dado que el coeficiente de variación para este catión, por complexometría, puede reflejar los errores cometidos en la determinación del calcio.

La relación entre los S.A.R. obtenidos a partir de los valores hallados por ambos métodos se muestra en la Figura 14. La ecuación de regresión y coeficiente de correlación son los siguientes:

$$\text{S.A.R.}_{(2)} = 1,0853 \text{ S.A.R.}_{(1)} - 0,0746 \quad r = 0,9992$$

*** Significativo al 0,1%.

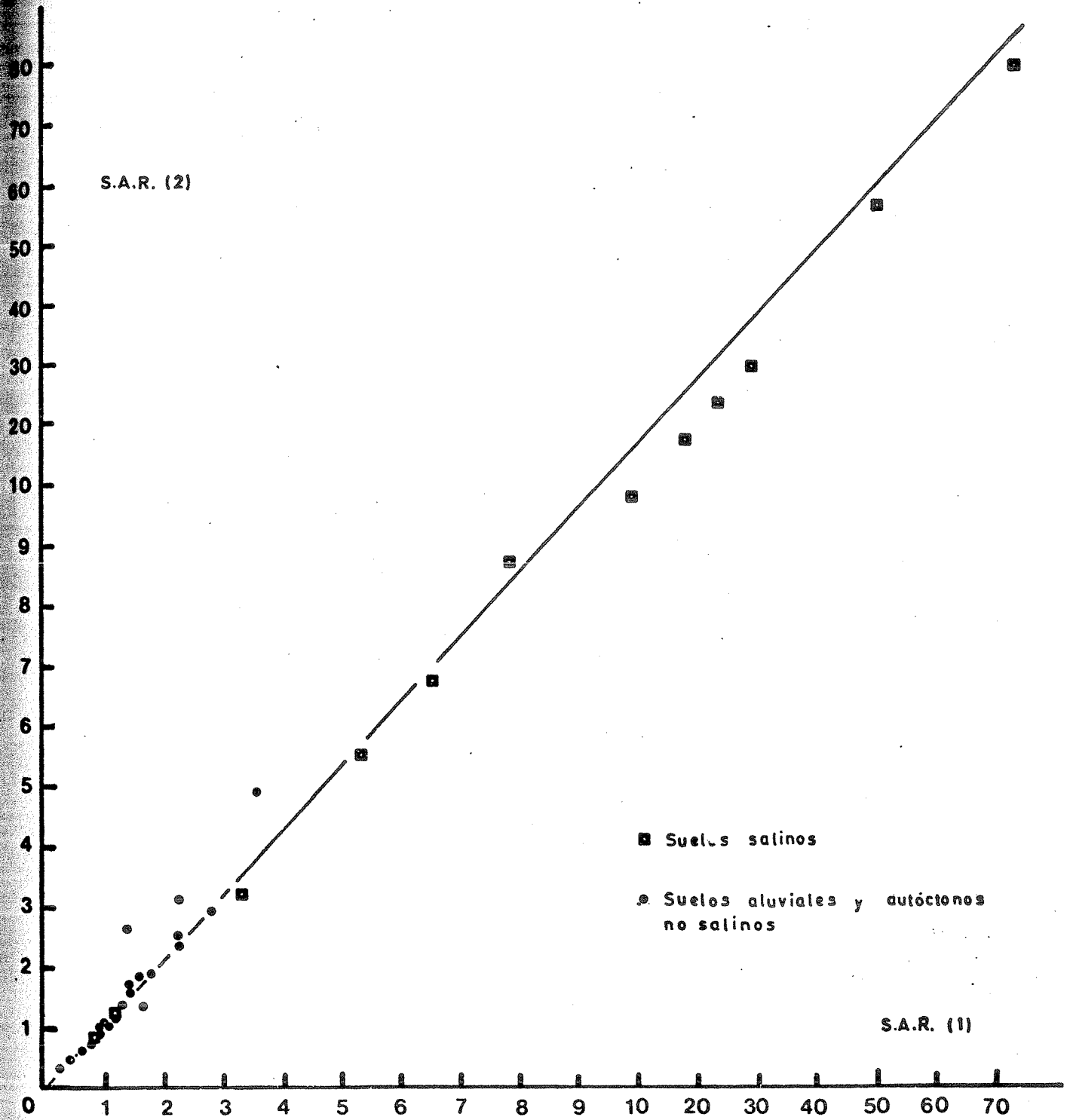


Figura 14.- Relación entre los S.A.R. obtenidos a partir de los valores de Calcio y Magnesio hallados por - complexometría y A.A.

Como se puede observar prácticamente ambos valores coinciden, lo que quiere decir que se pueden utilizar cualquiera de los métodos.

IV.3. Características del complejo de cambio

En este apartado se estudian los resultados obtenidos para las capacidades de intercambio y cantidad de cationes cambiabiles según los procedimientos de Bower y de Bascombs.

IV.3.a. Capacidad de cambio según el procedimiento de Bower

Los valores de CEC y cationes cambiabiles obtenidos por este método figuran en el cuadro 20.

Debido a que el procedimiento está basado en la utilización de sodio como catión sustituyente de los presentes en el complejo de cambio, sólomente se han podido determinar Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^{+} , debiéndose obtener el Na^{+} por diferencia entre la suma de cationes cambiabiles y la CEC.

Como se puede observar, la suma de estos tres cationes es superior a los valores de la capacidad de cambio. Este hecho ha sido señalado con anterioridad por varios autores (PRATT y HOLLOWAYCHUK, 1954; ELEIZALDE, 1980; HOLMGREN y NELSON, 1977), y se debe a que la solución extractora emplea da no extrae sólomente los cationes de cambio, sino que incluye los procedentes tanto de la solución del suelo, como de la disolución de carbonatos o yesos en la citada solución extractora.

Con el objeto de conocer las cantidades pertenecien-

Nº	tipo suelo	% arcilla	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Σ cationes	CEC
1	aluvial EBRO	23'18	10'55	4'15	0'66	15'36	14'14
2		16'10	10'00	5'18	0'89	16'07	11'19
3		8'94	10'59	2'34	0'66	13'59	7'52
4	aluvial GALLEGO	22'13	10'97	3'72	0'79	15'48	14'40
5		12'23	5'60	4'36	0'54	10'50	7'27
6		9'28	4'89	4'20	0'54	9'63	7'73
7	aluvial JALÓN	11'30	9'22	4'17	1'10	11'71	11'60
8		49'65	14'09	7'33	1'13	22'55	21'54
9		22'48	9'40	3'49	1'92	14'81	12'83
10	aluvial ARAGON	17'79	9'52	2'72	1'03	13'27	10'55
11		11'99	9'02	2'32	0'92	12'26	9'37
12	aluvial CINCA	18'09	7'50	4'33	0'77	12'60	6'73
13		35'08	16'56	8'41	2'21	27'18	18'40
14	Pardo Calizo	17'86	9'35	3'87	0'61	13'83	10'40
15		28'74	13'39	4'48	0'77	18'64	16'10
16		32'04	27'43	3'86	0'68	31'97	10'54
17	P. E. sobre yesos MONEGRILLO	33'35	14'99	6'10	0'74	21'83	18'66
18		36'86	17'86	5'80	0'99	24'61	18'14
19		41'26	16'56	3'51	0'68	20'75	17'08
20	P. E. sobre margas EL BAYO	42'94	13'18	3'56	0'89	17'63	17'60
21		18'46	8'07	4'21	0'94	13'22	9'80

Cuadro 20 : Valores de capacidad de intercambio de intercambio y cationes cambiabiles obtenidos por el método de Bower para suelos aluviales y autoctonos (mEq/100 g suelo).

tes a la solución del suelo, se prepararon unos extractos de saturación con acetato de sodio. Los valores obtenidos figuran en el cuadro 21. La corrección en base a estos valores sólo es factible si se tiene en cuenta el concepto de doble capa desarrollado por BOLT (1968). Así se tiene que:

$$\gamma^{2+} (\text{Ca}^{2+}) = \varepsilon (\text{Ca}^{2+}) - v.c (\text{Ca}^{2+})$$

$$\gamma^{2+} (\text{Mg}^{2+}) = \varepsilon (\text{Mg}^{2+}) - v.c (\text{Mg}^{2+})$$

$$\gamma^{+} (\text{K}^{+}) = \varepsilon (\text{K}^{+}) - v.c (\text{K}^{+})$$

Siendo: γ^{+} y γ^{++} = las concentraciones de cationes cambiables; ε = concentraciones de cationes determinadas por el método correspondiente, en mEq/100 g de suelo; v = volumen de extractante utilizado, en g/l; y , por último, C = concentración de cationes en el extracto de saturación con acetato de sodio, en mEq/l.

En el cuadro 21 se han expresado los valores en -- mEq/100 g de suelo, es decir, ya se han tenido en cuenta los volúmenes de extractantes empleados para el extracto de saturación, por lo que para calcular las concentraciones de cationes corregidos (cuadro 22), se hallará la diferencia directamente entre los valores de los cuadros 20 y 21.

Después de esta corrección, se observa que aunque la mayoría de los valores de suma de cationes se aproximan a -

Nº	tipo suelo	% arcilla	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺
1	aluvial EBRO	23'18	4'41	1'20	0'04
2		16'10	3'79	1'04	0'09
3		8'94	2'74	0'68	0'04
4	aluvial GALLEGO	22'13	4'72	1'08	0'08
5		12'23	2'92	0'52	0'03
6		9'28	3'09	0'76	0'02
7	aluvial JALON	11'30	2'88	1'27	0'23
8		49'65	5'81	3'07	0'11
9		22'48	3'38	1'45	0'41
10	aluvial ARAGON	17'79	3'84	0'60	0'16
11		11'99	3'36	0'69	0'12
12	aluvial CINCA	18'09	3'54	0'96	0'05
13		35'08	7'83	2'26	0'39
14	Pardo Calizo	17'86	4'61	0'42	0'02
15		28'74	6'00	0'45	0'02
16		32'04	6'91	0'27	0'04
17	P. E. sobre yesos MONEGRILLO	33'35	9'59	0'50	0'02
18		36'86	8'72	1'68	0'07
19		41'26	7'60	0'86	0'03
20	P. E. sobre mergas EL BAYO	42'94	5'03	1'51	0'05
21		18'46	3'25	1'11	0'07

Cuadro 21: Valores de los cationes en extracto de saturación con Na Ac (método Bower) para los suelos aluviales y autoctonos (mEq/100g).

Nº	tipo suelo	% arcilla	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Σ cationes	CEC- Σ cat.
1	aluvial EBRO	23'18	6'14	2'95	0'62	9'71	4'43
2		16'10	6'21	4'14	0'80	11'15	0'04
3		8'94	7'85	1'66	0'62	10'13	--
4	aluvial GALLEGO	22'13	6'25	2'64	0'71	9'60	4'80
5		12'23	2'68	3'84	0'51	7'00	0'27
6		9'28	1'80	3'44	0'52	5'72	2'01
7	aluvial JALON	11'30	6'34	2'90	0'87	10'11	1'49
8		49'65	8'28	4'26	1'02	13'56	7'98
9		22'48	6'02	2'04	1'51	9'57	3'26
10	aluvial ARAGON	17'79	5'68	2'12	0'87	8'67	1'88
11		11'99	5'66	1'63	0'80	8'09	1'28
12	aluvial CINCA	18'09	3'96	3'37	0'72	8'05	--
13		35'08	8'73	6'15	1'82	16'70	1'70
14	Pardo Calizo	17'86	4'74	3'45	0'59	8'88	1'62
15		28'74	7'39	4'03	0'66	12'08	4'02
16		32'04	20'52	3'59	0'70	24'81	--
17	P. E. sobre yesos MONEGRILLO	33'35	5'40	5'60	0'72	11'72	6'94
18		36'86	9'14	4'12	0'92	14'18	3'96
19		41'26	9'00	2'65	0'65	12'30	4'78
20	P. E. sobre margas EL BAYO	42'94	8'15	2'05	0'84	11'04	6'56
21		18'46	4'82	3'10	0'87	8'79	1'01

Cuadro 22: Valores de cationes cambiables corregidos según el concepto de la doble capa para suelos aluviales y autoctonos según el método de Bower (mEq/100 g suelo).

los obtenidos para la capacidad de cambio, hay tres suelos que siguen presentando valores superiores a ésta (franco arenoso del Ebro, arenoso del Cinca y franco arcilloso Pardo Calizo), y varios con un valor mucho más bajo para la suma de cationes que para la CEC. En los primeros no se puede hallar la cantidad de sodio presente como cambiante, ya que este catión se obtiene, como ya hemos dicho, por diferencia entre la capacidad de cambio y la suma de cationes cambiantes. En los segundos, se obtiene una cantidad de Na^+ cambiante muy elevada, que, si se considerase como correcta, correspondería a suelos sódicos, que evidentemente no es el caso de ninguno de los aluviales y autóctonos no salinos. Tanto en unos como en otros, se puede decir que la corrección no es válida, bien por defecto o bien por exceso.

La medida de la capacidad de cambio de estos suelos proporciona valores bajos, que varían entre 6,73 y 21,54. El catión que se encuentra en mayor proporción en el complejo es el Ca^{2+} , seguido por el Mg^{2+} , tanto cuando se consideran valores corregidos como sin corregir. Puede pensarse que exista una disolución de carbonatos, por tratarse de suelos calizos, y que por este motivo, se eleve el valor de Ca^{2+} cambiante. Hay que tener en cuenta que aunque se haya indicado la no interferencia del carbonato cálcico en la determinación de la CEC (BOWER et al, 1952) no se ha hecho otro tanto para la determinación de cationes cambiantes. Los valores obtenidos para algunos de los suelos parecen confirmar aquella posibilidad.

Se puede observar que existe una relación clara entre porcentaje de arcilla y suma de cationes cambiables, y porcentaje de arcilla y CEC (Figura 15). También se encuentra una correlación aunque en este caso menor que en los dos anteriores, entre porcentaje de arcilla - Ca^{2+} cambiable y CEC - materia orgánica. Sin embargo, no se obtiene correlación alguna entre CEC - Ca^{2+} cambiable y CEC - suma de cationes cambiables. Los coeficientes de correlación y ecuaciones de regresión correspondientes se pueden ver en el cuadro 23.

Con respecto a los suelos afectados por la salinidad (cuadro 24), los valores de la capacidad de intercambio catiónico oscilan entre 6,13 y 24,6. En estos suelos, la determinación de la CEC mediante el sodio, presenta como mayor dificultad conseguir la total saturación del complejo de cambio mediante este catión. Para ello se efectúan cuatro tratamientos, después de los cuales se ha comprobado que no se siguen extrayendo cationes de cambio.

Los suelos salino-sódicos de Grañén son los que presentan menores valores para la CEC entre todos los suelos estudiados. Este hecho es debido a que se puede producir una hidrólisis tanto del sodio cambiable, al tratar el suelo con alcohol para remover el exceso de acetato, como del sodio una vez adsorbido (OKAZAKI, SMITH y MODIE, 1962) que puede pasar a la solución. Esto da como resultado una disminución del valor de la CEC debido a una incompleta satura-

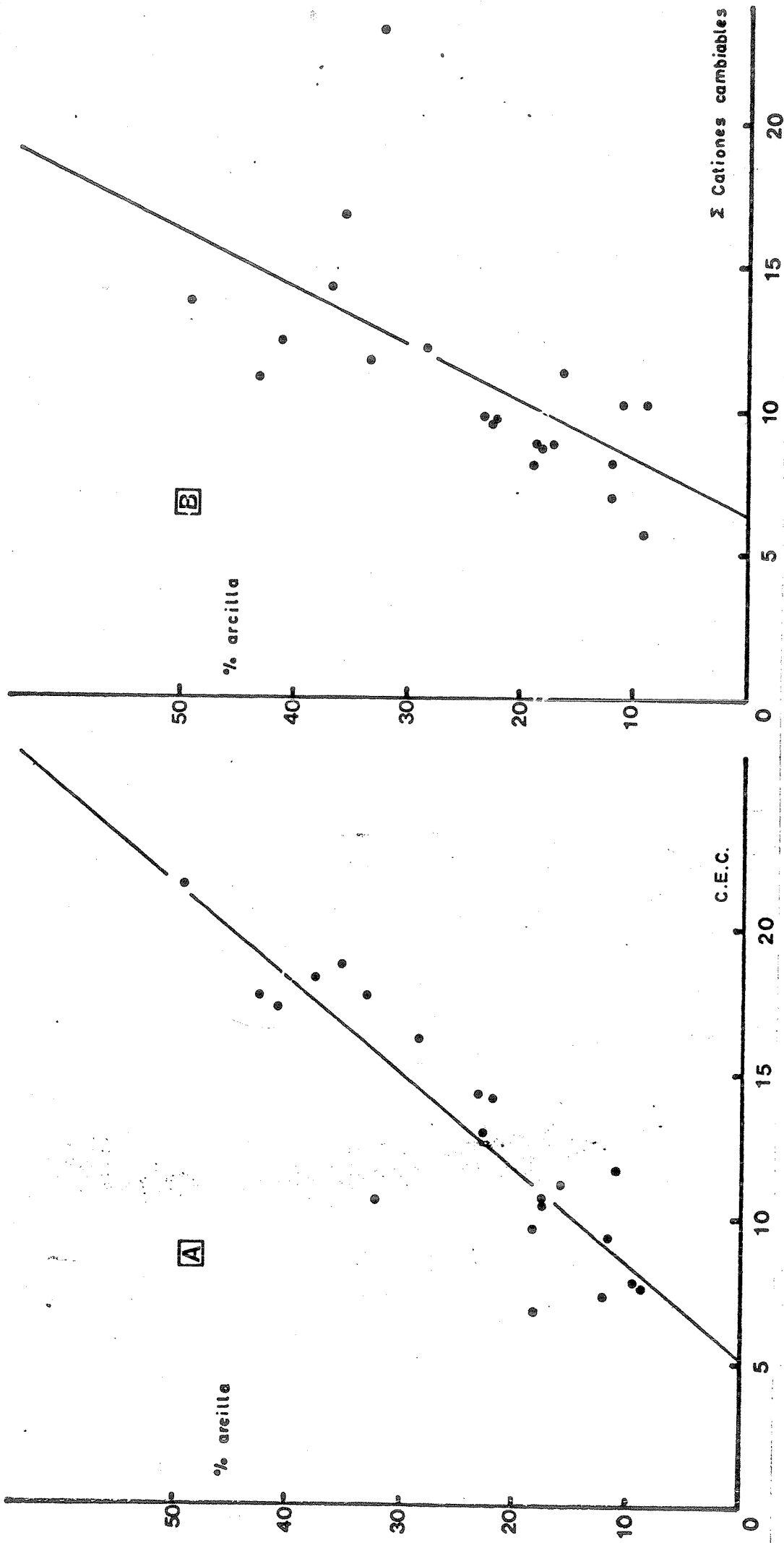


Figura 15.— Relaciones entre CEC y % arcilla, y Σ cationes cambiabiles y % arcilla según el procedimiento de Bower para suelos aluviales y autóctonos no salinos.

Variables	r	Ecuaciones de regresión
% arcilla y Ca ²⁺ cambiabile	0,4896*	y = 0,1507 x + 3,2353
% arcilla y Σ cationes cambiabiles	0,5799**	y = 0,1954 x + 6,2974
% arcilla y C E C	0,8863***	y = 0,3259 x + 5,0220
C E C y Ca ²⁺ cambiabile	0,2813	y = 0,2354 x + 3,8489
C E C y Σ cationes cambiabiles	0,4175	y = 0,3826 x + 6,0924
% Materia orgánica y C E C	0,5179*	y = 3,1765 x + 7,8474

* Significativo al 5%

*** Significativo al 1%

Cuadro 23: Coeficiente de correlación y ecuaciones de regresión entre pares de variables en suelos aluviales y autóctonos (procedimiento de Bower).

Nº	Tipo de suelo	C.E. mmhos/cm	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Σ Cationes	C E C
22	P. E.	34,89	39,39	10,16	1,56	51,11	24,60
23	sobre margas	21,98	25,79	9,71	1,26	36,76	24,56
24	BELCHITE	4,50	22,83	7,16	1,01	31,00	24,26
25	P.E.	23,65	286,80	40,02	0,65	327,47	10,26
26	sobre yesos	3,39	311,47	26,75	0,54	338,77	9,20
27	BUJARALUZ	5,91	301,18	29,70	0,54	331,42	12,40
28	P. E.	34,89	26,82	8,88	0,98	36,68	12,87
29	sobre margas	15,86	20,19	12,81	0,95	33,95	13,67
30	TAUSTE	6,96	20,48	12,45	0,98	33,91	14,73
31	P. E.	17,77	5,03	3,79	0,72	9,54	6,40
32	sobre margas	13,49	4,57	3,54	0,68	8,79	6,13
33	GRANEN	6,13	6,10	3,41	0,70	10,21	6,27

Cuadro 24: Valores de capacidad de intercambio de iones y cationes intercambiables obtenidos por el método de Bower para los suelos salinos (mEq/100 g suelo).

ción del catión índice, favorecido además por los valores - del pH.

En los suelos que contienen cierta cantidad de yesos, como por ejemplo los de Tauste y Bujaraloz, los valores encontrados son también bajos. Debido a la solubilidad del yeso, el problema básico en la determinación de la capacidad de cambio en suelos que lo contengan es la interferencia tanto del calcio como del magnesio durante el desplazamiento de cationes y su competencia con el catión saturante, obteniendo valores más bajos que los que corresponden teóricamente (POLEMIO y RHOADES, 1977).

Hay dos maneras de tratar de evitar este problema: eliminar el yeso por un lavado anterior a la determinación de la CEC o bien acomplejarlo en una forma que prevenga su rápida disolución (MATUSHEVSKLY, 1968). En el procedimiento de Bower no se ha empleado ninguna clase de pretratamiento, por lo que se puede afirmar que los bajos valores de la CEC son debidos a la disolución del yeso.

Los suelos de Tauste son al mismo tiempo salino-sódicos. Se les puede aplicar, pues, la misma discusión que - en el caso de los de Grañén, aunque teniendo en cuenta que el caracter alcalino es menor que en estos últimos.

Los valores encontrados para los suelos de Belchite se pueden considerar como normales.

En todos los suelos salinos se encuentran grandes -

diferencias entre los valores de suma de cationes cambiables y capacidad de cambio. Esto se debe en gran parte, a la presencia de carbonatos, yesos o de cualquier tipo de sales solubles, en mayor cantidad que en otros suelos, y a las altas concentraciones de la solución del suelo. Se tiene que proceder, pues, a una corrección semejante a la efectuada en el caso de suelos aluviales y autóctonos no salinos. En el cuadro 25 se ven los contenidos catiónicos en extracto de saturación con acetato de sodio, y en el cuadro 26 los valores de las concentraciones ya corregidos.

Se observa que, tan solo en los suelos salinos de -- Belchite se ha podido llegar a obtener un valor de sodio cambiable. Sin embargo, estos valores hallados superan el 16% del complejo de cambio, con lo que se trataría de suelos salino-sódicos; hecho que no se ha mostrado en el estudio sobre la salinidad, ya que estos suelos no han manifestado tendencia alguna a la sodificación.

En los demás suelos salinos, Bujaraloz, Tauste y Grañén, los valores de la suma de cationes cambiables exceden de los obtenidos para la CEC.

En los suelos de Bujaraloz, que como ya se ha comentado, presentan una capacidad de intercambio relativamente baja, los valores de los contenidos de cationes cambiables, son muy elevados, debido a la disolución del yeso.

Los suelos de Tauste, que también contienen yesos, aunque en menor cantidad, presentan para la suma de cationes

Nº	Tipo de suelo	C.E. mmhos/cm	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺
22	P. E.	34,89	15,76	4,79	0,17
23	sobre margas	21,98	12,51	4,72	0,15
24	BELCHITE	4,50	9,82	2,30	0,12
25	P. E.	23,62	9,82	9,87	0,01
26	sobre yesos	3,39	7,03	2,12	0,05
27	BUJARALÓZ	5,91	5,88	4,77	0,04
28	P. E.	34,89	5,95	7,60	0,08
29	sobre margas	15,86	7,93	4,69	0,06
30	TAUSTE	6,96	5,75	3,14	0,07
31	P. E.	17,77	1,26	0,98	0,06
32	sobre margas	13,49	0,97	0,81	0,04
33	GRANÉN	6,13	2,40	0,74	0,04

Cuadro 25: Valores de los cationes en extracto de saturación con Na Ac (método Bower) para los suelos salinos (mEq/100 g suelo).

Nº	Tipo de suelo	C.E. mmhos/cm	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	ΣCationes	CEC- Σcat.
22	P. E.	34,89	13,53	5,37	1,39	20,43	4,17
23	sobre margas	21,98	13,08	4,99	1,11	19,18	5,38
24	BELCHITE	4,50	13,01	4,86	0,89	18,76	5,50
25	F. E.	23,65	276,98	30,15	0,64	307,77	-
26	sobre yesos	3,39	304,44	24,63	0,49	329,56	-
27	BUJARALÓZ	5,91	295,30	24,93	0,50	320,73	-
28	P. E.	34,89	20,87	1,28	0,90	23,05	-
29	sobre margas	15,86	12,26	8,12	0,94	21,32	-
30	TAUSTE	6,96	14,73	9,31	0,91	24,95	-
31	P. E.	17,77	3,73	2,81	0,66	7,20	-
32	sobre margas	13,49	3,60	2,73	0,64	6,97	-
33	GRANÉN	6,13	3,70	2,67	0,66	7,03	-

Cuadro 26: Valores de cationes cambiables según el concepto de la doble capa para suelos salinos por el método de Bower (mEq/100 g suelo) después de la corrección.

cambiables unos valores casi dobles que los de la capacidad de intercambio, lo que vuelve a confirmar la disolución de yesos en este tipo de suelos. Por este mismo motivo no se encuentran valores para el sodio.

Los suelos de Grañén, presentan una pequeña diferencia entre los dos valores, pero no se ha tenido en cuenta el Na^+ intercambiable. Estos suelos, como se recordará, son suelos salino-sódicos, es decir, más de un 15% de su complejo de cambio está formado por iones Na^+ , situación que no se refleja, en modo alguno, en los valores obtenidos.

Se ha encontrado para este tipo de suelos, salinos, correlaciones significativas entre CEC - suma de cationes cambiables, y materia orgánica - CEC (Figura 16). Sin embargo, no se ha encontrado correlación para $\text{CE} - \text{Ca}^{2+}$ cambiable, $\text{CE} - \text{suma de cationes cambiables}$, $\text{CE} - \text{CEC}$, y $\text{CEC} - \text{Ca}^{2+}$ cambiable (cuadro 27).

En la primera de las gráficas (A) contenidas en la Figura 16 se observa que los cuatro tipos de suelos siguen una relación lineal, aunque permanecen agrupados de acuerdo con las zonas en las que han sido tomadas las muestras. En la segunda (B), donde no se han representado los valores obtenidos para los suelos de Bujaraloz por ser muy elevados, se observa que los suelos de Grañén y Belchite se sitúan - por debajo de los de Tauste, hecho normal porque estos últimos tienen cierta cantidad de yesos, que, al disolverse en la solución extractora, provocan una elevación de los valo-

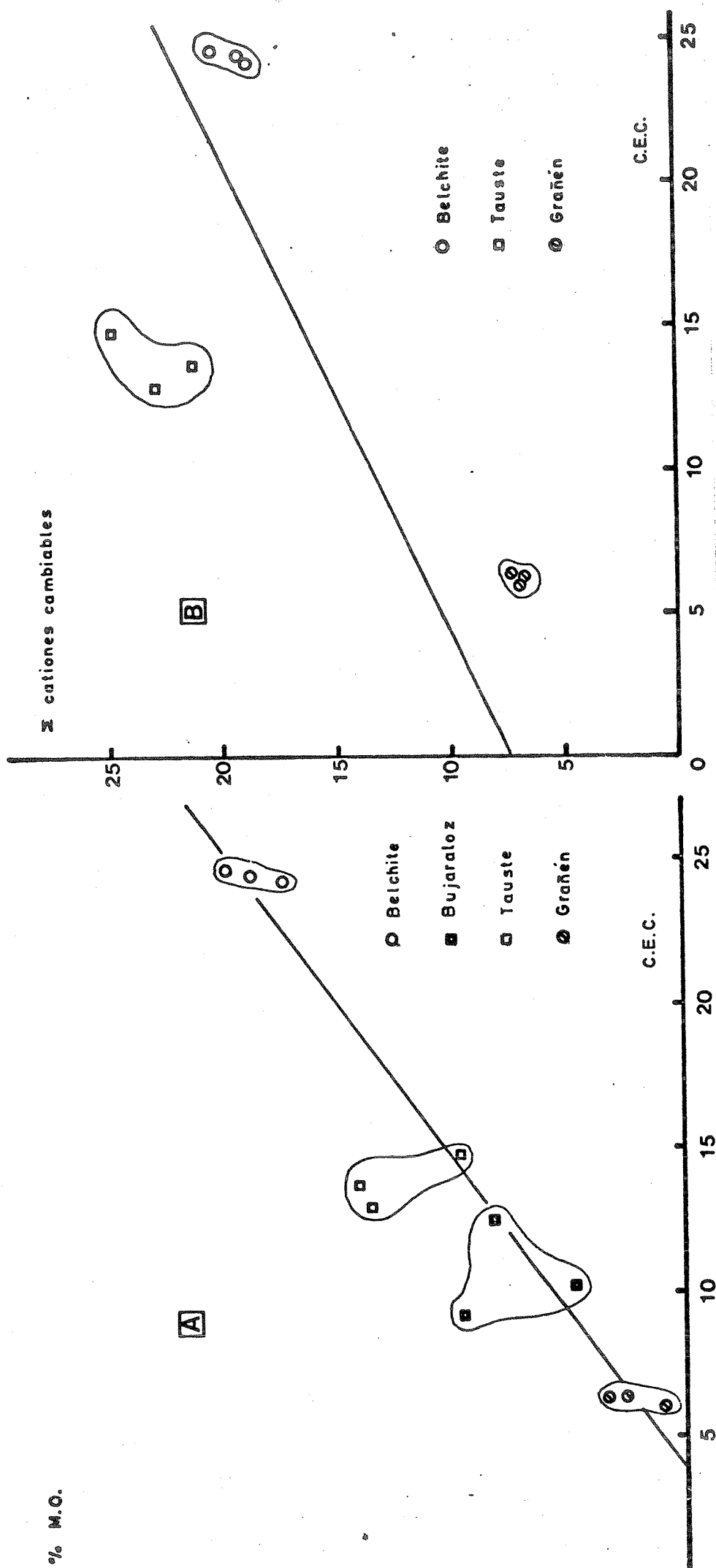


Figura 16.- Relaciones entre CEC y % M.O. y CEC y Σ cationes cambiables, según el procedimiento de Bower para suelos salinos.

Variables	r	Ecuaciones de regresión
C.E. y Ca ²⁺ cambiabile	0,4894	y = 0,2567 · x + 6,4961
C.E. y Σ cationes cambiabiles	0,3132	y = 0,2007 x + 13,05141
C.E. y C E C	0,2831	y = 0,1782 x + 10,9667
C E C y Ca ²⁺ cambiabile	0,6073	y = 0,4598 x + 4,1368
C E C y Σ cationes cambiabiles	0,6616*	y = 0,6125 x + 7,4586
% Materia orgánica y C E C	0,9142**	y = 12,1174 x + 3,6204

* Significativo al 5%
 ** Significativo al 1%

Cuadro 27: Coeficientes de correlación y ecuaciones de regresión entre pares de variables en suelos salinos (procedimiento de Bower).

res de suma de cationes cambiables.

IV.3.b. Capacidad de cambio según el procedimiento de Bascombs.

En el cuadro 28 están incluidos los valores de la CEC y cationes cambiables para suelos aluviales y autóctonos no salinos.

Se puede ver que los valores de la capacidad de intercambio están comprendidos entre 5,87 y 18,71, mientras que los de la suma de cationes son más elevados, en todos los casos, variando entre 12,65 y 40,94. Se efectúa, pues, la misma corrección que la llevada a cabo para el procedimiento de Bower, realizando esta vez extractos de saturación con cloruro de bario tamponado con trietanolamina a pH 8,1. Los valores de cationes intercambiables corregidos se pueden ver en el cuadro 30.

Después de la citada corrección, se obtienen unos valores que se aproximan a la capacidad de cambio. Sin embargo, hay suelos que siguen presentando valores para la suma de cationes mucho mayores que los correspondientes a la capacidad de intercambio. En estos suelos se puede pensar que se ha producido la disolución de yesos o carbonatos, que como ya se ha dicho, producen una cantidad de cationes no cambi-ables que no puede ser corregida por el extracto de saturación.

Se encuentra una correlación muy significativa entre

Nº	Tipo de suelo	% Arcilla	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Σ Cationes	CEC
1	Aluvial EBRO	23,18	14,72	1,68	0,96	0,48	17,84	11,72
2		16,10	12,00	1,52	0,87	0,48	22,16	10,38
3		8,94	9,44	0,83	0,97	0,40	20,39	6,48
4	Aluvial GALLEGO	22,13	13,97	1,44	0,72	0,40	23,01	12,28
5		12,23	11,49	0,83	0,43	N.D.	16,64	6,72
6		9,28	13,81	1,23	0,35	0,08	18,57	7,30
7	Aluvial JALON	11,30	9,67	2,09	0,50	0,10	15,94	10,15
8		49,65	20,87	5,83	0,62	0,60	33,54	15,58
9		22,48	12,10	2,48	1,68	0,48	16,74	13,17
10	Aluvial ARAGON	17,79	11,60	1,23	1,60	0,24	14,67	9,86
11		11,99	10,10	1,23	2,88	0,24	14,45	7,69
12	Aluvial CINCA	18,09	11,32	1,65	2,35	1,55	16,87	5,87
13		35,08	19,47	3,45	2,10	1,52	26,54	15,31
14	Pardo Calizo	17,86	10,27	0,82	0,60	0,96	12,65	8,01
15		28,74	26,05	0,91	0,60	0,96	28,515	13,55
16		32,04	28,72	0,30	0,61	0,96	30,33	5,92
17	P. E. sobre yesos MONEGRILLO	33,35	34,00	0,82	0,60	1,08	36,50	18,71
18		36,86	35,71	3,29	0,80	1,14	40,94	15,22
19		41,24	36,01	1,68	1,19	0,37	39,25	16,78
20	P. E. sobre margas EL BAYO	42,94	21,67	2,94	0,60	0,48	30,97	15,02
21		18,46	17,88	1,76	0,63	0,24	26,22	8,62

Cuadro 28 : Valores de capacidad de intercambio y cationes cambiables obtenidos por el método de Bascombs para suelos aluviales y autóctonos (mEq/100 g suelo).

Nº	Tipo de suelo	% Arcilla	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
1	Aluvial EBRO	23,18	6,28	1,22	0,01	0,18
2		16,10	5,69	1,09	0,15	0,38
3		8,94	3,90	0,67	0,03	0,29
4	Aluvial GALEGO	22,13	7,42	1,21	0,09	0,31
5		12,23	4,30	0,70	0,02	N.D.
6		9,28	4,63	0,89	0,01	0,07
7	Aluvial JALON	11,30	6,09	1,65	0,30	0,10
8		49,65	10,61	4,14	0,19	0,29
9		22,48	5,73	0,82	0,48	0,19
10	Aluvial ARAGON	17,79	6,87	0,72	0,21	0,03
11		11,99	5,62	0,77	0,24	0,01
12	Aluvial CINCA	18,09	3,33	1,04	0,03	0,52
13		35,08	12,16	2,63	0,19	0,46
14	Pardo Calizo	17,86	6,19	0,35	0,01	0,06
15		28,74	8,38	0,40	0,01	0,04
16		32,04	11,35	0,27	0,01	0,10
17	P. E. sobre yesos MONEGRILLO	33,35	12,51	0,50	0,01	0,02
18		36,86	11,37	1,78	0,04	0,22
19		41,24	12,97	0,99	0,06	0,17
20	P. E. sobre margas EL BAYO	42,94	7,35	1,88	0,09	0,30
21		18,46	5,29	1,44	0,08	0,15

Cuadro 29: Valores de los cationes en extracto de saturación con Ba-
Cl₂ - trietanolamina (método Escombs) para los suelos -
aluviales y autóctonos (mEq/100 g suelo).

Nº	Tipo de suelo	% arcilla	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Σ Cationes
1	Aluvial EBRO	23,18	8,42	0,46	0,95	0,30	10,13
2		16,10	6,31	0,43	0,72	0,10	7,56
3		8,94	5,54	0,16	0,94	0,11	6,75
4	Aluvial GALLEGO	22,13	6,55	0,23	0,63	0,09	7,50
5		12,23	7,19	0,13	0,41	N.D.	7,73
6		9,28	9,18	0,34	0,34	0,01	9,87
7	Aluvial JALON	11,30	3,58	0,44	0,20	-	4,22
8		49,65	10,26	1,69	0,43	0,31	12,69
9		22,48	6,37	1,66	1,20	0,29	9,52
10	Aluvial ARAGON	17,79	4,73	0,51	1,39	0,21	6,84
11		11,99	4,48	0,46	2,64	0,23	7,81
12	Aluvial CINCA	18,09	7,99	0,61	2,32	1,03	11,95
13		35,08	7,31	0,82	1,91	1,06	11,10
14	Pardo Calizo	17,86	4,08	0,47	0,59	0,90	6,04
15		28,74	17,67	0,51	0,59	0,92	19,69
16		32,04	17,57	0,03	0,60	0,86	18,86
17	P. E. sobre yesos MONEGRILLO	33,35	21,49	0,32	0,59	1,06	23,46
18		36,86	24,34	1,51	0,76	0,92	27,53
19		41,24	23,04	0,69	1,13	0,20	25,06
20	P. E. sobre margas EL BAYO	42,94	14,32	1,06	0,51	0,18	16,07
21		18,46	12,59	0,32	0,55	0,09	13,55

Cuadro 30: Valores de cationes cambiables corregidos según el concepto de la doble capa para suelos aluviales y autóctonos por el método de Bascombs (mEq/100 g suelo).

porcentaje de arcilla y Ca^{2+} cambiable, porcentaje de arcilla y suma de cationes cambiables, y porcentaje de arcilla y CEC. Por otra parte, también se encuentra significación entre CEC y suma de cationes cambiables, CEC y materia orgánica, y CEC y Ca^{2+} cambiable, lo que refleja de nuevo que la mayor parte del complejo está ocupada por este catión. Las ecuaciones de regresión y coeficientes de correlación vienen reflejados en el cuadro 31.

En la Figura 17-B, se ha representado la relación entre porcentaje de arcilla y suma de cationes cambiables. Se puede ver que los pares de valores se ajustan bastante bien a la relación lineal, y no se pueden identificar más que los suelos Poco Evolucionados sobre yesos de Monegrillo. Estos suelos, que tienen, como ya se ha comentado anteriormente, cierta cantidad de yeso, presentan una suma de cationes cambiables muy elevada, que puede explicarse por la propia disolución del yeso, lo que hace que los pares de valores se desplacen por debajo de la relación lineal.

Los suelos de Grañén presentan una CEC muy reducida, que se puede atribuir a la dificultad en la sustitución de sodio por un catión de mayor tamaño, como es el bario.

En cuanto a los suelos salinos de Bujaraloz, se han encontrado unas capacidades de intercambio negativas. Se ha intentado con estos suelos un pretratamiento con una cantidad adicional de cloruro de bario, con lo que se pretendía la creación de una película protectora de sulfato de bario.



Variables	r	Ecuaciones de regresión
% arcilla y Ca^{2+} cambiabile	0,6618 ^{***}	$y = 0,3608 x + 1,8524$
% arcilla y Σ cationes cambiabiles	0,6979 ^{***}	$y = 0,3912 x + 3,0726$
% arcilla y C.E.C.	0,7699 ^{***}	$y = 0,2536 x + 5,0039$
C.E.C y Ca^{2+} cambiabile	0,5565 ^{***}	$y = 0,9210 x + 0,3321$
C.E.C y Σ cationes cambiabiles	0,5879 ^{***}	$y = 0,9903 x + 1,5168$
Materia orgánica y C.E.C	0,5876 ^{***}	$y = 3,2278 x + 5,9920$

*** Significativo al 1%

Cuadro 31: Coeficientes de correlación y ecuaciones de regresión entre pares de variables en suelos aluviales y autóctonos (procedimiento de Bascombs).

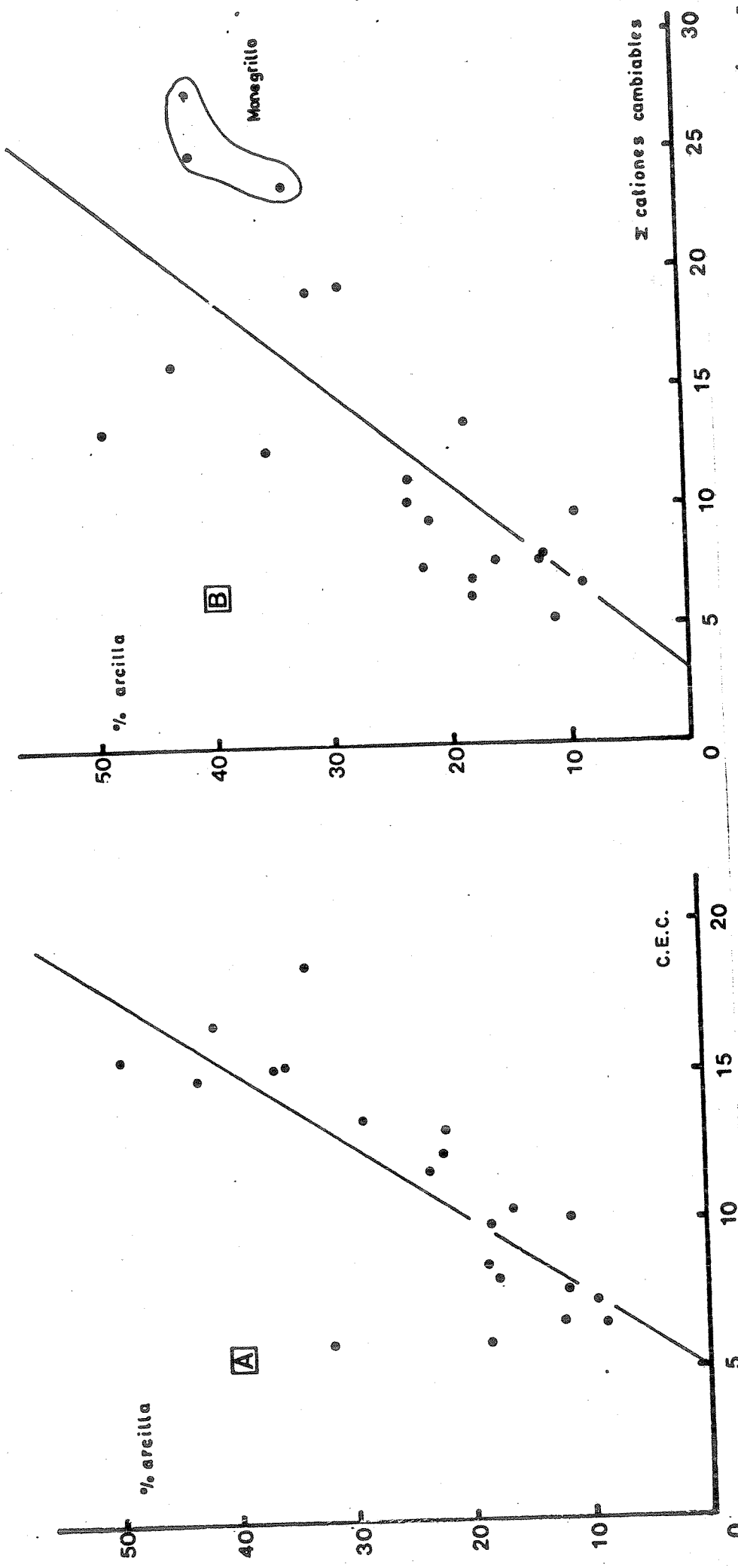


Figura 17.- Relaciones entre CEC y % arcilla, y Σ cationes cambiabiles y % arcilla, según el procedimiento de Bascombs para suelos aluviales y autóctonos no salinos.

Nº	Tipo de suelo	C.E. mmhos/cm	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	ΣCationes	CEC
22	P. E.	34,89	47,13	8,83	1,45	4,06	58,47	17,07
23	sobre margas	21,98	35,73	8,88	2,03	4,60	51,24	17,92
24	BEICHITE	4,50	31,30	4,17	1,73	0,67	37,87	17,73
25	P. E.	23,65	180,31	13,07	0,28	5,30	198,96	Negativa
26	sobre yesos	3,39	315,37	4,01	0,71	0,59	320,68	Negativa
27	BUJARALUZ	5,91	236,86	10,03	0,92	1,33	249,14	Negativa
28	P. E.	34,89	21,79	11,95	1,25	15,20	50,19	12,21
29	sobre margas	15,86	25,87	8,50	1,36	5,40	41,13	14,32
30	TAUSTE	6,96	21,21	5,95	1,50	3,60	32,25	13,67
31	P. E.	17,77	13,14	2,39	1,36	9,02	25,91	5,10
32	sobre margas	13,49	13,97	2,30	1,42	6,50	24,19	4,99
33	GRANEN	6,13	9,15	1,21	1,25	2,93	14,54	4,46

Cuadro 32: Valores de capacidad de intercambio de intercambio y cationes cambiabiles obtenidos por el método de Bascombs para suelos salinos (mEq/100 g suelo).

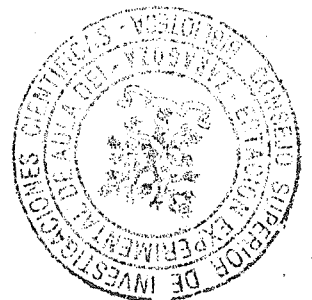
alrededor de las partículas de yeso, con la consiguiente eliminación de su posibilidad de disolución. Al mismo tiempo, este exceso de cloruro de bario retiraría de la solución el sulfato, precipitándolo como sulfato de bario. Sin embargo, después de este pretratamiento, la capacidad de cambio sigue negativa. Este hecho ya había sido encontrado por GARMAN y HESSE (1975), en suelos con un contenido de yeso superior al 5%.

Los valores encontrados para la CEC según este método en suelos que contengan más de un 1% de yeso, se puede considerar que son menores que los que cabe esperar teóricamente, si no se efectúa algún tratamiento anterior a la determinación de la capacidad de cambio. Por esta causa, los suelos de Tauste que también tienen una cierta cantidad de yeso, presentan valores bajos (menores de 15 mEq/100 g de suelo). El efecto del yeso en los valores de la CEC se pueden sumar al hecho de que en estos suelos hay una gran parte del complejo de cambio ocupado por Na^+ , que como ocurre en los suelos de Grañén puede representar un difícil intercambio con el bario.

En relación a la determinación de cationes intercambiables después de efectuada la corrección (cuadro 34), se puede ver que los valores obtenidos son muy elevados. Esto se debe a que la acción del extractante empleado, tanto sobre carbonatos y yesos como sobre cualquier tipo de sales solubles que se encuentran presentes en el suelo, es muy fuerte. Por tanto,

Nº	Tipo de suelo	C.E. mmhos/cm	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
22	P. E.	34,89	25,06	5,31	0,25	3,05
23	sobre margas	21,98	14,55	5,51	0,21	3,38
24	BELCHITE	4,50	12,79	2,87	0,24	0,20
25	P. E.	23,65	20,79	10,69	0,01	0,34
26	sobre yesos	3,39	39,92	2,72	0,01	0,03
27	BUJARALÓZ	5,91	36,49	5,78	0,01	0,06
28	P. E.	34,89	5,06	8,14	0,10	14,70
29	sobre margas	15,86	8,20	4,62	0,08	5,30
30	TAUSTE	6,96	8,01	3,73	0,10	2,16
31	P. E.	17,77	1,62	1,23	0,06	8,95
32	sobre margas	13,49	1,50	0,97	0,04	6,45
33	GRANÉN	6,13	3,49	0,85	0,06	2,15

Cuadro 33: Valores de los cationes en extracto de saturación con Ba Cl₂ -trietanolamina (método Bascombs) para los suelos salinos (mEq/100 g suelo).



Nº	Tipo de suelo	C.E. mmhos/cm	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	ΣCationes
22	P. F. sobre margas	34,89	22,07	3,52	1,20	1,01	27,80
23	BELCHITE	21,98	21,18	3,37	1,82	1,22	27,59
24		4,50	18,51	1,30	1,49	0,47	21,77
25	P. E. sobre yesos	23,65	159,52	2,38	0,27	4,96	167,13
26	BUJARALUZ	3,39	275,45	1,29	0,70	0,56	278,00
27		5,91	200,37	4,25	0,91	1,27	206,80
28	P. E. sobre margas	34,89	16,73	3,81	1,15	0,50	22,19
29	TAUSTE	15,86	17,67	3,88	1,28	0,10	22,93
30		6,96	13,20	2,21	1,40	1,44	18,25
31	P. E. sobre margas	17,77	11,52	1,16	1,30	0,07	14,05
32	GRANEN	13,49	12,47	1,33	1,38	0,05	15,23
33		6,13	5,66	0,36	1,19	0,78	7,99

Cuadro 34: Valores de cationes cambiables corregidos según el concepto de la doble capa para suelos salinos, por el procedimiento de Bascombs (mEq/100 g suelo).

los cationes determinados como cambiables, aún después de la corrección, en realidad proceden de la disolución de los compuestos citados anteriormente.

El hecho de que los suelos de Tauste y Grañén presenten contenidos bajos de sodio intercambiable, puede deberse a la defectuosa sustitución de este catión por el bario.

Se encuentran correlaciones significativas entre CEC y Ca^{2+} cambiabile, CEC y suma de cationes cambiables, y entre materia orgánica y CEC. No se encuentra significación entre CE y Ca^{2+} cambiabile, y CE y suma de cationes cambiables, y - CE y CEC (cuadro 35).

Como se puede observar en la Figura 18, al representar las relaciones materia orgánica - CEC, y suma de cationes cambiables - CEC, los suelos aparecen agrupados. Los suelos de Bujaraloz no han podido ser representados al no haber obtenido valores positivos para la capacidad de intercambio. Los suelos de Tauste, yesosos, se presentan por encima de la relación lineal en la segunda de las gráficas (B), mostrando un elevado valor para la suma de cationes cambiables que le hace no seguir dicha relación.

IV.3.c. Comparación entre los dos métodos

En general, se puede decir que los bajos valores encontrados por uno u otro método son normales, teniendo en cuenta que la composición a base de micas e illitas, de las arcillas de ambas márgenes de la Depresión Media del Ebro, -

Variables	r	Ecuaciones de regresión
C.E. y Ca ²⁺ cambiabiles	0,5545	y = 0,2522 x + 11,0609
C.E. y Σ cationes cambiabiles	0,5887	y = 0,3345 x + 13,9401
C.E. y C E C	0,2591	y = 0,1276 x + 9,7227
C E C y Ca ²⁺ cambiabile	0,8840 ^{***}	y = 0,8165 x + 5,6956
C E C y Σ cationes cambiabiles	0,8957 ^{***}	y = 1,0333 x + 7,4168
% Materia orgánica y C E C	0,9574 ^{***}	y = 9,0890 x + 3,6297

*** Significativo al 1%

Cuadro 35: Coeficiente de correlación y ecuaciones de regresión entre pares de variables en suelos salinos (procedimiento de Bascombs).

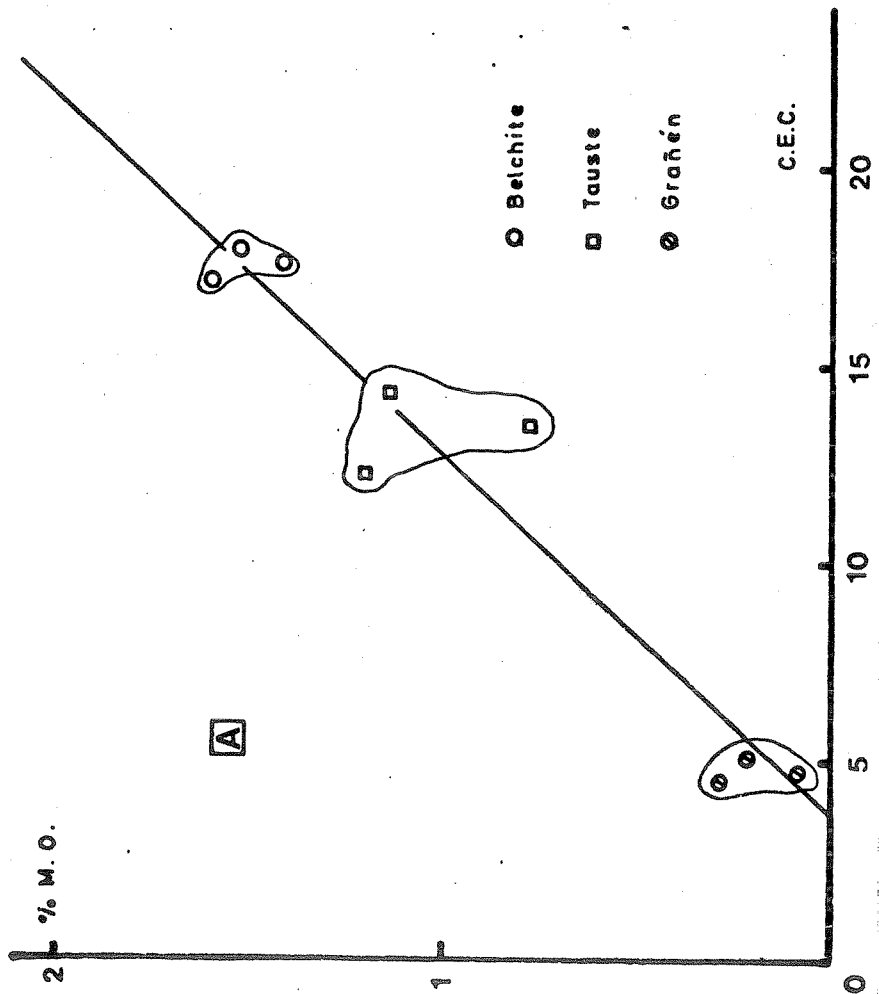
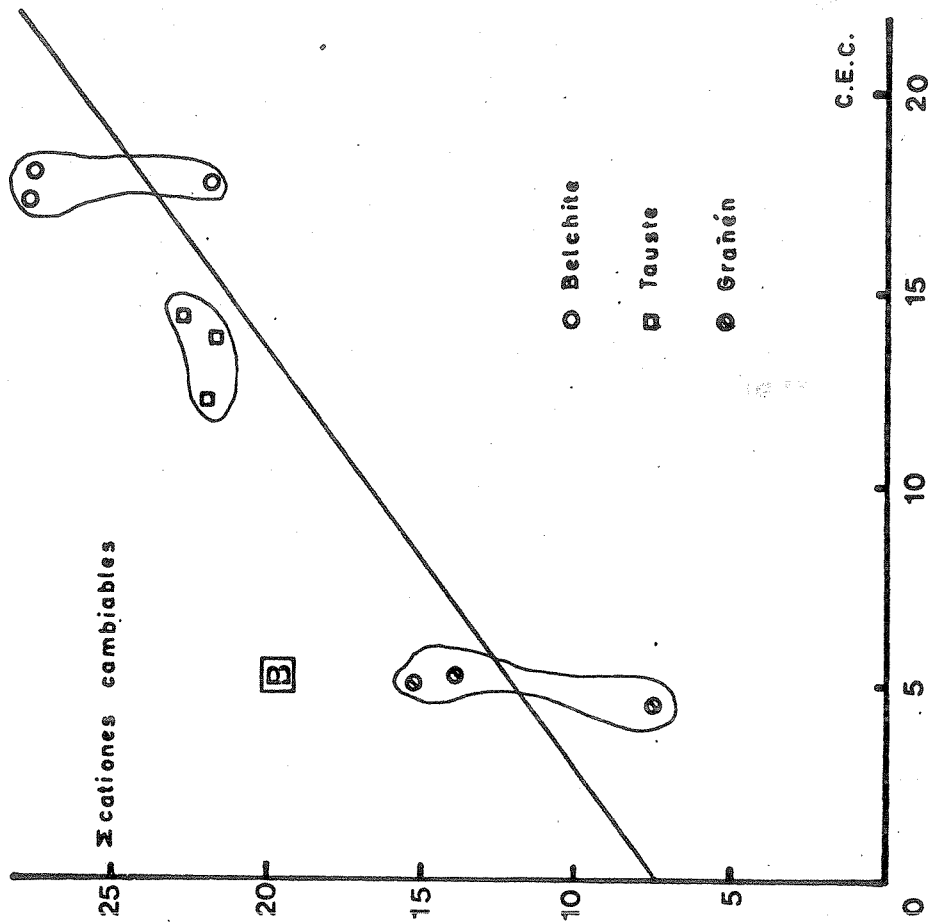


Figura 18.- Relaciones entre CEC y % M.O., y CEC y Σ cationes cambiabiles, según el procedimiento de Bascombs para suelos salinos.

es muy homogénea y casi constante, aunque pueden enriquecerse por la presencia de minerales de neoformación como sepiolita y atapulgita, pero en cantidades muy reducidas. Asimismo, la presencia de montmorillonita, caolinita y halloisita ha sido reconocida esporádicamente y se puede considerar una verdadera rareza (PINILLA y RIBA, 1972).

Igualmente, el contenido de materia orgánica de los suelos en estudio se puede considerar bajo, con lo que puede decirse que todos los constituyentes que podrían elevar la capacidad de cambio de éstos se encuentran prácticamente ausentes.

Existen dos factores, mencionados en la Introducción, que hacen depender los valores correspondientes a la CEC de las características de la solución sustituyente o extractante: el pH de la misma y el tamaño de los cationes que van a sustituir a los presentes en el complejo de cambio.

La diferencia entre los valores de pH de las soluciones es muy pequeña, ya que para el procedimiento de Bower se utiliza acetato de sodio sin tamponar a pH 8,2 y para el de Bascombs cloruro de bario tamponado con trietanolamina a pH 8,1. Aunque los resultados parecen confirmar, de manera general, los valores más elevados de CEC en el procedimiento que utiliza el mayor pH, no se cree que este factor sea decisivo para un aumento de dichos valores. A pesar de esto, no se descarta la posibilidad de que haya tenido una influencia parcial.

Otro punto que hay que considerar es la diferencia de tamaño de los cationes utilizados en las dos soluciones. El radio iónico del sodio es más pequeño que el de bario, y, por lo tanto, estéricamente, hay una mejor posibilidad de sustitución por parte del primer catión que del segundo, sobre todo si se trata de intercambiar con cationes mucho más pequeños. Al cambiarse mejor, da un valor de la capacidad de cambio más aproximado al teórico total que el procedimiento de Bascombs.

Si se comparan los resultados obtenidos por los dos métodos de determinación de CEC, se puede observar que el procedimiento de Bower proporciona mayores valores que el de Bascombs, excepto en tres suelos estudiados: uno aluvial de la cuenca del río Jalón, uno de los Poco Evolucionados sobre yesos y uno salino de Tauste; existiendo en los tres casos una diferencia entre los valores obtenidos por los dos métodos de menos de 1 mEq/100 g de suelo. Por tanto, los valores reflejados por ambos métodos se pueden considerar similares.

Si aplicamos a los valores obtenidos para CEC en los dos métodos, el test de la hipótesis nula (H_0) obtenemos una $t = 6,03404$, con lo que P es menor que 0,1%. Este análisis confirma la tendencia del método de Bower a presentar valores más elevados que el de Bascombs (SNEDECOR y COCHRAN, 1972).

En la figura 19, se han representado los valores de CEC hallados según el procedimiento de Bower, frente a los

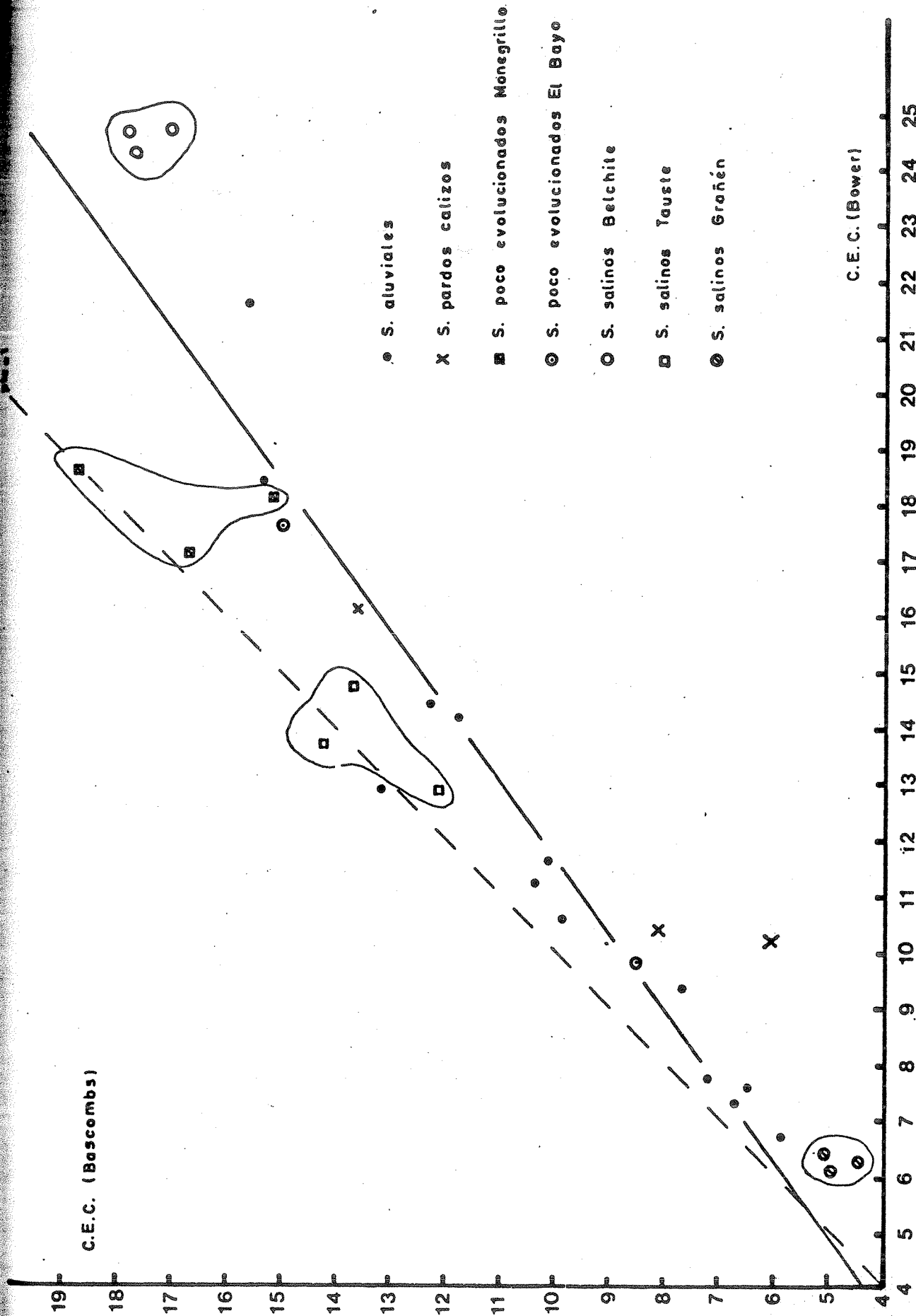


Figura 19.- Relación entre las Capacidades de Intercambio Catiónico obtenidas según los procedimientos de Bower y Bascombs.

de Bascombs. Se ha obtenido la siguiente ecuación de regresión con su correspondiente coeficiente de correlación:

$$\text{CEC}_{\text{Bascombs}} = 0,7395 \text{ CEC}_{\text{Bower}} + 1,4088 \quad r = 0,9365^{***}$$

*** Significativo al 0,1%.

Como se puede ver es una relación lineal con una correlación muy alta. Sin embargo, si se observa la Figura 19, se puede ver que quedan perfectamente diferenciados los distintos suelos. Para comprobar este extremo se realiza un análisis estadístico mediante modelo factorial utilizado en el caso anterior

$$\mu = M_i + S_j + MS_{ij} + \epsilon_k$$

En nuestro caso:

i (nº métodos utilizados) = 2

j (muestras de suelo) = 30

Los suelos de Bujaraloz no pueden contribuir a este estudio por no haberse podido aplicar uno de los métodos, - por tanto, teniendo en cuenta que se han realizado tres repeticiones para cada suelo y método el total de determinaciones (K) ha sido de 180.

Los resultados del análisis estadístico viene reflejados en el cuadro 36.

Cuadro 36: Resultados del análisis estadístico efectuado para los dos métodos de capacidad de cambio.

F.V.	g.l.	S.C.	C.M.	F
M	1	119,99	119,99	8,25 **
S	29	3.284,25	113,25	7,78 **
MS	29	421,91	4,25	20,79 **
Error	120	83,75	0,70	
Total	179	4.380,64		

** Significativo al 1%

F.V. = fuentes de variación; g.l. = grados de libertad;
S.C. = suma de cuadrados; C.M. = cuadrado medio.

Este análisis confirma, pues, la diferencia de los dos métodos e, igualmente, encuentra variación para los diferentes suelos, y para la interacción método-suelo. Según esto, queda confirmada estadísticamente, la influencia del tipo de suelo en la obtención de valores de CEC por uno u otro método.

Volviendo a la gráfica, se pueden ver los tres suelos, ya mencionados, en los que el procedimiento de Bascombs ofrece resultados más elevados que el de Bower (por encima de la diagonal que se ha trazado como línea discontinua). Todos los demás pares de valores quedan por debajo de esta línea.

Asimismo, se observa que los suelos aluviales siguen bastante bien la relación lineal. Para estos suelos, se puede considerar que los dos métodos utilizados son aceptables,

cálcico es mayor del 10%, con lo que se pueden considerar como suelos calizos. En este caso se conjugan los efectos la presencia de carbonatos y yesos sobre los dos métodos, y los pares de valores obtenidos quedan fuera de la relación lineal que como se ha visto se cumple para los suelos aluviales, si bien la diferencia entre ambos métodos es menor en los suelos de Monegrillo y Tauste.

En los suelos salinos de Belchite se han encontrado diferencias apreciables entre los dos métodos. Pueden ser explicadas si recordamos que el cloruro de bario, extractante más fuerte que el acetato de sodio, puede disolver mayor cantidad de sales con lo que aumenta la competencia entre el catión sustituyente y los que han sido liberados y se encuentran en la solución.

Las diferencias entre métodos para los suelos de Grañén, son también bastante elevadas. Este grupo de suelos aparece claramente por debajo de la relación lineal, debido probablemente al ya comentado gran tamaño del ión bario. En los suelos alcalinos, e incluso los salino-sódicos, que tengan un gran porcentaje de sodio intercambiable, no es frecuente la medida de la capacidad de cambio, sino que, habitualmente se considera más interesante el estudio de la cantidad de dicho catión (BOWER y HATCHER, 1962; CARO, 1970).

Los coeficientes de variación obtenidos para los dos procedimientos han sido:

Procedimiento	Bower	Bascombs
Coeficiente de variación	5,90	5,57

Estos valores pueden indicar una leve preferencia - por el método de Bower frente al de Bascombs, aunque en ambos casos el coeficiente de correlación es relativamente bajo.

El análisis de cationes cambiabiles presenta mayores dificultades, debido principalmente, como ya se ha dicho, a la disolución, en mayor o menor grado, de componentes solubles. Así, el calcio determinado como cambiabile puede ser - la suma del calcio cambiabile más una cierta cantidad proveniente de la disolución de carbonatos o yesos, y el magnesio, del magnesio cambiabile y el liberado en la disolución de sulfato y carbonato. Este fenómeno reviste particular importancia en el caso de suelos salinos (FAO, 1976), como se ha visto al comentar cada uno de los dos métodos.

En este tipo de suelos, es decir, los salinos, es especialmente interesante la utilización de la corrección a partir de los extractos de saturación. Esta corrección lleva, en la mayoría de los casos, a valores de la suma de cationes cambiabiles más aproximados a los de la capacidad de cambio. Sin embargo, las correlaciones entre los valores obtenidos por ambos métodos para un mismo catión son mayores cuando se utilizan los valores sin la corrección (cuadro 37).

Cuadro 37: Coeficiente de correlación para los valores de cationes cambiables no corregidos (1), y corregidos (2).

Variables	Ca _(A) y Ca _(B)	Mg _(A) y Mg _(B)	K _(A) y K _(B)
r ₍₁₎	0,8253 ^{**}	0,8211 ^{**}	0,4391 [*]
r ₍₂₎	0,0432	0,4007	0,3316

* Significativo al 5%

** Significativo al 1%

(A) Valores obtenidos por el procedimiento de Bower.

(B) Valores obtenidos por el procedimiento de Bascombs.

En general, cuando se trata de suelos salino-sódicos o alcalinos, el valor del sodio intercambiable se obtiene a partir de los valores de S.A.R. y no de los procedimientos - utilizados normalmente para la evaluación de cationes cambiables.

V. CONCLUSIONES

1. Hay una diferencia entre suma de cationes y de aniones en el extracto de saturación debida, principalmente, a los métodos utilizados en la determinación de ambos.
2. El coeficiente de variación en el caso del Calcio para la complexometría es menor que para el procedimiento de absorción atómica. Por el contrario, para el Magnesio es menor para este último método.
3. En el caso de muestras con bajos niveles de Calcio y Magnesio en su extracto de saturación, será necesario especificar el método analítico utilizado (complexometría o A.A.), debido a las diferencias obtenidas con ambos métodos.
4. Para la elección de una metodología adecuada en la determinación de las características del complejo de Inter - cambio Catiónico, es necesario un previo conocimiento del suelo, especialmente en cuanto se refiere a sus condiciones de salinidad.
5. El método de Bower proporciona resultados más elevados para la C E C que el de Bascombs.
6. Los valores de C E C para los suelos aluviales y autóctonos son bajos, y esto puede ser debido a las características de los minerales de arcilla presentes en los suelos, y/o al bajo contenido de materia orgánica de los mismos.

7. Los dos métodos utilizados en este trabajo para la de terminación de la CEC proporcionan en suelos yesosos valores inferiores a los que cabría esperar, debido a que los cationes liberados en la disolución de los yesos compiten con el catión sustituyente empleado en cada caso.
8. En los suelos salino-sódicos los cationes utilizados para la sustitución de los cambiables no son los apropiados.
9. La disolución de yesos y sales solubles en suelos y esosos y salinos, respectivamente, provoca una elevación de los valores de cationes determinados como cambiables.
10. En los suelos salino-sódicos y sódicos, ninguno de los métodos utilizados refleja el Sodio intercambiable.
11. Dentro de un mismo tipo de suelos, la CEC no depende de la concentración de sales.

VI. RESUMEN

En el presente trabajo se ha efectuado un estudio para la caracterización, tanto en el aspecto de salinidad como en el aspecto de composición del complejo de cambio y evaluación de la C E C, de suelos pertenecientes a la zona del Valle Medio del Ebro. Al mismo tiempo, han sido estudiadas las metodologías utilizadas para la determinación de Ca^{2+} y Mg^{2+} en el extracto de saturación y para el conocimiento de las características del complejo de intercambio catiónico.

De esta manera, se ha podido llegar a un amplio conocimiento de los suelos utilizados, e igualmente, partiendo de éste, a dar unas normas generales para la utilización de las metodologías mencionadas.

VII. BIBLIOGRAFIA

- ABDEL SALAM, M.A.; S. HASHIS.- The use of Ca⁴⁵ for the determination of exchangeable calcium in soils containing appreciable amounts of calcium carbonate and gypsum.
Proc. 2nd United Nations Inter. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy 172 - 175
1958
- ADDISCOTT, T.M.- A note on resolving soil cation exchange capacity into "mineral" and "organic" fractions.
J. Agric. Sci. Camb. 75 365 - 367
1970
- ALLISON, F.E.- Soil organic matter and its role in crop productions.
Developements in Soil Science 3. Elsevier. Amsterdam.
1973
- AMAVIS, R.- Comparaison des méthodes de mesure de la capacité d'échange d'ions d'un sol. Mise a point d'une méthode rapide.
Bull. A.F.E.S. 8 317 - 325
1959
- ASSA, A.D.- The selectivity of cation exchange in some clays minerals. I. The selectivity for potassium in a potassium-calcium system.
Cahiers ORSTOM, Pedologie 14 (3) 219 - 226
1976
- ATUESTA RENGIFO, C.H.- Comparison of five methods for the determination of the cation exchange capacity of alkaline soils.
Acta Agronomica, Colombia 24 (1-4) 66 - 92
1974
- BARSHAD, I.- Factors affecting the interlayer expansion of Vermiculite and Montmorillonite with organic substances.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 16 176 - 182
1952
- _____.- Cation exchange in micaceous minerals. I. Replaceability of the interlayer cations of vermiculite with ammonium and potassium ions.
Soil Sci. 77 463 - 472
1954
- BASCOMBS, C.L.- Rapid method for the determination of cation exchange capacity of calcareous and non calcareous soils
J. Sci. Fd. Agr. 15 821 - 823
1964
- BAZILEVICH, N.I.; Y.I. PANKOVA.- Genesis and classification of soils. Tentative classification soils by salinity.
Soviet Soil Sci. 11 1477 - 1488
1968

- BERGSETH, H.; F.A. HAGEBO; H. LION; K. STEENBERG.- Determination of cation exchange capacity in colloidal soil by means of ratio strontium (Sr 89).
1963 Soil Sci. 95 97-100
- BLADEL, R van; R. FRANKART; H.R. GHEYI.- A comparison of three methods of determining the cation exchange capacity of calcareous soils.
1975 Geoderma 13 (4) 289 - 298
- BLUME, J.M.; D. SMITH.- Determination of exchangeable calcium and cation exchange capacity by calibrations with Ca^{45} .
1954 Soil Sci. 77 9 - 17
- BOISSEZON, P de .- Essai de determination du rôle des matières organiques dans la capacité d'échange des sols ferrallitiques.
1977 Science du Sol 2 61 - 68
- BOLT, G.H.- Ion adsorption by clays.
1965 Soil Sci. 79 267 - 276
- BOLT, G.H.- Basic elements of soil chemistry and physics. I. - Soil chemistry.
1968 Curso de Edafologia. Wageningen.
- BOLT, G.H.; M.G.M. BRUGGENWERT.- Soil Chemistry. A. Basic elements
1976 Developements in soil science 5A. Elsevier. Amsterdam
- BONNET, J.A.- Edafologia de los suelos salinos y sódicos.
1960 Estación Exp. Agrícola. Universidad de Puerto Rico
- BOUYOUCOS, G.H.- Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils.
1962 Agron. J. 54 464 - 465
- BOWER, C.A.- Fixation of ammonium in difficulty exchangeable form under moist conditions by some soils of semi-arid regions.
1950 Soil Sci. 70 375 - 383
- BOWER, C.A.; R.F. REITEMEIER; R. FIREMAN.- Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils.
1952 Soil Sci. 73 251 - 261
- BOWER, C.A.; J.T. HATCHER.- Characterization of salt-affected soils with respect to sodium.
1962 Soil Sci. 93 275 - 280
- BRADFIELD, R.- The use of electro dialysis in physico-chemical investigations of soils.
1927 Proc. and Papers First Internat. Cong. Soil Sci. 2 264 - 278

- BROADBENT, F.E.; G.R. BRADFORD.- Cation exchange in organic matter.
1952 Soil Sci. 74 447 - 457
- BROWN, J.- A rapid method of determining exchangeable hydrogen and total exchangeable bases in soil.
1964 Soil Sci. 56 353 - 357
- BURRIEL, F.; V. HERNANDO.- Nuevo método para determinar el fósforo soluble en suelos.
1950 An. Edaf. Agro. IX 611 - 622
- CAMPBELL, R.B.; C.A. BOWER; L.A. RICHARDS.- Change of electrical conductivity with temperature and the relation of osmotic pressure to electrical conductivity and ion concentration for soils extracts.
1949 Soil Sci. Soc. Am. Proc. 13 66 - 69
- CARO, M. - Suelos salinos y procesos de salinización en el sureste español.
1969 Anales de la Universidad de Murcia. Vol XXVIII Nº 1-2-3-4. Ciencias.
- CARPENA, O.; A. LAW; K. VAHTRAS.- Determination of exchangeable cations in calcareous soils.
1972 Soil Sci. 113 - 194 - 199
- COLEMAN, N.T.; H. MEHLICH.- The chemistry of soil pH.
1957 USDA Yearbook of Agriculture
- COTTENIE, A.; L. KIEKENS.- Exchange of Zn, Mn, Cu and Fe in relation to saturation of the soil complex.
1972 Proc. 9th Colloquium Int. Potash Int. Berne 113-123
- CURTIN, D.; G.W. SMILLIE.- Estimation of compounds of soil cation exchange capacity from measurements of specific surface and organic matter.
1976 Soil Sci. Soc. Am. J. 40 (3) 461 - 462
- .- Origin of the pH-dependent cation exchange capacities of Irish soil clays.
1979 Geoderma 22 (3) 213 - 224
- CHAVES, M.; R. ROMERO.- Suelos salinos.
1962 Actas de la primera Reunión plenaria del Instituto de Edafología y Agrobiología del C.S.I.C. Salamanca.
- DARAB, K.; J. CSILLAG; I. PINTER.- Studies on the ion composition of salt solutions and of saturation extracts of salt affected soils.
1980 Geoderma 23 95 - 111

SUPERINT

- DAVIS, F.L.- Retention of phosphates by soil.II.Effect of -
1945 drying of certain cations on the cation exchange capacity of soils.
Soil Sci. 59 175 - 190
- DEMOLON, A.- Dynamique du sol.
1948 4^{ème} édition.Dunod.Paris.
- DE VILLIERS, J.M.;M.L. JACKSON.- Aluminous chlorite origin -
1967 of pH-dependent exchange capacity variation.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 31 614 - 619
- DIXIT, S.P.- The potentiometric titration curves and zero -
1979 point of charge of some soil colloid.
Agrochimica 23 (2) 122 - 127
- DROINEAU, G.;P. GOUNY.- La mesure du pouvoir chlorosant des sols
1951 calcaires.
Extract Congrès Inter. des Engrais Chimiques.Rome.
Octobre.
- DUCHAFOUR, P.- Manual de Edafología.
1975 Toray-Masson S.A. Barcelona.
- ELEIZALDE, B.- Comunicación personal.
1980
- ERIKSSON, E.- Cation exchange equilibria on clay minerals.
1952 Soil Sci. 74 103 - 113
- F.A.O.- Prognosis of salinity and alkalinity.Report of an
1976 expert consultation.
Roma.
- FOTH, H.D.- Fundamentals of Soil Science.
1978 John Wiley and Sons.New York.
- FRANCIS, C.W.;GRIGAL,D.F.-A rapid and simple procedure using -
1971 Sr⁸⁵ for determining cation exchange capacities -
of soil and clays.
Soil Sci. 112 17 - 21
- GALINDO, G.G.;F.T. BINGHAM.- Homovalent and heterovalent ca -
1977 tion exchange equilibria in soils with variable -
surface charge.
Soil Sci. Soc. Am. J. 41 (5) 883 - 886
- GAPON, E.N.- Theory of exchange adsorption in soils.
1933 J. Gen. Chim. Moscow. 3 144 - 163
- GARMAN, M.;P.R. HESSE.- Cation exchange capacity of gypsic -
1975 soils.
Plant and Soil 42 477 - 480

- GEDROIZ, K.K.- Contribution to the method of determining the zeolitic base exchange in the soil.
1918 Zhur.Spyth. Agron. (Russian) 19 226 - 244
- GESSA, C.- Lo scambio Ca-K sui materiali allofanisi.
1970 Agrochimica 14 188 - 197
- GHEYI, H.R.;BLADEL, R. van.-Calcium-Sodium exchange in some-calcareous soils and a montmorillonite clay as compared with predictions based on double layer theory.
1976 Geoderma 16 (2) 159 - 169
- GOLDEN, L.B.;N. GAMMON;R.P.T. THOMAS.- A comparison of methods of determining the exchangeable cations and the - exchange capacity of Maryland soils.
1942 Soil Sci. Soc. Am. Proc. 7 154 - 161
- GRIM, R.E.- Clay Mineralogy.
1953 Mc Graw Hill, New York, N.Y.
- HALLSWORTH, E.G.;G.K. WILKINSON.- Contribution of clay and - organic matter to the cation exchange capacity - of soil.
1958 J. Agric. Sci. 15 1 - 3
- HANNA, W.J.;J.F. REED.- A comparison of ammonium acetate and buffered barium chloride methods for determining cation exchange properties of limed soils.
1948 Soil Sci. 66 447- 458
- HELPERICH, F.- Ion Exchange
1962 Mc Graw Hill Book Co, Inc, New York.
- HELLING, C.S.;G. CHESTERS;R.B. COREY.- Contribution of organic matter and clay to soil cation exchange capacity as affected by the pH of the saturating - solution.
1964 Soil Sci. Soc.Am. Proc. 28 517 + 520
- HISSINK, D.J.- Method for estimating adsorbed bases in soils and the importance of these in soil economy.
1923 Soil Sci. 15 269 -- 276
- HOGDSON, J.F.- Chemistry of the micronutrients elements in - soils.
1963 Adv. Agron. 15 119 - 159
- HOLMGREN, G.G.S.;R.E. NELSON.- A field procedure for base saturation using KCl-trietanolamina pH 8.1.
1977 Soil Sci. Soc. Am. J. 41 (4) 824 - 827
- HUNSAKER, V.E.; P.F. PRATT.- Calcium-magnesium exchange equilibria in soils.
1971 Soil Sci. Soc. Am. Proc. 35 151 - 152

- JACKSON, M.L.- Soil Chemical Analysis.
1958 Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- KAAPOR, B.S.; S.G. GOSWAMI.- Acid character of dioctahedral -
1978 vermiculite; permanent and pH-dependent charge -
components of cation exchange capacity.
J. of the Indian of Soil Sci. 26 (4) 332-338
- LAUDELLOT, H.; R. van BLADEL; G.H. BOLT; A.L. PAGE.- Thermodyna -
1968 mics of heterovalent cation exchange reactions -
in a montmorillonite clay.
Trans Faraday Soc. 64 1477 - 1488
- LEFEBRE, D.- Contribution a l'étude de la capacité d'échange
1961 et des bases échangeables des sols non calcaires.
Ann. Agro. 12 (2) 169 - 206
- LEVI, R.; I. SHAINBERG.- Calcium-magnesium exchange in montmo
1972 rillonite and vermiculite.
Clays and Clay Minerals 20 37 - 46
- LISANTI, L.E.- The selectivity coefficient in the ionic ex -
1973 change between Ca y Mg.
Annali della Facolta Agraria, Università di Bari
26 suplemento 7 - 8
- LOVEDAY, J.; H.J. BEATTY; J.M. NORRIS.- Comparison of current -
1972 chemical methods for evaluating irrigation soils.
CSIRO. Aust. Div. Soils Tech. Pap. No 14
- LOW, P.F.; J.F. MARGHEIM.- The swelling of clay. I. Basic con -
1979 cepts and empirical equations.
Soil Sci. Soc. Am. J. 43 (3) 473 - 481
- MARCOEN, J.M.; J.P. LACROIX.- Mésure de la capacité d'échange -
1977 gationique de la fraction argileuse des sols par
⁸⁷Sr.
Annales de Gembloux 83 (4) 277 - 281
- MARION, G.M.; K.L. BABCOCK.- The solubilities of carbonates -
1977 and phosphates in calcareous soil suspensions.
Soil Sci. Soc. Am. J. 41 724 - 728
- MARTEL, Y.A.; M.R. LAVERDIERE.- Facteurs qui influencent la -
1976 teneur de la matière organique et les propriétés
d'échange cationique des horizons Ap des sols de
grande culture du Quebec.
Can. J. Soil Sci. 56 213 - 221
- MARTIN, H.; H. LAUDELLOT.- Thermodynamique de l'échange des ca -
1963 tions alcalins dans les argiles.
J. Chim. Physique 60 1089 - 1099
- MATTSON, S.- Electrolysis of the colloidal soil material -
1926 and the exchangeables bases.
Journ. Agr. Res. 33 553 - 567

- MATUSHEVSKLY, V.P.- Determination of adsorbed cations in soils containing gypsum.
1968
Soviet Soil Sci. 12 123 - 129
- Mc ALEESE, D.M.; W.A. MITCHELL.- Studies on the basaltic soils of Northern Ireland. IV. Mineralogical study of the clay separates (2).
1958
J. of Soil Sci. 9 (1) 66 - 68
- Mc INTOSH, J.L.; K.E. VARNEY.- Accumulative effects of manure and N on continuous Corn and Clay soils. II. Chemical Changes in soils.
1973
Agron. J. 65 629 - 633
- MEHLICH, A.- Use of triethanolamine-acetate barium-hydroxide buffer for the determination of some base exchange properties and lime requirements of soil.
1938
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 3 165 - 166
- _____.+ Rapid estimation of base exchange properties of soils.
1942
Soil Sci. 53 (1) 14
- _____.- Effect of type of soil colloid on cation adsorption capacity and on exchangeable Hydrogen and Calcium as measured by different methods.
1945
Soil Sci. 60 289
- METSON, A.J.- Methods of chemical analysis for soil survey samples.
1956
New Zealand Soil Bureau. Bull. n^o 12
- MILBERG, R.P.; D.L. BROWER; J.V. LAGERWERFF.- Exchange adsorption of trace quantities of cadmium in soils treated with calcium and sodium: a reappraisal.
1978
Soil Sci. Soc. Am. J. 42 (6) 892 - 894
- MOHAMED, E.L.; R. van BLADEL; H. LAUDEL.- Etude de l'effet de quelques eaux d'irrigation en sol calcaire.
1971
Rev. Assoc. Natl. des Améliorations Foncières de l'Irrigation et du Drainage (A.N.A.F.I.D.) 1
45 - 52
- MOREL, R.- Etude expérimentale des phénomènes d'échange sur différents minéraux argileux.
1957
Ann. Agro. 5 -89
- MUNNS, D.N.- Heterovalent cation exchange equilibria in soils with variable and heterogeneous charge.
1976
Soil Sci. Soc. Am. J. 40 (6) 841 - 845
- NYE, P.D.; P.B. TINKER.- Solute movement in the soil-root system.
1977
Studies in ecology. Vol 4. Blackwell Scientific Publications. Oxford.

- REITEMEIER, R.F.- Effect of moisture content on the dissolved and exchangeable ions of soil of arid regions.
1946 Soil Sci. 61 195 - 214
- REITZ, J.R.; F.J. MILFORD.- Fundamentos de la teoria electromagnética.
1972 Union tipográfica ed. Hispano Americana. México.
- REUNION NACIONAL DE SUELOS.- VIII Reunión nacional de suelos.
1979 U.E.I. Edafología. Estación Experimental Aula Dei (C.S.I.C.) Zaragoza.
- RIEHM, K.; ULRICH, B.; M. ULRICH.- Schenelle Bestimmung der Kationensorptionkapazität.
1954 Landwirt. Forsch 6 2 - 95
- ROZANOV, G.B.; M.A. ABDEL-MOTTALIB.- Characteristics of ion exchange between the soil solution and the adsorption complex of irrigated soils.
1975 Soviet Soil Science 1 (4) 422 - 429
- RUSSEL, J.S.; H.F. RHODES.- Water table as a factor in soil formation.
1956 Soil Sci. 82 319 - 328
- SAYEGH, A.H.; N.A. KHAN; P. KHAN; J. RYAN.- Factors affecting gypsum and cation exchange capacity determination in gypsiferous soils.
1978 Soil Sci. 125 (5) 294 - 300
- SAWHNEY, B.L.; M.L. JACKSON; R.B. COREY.- Cation exchange capacity determinations of soils as influenced by the cation species.
1959 Soil Sci. 87 243 - 248
- SCHNITZER, M.- Contribution of organic matter to the cation exchange capacity of soils.
1965 Nature 207 667 - 668
- SCHNITZER, M.; S.U. KHAN.- Soil Organic Matter.
1978 Elsevier. Amsterdam.
- SCHOFIELD, R.K.- A rapid method preexamining soils. III. The use of dihydrogen-potassium-phosphate in studying base exchange capacity.
1933 J. Soil Sci. 23 255 - 260
- _____.- Effect of pH on electric charges carried by clay particles.
1949 J. Soil Sci. 1 1 - 8
- SCHOLLENBERGER, C.J.; R.H. SIMON.- Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil ammonium acetate method.
1945 Soil Sci. 59 13 - 25

- SERVANT, J.; E. SERVAT.- Introduction a l'étude des sols salés littoraux du Languedoc-Roussillon.
1966 Ann. Agro. 17 (1) 53 - 73
- SNEDECOR, G.W.; W.G. COCHRAN.- Statistical methods.
1972 The Iowa State University Press Ames, Iowa. USA.
- SOMANI, L.L.- Predicting cation exchange capacity of soils - from relative amount of clay and O.M. content.
1978 Ann. Edaf. Agrobiol. XXXVII (9/10) 831 - 838
- SPOSITO, G.; S.V. MATTIGOD.- On the chemical foundation of the sodium adsorption ratio.
1977 Soil Sci. Soc. Am. J. 41 (2) 323 - 329
- St. ARNAUD, R.J.; G.A. SEPHTON.- Contribution of clay and organic matter to cation exchange capacity of chernozernics soils.
1972 Can. J. Soil Sci. 52 124 - 126
- THOMPSON, L.M.; F.R. TROEH.- Soils and Soil Fertility.
1978 Mc Graw Hill Book Company. New York. 4th edition.
- TOTH, S.J.- Estimation of cation exchange capacity and exchangeable Ca, K and N contents of soils by flame photometer techniques.
1949 Soil Sci. 67 439 - 443
- TUCKER, B.M.- The measurement of ion exchange properties of soils.
1960 C.S.I.R.O. Aust. Div. Soils Publ. No 15
- _____.- Basic exchangeable cations in soils.
1971 C.S.I.R.O. Aust. Div. Soils Tech. Pap. No 8
- _____.- Laboratory procedures for cation exchange measurements on soils.
1974 C.S.I.R.O. Aust. Div. Soils Tech. Pap. No 23
- TRUOG, E.- Soil as a medium for plant growth; mineral nutrition of plants.
1951 Univ. Wis. Press Madison, Wis.
- UDO, E.J.- Thermodynamics of potassium-calcium and magnesium-calcium exchange reactions on a kaolinitic soil - clay.
1978 Soil Sci. Soc. Am. J. 42 (4) 556 - 560
- U.S. SALINITY LABORATORY.- Diagnosis and improvement of saline and alkali soils.
1954 Agriculture Handbook 60. U.S. Salinity Laboratory Staff.
- VANSELOW, A.P.- Equilibria of the base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites.
1932 Soil Sci. 33 95 - 113

