



UNIVERSITAT DE BARCELONA



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

Roberto Cruañas Tarradas

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

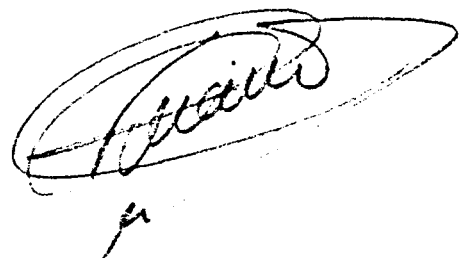
ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados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

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

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

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

Barcelona, Octubre de 1983

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

4.- EXPERIMENTOS, RESULTADOS
Y OBSERVACIONES.

4.1.- ESTUDIO E IDENTIFICACION DE LAS MUESTRAS DE SUELO Y ARCILLA.

Las muestras utilizadas para la realización de esta Tesis, se han elegido en función de unas determinadas características químico-físicas y cristal químicas de especial interés y repercusión en la determinación de la CIC (apartado 3.3.), como son: pH, materia orgánica, carbonatos y salinidad, en el caso de suelos; o estructura y composición química, así como la variación de la propia CIC teórica, en el caso de las arcillas. Sin embargo, estas características resultan insuficientes para conocer realmente la naturaleza de las muestras, su estado actual y potencial, así como el comportamiento que puede manifestar cada una de ellas frente a determinados procesos como el de intercambio catiónico.

Por ello, es necesario realizar un estudio más detallado de las muestras elegidas, abarcando aspectos tan diversos como distribución granulométrica y clasificación textural, estudio mineralógico de las fracciones de mayor interés edafológico, parámetros químico-físicos, características del complejo de cambio, etc. La metodología empleada en cada caso, se ha descrito previamente en el apartado 3.5. y los resultados obtenidos son analizados en los siguientes apartados.

4.1.1.- Distribución granulométrica.

En el caso de suelos, el estudio granulométrico (apartado 3.5.1.D.) se realiza sobre 10 g de muestra seca al aire e inferior a 2 mm de \emptyset , tratada para la eliminación de los agentes

cementantes (materia orgánica y carbonatos) y sales solubles según el método de Roberts. Posteriormente, se dispersa la muestra con hexametafosfato, y se determina el contenido en peso de las diversas fracciones por tamización y pesada (fracciones de tamaño superior a los 50 μm), o bien por sedimentación, succión y secado de las correspondientes alicuotas de muestra dispersa (fracciones inferiores a los 50 μm), tomadas a tiempos y profundidades de sedimentación previamente deducidos según la Ley de Stokes y de acuerdo con el método internacional de la pipeta Robinson.

En el caso de arcillas (apartado 3.5.2.B.), el estudio granulométrico se realiza en igual cantidad de muestra, previamente homogeneizada a 200 μm por molturación en molino de bolas, y sin eliminar agentes cementantes ni sales solubles por carecer de ellos en cantidades apreciables. La obtención de las alicuotas de las diferentes fracciones se lleva a cabo de una forma análoga a la empleada en suelos.

De esta forma se tienen las fracciones (0.2-0.1), (0.1-0.05), (0.05-0.02), (0.02-0.002) y (< 0.002) en mm \emptyset para las arcillas, mientras que en los suelos se amplía con las fracciones superiores: (2-1), (1-0.5) y (0.5-0.2).

El conjunto de fracciones obtenidas, se secan a 105-110 $^{\circ}\text{C}$ hasta peso constante, determinando así la cantidad existente de cada una de ellas. A partir de estos datos, se calcula para cada muestra los porcentajes en peso (P^*) de fracciones comprendidas entre cada dos tamaños de partícula concretos (x_2-x_1), y los porcentajes de partículas de tamaño inferior

(p) cuyos valores se hallan agrupados en las tablas 4.1-4.12, con la finalidad de construir la curva de distribución de frecuencias para cada muestra (figs. 4.1-4.4), en las que se representa $\mu = f(\log x)$, siendo $\mu = P_2 - P_1 / \log(x_2/x_1)$ y (x) el tamaño de partícula en mm \emptyset . En estas condiciones, el área delimitada por la curva $\mu = f(\log x)$ y el intervalo de abcisas $(x_2 - x_1)$, representa el porcentaje de cada fracción respecto a la muestra global.

A partir de los resultados obtenidos, puede observarse claramente que entre las muestras de suelo existen básicamente dos grupos texturales importantes, uno constituido por PO, B, MA y GR, con predominancia de textura arenosa aunque con diversos matices (en el caso de GR domina especialmente la arena fina); y otro constituido por Z, SE, TF, MU-10 y MU-8, con un predominio de materiales finos, fundamentalmente de arcilla y en ocasiones de limo, como es el caso de Z en la que se aprecia además una discontinuidad importante en la distribución granulométrica, que debe ser atribuida a su carácter de depósito aluvial.

En cuanto a las arcillas, cabe destacar la diversidad granulométrica encontrada (fruto de su distinta organización reticular y hábito morfológico), variando desde un elevado porcentaje de materiales finos inferiores a los 2 μm como en el caso de la M, y también de la H con un menor grado de finura pero con cierto grado de agregación en la zona de 50-100 μm , pasando por muestras con características intermedias como la I y K, y finalmente la V y C cuyo hábito laminar de tipo micáceo les proporciona una tendencia a formar agregados laminares, de

tabla 4.1.- Datos procedentes del análisis granulométrico de la muestra de suelo PO, de especial interés para la construcción de la correspondiente curva de distribución de frecuencias.

fracción en mm ϕ (x_2-x_1)	% retenido en x_2-x_1 (P^*)	% inferior a x_2 (P)	relación x_2/x_1	$\log x_2/x_1$	(μ)
2 - 1	6.09	100.00	2.0	0.3010	20.23
1 - 0.5	15.61	93.91	2.0	0.3010	51.85
0.5 - 0.2	19.39	78.30	2.5	0.3979	48.73
0.2 - 0.1	14.31	58.91	2.0	0.3010	47.54
0.1 - 0.05	9.04	44.60	2.0	0.3010	30.03
0.05 - 0.02	9.76	35.56	2.5	0.3979	24.53
0.02 - 0.002	14.68	25.80	10.0	1.0000	14.68
< 0.002	11.12	11.12	-	-	11.12

tabla 4.2.- Datos procedentes del análisis granulométrico de la muestra de suelo B, de especial interés para la construcción de la correspondiente curva de distribución de frecuencias.

fracción en mm ϕ (x_2-x_1)	% retenido en x_2-x_1 (P^*)	% inferior a x_2 (P_f)	relación x_2/x_1	$\log x_2/x_1$	(μ)
2 - 1	12.32	100.00	2.0	0.3010	40.93
1 - 0.5	18.29	87.68	2.0	0.3010	60.76
0.5 - 0.2	18.46	69.39	2.5	0.3979	46.39
0.2 - 0.1	11.50	50.93	2.0	0.3010	38.20
0.1 - 0.05	8.06	39.43	2.0	0.3010	26.77
0.05 - 0.02	7.02	31.37	2.5	0.3979	17.67
0.02 - 0.002	11.98	24.35	10.0	1.0000	11.98
< 0.002	12.37	12.37	-	-	12.37

tabla 4.3.- Datos procedentes del análisis granulométrico de la muestra de suelo MA, de especial interés para la construcción de la correspondiente curva de distribución de frecuencias.

fracción en mm ϕ (x_2-x_1)	% retenido en x_2-x_1 (P*)	% inferior a x_2 (P) ²	relación x_2/x_1	$\log x_2/x_1$	(μ)
2 - 1	26.11	100.00	2.0	0.3010	86.73
1 - 0.5	14.44	73.89	2.0	0.3010	47.97
0.5 - 0.2	12.46	59.45	2.5	0.3979	31.31
0.2 - 0.1	9.31	46.99	2.0	0.3010	30.93
0.1 - 0.05	7.39	37.68	2.0	0.3010	24.55
0.05 - 0.02	8.94	30.29	2.5	0.3979	22.47
0.02 - 0.002	11.66	21.35	10.0	1.0000	11.66
< 0.002	9.69	9.69	-	-	9.69

tabla 4.4.- Datos procedentes del análisis granulométrico de la muestra de suelo Z, de especial interés para la construcción de la correspondiente curva de distribución de frecuencias.

fracción en mm \emptyset (x_2-x_1)	% retenido en x_2-x_1 (P^*)	% inferior a x_2 (P)	relación x_2/x_1	$\log x_2/x_1$	(μ)
2 - 1	0.16	100.00	2.0	0.3010	0.53
1 - 0.5	0.24	99.84	2.0	0.3010	0.80
0.5 - 0.2	1.37	99.60	2.5	0.3979	3.44
0.2 - 0.1	4.83	98.23	2.0	0.3010	16.04
0.1 - 0.05	6.69	93.40	2.0	0.3010	22.22
0.05 - 0.02	0.48	86.71	2.5	0.3979	1.21
0.02 - 0.002	41.89	86.23	10.0	1.0000	41.89
< 0.002	44.34	44.34	-	-	44.34

tabla 4.5.- Datos procedentes del análisis granulométrico de la muestra de suelo GR, de especial interés para la construcción de la correspondiente curva de distribución de frecuencias.

fracción en mm ϕ ($X_2 - X_1$)	% retenido en $x_2 - x_1$ (P^*)	% inferior a x_2 (P)	relación x_2/x_1	$\log x_2/x_1$	(μ)
2 - 1	2.32	100.00	2.0	0.3010	7.71
1 - 0.5	2.67	97.68	2.0	0.3010	8.87
0.5 - 0.2	8.79	95.01	2.5	0.3979	22.09
0.2 - 0.1	19.78	86.22	2.0	0.3010	65.71
0.1 - 0.05	20.55	66.44	2.0	0.3010	68.27
0.05 - 0.02	16.01	45.89	2.5	0.3979	40.24
0.02 - 0.002	13.14	29.88	10.0	1.0000	13.14
< 0.002	16.74	16.74	-	-	16.74

tabla 4.6.- Datos procedentes del análisis granulométrico de la muestra de suelo SE, de especial interés para la construcción de la correspondiente curva de distribución de frecuencias.

fracción en mm ϕ (x_2-x_1)	% retenido en x_2-x_1 (P^*)	% inferior a x_2 (P)	relación x_2/x_1	$\log x_2/x_1$	(μ)
2 - 1	0.13	100.00	2.0	0.3010	0.43
1 - 0.5	0.58	99.87	2.0	0.3010	1.93
0.5 - 0.2	1.87	99.29	2.5	0.3979	4.70
0.2 - 0.1	5.34	97.42	2.0	0.3010	17.74
0.1 - 0.05	5.53	92.08	2.0	0.3010	18.37
0.05 - 0.02	9.25	86.55	2.5	0.3979	23.25
0.02 - 0.002	15.63	77.3	10.0	1.0000	15.63
< 0.002	61.67	61.67	-	-	61.67

tabla 4.7.- Datos procedentes del análisis granulométrico de la muestra de suelo TF, de especial interés para la construcción de la correspondiente curva de distribución de frecuencias.

fracción en mm ϕ (x_2-x_1)	% retenido en x_2-x_1 (P^*)	% inferior a x_2 (P)	relación x_2/x_1	$\log x_2/x_1$	(μ)
2 - 1	2.60	100.00	2.0	0.3010	8.64
1 - 0.5	5.20	97.40	2.0	0.3010	17.27
0.5 - 0.2	5.20	92.20	2.5	0.3979	13.07
0.2 - 0.1	3.18	87.00	2.0	0.3010	10.56
0.1 - 0.05	1.88	83.82	2.0	0.3010	6.24
0.05 - 0.02	5.35	81.94	2.5	0.3979	13.45
0.02 - 0.002	17.98	76.59	10.0	1.0000	76.59
< 0.002	58.61	58.61	-	-	58.61

tabla 4.8.- Datos procedentes del análisis granulométrico de la muestra de suelo MU-10, de especial interés para la construcción de la correspondiente curva de distribución de frecuencias.

fracción en mm ϕ (x_2-x_1)	% retenido en x_2-x_1 (P^*)	% inferior a x_2 (P)	relación x_2/x_1	$\log x_2/x_1$	(μ)
2 - 1	3.37	100.00	2.0	0.3010	11.19
1 - 0.5	4.95	96.63	2.0	0.3010	16.44
0.5 - 0.2	9.45	91.68	2.5	0.3979	23.75
0.2 - 0.1	9.22	82.23	2.0	0.3010	30.63
0.1 - 0.05	7.65	73.01	2.0	0.3010	25.41
0.05 - 0.02	7.72	65.36	2.5	0.3979	19.40
0.02 - 0.002	21.39	57.64	10.0	1.0000	57.64
< 0.002	36.25	36.25	-	-	36.25

tabla 4.9.- Datos procedentes del análisis granulométrico de la muestra de suelo MU-8, de especial interés para la construcción de la correspondiente curva de distribución de frecuencias.

fracción en mm ϕ (x_2-x_1)	% retenido en x_2-x_1 (P^*f)	% inferior a x_2 (P)	relación x_2/x_1	$\log x_2/x_1$	(μ)
2 - 1	3.44	100.00	2.0	0.3010	11.43
1 - 0.5	4.17	96.56	2.0	0.3010	13.85
0.5 - 0.2	4.69	92.39	2.5	0.3979	11.79
0.2 - 0.1	5.21	87.70	2.0	0.3010	17.31
0.1 - 0.05	5.63	82.49	2.0	0.3010	18.70
0.05 - 0.02	12.63	76.86	2.5	0.3979	31.74
0.02 - 0.002	27.54	64.23	10.0	1.0000	64.23
< 0.002	36.69	36.69	-	-	36.69

tabla 4.10.- Datos procedentes del análisis granulométrico de las muestras de arcilla K y H, de especial interés para la construcción de las correspondientes curvas de distribución de frecuencias.

	fracción en mm ϕ (x_2-x_1)	% retenido en x_2-x_1 (P^*)	% inferior a x_2 (P)	relación x_2/x_1	$\log x_2/x_1$	(μ)
K	0.2 - 0.1	25.59	100.00	2.0	0.3010	85.01
	0.1 - 0.05	25.59	74.41	2.0	0.3010	85.01
	0.05 - 0.02	13.20	48.82	2.5	0.3979	33.17
	0.02 - 0.002	17.70	35.62	10.0	1.0000	17.70
	< 0.002	17.92	17.92	-	-	17.92
H	0.2 - 0.1	9.68	100.00	2.0	0.3010	32.16
	0.1 - 0.05	21.32	90.32	2.0	0.3010	70.82
	0.05 - 0.02	12.33	69.00	2.5	0.3979	30.99
	0.02 - 0.002	15.20	56.67	10.0	1.0000	15.20
	< 0.002	41.47	41.47	-	-	41.47

tabla 4.11.- Datos procedentes del análisis granulométrico de las muestras de arcilla I y M, de especial interés para la construcción de las correspondientes curvas de distribución de frecuencias.

	fracción en mm ϕ (x_2-x_1)	% retenido en x_2-x_1 (P*)	% inferior a x_2 (P)	relación x_2/x_1	$\log x_2/x_1$	(μ)
I	0.2 - 0.1	15.91	100.00	2.0	0.3010	52.85
	0.1 - 0.05	22.83	84.09	2.0	0.3010	75.84
	0.05 - 0.02	14.32	61.26	2.5	0.3979	35.99
	0.02 - 0.002	28.65	46.94	10.0	1.0000	28.65
	< 0.002	18.29	18.29	-	-	18.29
M	0.2 - 0.1	0.71	100.00	2.0	0.3010	2.36
	0.1 - 0.05	2.88	99.29	2.0	0.3010	9.57
	0.05 - 0.02	2.72	96.41	2.5	0.3979	6.83
	0.02 - 0.002	10.24	93.69	10.0	1.0000	10.24
	< 0.002	83.45	83.45	-	-	83.45

tabla 4.12.- Datos procedentes del análisis granulométrico de las muestras de arcilla V y C, de especial interés para la construcción de las correspondientes curvas de distribución de frecuencias.

	fracción en mm ϕ (x_2-x_1)	% retenido en x_2-x_1 (P*)	% inferior a x_2 (P)	relación x_2/x_1	$\log x_2/x_1$	(μ)
V	0.2 - 0.1	57.02	100.00	2.0	0.3010	189.42
	0.1 - 0.05	11.44	42.98	2.0	0.3010	38.00
	0.05 - 0.02	7.46	31.54	2.5	0.3979	18.75
	0.02 - 0.002	19.40	24.08	10.0	1.0000	19.40
	< 0.002	4.68	4.68	-	-	4.68
C	0.2 - 0.1	14.00	100.00	2.0	0.3010	46.51
	0.1 - 0.05	61.65	86.00	2.0	0.3010	204.80
	0.05 - 0.02	11.55	24.35	2.5	0.3979	29.03
	0.02 - 0.002	12.16	12.80	10.0	1.0000	12.16
	< 0.002	0.64	0.64	-	-	0.64

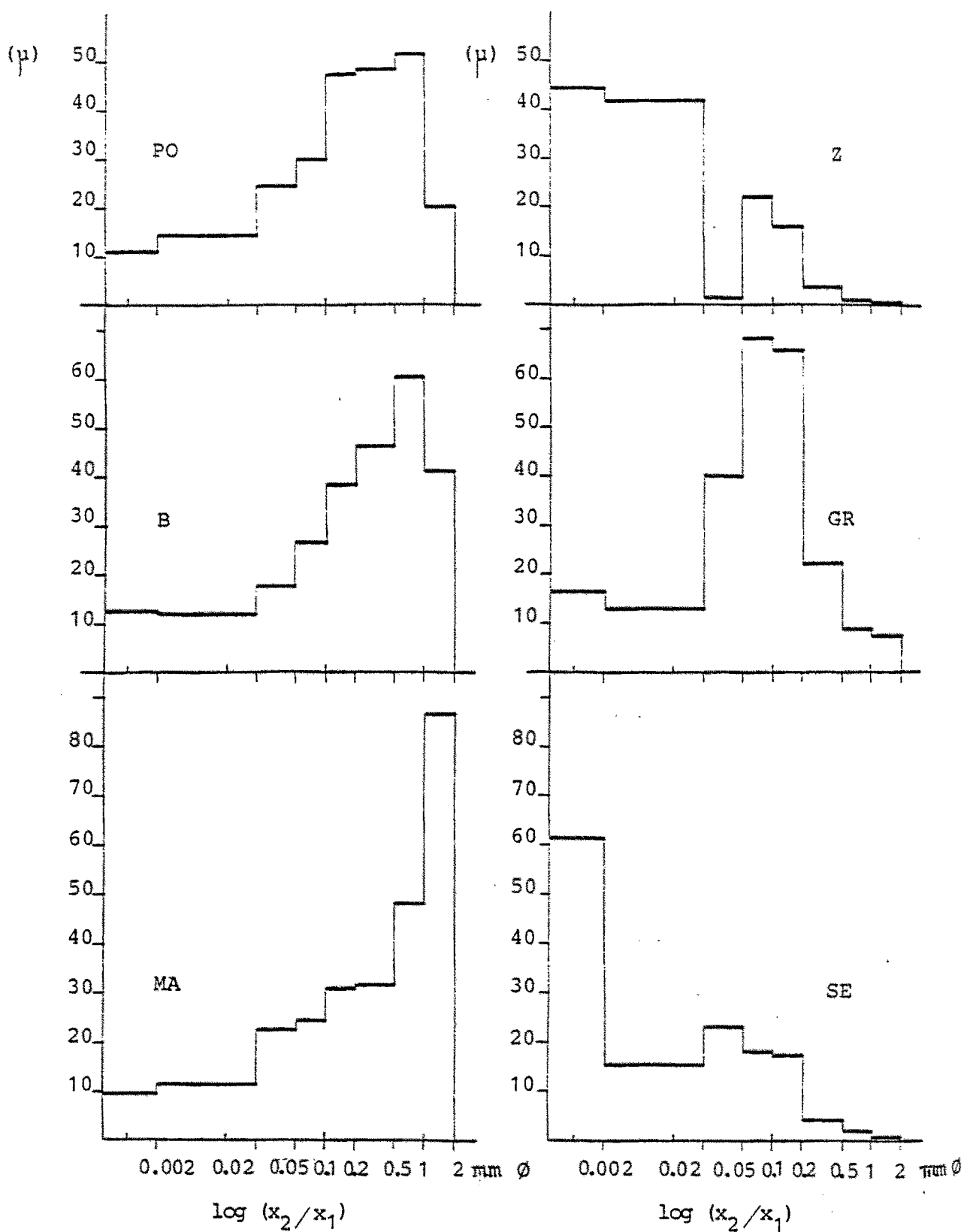


fig.4.1.- Curvas de distribución de frecuencia de las diversas muestras de suelo, deducidas de sus correspondientes análisis granulométricos.

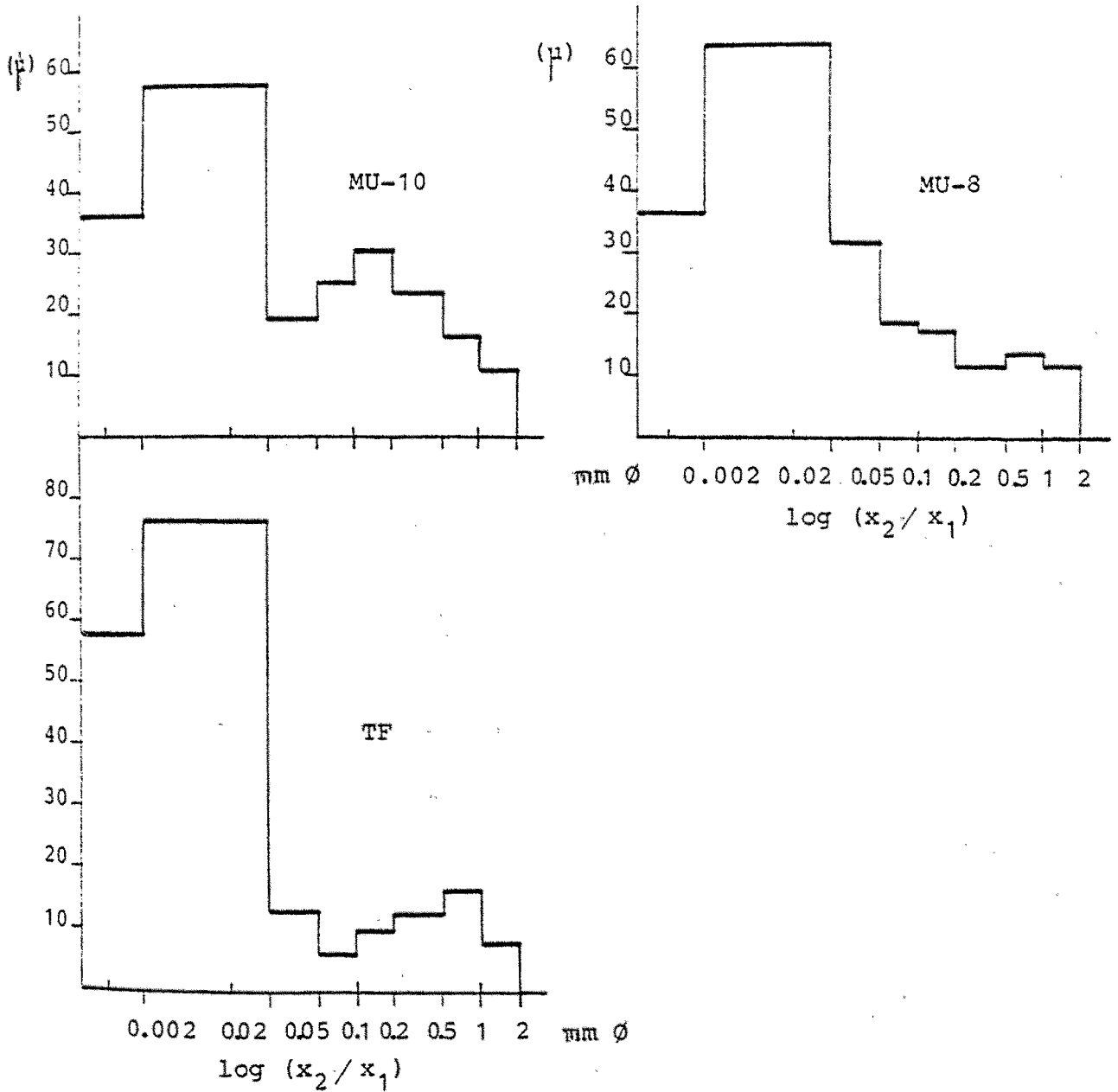


fig.4.2.- Curvas de distribución de frecuencia de las diversas muestras de suelo, deducidas de sus correspondientes análisis granulométricos.

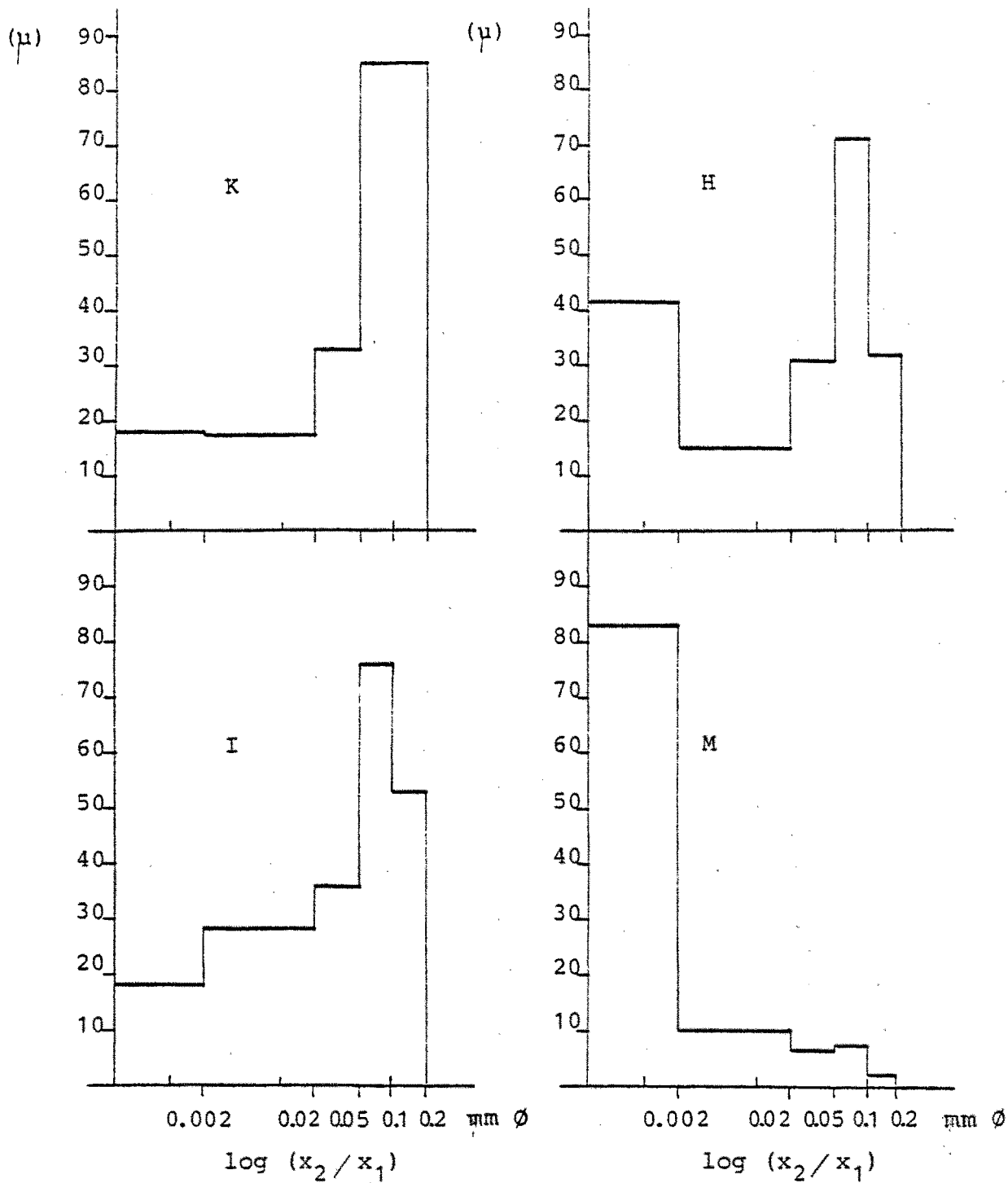


fig.4.3.- Curvas de distribución de frecuencia de las diversas muestras de arcilla, deducidas de sus correspondientes análisis granulométricos.

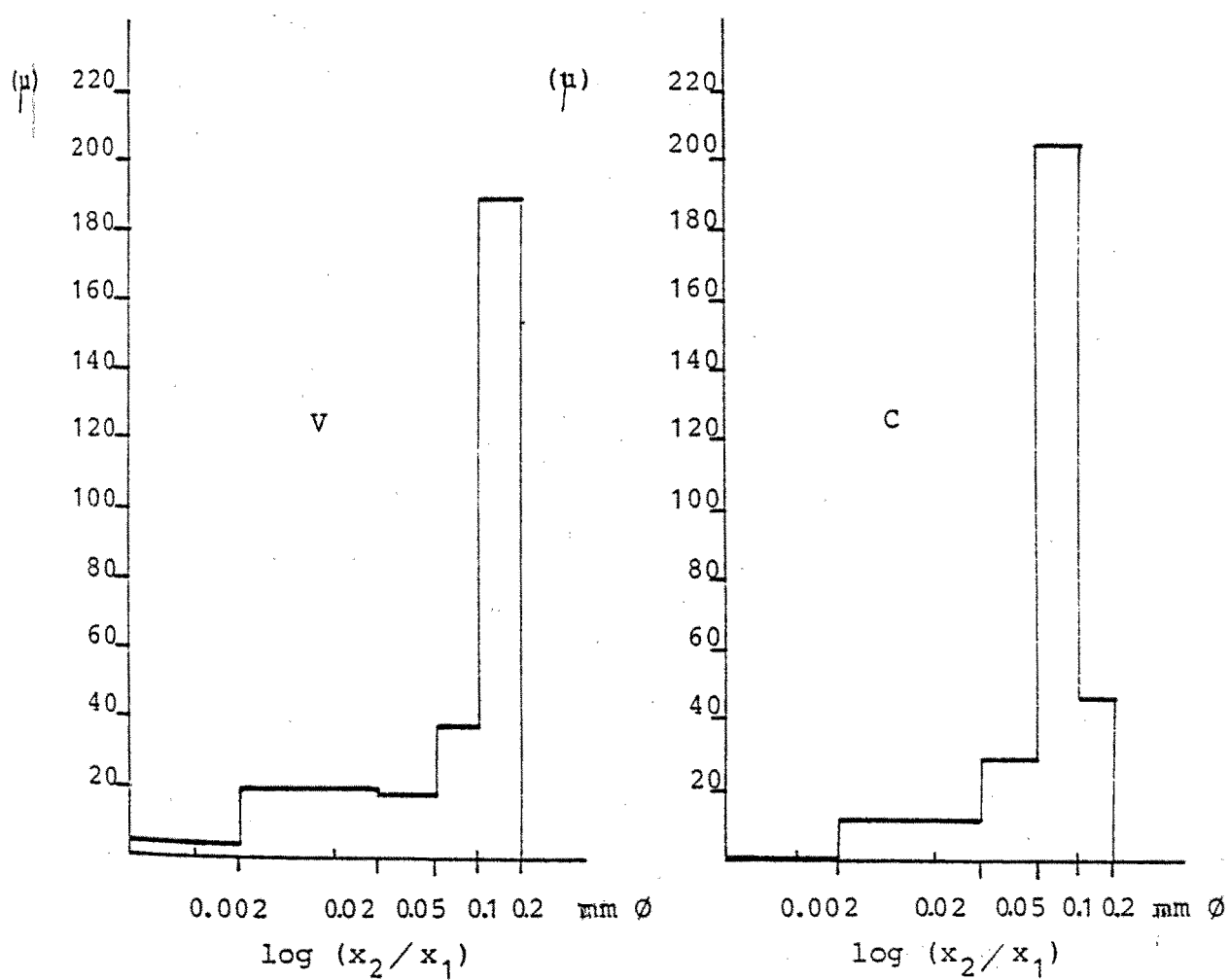


fig.4.4.- Curvas de distribución de frecuencia de las diversas muestras de arcilla, deducidas de sus correspondientes análisis granulométricos.

tamaño comprendido entre los 50 y 200 μm , con una mínima presencia de fracción inferior a los 2.

4.1.2.-Clasificación textural de las muestras de suelo.

En las muestras de suelo, no siempre la fracción predominante en peso resulta ser la más activa desde un punto de vista edafológico. Por ello, es interesante establecer una clasificación en función de la naturaleza de las fracciones texturales que presenten una mayor influencia en la muestra de suelo global, independientemente de que sean o no mayoritarias. Así, se establecen determinadas clasificaciones exturales (triángulos de textura), de acuerdo con unos límites preestablecidos del contenido en fracción arcilla ($< 2 \mu\text{m}$), fracción limo (2-20 según el sistema internacional o 2-50 según U.S.D.A.), y fracción arena (superior a 20 ò 50 μm), expresado en porcentaje respecto al peso de muestra seca a 105 $^{\circ}\text{C}$ y libre de materia orgánica, carbonatos y sales solubles (peso seco de referencia).

El contenido en cada una de las distintas fracciones se determina a partir de los datos obtenidos en la distribución granulométrica, expresándolos respecto al peso seco de referencia y también a peso seco inicial según muestran las tablas 4.13-4.15, y de ellos se deducen las correspondientes clasificaciones texturales de acuerdo con los sistemas U.S.D.A. e internacional, que quedan así mismo reflejadas por su situación general dentro de los triángulos de textura correspondientes (fig. 4.5).

Se observa claramente, la existencia de un grupo im-

tabla 4.13.- Porcentaje de las fracciones texturales de mayor interés en las diversas muestras de suelo, respecto al peso de referencia seco a 105 °C, obtenidos de sus correspondientes análisis granulométricos.

muestra	peso inicial	peso de referencia	% de las distintas fracciones			
			>50 $\mu\text{m } \emptyset$	<50	<20	<2
PO	10.00	8.65	64.44	35.56	25.80	11.12
B	10.00	9.19	68.63	31.37	24.35	12.37
MA	10.00	9.00	69.71	30.29	21.35	9.69
Z	10.00	6.31	13.29	86.71	86.23	44.34
GR	10.00	8.49	54.11	45.89	29.88	16.74
SE	10.00	7.90	13.45	86.55	77.30	61.67
TF	10.00	7.67	18.06	81.94	76.59	58.61
MU-10	10.00	2.27	34.64	65.36	57.64	36.25
MU-8	10.00	4.83	23.14	76.86	64.23	36.69

tabla 4.14.- Porcentaje de fracción arena, limo y arcilla presente en las diversas muestras de suelo, respecto al peso inicial y de referencia, y su correspondiente clasificación textural según el criterio de la USDA.

muestra	% sobre peso referencia			clase textural	% sobre peso inicial		
	arena	limo	arcilla		arena	limo	arcilla
PO	64.44	24.44	11.12	franco arenosa	57.98	21.99	10.01
B	68.63	19.00	12.37	franco arenosa	64.13	17.75	11.57
MA	69.71	20.60	9.69	franco arenosa	63.55	18.78	8.83
Z	13.29	42.37	44.34	arcillo limosa	8.55	27.56	28.52
GR	54.11	29.15	16.74	franco arenosa	46.56	25.08	14.41
SE	13.45	24.88	61.67	arcillosa	11.45	21.17	52.49
TF	18.06	23.33	58.61	arcillosa	15.16	19.58	49.18
MU-10	34.64	29.11	36.25	franco arcillosa	8.98	7.55	9.40
MU-8	23.14	40.17	36.69	franco arcillosa	11.65	20.22	18.47

tabla 4.15.- Porcentaje de fracción arena, limo y arcilla, presente en las diversas muestras de suelo, respecto al peso inicial y de referencia, y su correspondiente clasificación textural según el criterio internacional.

muestra	% sobre peso referencia			clase textural	% sobre peso inicial		
	arena	limo	arcilla		arena	limo	arcilla
PO	74.20	14.68	11.12	franco arenosa	66.76	13.21	10.01
B	75.65	11.98	12.37	franco arenosa	70.69	11.19	11.57
MA	78.65	11.66	9.69	franco arenosa	71.70	10.63	8.83
Z	13.77	41.89	44.34	ligeramente arcillosa	8.86	26.95	28.52
GR	70.12	13.14	16.74	franco ar- cillo are- nosa	60.34	11.30	14.41
SE	22.70	15.63	61.67	fuertemente arcillosa	19.32	13.30	52.49
TF	23.41	17.98	58.61	fuertemente arcillosa	19.64	15.09	49.18
MU-10	42.36	21.39	36.25	ligeramente arcillosa	10.98	5.55	9.40
MU-8	35.77	27.54	36.69	ligeramente arcillosa	18.01	13.86	18.47

portante de muestras donde la fracción arena ejerce mayormente su influencia sobre las características del suelo, aunque poseen suficiente arcilla y limo como para darles una buena estructuración, y por lo tanto clasificables como franco-arenosos (PO, B, MA y GR). Por el contrario, existe otro grupo constituido por SE y TF, en los que la fracción arcilla es en mucho la más activa y prácticamente la única existente por lo que deben de clasificarse como arcillosas; mientras que MU-10 y MU-8 se clasifican como franco-arcillosas, por poseer además cantidades mínimas pero efectivas de arena y limo que le dotan de una actividad menos extrema. Finalmente, Z debe clasificarse como arcillo-limosa por cuanto que son ambas las fracciones finas dominantes, si bien con una mayor actividad por parte del limo.

4.1.3.- Mineralogía de suelos y arcillas.

Un estudio complementario de importante interés edáfico, es el conocimiento de los diversos minerales que integran las muestras de suelo y arcilla, así como una estimación orientativa de la abundancia de cada uno de ellos. Evidentemente, la heterogeneidad de las muestras de suelo, hace que las diversas fracciones texturales se caractericen por una composición mineralógica variable y dependiente del grado de alterabilidad y morfología de cada uno de los minerales presentes. Sin embargo, la naturaleza de dichos minerales suele quedar definida mediante el estudio de dos fracciones especialmente importantes: fracción gruesa (arena) y fracción fina o arcillosa (inferior a $2\mu\text{m}$) ya que las fracciones texturales intermedias suelen ser fruto de

un mayor o menor grado de alteración e interacción de las fracciones límite consideradas.

Por tanto, el estudio de la mineralogía de las muestras de suelo debe ser efectuado en ambas fracciones y por técnicas necesariamente distintas, como son la mineralogía óptica por microscopio petrográfico (fracción gruesa) y difracción de rayos-X (fracción fina).

En el caso de las arcillas, debido a la mayor homogeneidad en su constitución, aunque no en el grado de agregación, tan sólo es necesario el estudio por difracción sobre la fracción fina para su identificación y estimación cuantitativa.

El estudio mineralógico de las muestras de suelo y arcilla, se realiza de acuerdo con las técnicas e instrumentación adecuadas, ya descritas con anterioridad en los apartados 3.5.1.G. y 3.5.2.D.

A.- Mineralogía óptica de la fracción gruesa.

Se parte de la fracción superior a los 50 μm (obtenida previamente en el análisis granulométrico de cada uno de los suelos sometidos a estudio, o de separación de las diferentes fracciones para análisis químico-físicos y mineralógicos) homogeneizando el tamaño de partícula por separación de la fracción arena fina (50-500 μm), y efectuando una separación densimétrica con bromoformo ($d \approx 2.9$) para obtener las fracciones "pesada" y "ligera", que son lavadas con alcohol y secadas a 105 $^{\circ}\text{C}$ para conocer el porcentaje en peso de cada una de ellas. Cada una de estas fracciones, se analiza posteriormente por observa-

ción óptica de las muestras fijadas en bálsamo de Canada (fracción ligera), e incluidos en nitrobenzol-clorobenzol (fracción pesada), para diferenciar mediante el estudio de la morfología y del comportamiento óptico, los minerales que las integran; haciendo simultaneamente un recuento estimado de su abundancia en porcentaje respecto al número de granos, así como de los minerales "opacos" y "transparentes" presentes.

La técnica empleada, así como los criterios de identificación utilizados, se basan en las recomendaciones de J. Pérez Mateos (275), centrando la atención en las especies minerales más características.

Los resultados obtenidos, se hallan agrupados en las tablas 4.16-4.19 y permiten observar ciertas características de interés general.

En primer lugar, se pone de manifiesto que en la fracción arena de las muestras analizadas, la fracción ligera es la más abundante con valores superiores al 95% en peso, a excepción de TF en la que la fracción pesada llega al 30%, y en menor grado MU-10, MA y GR, con valores entre el 5 y el 10%. Además, la fracción ligera dominante, está constituida prácticamente en su totalidad por minerales transparentes, excepto nuevamente en TF que está dominada por los opacos (80%); mientras que en la fracción pesada (poco importante en peso), los materiales transparentes siguen predominando aunque en menor cuantía (> 50%), salvo en TF donde se mantiene prácticamente la misma proporción que en la fracción ligera.

En cuanto a las especies minerales presentes, cabe

destacar que en general el Cuarzo y el Feldespato son lógicamente los dominantes en la fracción ligera (aunque en el caso de TF se encuentren tal sólo parte de los minerales característicos de la fracción pesada), pero debe tenerse en cuenta que en las muestras SE, MU-10 y MU-8, existe una proporción mínima de feldespatos y que P, B, MA, Z y GR, presentan cantidades importantes de Mica, particularmente B con un 45% y PO con un 28% en número.

Respecto a la fracción pesada, de mínima importancia en peso salvo en TF, debe constatarse que existen minerales de alta estabilidad como el Circón (muy abundante en MA, SE, MU-10 y MU-8) que se presenta en distintas proporciones en la totalidad de las muestras, al igual que el Rutilo, aunque en menor extensión. Otro de los minerales presentes en la mayoría de las muestras en proporción importante, es la Hematites (con diferente grado de alteración), que llega a ser dominante en PO y TF, así como en GR en menor proporción, aunque tan sólo en las dos últimas muestras y debido al elevado grado de alteración que presenta, se manifiesta su presencia por la coloración roja característica. Además, entre otros minerales presentes con un carácter más local, encontramos la Mica (fundamentalmente Biotita), importante en muestras como P, B, GR y en menor grado MA y Z y que es característica de los terrenos graníticos; la Magnetita, presente en MU-8, MU-10, MA y SE; la Epidota en B; la Augita y Hornblenda en TF (anfíboles de naturaleza volcánica o basáltica); el Granate en MA, Z, GR, MU-10 y MU-8; y otros minerales como Turmalina, Distena, Ilmenita, etc.

tabla 4.16.- Porcentaje en peso de las fracciones pesada y ligera, obtenidas mediante separación densimétrica para el estudio de la mineralogía de la fracción gruesa, y porcentaje estimado del número de granos opacos y transparentes presentes en cada una de ellas.

muestra	% peso		% nº granos			
	f. pesada	f. ligera	f. pesada opac.	f. pesada trans.	f. ligera opac.	f. ligera trans.
PO	0.2	99.8	61	39	-	100
B	1.3	98.7	43	57	-	100
MA	8.5	91.5	34	66	-	100
Z	0.8	99.2	31	69	-	100
GR	5.8	94.2	34	66	-	100
SE	0.2	99.8	35	65	-	100
TF	28.1	71.9	76	24	80	20
MU-10	2.4	97.6	23	77	-	100
MU-8	9.0	91.0	31	69	-	100

tabla 4.17.- Relación de las especies minerales presentes en la fracción gruesa de las diversas muestras de suelo, y estimación cuantitativa de su abundancia expresada en porcentaje del número de granos.

muestra	fracción ligera		fracción pesada			
	especie	%	especie	%	especie	%
PO	Quarzo	44	Hematites	>50	Rutilo	<10
	Feldespatos	28	Mica (B)	>10	Circón	<10
	Mica (B)	28				
B	Quarzo	36	Hematites	>25	Circón	>10
	Feldespatos	19	Epidota	>25	Rutilo	<10
	Mica (B)	45	Mica (B)	>10		
MA	Quarzo	32	Circón	>25	Granate	<10
	Feldespatos	57	Magnetita	>10	Distena	<10
	Mica (B)	11	Hematites	>10	Mica (B)	<10
			Rutilo	<10		

tabla 4.18.- Relación de las especies minerales presentes en la fracción gruesa de las diversas muestras de suelo, y estimación cuantitativa de su abundancia expresada en porcentaje del número de granos.

muestra	fracción ligera		fracción pesada			
	especie	%	especie	%	especie	%
Z	Quarzo	51	Hematites	>25	Rutilo	<10
	Feldespato	35	Circón	>10	Mica (B)	<10
	Mica (B)	14	Granate	>10		
GR	Quarzo	53	Hematites	>25	Granate	<10
	Feldespato	40	Circón	>10	Distena	<10
	Mica (B)	7	Rutilo	>10	Turmalina	<10
			Mica (B)	>10		
SE	Quarzo	78	Circón	>25	Distena	<10
	Feldespato	22	Hematites	>10	Epidota	<10
	Mica	nd	Magnetita	<10	Rutilo	<10
			Ilmenita	<10	Turmalina	<10

tabla 4.19.- Relación de las especies minerales presentes en la fracción gruesa de las diversas muestras de suelo, y estimación cuantitativa de su abundancia expresada en porcentaje del número de granos.

muestra	fracción ligera		fracción pesada			
	especie	%	especie	%	especie	%
TF	Quarzo	-	Hematites	>50	Horblenda	<10
	Feldespato	-	Augita	>25	Epidota	<10
	Mica	-				
MU-10	Quarzo	75	Circón	>50	Hematites	>10
	Feldespato	25	Magnetita	>10	Ilmenita	<10
	Mica	nd				
MU-8	Quarzo	74	Circón	>50	Rutilo	<10
	Feldespato	26	Magnetita	>10	Granate	<10
	Mica	nd	Hematites	>10	Distena	<10
			Leucoxeno	<10		

B.- Mineralogía de la fracción fina.

Tanto para las muestras de suelo como para las arcillas, se utiliza la fracción fina inferior a los 2 μm de \emptyset , para efectuar el análisis mineralógico. Esta fracción no procede del estudio granulométrico ya que la dispersión con hexametafosfato dificulta la identificación posterior, por lo que se ha obtenido mediante el método de Roberts (apartados 3.5.1.E y 3.5.2.C).

Las fracciones inferiores a 2 μm así obtenidas, procedentes de suelos y arcillas, son saturadas con Mg^{2+} lavando el exceso del mismo y utilizadas posteriormente para la preparación de los correspondientes "agregados orientados", que una vez secos al aire son empleados para la determinación mineralógica mediante difracción de rayos-X. En este caso y para una misma muestra, se han realizado tres preparaciones con los tratamientos clásicos: N (normal, seco al aire), Q (tratado térmicamente a 550 $^{\circ}\text{C}$) y EG (saturado con etilenglicol).

Los difractogramas obtenidos para cada una de las muestras, que se adjuntan reducidos en el anexo, permiten deducir los espaciados reticulares característicos y sus variaciones en función del tipo de tratamiento efectuado, el conjunto de los cuales aparecen sintetizados en las tablas 4.20-4.25.

Puede constatarse en el caso de las arcillas, que las muestras analizadas se corresponden efectivamente con los tipos seleccionados y proporcionados por la Ward's (K, H, I, M, V y C). Sin embargo, la diferenciación por rayos-X de la H respecto a la K no aparece clara, puesto que no se observa desplazamiento del espaciado reticular a la zona de los 10 \AA ni en el diagrama

N ni en el tratado con EG (factible en caso de H deshidratada, 7.2-7.4 Å) y tan sólo se observa un marcado desorden cristalino y un ligero desplazamiento a los 7.4 Å. En el caso de la V, se detecta además la presencia de materiales illíticos y algo de Clorita como impurezas.

En lo referente a las muestras de suelo, parecen existir dos importantes grupos. Uno de ellos integrado por muestras como PO, B, MA, Z y GR, donde predominan los minerales arcillosos tipo Illita (de CIC teórica, media) secundados por otros, especialmente la Vermiculita y en menor frecuencia la Clorita, formando interestratificados de tipo (14-10) como consecuencia de un proceso de vermiculitización o cloritización de micas e illitas. El segundo grupo (SE, TF, MU-10 y MU-8), corresponde a muestras con predominio de minerales arcillosos tipo Montmorillonita o Vermiculita (de alta CIC teórica), generalmente acompañados de Illita y en ocasiones de Clorita, formando así mismo interestratificados varios (10-14).

Debe tenerse en cuenta que la difracción de rayos-X, sólo permite una estimación relativa del contenido de los diversos minerales en la muestra, atendiendo especialmente a las diferencias de intensidad de las difracciones más características y sus variaciones con los diferentes tratamientos, que en ocasiones no responden a la realidad, debido a la influencia de factores tales como grado de cristalinidad, tratamiento, etc.

Para la identificación de los diversos tipos de arcilla, se ha utilizado el criterio expuesto por Thorez (278) sintetizado en la tabla 3 del anexo. Así, para la K se consideran

las difracciones básicas de 7.1 y 3.6 Å, invariables por tratamiento con EG y que desaparecen totalmente por tratamiento térmico, a diferencia de V y C donde estas variaciones no suelen ser siempre tan intensas y poseen además otras difracciones importantes a 14 y 4.7 Å. En el caso de la H, se analizan los posibles desplazamientos de la difracción 7.1 de la K, hacia la zona 7.4 ó 9-10 Å según sea deshidratada o hidratada, en los difractogramas N y EG; así como el menor grado de ordenación cristalina, que se traduce en una reducción notable de las intensidades correspondientes. Los materiales illíticos, se caracterizan basándose en sus tres difracciones básicas (10, 5 y 3.3 Å) y su estabilidad frente a los diversos tratamientos. En el caso de la M, se recurre a su espaciado de 14-15 Å y su variación al glicolar (desplazamiento a 17 Å) y al calentar (desplazamiento a 10 Å), además de sus posibles difracciones secundarias a 5.1 y 3.0 y la aparición de la difracción a 8.9 por glicolación. Finalmente en el caso de la V y C, se considera el espaciado de 14 Å (de máxima intensidad en la V y no necesariamente en la C, que normalmente es la de 7) y su variación con el tratamiento térmico que reduce a 10 Å la difracción principal de la V (diferencia con la C que a lo sumo desciende a 13.5); además del examen de otras difracciones que pueden presentarse en la V y siempre en la C, a 7, 4.7 y 3.5 Å y que pueden ser afectadas por una disminución de la intensidad o desaparición por glicolación en el caso de la V y en ambos casos (V y C) por tratamiento térmico.

tabla 4.20.- Difracciones características de los tipos de arcillas presentes en las diversas muestras de suelo, obtenidas por difracción de rayos-X.

muestra: PO

N			EG			Q		
2θ	dÅ	I	2θ	dÅ	I	2θ	dÅ	I
6.3	14.07	8	6.3	14.07	12	6.3	14.07	5
7.5	11.77		7.5	11.77		7.5	11.77	
8.7	10.15	15	8.7	10.15	15	8.7	10.15	30
12.1	7.31	10	12.3	7.19	13	17.6	5.03	8
17.6	5.03	3	17.8	4.98	10	26.5	3.36	45
18.1	4.90	8	18.3	4.84	15			
24.7	3.60	5	24.9	3.57	15			
26.5	3.36	10	26.6	3.35	30			

Predominio de Illita, presencia de Vermiculita, e indicios de Clorita e interestratificados 10-14 (I-V, I-C, C-V)

muestra: B

N			EG			Q		
2θ	dÅ	I	2θ	dÅ	I	2θ	dÅ	I
5.5	16.05	15	6.1	14.48	15	6.0	14.72	7
6.2	14.24		6.8	12.99		7.5	11.78	12
8.6	10.27	45	8.5	10.39	55	7.9	11.18	
9.9	8.93	8	10.1	8.75	8	8.9	9.93	70
12.1	7.31		12.2	7.25		17.8	4.98	5
17.5	5.06	5	17.5	5.06	5	26.9	3.31	25
18.6	4.77	2	18.4	4.82	3			
25.5	3.49	5	24.7	3.48	5			
26.4	3.37	15	26.5	3.36	20			

Predominio de Illita, presencia débil de Vermiculita, e indicios de Clorita e interestratificados 10-14 (I-V, I-C, C-V)

muestra: MA

N			EG			Q		
2θ	dÅ	I	2θ	dÅ	I	2θ	dÅ	I
5.5	16.05	42	5.3	16.66	50	6.5	13.59	10
5.9	14.97	45	6.0	14.72		8.0	11.04	20
6.3	14.02	37	7.0	12.62	25	8.9	9.93	55
7.7	12.62	20	8.4	10.52		17.8	4.98	10
8.6	10.27		8.8	10.04	40	26.8	3.32	25
8.9	9.93	35	9.7	9.11	10			
10.1	8.75	8	11.5	7.69				
11.6	7.62		12.3	7.19	25			
12.4	7.13	20	17.8	4.98	20			
17.9	4.95	10	18.5	4.79	5			
18.4	4.82	5	21.3	4.17	5			
25.0	3.56	10	25.0	3.56	35			
26.9	3.31	20	26.8	3.32	55			
29.2	3.05	3						

Predominio Illita-Vermiculita, indicios de Montmorillonita y Clorita e interestratificados 10-14 (I-V, I-M, I-C, V-M, C-V).

tabla 4.21.- Difracciones características de los tipos de arcilla presentes en las diversas muestras de suelo, obtenidas por difracción de rayos-X.

muestra: Z

N			EG			Q		
2θ	dÅ	I	2θ	dÅ	I	2θ	dÅ	I
6.2	14.24	25	6.2	14.24	30	6.5	13.59	20
☐ 6.7	13.18	15	☐ 6.7	13.18	20	☐ 6.9	12.80	15
8.0	11.04		8.0	11.04		8.2	10.77	
8.8	10.04	45	8.8	10.04	50	9.0	9.82	45
12.5	7.07	20	12.4	7.13	25	17.9	4.95	10
17.8	4.98	20	17.8	4.98	30	26.8	3.32	30
18.8	4.72	10	18.7	4.74	15			
25.2	3.53	15	25.1	3.54	30			
26.7	3.34	30	26.6	3.35	80			
31.5	2.84	5	31.5	2.84	5			
			35.9	2.50	5			

Predominio de Illita, presencia notable de Clorita, e indicios de Vermiculita e interestratificados 10-14 (I-C, I-V, C-V)

muestra: GR

N			EG			Q		
2θ	dÅ	I	2θ	dÅ	I	2θ	dÅ	I
						6.3	14.02	8
6.0	14.72	25	6.2	14.24	25	☐ 6.8	12.99	10
☐ 6.8	12.99	10	☐ 7.0	12.62	15	8.4	10.52	
8.0	11.04	15	8.5	10.39	20	8.8	10.04	35
8.7	10.15	30	8.8	10.04	30	17.7	5.01	10
12.2	7.25	15	12.3	7.19	15	18.2	4.87	3
17.6	5.03	10	17.7	5.01	15	26.7	3.34	20
18.3	4.84	5	18.4	4.82	5			
24.8	3.59	5	24.9	3.57	20			
26.7	3.34	15	26.7	3.34	40			

Predominio de Illita, presencia de Vermiculita, e indicios de Clorita e interestratificados 10-14 (I-V, I-C)

tabla 4.22.- Difracciones características de los tipos de arcilla presentes en las diversas muestras de suelo, obtenidas por difracción de rayos-X.

muestra: SE

	N			EG			Q		
	2 θ	d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I	2 θ	d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I	2 θ	d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I
┌	5.2	16.98	40	5.2	16.98	20	6.5	13.59	15
	6.1	14.48		6.0	14.72	17	7.4	11.94	15
	6.3	14.02	43	6.7	13.18	10	9.0	9.82	40
└	6.6	13.38	30	8.7	10.15	10	17.9	4.95	5
	8.6	10.27	25	12.3	7.19	4	26.8	3.32	20
	8.9	9.93	25	17.8	4.98	3			
	12.3	7.19	12	18.5	4.79	2			
	17.5	5.06	3	19.7	4.48	10			
	17.8	4.98	7	20.8	4.27	3			
	18.8	4.72	4	24.8	3.59	5			
	25.1	3.54	10	26.5	3.36	20			
	26.9	3.31	15						

Predominio de Montmorillonita-Vermiculita, presencia notable de Illita y de interestratificados V-M, e indicios de Clorita e interestratificados 10-14 (I-M, I-V, I-C)

muestra: TF

	N			EG			Q			
	2 θ	d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I	2 θ	d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I	2 θ	d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I	
	5.7	15.49	>>100	5.2	16.98	>>100	┌	5.7	15.49	15
	8.7	10.15	15	8.6	10.27	20		6.7	13.18	
	12.2	7.25	5	10.4	8.50	10		7.3	12.10	10
	17.4	5.09	5	12.3	7.19	5		8.4	10.52	20
	17.6	5.03	5	15.4	5.75	5		9.0	9.82	25
	18.1	4.89	3	17.8	4.98	10		17.7	5.01	5
	25.0	3.56	5	18.5	4.79	5		18.5	4.79	5
	26.7	3.34	5	24.9	3.57	15		25.5	3.49	5
	29.1	3.06	5	26.7	3.34	30		26.8	3.32	15
								27.6	3.23	25

Predominio de la Montmorillonita, débil presencia de Illita y Clorita, e indicios de Vermiculita e interestratificados 10-14 (I-M, I-C, C-M, V-M)

tabla 4.23.- Difracciones características de los tipos de arcilla presentes en las diversas muestras de suelo, obtenidas por difracción de rayos-X.

muestra: MU-10

N			EG			Q		
2 θ	d $\overset{\circ}{\text{Å}}$	I	2 θ	d $\overset{\circ}{\text{Å}}$	I	2 θ	d $\overset{\circ}{\text{Å}}$	I
6.1	14.47	65	6.1	14.47	70	6.4	13.80	10
6.9	12.80	50	6.7	13.18	55	8.9	9.93	25
7.2	12.27	35	7.2	12.27	50	17.8	4.98	5
8.7	10.15	50	8.7	10.15	60	26.8	3.32	15
12.3	7.19	25	12.3	7.19	25			
17.7	5.01	20	17.7	5.01	25			
18.6	4.77	12	18.6	4.77	20			
24.9	3.57	15	24.9	3.57	25			
26.7	3.34	30	26.7	3.34	40			
31.4	2.85	5	31.3	2.85	5			

Predominio de Vermiculita, presencia notable de Illita, presencia de Clorita, e indicios de interestratificados 10-14 (I-V, I-C, C-V)

muestra: MU-8

N			EG			Q		
2 θ	d $\overset{\circ}{\text{Å}}$	I	2 θ	d $\overset{\circ}{\text{Å}}$	I	2 θ	d $\overset{\circ}{\text{Å}}$	I
6.0	14.72	65	5.2	16.98	80	6.3	14.02	15
8.8	10.04	35	8.9	9.93	40	6.6	13.38	10
12.4	7.13	5	10.4	8.50	8	7.7	11.47	15
17.8	4.98	15	12.4	7.13	5	8.8	10.04	65
18.6	4.77	5	15.7	5.64	5	17.7	5.01	15
25.2	3.53	5	17.8	4.98	20	26.7	3.34	30
26.8	3.32	20	18.6	4.77	5			
29.4	3.03	3	20.9	4.25	5			
			25.1	3.54	10			
			26.7	3.34	65			
			31.5	2.84	5			

Predominio de la Montmorillonita, presencia notable de Illita, e indicios de Clorita e interestratificados 10-14 (I-M, C-M, I-C)

tabla 4.24.- Difracciones características de los tipos de arcilla presentes en las diversas muestras, obtenidas por difracción de rayos-X

muestra: K.

2 θ	N d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I	2 θ	EG d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I	2 θ	Q d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I
12.2	7.25	90	12.2	7.25	100	--	--	--
24.7	3.60	40	24.7	3.60	55	--	--	--

Kaolinita exenta de impurezas

muestra: H.

2 θ	N d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I	2 θ	EG d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I	2 θ	Q d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I
12.1	7.31	35	12.0	7.37	40	--	--	--
25.0	3.56	15	24.7	3.60	25	--	--	--

Halloisita deshidratada o
Kaolinita mal cristalizada

muestra: I.

2 θ	N d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I	2 θ	EG d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I	2 θ	Q d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I
6.0	14.72	3	6.0	14.72	3	6.2	14.24	3
8.7	10.15	35	8.7	10.15	35	8.9	9.93	30
12.3	7.19	4	12.3	7.19	4	17.9	4.95	10
17.6	5.03	10	17.6	5.03	10	26.8	3.32	15
18.7	4.74	3	18.7	4.74	3			
25.1	3.54	4	25.1	3.54	4			
26.5	3.36	20	26.5	3.36	20			

Illita con indicios de Clorita

tabla 4.25.- Difracciones características de los tipos de arcilla presentes en las diversas muestras, obtenidas por difracción de rayos-X.

muestra: M.

N			EG			Q		
2 θ	d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I	2 θ	d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I	2 θ	d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I
5.9	14.97	>>100	5.4	16.35	>>100	9.2	9.60	>100
8.7	10.15	10	8.7	10.15	7	18.7	4.74	20
17.6	5.03	25	10.4	8.50	20	26.7	3.34	5
26.5	3.36	5	15.7	5.60	35	28.2	3.16	35
29.4	3.03	15	20.9	4.25	10			
			26.4	3.37	60			

Montmorillonita con indicios de Illita

muestra: V.

N			EG			Q		
2 θ	d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I	2 θ	d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I	2 θ	d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I
6.0	14.72	>>100	6.1	14.48	>100	6.4	13.80	35
8.4	10.52	30	8.4	10.52	20	8.9	9.93	>100
12.3	7.19	30	12.3	7.19	15	12.6	7.02	10
17.5	5.06	3	17.6	5.03	3	17.7	5.01	3
18.4	4.82	15	18.6	4.77	10	18.8	4.72	10
18.5	4.79	15	24.9	3.57	20	25.2	3.53	10
24.7	3.60	30	26.2	3.40	10	26.6	3.35	15
24.9	3.57	25	31.1	2.87	10	31.7	2.82	5
26.1	3.42	10						
31.0	2.88	30						

Vermiculita impurificada por la presencia de Clorita e Illita

muestra: C.

N			EG			Q		
2 θ	d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I	2 θ	d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I	2 θ	d $\overset{\circ}{\text{A}}$	I
6.3	14.02	45	6.0	14.72	50	6.4	13.80	50
12.5	7.07	60	12.3	7.19	75	12.6	7.02	15
18.8	4.72	30	18.5	4.79	40	18.8	4.72	5
25.1	3.54	30	24.9	3.57	35	25.2	3.53	10
31.5	2.84	5	31.3	2.85	5	31.6	2.83	5

Clorita exenta de impurezas

4.1.4.-Características químico-físicas de las muestras de suelo.

Paralelamente al estudio granulométrico y mineralógico, es necesario estudiar las características químico-físicas más importantes de las muestras de suelo, algunas de las cuales condicionan notablemente el comportamiento y la respuesta del mismo. Así, los parámetros estudiados son: humedad, pH, carbonatos, salinidad, materia orgánica y nitrógeno. Los valores obtenidos en cada caso, se han agrupado en las tablas 4.26-4.29 y los métodos utilizados son descritos en el apartado 3.5.1.H-M.

A.- Humedad.

Se determina en muestra de suelo seca al aire e inferior a 2 mm de \emptyset , por pérdida de peso tras el secado hasta peso constante a 105-110 $^{\circ}$ C, con el fin de poder cuantificar los diversos parámetros respecto al peso de muestra seca a 105 $^{\circ}$ C.

Los valores obtenidos se detallan en la tabla 4.26 y puede observarse que las muestras secas al aire retienen una humedad comprendida entre el 1 y el 15%, destacando PO (3.84), MU-8 (4.07), SE (7.19), TF (8.57) y MU-10 (12.57), cuyos contenidos en agua obedecen a una presencia notable de materia orgánica (PO), o bien de arcillas inchables tipo Montmorillonita (SE, TF, MU-8 y MU-10) y a la existencia de determinadas sales como el yeso que aparece en cantidades importantes en MU-8 y MU-10.

B.- pH.

La determinación de pH se realiza potenciométricamente sobre pasta saturada, en H_2O y en KCl N, a fin de obtener el pH actual y el potencial de las muestras de suelo.

Los resultados, muestran claramente una variación del pH actual entre 5.9 y 8.3, englobando por tanto desde suelos de naturaleza ácida o neutra (PO y B) hasta suelos básicos (TF). El pH potencial, oscila entre 5.2 y 7.35 y las diferencias entre ambos pH se mantienen entre 0.3 y 1 unidad de pH, indicando la existencia de suelos con posible riesgo de salinización (<0.5).

C.- Carbonatos.

Se determina su contenido en la muestra de suelo seca al aire mediante el calcímetro de Bernard. Los resultados obtenidos indicados en la tabla 4.26, presentan una variación del contenido total de carbonatos entre 0 y 50%, lo que supone la existencia de muestras exentas de carbonatos ($<1\%$) como PO y B que son suelos ácidos o neutros, y una serie importante de muestras calcáreas con porcentaje variable entre 1 y 50% que se corresponden con los suelos de naturaleza básica.

D.- Salinidad.

El estudio de la salinidad, realizado por determinación de la conductividad eléctrica standar (CE a 25 °C) en un extracto acuoso 1:5 p/v, conduce a unos valores en mmhos/cm que oscilan entre 0.13 y 2.40, que convertidos en sus equivalentes aproximados en pasta saturada ($\times 2.5$) presentan unos valores extremos de 0.3 y 6.0 mmhos/cm. Ello indica, de acuerdo con el criterio de salinidad establecido por el Laboratorio de Salinidad de Riverside (USA), la presencia de muestras con diversas características de salinidad. Así, frente a PO, MA, Z y GR de carácter no salino, y B débilmente salina, tenemos el grupo in-

tegrado por SE, TF, MU-10 y MU-8 clasificables plenamente dentro de los suelos salinos.

Sin embargo, el estudio de la salinidad de las muestras, requiere conocer así mismo, la naturaleza de las sales presentes y su cuantificación. Por ello, se ha realizado también en el extracto acuoso 1:5 p/v, la determinación cuantitativa de las especies aniónicas y catiónicas de mayor interés en los suelos (CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) según las técnicas descritas en el apartado 3.5.1.J.

Los resultados de la tabla 4.27, ponen en evidencia que en ninguna de las muestras consideradas, se aprecia la presencia de CO_3^{2-} solubles, aunque si de HCO_3^- en cantidades del orden de 0.1-1.26 meq/100 g de suelo seco a 105 °C, que parecen aumentar con el contenido global en CO_3^{2-} . En el caso del Cl^- , el contenido está entre 0.11 y 6.28, encontrándose valores importantes en TF (4,73) y SE (6.28). Finalmente, el SO_4^{2-} soluble en agua, tan sólo es detectado en las muestras TF (1.68), SE (2.27), B (5.56), así como en MU-8 y MU-10 con 15.70 y 13.63 meq/100 g respectivamente, lo que supone un valor próximo a la solubilidad máxima del CaSO_4 (15 meq teniendo en cuenta el efecto del ión común ejercido por la presencia de carbonatos). Consecuentemente, en el caso de MU-8 y MU-10 se han realizado sucesivas extracciones con agua en proporción 1:100, hasta disolución total del CaSO_4 , obteniéndose valores globales de 100.3 y 733.6 meq/100 g que corresponden a contenidos del 6.8 y 49.9% en peso de CaSO_4 , respecto al peso de suelo seco a 105 °C.

Respecto a los cationes analizados, los valores de

la tabla 4.28 indican que los niveles de Ca^{2+} son normales, excepto en B y SE (2-5 meq/100 g) que presentan valores ligeramente más altos, y muy especialmente MU-10 y MU-8 que presentan valores próximos al límite de solubilidad del yeso; sin embargo, no se detecta su presencia en PO y TF. En el caso del Mg^{2+} , no se aprecian contenidos especialmente importantes en ninguna de las muestras. Si se aprecian en cambio en el caso del Na^+ , puesto que en TF se alcanza la cota máxima de 7.6 meq/100 g y también en SE y B con 2.7 y 1.2 respectivamente, que corresponden a valores del SAR (relación de absorción del sodio) de 32.81 para TF y de 2.25 y 1.29 para SE y B respectivamente, lo que supone en el primero de los casos un riesgo elevado de saturación del complejo de cambio por sodio. En conjunto pues, la suma de cationes solubles analizados alcanza valores de 0-17 meq/100 g de suelo seco, correspondiendo un valor mínimo a PO y máximos a B (5.9), TF (7.8), SE (8.5), MU-8 (15.4) y MU-10 (16.8).

La naturaleza de la salinidad encontrada, varía pues en cada una de las muestras. En el caso de B, muestra débilmente salina, existe un predominio de CaSO_4 y KCl (probablemente procedentes del abonado con K_2SO_4 o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, de la proximidad del mar y de la liberación del Ca^{2+} y K^+ por alteración de feldspatos y micas); en SE y TF el carácter claramente salino es debido fundamentalmente a la presencia de NaCl y en menor grado CaSO_4 , propio de la salinidad del agua y la aridez del clima; y en MU-8 y MU-10 existe un predominio absoluto de CaSO_4 que deriva de la presencia "in situ" de un horizonte gipsico en el subsuelo.

tabla 4.26.- Características químico-físicas más significativas del conjunto de muestras de suelo estudiadas, con porcentajes referidos a peso de muestra seco a 105 °C.

muestra	% humedad	pH p.s. H ₂ O-KCl N		%CO ₃ ²⁻	EC 1:5 mmhos/cm (≅ p.s.)	%C	%MO	%N	C/N
PO	3.84	6.0	5.2	nd	0.13 (0.32)	4.75	8.17	0.330	14.3
B	1.67	6.8	6.5	0.8	1.30 (3.25)	2.51	4.32	0.231	10.6
MA	1.25	7.7	7.2	4.5	0.28 (0.70)	1.17	2.01	0.103	11.3
Z	1.87	7.9	7.2	32.7	0.33 (0.82)	0.74	1.27	0.102	7.2
GR	1.31	8.1	7.1	9.8	0.13 (0.32)	0.14	0.24	0.029	4.6
SE	7.19	7.5	6.9	10.9	1.80 (4.50)	1.99	3.42	0.190	10.4
TF	8.57	8.2	7.3	14.6	1.55 (3.87)	0.25	0.43	0.023	10.6
MU-10	12.57	7.7	7.4	18.1	2.30 (5.75)	0.90	1.55	0.089	10.1
MU-8	4.07	7.5	7.1	46.2	2.40 (6.00)	0.55	0.95	0.060	9.1

tabla 4.27.- Especies aniónicas solubles de mayor interés, presentes en el extracto acuoso 1:5 p/v de las diversas muestras de suelo, expresadas en meq/100 g de muestra seca a 105 °C.

muestra	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ t.*
PO	nd	0.10	0.16	nd	nd
B	nd	0.16	0.30	5.56	5.56
MA	nd	0.66	0.26	nd	nd
Z	nd	0.74	0.31	nd	nd
GR	nd	0.48	0.11	nd	nd
SE	nd	0.16	6.28	2.27	2.27
TF	nd	1.26	4.73	1.68	1.68
MU-10	nd	0.45	0.26	15.70	733.61
MU-8	nd	0.55	0.24	13.63	100.34

(*) sulfatos solubles totales obtenidos por extracciones sucesivas en agua en proporción 1:100

tabla 4.28.- Especies catiónicas solubles de mayor interés y relación de adsorción de sodio (SAR), presentes en el extracto acuoso 1:5 p/v de las diversas muestras de suelo, expresado en meq/100 g de muestra seca a 105 °C.

muestra	cationes solubles					SAR
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Σ cat. sol.	
PO	nd	nd	0.08	0.11	0.19	-
B	2.85	0.45	1.42	1.18	5.90	1.29
MA	0.71	0.43	0.18	0.21	1.53	0.40
Z	0.63	0.26	0.04	0.22	1.15	0.47
GR	0.08	0.15	0.11	0.08	0.42	0.33
SE	4.63	0.67	0.51	2.69	8.50	2.25
TF	nd	0.20	0.04	7.61	7.85	32.81
MU-10	15.94	0.39	0.13	0.32	16.78	0.15
MU-8	13.89	0.54	0.57	0.45	15.45	0.23

tabla 4.29.- Contenido y fraccionamiento de la materia orgánica en las diferentes muestras de suelo, expresado en porcentaje respecto al total de muestra y al carbono orgánico total (C) de las diferentes formas del mismo.

muestra	%C	%C _{AF}	%C _{AF} /C	%C _{AH}	%C _{AH} /C	%C _H	%C _H /C	%C _L	%C _L /C
PO	4.75	0.23	4.84	1.22	25.68	1.71	36.01	1.59	33.47
B	2.51	0.07	2.79	0.35	13.94	0.95	37.85	1.14	45.42
MA	1.17	0.07	5.98	0.16	13.68	0.88	75.21	0.06	5.13
Z	0.74	0.04	5.41	0.21	28.38	0.45	60.81	0.04	5.40
GR	0.14	0.01	7.14	nd	nd	0.13	92.86	nd	nd
SE	1.99	0.07	3.52	0.37	18.59	1.14	57.29	0.41	20.60
TF	0.25	0.03	12.09	nd	nd	0.22	88.00	nd	nd
MU-10	0.90	0.05	5.56	nd	nd	0.71	78.89	0.14	15.55
MU-8	0.55	0.04	7.27	0.07	12.73	0.32	58.18	0.12	21.82

E.- Materia orgánica.

La materia orgánica (MO) se determina mediante oxidación por vía húmeda según la técnica de Walkley-Black, expresando el resultado en %C (porcentaje de carbono orgánico) o bien en %MO si se multiplica por el factor de van Bemmelen 1.72 .

A través de los resultados obtenidos, puede constatarse que el contenido en MO de las muestras está comprendido entre 0.2 y 8.2% correspondiendo los valores mínimo y máximo a GR y PO respectivamente. Existe pues una gradación importante del contenido en MO, incluyendo suelos muy pobres (< 1%) como GR, TF y MU-8, suelos con un contenido medio (1-2%) entre los que se hallan Z y MU-10, suelos como MA con un contenido aceptable (2-3%), y finalmente suelos con contenidos notables (superiores al 3%) como es el caso de PO, B y SE.

En el estudio de la MO del suelo es muy interesante conocer el tipo y naturaleza de la misma, por lo que se ha considerado conveniente realizar un fraccionamiento según el método indicado en el apartado 3.5.1.L., a fin de conocer el porcentaje de carbono orgánico respecto de la muestra global y del contenido en carbono orgánico total, que se encuentra en las diversas formas: ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH), huminas (H) y libre (L).

Los resultados de la tabla 4.29, denotan la gran variabilidad en lo que se refiere a la naturaleza de la MO de las muestras estudiadas. Parece evidente, que la mayor parte del carbono está en forma de humina (fracción más polimerizada e íntimamente ligada a la fracción mineral a través de un largo pro-

ceso de humificación), alcanzándose valores máximos del orden del 90% del C total en GR y TF y en menor grado en MU-10 y MA, correspondiendo los mínimos a muestras como PO y B (de mayores contenidos en MO pero al parecer menos evolucionada). Respecto a la fracción de ácidos húmicos (con grado de polimerización inferior) podemos apreciar que los valores máximos se encuentran en Z y PO (con un 25% del C total), seguidas de SE, B, MA y MU-8 con valores del orden del 10-20%; mientras que en el resto de muestras no es detectada la presencia de dicha fracción. En cuanto al contenido en ácidos fúlvicos, parece ser que es todavía más reducido (3-12%), siendo TF y GR las muestras con valores superiores, y B y SE las de valor inferior. Finalmente, el contenido en carbono libre o no asociado varía enormemente desde 0 a 50%, con B y PO como muestras con máximo contenido y GR y TF como las de contenido menor.

En general se puede pues indicar, que en muestras como TF y GR de bajo contenido en MO y un grado de evolución muy elevado (contenido en huminas del 90% respecto del C total), existe así mismo un contenido máximo en C_{AF} y mínimo en C_{AH} y C_L ; mientras que en aquellas como PO, B y SE, donde existe un mayor contenido de MO y menor grado de evolución (C_H del 35%), poseen valores mínimos de C_{AF} y máximos en C_{AH} y C_L .

F.- Nitrógeno y relación C/N.

Su determinación se ha efectuado por digestión catalizada de la muestra de suelo y valoración previa destilación del nitrógeno amoniacal, según el método de Kjeldahl.

Los resultados expresados en porcentaje, oscilan en-

tre 0.02 y 0.3, lo que supone la presencia entre las muestras seleccionadas, de suelos pobres en nitrógeno ($<0.05\%$ como GR y TF), bajos como MU-10 y MU-8 (0.05-0.1%), normales (0.1-0.2) entre los que se hallan MA, Z y SE, y otros con contenidos notables como PO y B (0.2-0.4).

Sin embargo, otro dato interesante es la relación C/N, que nos indica en cierta forma el grado de actividad del suelo y que parece tener su valor óptimo en 10. A este respecto, los valores límite obtenidos en las muestras analizadas son de 5 y 14, lo que garantiza así mismo una interesante variabilidad. Como valores mínimos, destacan GR y Z con 4.8 y 7.2, y como valor máximo PO con 14.4, estando la mayoría en la zona de 9-11 y por tanto con valores totalmente aceptables.

4.1.5.-Características del complejo de cambio.

Otro de los aspectos especialmente importantes en las muestras de suelo, es sin duda conocer el estado actual del denominado complejo de cambio, del cual depende la capacidad de respuesta de un suelo frente a las acciones externas. El estado del complejo de cambio, queda definido por parámetros tales como: capacidad de intercambio catiónico (CIC), bases intercambiables (BI), y grado de saturación (GS), definidos con anterioridad (apartado 1.2.). Estos parámetros, pueden conocerse mediante la determinación directa de dos de ellos (CIC y BI), parámetros que en esta ocasión se han determinado mediante la técnica del NH_4OAc a pH 7 (de mayor difusión y adaptado como técnica oficial americana) descrita en el apartado 3.5.1.N.

Los valores de la CIC encontrados (tabla 4.30) oscilan entre los 4 y 50 meq/100 g de suelo seco a 105 °C (intervalo normal en suelos) destacando la existencia de muestras con CIC baja como MU-10, GR, MA, Z y MU-8 con valores inferiores a 10, frente a otras como PO y B de CIC más aceptables (10-20), y SE y TF con valores del orden de 30-50 meq/100 g que pueden ser consideradas de CIC elevada. Evidentemente, su CIC depende básicamente de la naturaleza de las muestras, aumentando con el contenido de arcillas tipo Montmorillonita y Vermiculita, y el porcentaje de materia orgánica presente.

Respecto a las bases extractables, o solubles más intercambiables (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) presentes en las muestras, obtenidas por determinación mediante fotometría de llama (Na^+ y K^+) y por complexometría (Ca^{2+} y Mg^{2+}) en el extracto de suelo tratado con NH_4OAc N a pH 7, podemos indicar que el total de bases está comprendido entre 6 y 90 meq/100 g de suelo seco a 105 °C, alcanzándose en MU-10 y MU-8 los valores superiores (90 y 71 meq respectivamente), mientras que en TF y SE se reducen a 54 y 34, y en el resto de muestras tan sólo llegan a los 5-15 meq con un valor mínimo en el caso particular de PO.

Si se comparan estos valores con los de la CIC obtenidos en cada muestra, se pone claramente de manifiesto que mientras PO y SE presentan un contenido en bases extractables inferior al de su CIC (complejo de cambio no saturado en bases), el resto poseen valores superiores y por lo tanto un grado de saturación aparente superior al 100%. Sin embargo, para poder conocer el grado de saturación real, se deben considerar tan sólo

lo las bases intercambiables, que en el caso de muestras salinas pueden obtenerse corrigiendo los valores de bases extractables mediante sustracción de las bases solubles en agua. De esta forma, la suma de bases corregida por la presencia de sales solubles (tabla 4.31), es inferior a la CIC en muestras tales como PO, B, SE y TF, caracterizadas por valores de la CIC medios o elevados y salinidad nula o moderada, mientras que en el resto la suma de bases corregida sigue siendo superior a su CIC, en cantidades notables. Análogamente, debe de considerarse la presencia de carbonatos insolubles en agua (calcico fundamentalmente) que frente al tratamiento con NH_4OAc a pH 7 pueden sufrir solubilización parcial, proporcionando valores de bases extractables superiores a la CIC y consecuentemente grados de saturación no reales. Esta posibilidad queda confirmada, al observar que en las muestras donde la suma de bases corregida por sales solubles es todavía notablemente superior a la CIC, existen importantes cantidades de carbonatos y yeso (5-50%), y que el Ca^{2+} extractable previamente corregido posee también valores considerablemente altos respecto al resto de bases, cubriendo él mismo más del 100% de la CIC de la muestra.

Por ello, debemos de considerar que PO, B, SE y TF, poseen un complejo de cambio no totalmente saturado en bases (especialmente PO de naturaleza ácida), mientras que el resto de muestras, a pesar de los inconvenientes derivados de la presencia de carbonatos, pueden considerarse saturadas ya que su CIC es considerablemente baja y la presencia de sales solubles o no, muy elevada.

tabla 4.30.- Estado del complejo de cambio de las diversas muestras de suelo, determinado por NH_4OAc a pH 7. Los valores proporcionados vienen expresados en meq/100 g de suelo seco a 105 °C.

muestra	bases		extractables			CIC	%GS aparente
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	Σ bases extract.		
PO	5.00	0.34	0.51	0.19	6.04	17.71	34.10
B	7.96	1.29	3.54	1.40	14.19	11.76	120.66
MA	9.07	1.66	0.66	0.60	11.99	6.76	177.37
Z	11.62	1.17	0.33	0.97	14.09	9.12	154.50
GR	10.57	1.00	0.12	0.61	12.30	5.78	212.80
SE	21.78	3.50	4.30	4.43	34.01	35.69	95.29
TF	16.50	10.48	1.69	25.37	54.04	50.13	107.80
MU-10	85.41	0.56	0.26	3.43	89.66	4.04	2219.31
MU-8	67.38	1.03	1.27	1.73	71.41	9.43	757.26

tabla 4.31.- Estado del complejo de cambio de las diversas muestras de suelo, determinado por NH_4OAc a pH 7 y corregido por la presencia de sales solubles en agua. Los valores proporcionados vienen expresados en meq/100 g de suelo seco a 105 °C.

muestra	bases		extractables			CIC	% GS aparente	PSI*
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	Σ bases extract.			
PO	5.00	0.34	0.43	0.08	5.85	17.71	33.03	0.45
B	5.11	0.84	2.12	0.22	8.29	11.76	70.49	1.87
MA	8.36	1.23	0.48	0.39	10.46	6.76	154.73	5.77
Z	10.99	0.91	0.29	0.75	12.94	9.12	141.89	8.22
GR	10.49	0.85	0.01	0.53	11.88	5.78	205.54	9.17
SE	17.15	2.83	3.79	1.74	25.51	35.69	71.48	4.88
TF	16.50	10.28	1.65	17.76	46.19	50.13	92.14	35.43
MU-10	69.47	0.17	0.13	3.11	72.88	4.04	1803.96	76.98
MU-8	53.49	0.49	0.70	1.28	55.96	9.43	593.43	13.58

(*) porcentaje de sodio intercambiable PSI

Por otro lado, analizando los niveles cuantitativos de las diferentes bases intercambiables, y a excepción del Ca^{2+} (cuyos valores anormalmente altos han sido ya justificados), podemos observar que el Mg^{2+} intercambiable, presenta valores especialmente importantes en TF y en menor grado en SE, al igual que el K^+ en SE, B y TF, y el Na^+ en muestras como TF (donde existe en cantidad muy importante) y también en menor cuantía en MU-10, SE y MU-8. Especial mención merece la presencia de Na^+ intercambiable, capaz de alterar considerablemente la estructura y propiedades químico-físicas del suelo, y cuyo riesgo puede ser evaluado mediante el PSI (porcentaje de sodio intercambiable) que alcanza valores superiores al límite del 15% en el caso de TF, MU-10 y MU-8, si bien la presencia de otras especies catiónicas de elevado poder floculante como el Ca^{2+} , pueden paliar parcialmente sus influencias en estos casos de suelos salino-sódicos.

Debemos indicar finalmente, que la presencia de determinadas bases de intercambio en contenidos notables, queda totalmente justificada en las muestras, por la presencia de cierto grado de salinidad (B, SE, TF, MU-10, MU-8) que ha conducido a la saturación parcial o total de la CIC de las muestras, de una forma preferente.

4.2.- JUSTIFICACION Y ESTUDIO DE LA RESINA DE INTERCAMBIO SELECCIONADA.

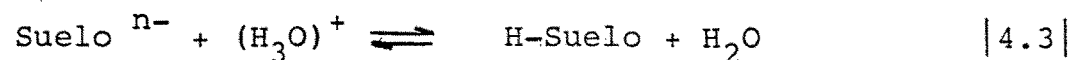
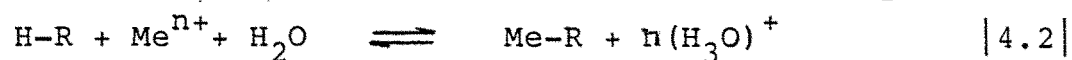
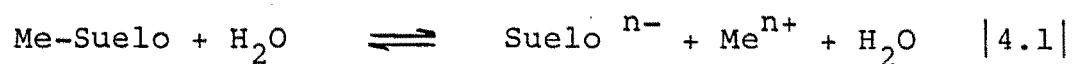
Teniendo en cuenta que en la nueva metodología propuesta se plantea la necesidad de una saturación total de las muestras de suelo o de arcilla en forma ácida y los inconvenientes que se presentan (apartado 1.8.1.2.B.) cuando dicha saturación se realiza mediante el tratamiento con ácidos, electrodiálisis, e incluso con resinas de intercambio iónico por percolación en columna de una suspensión de la muestra (inconvenientes derivados de una posible alteración estructural, o inestabilidad de las suspensiones que frecuentemente sufren floculación); se ha considerado la posibilidad de saturar las muestras manteniendo un contacto directo entre ellas y la resina ácida de intercambio catiónico, en un medio acuoso y sometiendo el sistema a agitación mecánica durante el tiempo necesario para una total desorción de la muestra, logrando simultáneamente una saturación ácida completa. Para ello, es necesario utilizar una resina de intercambio catiónico en forma ácida que se caracterice por:

- Acción de desorción y saturación ácida máxima en el mayor rango de pH posible y concretamente entre 3 y 10, por ser realmente valores de pH límite en suelos.
- Acción de desorción y saturación ácida máxima, incluso en presencia de sales no solubles en agua como el CaCO_3 y otras más o menos solubles de ácido fuerte (cloruros y sulfatos fundamentalmente), que garantice dicha saturación aún en suelos calcáreos

y/o salinos.

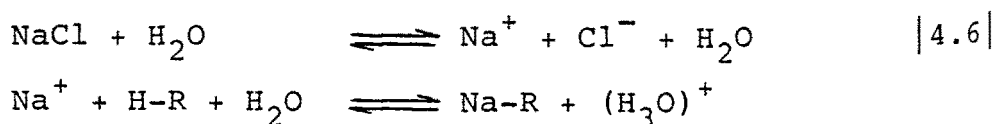
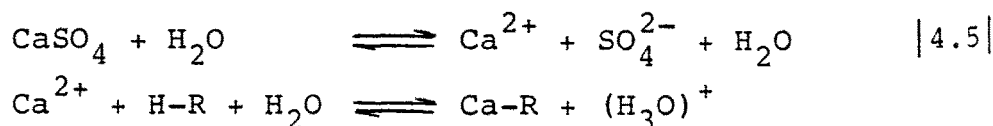
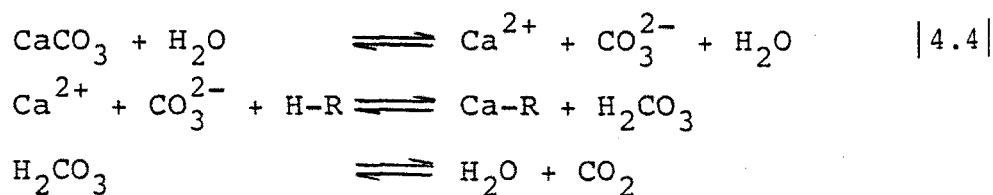
Este tipo de acciones, tan sólo son posibles mediante el uso de resinas de intercambio catiónico fuertemente ácidas, con notable capacidad de intercambio (particularmente de tipo sulfónico) y no mediante el uso de resinas de tipo ácido débil o carboxílicas, que aún poseyendo capacidades de intercambio superiores, sólo se muestran activas a pH próximo a la neutralidad y con escasa o nula efectividad en presencia de sales de ácido fuerte por su carácter notablemente más débil.

Las resinas de intercambio catiónico fuertemente ácidas, presentan además en medio acuoso, una mayor tendencia a adoptar sus formas salinas, lo que desplaza los equilibrios indicados hacia la derecha efectuando una desorción máxima de las muestras de suelo y arcilla, inicialmente saturadas con bases en mayor o menor grado:



La estabilidad de las formas salinas de la resina catiónica de tipo ácido fuerte, a la vez que garantiza por los equilibrios |4.1|y|4.2| una desorción total de las muestras, genera cantidades equivalentes de acidez libre capaz de saturar la muestra de forma paulatina y no destructiva mediante el equilibrio |4.3|, evitando así posibles alteraciones estructurales derivadas de la acción de una acidez mineral excesiva y prolongada.

Paralelamente, el conjunto de equilibrios que pueden establecerse en medio acuoso entre la resina y las posibles sales presentes |4.4-4.6| nos garantizan la saturación ácida incluso en presencia de carbonatos (alcalinos y alcalinotérreos fundamentalmente) y sales más o menos solubles de ácido fuerte (sulfatos y cloruros alcalinos y alcalinotérreos), aunque la eliminación de sales poco solubles como el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) requiera un exceso de resina y elevado tiempo de reacción, según se deduce de los trabajos de Osborn (280) y Brochmann-Hanssen (281) que logran un intercambio cuantitativo entre suspensiones acuosas de BaSO_4 y resina de intercambio fuertemente ácida, utilizando exceso de resina y tiempo de contacto de 12 h.



Por todo ello, se ha considerado adecuada la utilización de una resina de intercambio catiónica fuertemente ácida de tipo sulfónico, seleccionándose por sus particulares características la "Amberlite IR-120" grado standar.

4.2.1.- Características.

Las características técnicas más significativas que presenta la resina seleccionada, se hallan resumidas en la tabla 4.32. Como puede observarse, su CIC es aceptable (5 meq/g en peso seco a 105 °C), posee un rango de estabilidad de pH entre 1 y 14, estabilidad térmica hasta los 120 °C y su tamaño de partícula y porosidad permiten el trabajo con suspensiones de partículas inferiores a los 200 μm de \emptyset , sin que a priori se presenten problemas especiales y particularmente de separación.

4.2.2.- Acondicionamiento.

La resina "Amberlite IR-120" grado standar, se suministra en forma sódica, debiendo ser preparada adecuadamente y convertida en su forma ácida. Para ello, se efectúan sistemáticamente las operaciones de limpieza, saturación ácida, lavado, secado y tamizado que se describen, con indicación en cada caso de las concentraciones, flujos y cantidades de reactivo utilizadas. Las operaciones de saturación y lavado se realizan en columna de 2.5 cm de \emptyset y 50 cm de altura con capacidad práctica de 200 ml de resina, dotada con placa porosa de retención del número 0 y llave de paso.

- Limpieza. Debido a la necesidad de mantener contacto con suspensiones de suelo y arcillas que pueden poseer carbonatos y otras sales más o menos solubles, se hace aconsejable (antes de su regeneración ácida definitiva) un tratamiento previo durante 12 h con HCl al 10% p/v seguido de un lavado a contracorriente en columna hasta expansión doble del volumen de re-

carácter	tipo de matriz	grupo funcional	estabilidad forma salina	velocidad de intercambio		
catiónico fuerte	poliestireno DVB 8%	-SO ₃ H	alta	rápida		
porosidad	humedad (drenada)	densidad (húmeda)	tamaño de partícula	rango tempe- ratura estable	CIC en meq/ml	
media	44-48%	0.84 g/ml	14 - 52 mesh B.S.S.	1 - 14	120 °C	1.9 (h) 5.0 (s)

tabla 4.32.- Características de la resina de intercambio seleccionada "Amberlite IR-120".

sina inicial (o bien de lavados y decantaciones sucesivas con agua destilada), a fin de eliminar posibles residuos arcillosos y salinos que puedan formar recubrimientos superficiales de las partículas de resina, dificultando su regeneración posterior.

- Saturación ácida. Se utiliza HCl al 10% p/v, en la proporción de 300 ml/100 ml de resina húmeda y un flujo de 0.05-0.1 V.U./min (expresado en volumen útil de resina) de acuerdo con las condiciones recomendadas por la BDH Chemicals Ltd.

- Lavado. La primera fase de lavado se efectúa con un volumen de agua destilada igual al volumen útil de resina y con flujo idéntico al de la etapa de regeneración, mientras que la segunda se realiza a flujo doble hasta reacción negativa de cloruros por el test de AgNO_3 , en las aguas de lavado.

A fin de disponer de datos prácticos para sistematizar dicha operación se ha seguido el proceso mediante el control de pH y de la presencia de cloruros en el agua eluida por una columna de 200 ml de resina, previamente saturada en forma ácida según se describe en etapas anteriores. Los resultados obtenidos (tabla 4.33) se hallan representados gráficamente en la fig. 4.6 y de ellos se deduce la conveniencia de utilizar un volumen de lavado igual a 3 V.U. para conseguir la ausencia total de cloruros y un pH del eluyente prácticamente constante y del orden de 5.

- Secado. Después de la fase de lavado y una vez drenada por gravedad el agua de la columna, se vierte la resina extendiéndola sobre papel de filtro para su secado a temperatura ambiente durante 24 h.

tabla 4.33.- Control de pH y presencia de cloruros en el agua eluida, durante el lavado en columna de 200 ml de resina (volumen útil V.U.) "Amberlite IR-120" saturada en forma ácida.

volumen de agua eluida en ml	pH	presencia de cloruros estimada por el test del AgNO ₃
50	0.5	+++
100	0.9	+++
150	1.6	+++
200	2.5	++
250	3.1	+
300	3.8	tr
350	4.4	tr
2 V.U. 400	4.8	-
450	4.9	-
500	5.0	-
550	5.1	-
3 V.U. 600	5.2	-
650	5.2	-
700	5.3	-
800	5.1	-
900	5.3	-
1000	5.2	-

+++ muy positivo tr muy débilmente positivo
 ++ notablemente positivo - negativo
 + positivo

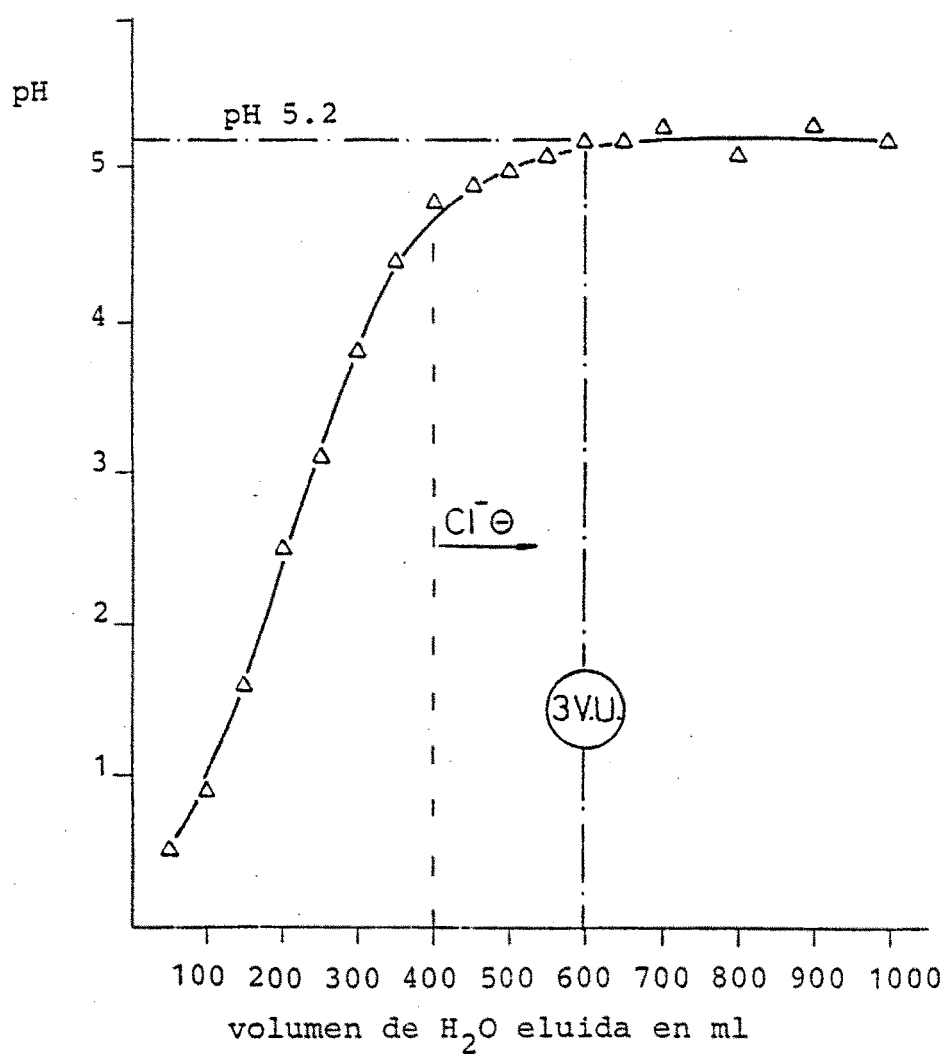


fig.4.6.- Representación gráfica de la variación del pH y de la presencia de cloruros en el agua eluida, durante el lavado en columna de 200 ml (VU) de resina "Amberlite IR-120" en forma ácida.

- Tamizado. La resina seca y saturada en forma ácida, es tamizada por malla de 0.2 mm a fin de eliminar la posible presencia de materiales finos residuales y fragmentos de resina, que puedan haberse producido por el uso al ser ésta agitada mecánicamente junto con las muestras a saturar, facilitando de esta forma la posterior separación de ambas.

Partiendo de un volumen inicial de resina de 200 ml, se pueden obtener finalizadas las correspondientes etapas de acondicionamiento, aproximadamente 100 g de resina seca al aire y de tamaño superior a los 200 μm de \emptyset .

4.2.3.-Estudio de algunas características prácticas.

Antes de la utilización de la resina de intercambio seleccionada, se han determinado algunas de sus características prácticas de mayor interés.

A.-Determinación de la humedad de la resina seca al aire.

Para determinar la CIC real de la resina es necesario conocer previamente la humedad retenida por la misma y para ello, muestras del orden de $0.5 \text{ g} \pm 0.1 \text{ mg}$ de resina en forma ácida, seca al aire y tamizada, se secan a $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta peso constante (12 h son suficientes) determinando por pérdida de peso el grado de humedad correspondiente. Los valores obtenidos por duplicado, son los siguientes:

	% humedad	% materia seca
muestra nº 1	39.68	60.32
muestra nº 2	39.70	60.30
valor medio	39.69	60.31
valor aproxim.	40.00	60.00

B.- Determinación de la CIC de la resina seca al aire.

En muestras de resina saturadas en forma ácida, debidamente acondicionadas y cuyo grado de humedad debe ser determinado paralelamente, se valora la acidez intercambiable frente a 25 ml de BaCl_2 N por neutralización con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.025 N, en el conjunto de valoración automática "Radiometer" descrito en el apartado 3.4. Para ello, se han utilizado cantidades de resina del orden de $10 \text{ mg} \pm 0.1$ y registrado la curva de neutralización controlada, pudiendo obtener de forma gráfica y a partir de los meq de base consumidos hasta el punto de equivalencia, así como del peso de muestra seca al aire utilizado y su corrección en función de la humedad; el valor de su CIC real expresada en meq/g de resina seca a $105 \text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados obtenidos son los siguientes:

muestra nº 1	5.08 meq/g resina seca a $105 \text{ }^\circ\text{C}$
muestra nº 2	5.00 "
valor medio	5.04 "
valor teórico	5.00 "

La curva de neutralización de las muestras de resina saturada en forma ácida (fig. 4.7), además de proporcionarnos el

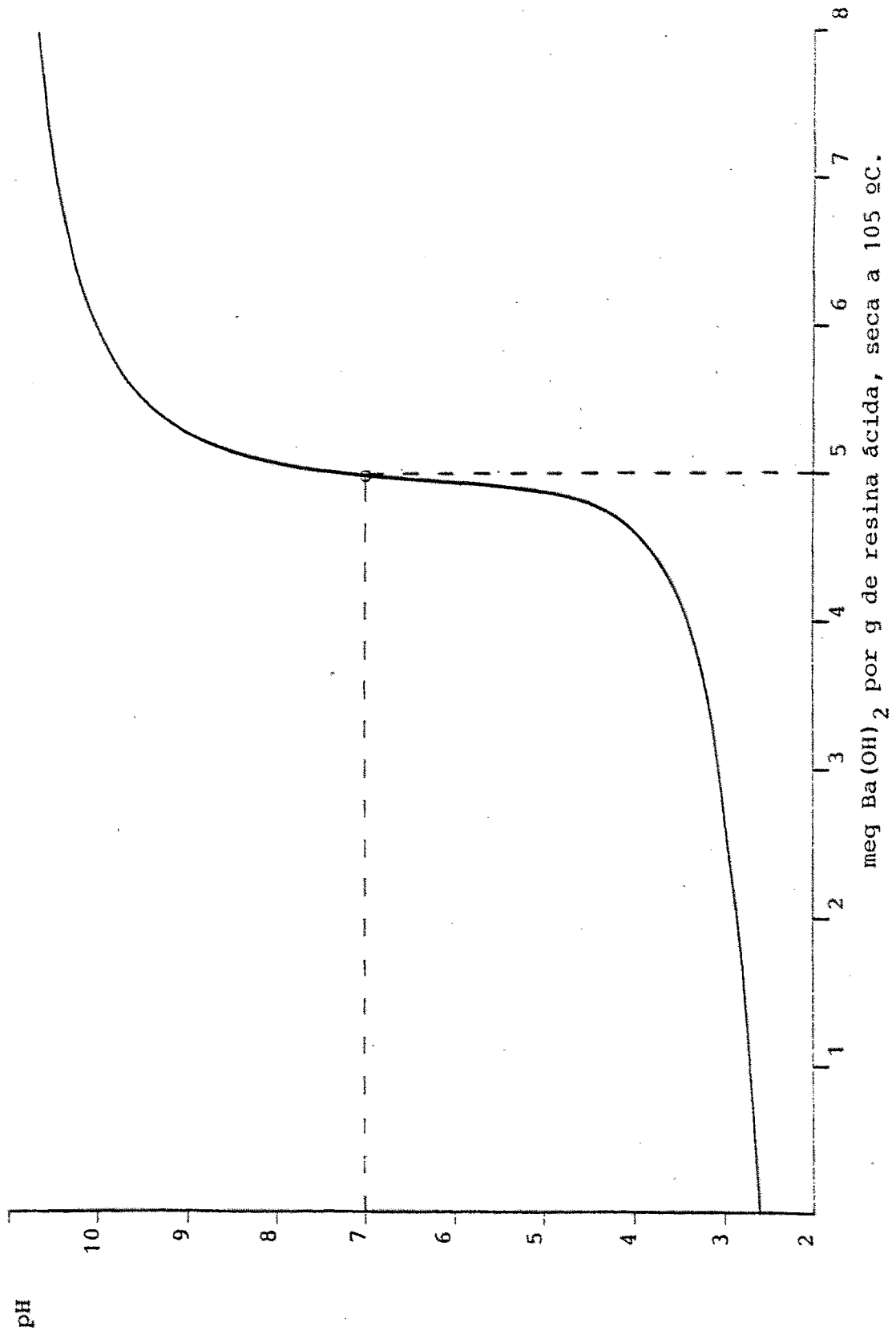


fig.4.7.- Curva de neutralización de la resina "Amberlite IR-120" seca al aire y saturada en forma ácida, en presencia de BaCl₂ N . En ella se pone de manifiesto su carácter fuertemente ácido y el valor de su CIC en el punto de equivalencia.

valor de la CIC real, nos permite observar su carácter de ácido fuerte (como corresponde a una resina de tipo sulfónico $-\text{SO}_3\text{H}$) y el valor del pH de semineutralización que en este caso es del orden de 3.

C.-Variación de la CIC con el pH.

Un factor importante a tener en cuenta para la posible aplicación de la resina en la nueva metodología sometida a estudio, es la variación de su CIC real con el pH del medio, puesto que para una mayor efectividad la resina debería de mantener una CIC prácticamente constante en el intervalo de pH de 3 a 10 (valores extremos en los que se mantienen la totalidad de los suelos), asegurando una máxima saturación ácida de las muestras independientemente del pH real de la suspensión de la muestra de suelo o arcilla analizada.

El estudio de la variación de la CIC con el pH, se realiza por neutralización con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.025 N de la acidez intercambiable presente en las muestras de resina saturada en forma ácida, seca al aire y tamizada, en un medio salino de BaCl_2 N y de pH constante, previamente acondicionado por adición de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ o HCl diluido. Las muestras del orden de $10 \text{ mg} \pm 0.1$, son introducidas en la unidad electródica que contiene 25 ml de BaCl_2 N a un pH preseleccionado, y bajo atmósfera de nitrógeno, se neutraliza de forma automática la acidez liberada por intercambio con la solución salina desplazante, mediante adición controlada del $\text{Ba}(\text{OH})_2$ a una velocidad programable del orden del 80% (expresada en porcentaje de la capacidad total en ml de la bureta automática, vertida por minuto) y manteniendo práctica-

mente constante el pH inicial del sistema con fluctuaciones controladas del orden de ± 0.05 unidades (BP 0.05). Paralelamente, se obtiene el registro gráfico del volumen de base consumido en función del tiempo, para los distintos valores de pH utilizados y a un tiempo máximo de 28 min (FS-28).

A partir de los registros gráficos efectuados (reproducidos en la fig. 4.8), se obtienen los diferentes valores de la CIC determinados potenciométricamente a pH constante y expresados en meq/g de resina seca a 105 °C, así como los tiempos empleados en cada caso para neutralizar el valor medio de la CIC total detectada ($t_{1/2}$). Los resultados agrupados en la tabla 4.34, son representados parcialmente de forma gráfica en la fig. 4.9 y de ellos puede deducirse una dependencia de la CIC con el pH si éste se mantiene por debajo de 4, aunque las variaciones de la CIC más notables se ponen de manifiesto cuando el pH alcanza valores inferiores a 3 (pH de semineutralización de la resina ácida).

Efectivamente, a valores de pH superiores a 4, éste no parece tener influencia en el valor de la CIC obtenido para la resina, alcanzándose valores de 5.3 ± 0.1 meq/g de resina ácida seca a 105 °C, superior tan sólo en un 6% al detectado por curva de neutralización. A pH 3 la CIC obtenida es sensiblemente inferior (4.9) y del mismo orden que la proporcionada por curva de neutralización, sin embargo, el valor desciende bruscamente a pH inferior a éste, presentando sólo 3.1 meq a pH 2 y anulándose totalmente a pH 1.

Análogamente, el análisis del periodo medio de neutra-

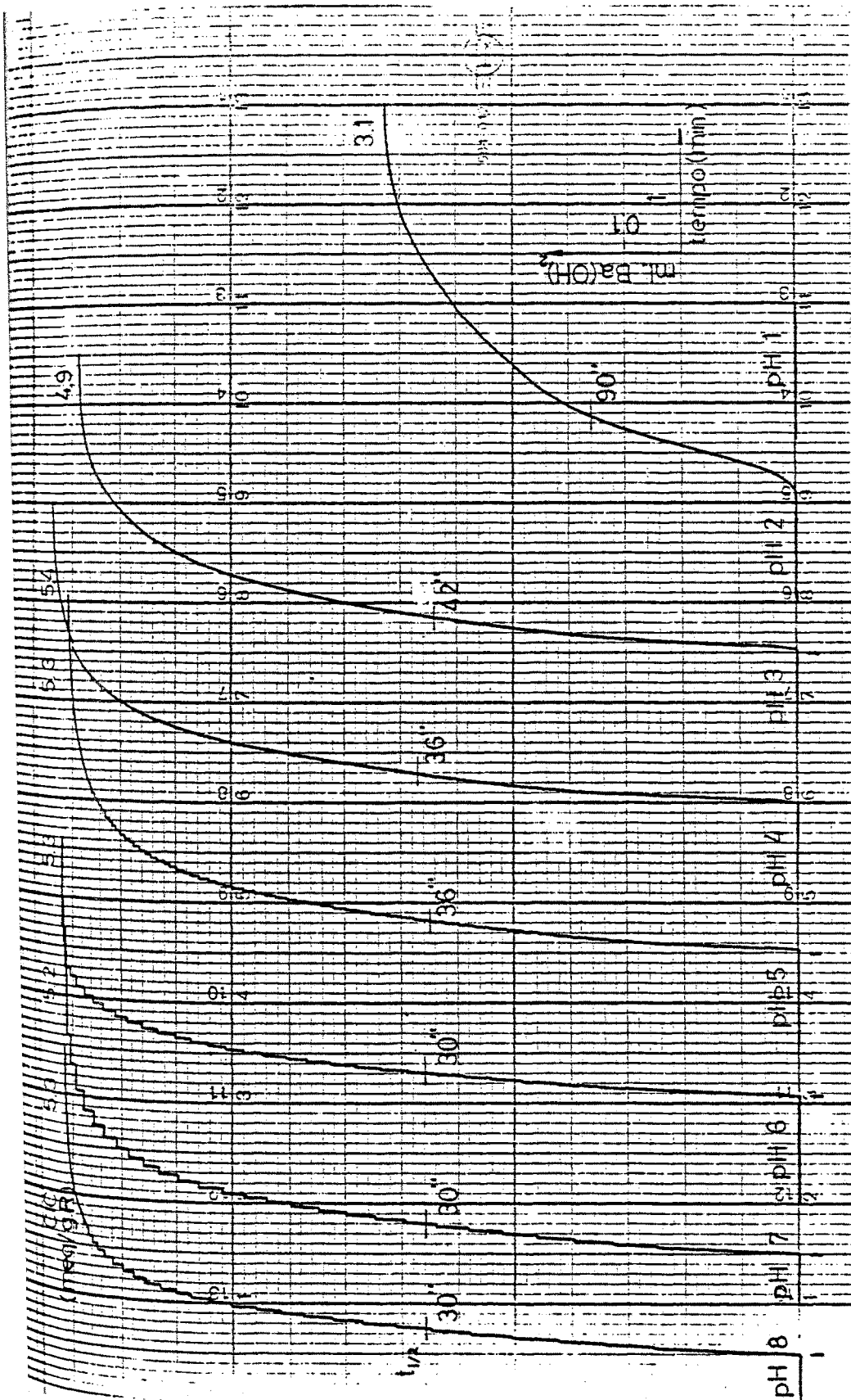


Fig. 4.8.- Registros gráficos del volumen de base consumido con el tiempo, durante la determinación potenciométrica a pH constante de la CIC de la resina "Amberlite IR-120" seca al aire y saturada en forma ácida, frente a disoluciones de BaCl₂ N de distinto pH. Obsérvese la variación de su CIC (expresada en meq/g de resina seca a 105 °C).

tabla 4.34.- CIC y periodo de semi-intercambio ($t_{1/2}$) de la resina Amberlite IR-120 seca al aire y saturada en forma ácida, determinados potenciométricamente a pH constante frente a disoluciones de BaCl_2 N de distinto pH

pH disolución BaCl_2 N	CIC en meq/100 g resina seca 105 °C	$t_{1/2}$ en s
1	nd	nd
2	3.1	90
3	4.9	42
4	5.4	36
5	5.3	36
6	5.3	30
7	5.2	30
8	5.3	30

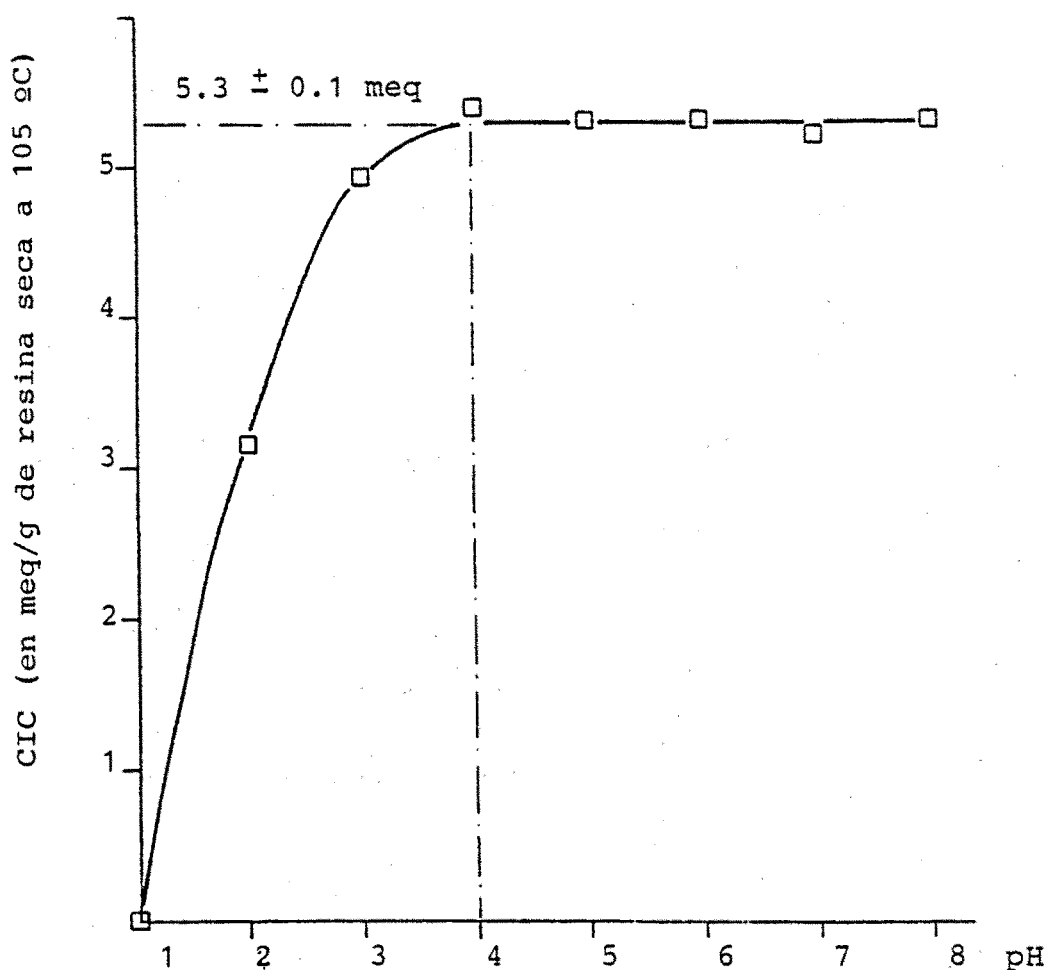
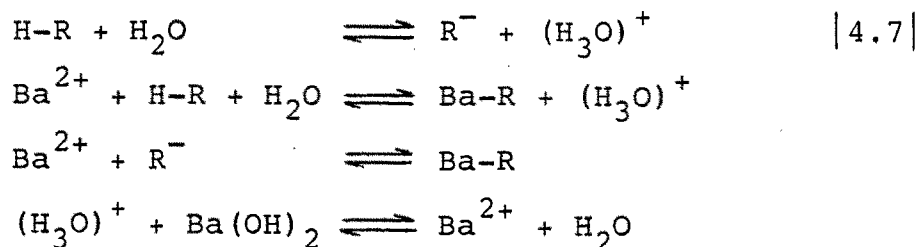


fig.4.9.- Variación de la CIC determinada potenciométricamente a pH constante, manifestada por la resina "Amberlite IR-120" seca al aire y saturada en forma ácida, frente a disoluciones de BaCl_2 N de distinto pH.

lización, pone de manifiesto que para una determinada proporción resina ácida/solución desplazante, la velocidad de intercambio es nula a pH 1 y parece aumentar rápidamente hasta pH 3, a partir del cual experimenta incrementos muy suaves consiguiendo su valor máximo a pH 6 y manteniéndose constante para valores de pH superiores.

Las diferencias encontradas respecto a los valores de la CIC y de la velocidad aparente de intercambio frente al pH del medio, pueden ser interpretadas considerando los correspondientes equilibrios implicados en el proceso de intercambio:



4.3.-ESTUDIOS PREVIOS SOBRE LA METODOLOGIA PROPUESTA.

A fin de poder llevar a término el establecimiento del nuevo método potenciométrico propuesto para la determinación de la CIC en suelos y arcillas, y considerando las particulares características de este tipo de muestras (apartado 3.3), las bases de la metodología propuesta (3.2), las características especiales del equipo de valoración automática (3.4) y la información bibliográfica obtenida referente a los métodos ya establecidos (1.8), se hace necesario el estudio previo de ciertos condicionantes técnicos cuyas consideraciones se exponen a continuación.

4.3.1.- Homogeneidad de las muestras utilizadas.

Al plantearse la saturación ácida de las muestras con resina de intercambio catiónico, por agitación conjunta en medio acuoso, el primer problema que aparece es la separación de ambas después de la saturación, máxime cuando la resina presenta un tamaño de partícula superior a 0.3 mm de \emptyset y las muestras de suelo en particular poseen tamaños de partícula inferiores a 2 mm (fracción activa). Además, la necesidad de obtener posteriormente una suspensión en agua suficientemente homogénea de las muestras ya saturadas, para la determinación de su CIC en un equipo de valoración automática, condiciona el tamaño máximo de partícula presente en la suspensión y la concentración de la misma.

Por ello, se ha considerado necesario homogeneizar las muestras que lo requieran sometiéndolas a una molturación moderada para conseguir un tamaño de partícula inferior al de

la arena fina (0.2 mm de \emptyset ó 200 μm), lo que se realiza en molino centrífugo de bolas de ágata de 250 ml de capacidad, tipo "Pulverisete nº 6" de Fritsch. Con selector de velocidad en posición 8 y tiempos de 5 min, se consigue en todas las muestras ensayadas, la molturación de 10 g de suelo (seco al aire y menor de 2 mm de \emptyset) con un 100% de partículas inferiores a los 200 μm . La cantidad de muestra sometida a molturación (10 g) se estima como la más adecuada para lograr una representatividad máxima de las submuestras de suelo tamizado a 2 mm de \emptyset , según Jackson (251).

En las muestras de arcilla, la cantidad de muestra utilizada y el tiempo de molturación son tan sólo dependientes de la disponibilidad y naturaleza de las mismas, sin embargo, un tratamiento análogo al de las muestras de suelo produce sobradamente la cantidad de muestra necesaria para un exhaustivo estudio posterior, aunque debido a sus particulares características estructurales (de tendencia laminar) no se consigue una reducción del 100% a partículas inferiores a 200 μm , lo que supone la necesidad de tamizar el producto molturado hasta obtener la cantidad mínima necesaria.

Evidentemente, cualquier fracción de suelo (en particular la fracción arcillosa) o de arcilla, de tamaño inferior a los 200 μm , puede ser utilizada directamente sin necesidad de aplicar ningún tipo de homogeneización previa.

La homogeneización de los materiales a utilizar a tamaño de partícula inferior a 200 μm , permite realizar una separación posterior entre las partículas de muestra y de resina

utilizada (> 0.3 mm de \emptyset) por simple filtración a través de embudos con placa porosa de vidrio sintetizado del nº 0, cuyos poros presentan un diámetro máximo de 200 μm . Análogamente, nos permite obtener suspensiones con un grado de homogeneidad aceptable que no es alcanzado con partículas de tamaño superior.

4.3.2.-Volumen de reacción.

Por otro lado, las características del equipo de valoración automática a utilizar en la metodología propuesta y particularmente de su unidad electródica, limitan el volumen práctico de reacción a 10-40 ml durante la fase de terminación cuantitativa de la CIC, haciendo recomendable la utilización de un volumen de disolución salina desplazante de 25 ml. Si además se pretende mantener una concentración iónica de la disolución desplazante lo menos variable posible, teniendo en cuenta que el volumen global será incrementado por la adición de base hasta lograr el pH inicial previamente seleccionado, por el volumen de la suspensión de muestra saturada en forma ácida utilizada y por el volumen de base necesario para mantener el pH constante durante el intercambio, el incremento máximo de volumen deberá ser de 2.5 ml lo que supone una variación de la concentración iónica máxima del 10%, aunque el incremento de volumen durante la neutralización a pH constante restituya parte del ión desplazante y por tanto no se alcancen estos valores límite.

4.3.3.- Concentración de las suspensiones de muestra a valorar.

La conveniencia de no rebasar los 2.5 ml como volumen máximo adicionable al sistema de reacción para la determinación de la CIC de la muestra, obligan a utilizar alicuotas de 2 ml de suspensión de muestra como máximo, para asegurar su reproductividad. Además, la necesidad de determinar paralelamente el residuo seco a 105 °C presente en las alicuotas de la suspensión de muestra previamente saturada, para el cálculo posterior de la CIC en función del peso real de muestra utilizada, requiere que la concentración de tales suspensiones sea tal que el residuo pueda ser determinado en balanza de precisión de ± 0.1 mg con el mínimo error.

Admitiendo un error del 1%, presupondría la utilización de suspensiones del 0.5% (p/v) cuya homogeneidad (por pesada de alicuotas sucesivas de 2 ml, en una suspensión global de 10 ml) ha sido comprobada, y admitiendo así mismo la conveniencia de determinar por duplicado el residuo seco e incluso la CIC, se precisaría un volumen mínimo de suspensión de 10 ml y consecuentemente 0.05 g de muestra, aunque es aconsejable disponer habitualmente de una mayor cantidad de muestra en suspensión y por tanto la utilización de una proporción 0.1 g/20 ml que mantenga una relación 1:200 (p/v), lo cual supone trabajar en una escala analítica de tipo semimicro (0.01-0.1 g de muestra empleada).

4.3.4.-Concentración óptima del reactivo de neutralización.

Las consideraciones analizadas anteriormente, limitan el volumen máximo de reactivo de neutralización a utilizar en 0.5 ml. Teniendo en cuenta que deben de poder analizarse muestras con CIC teóricas comprendidas entre 1 y 150 meq/100 g de muestra seca a 105 °C (valores extremos en suelos y arcillas) y que las suspensiones de muestra a valorar deberán ser de 2 ml de capacidad y una concentración del 0.5%, se deduce la necesidad de utilizar reactivo de neutralización 0.03 N lo que supone un volumen de 0.0033 ml/meq de CIC.

Sin embargo, el consumo máximo de reactivo de neutralización ha de ser de 0.5 ml sobre un volumen total disponible de la bureta de 2.5 ml y en estas condiciones el indicador digital de volumen consumido proporciona cifras significativas a nivel de 0.001. Si se redujera el volumen máximo de reactivo de neutralización gastado a 0.25 ml, se podría utilizar una capacidad total de bureta $V/10$ equivalente a 0.25 ml con cifras significativas de 0.0001 en el contador digital de volumen consumido, lo que nos permite reducir la variación de la concentración iónica en la unidad de reacción por debajo del 8% y ganar una cifra significativa. Esta medida, reduce sin embargo la posibilidad de determinar la CIC a muestras con valor límite de 75 meq si se mantiene una concentración del reactivo de neutralización de 0.025 N (lo que supone 0.004 ml/meq), valor por debajo del cual están la mayoría de suelos y arcillas, pudiendo ser determinada en el resto de casos por valoración de tan sólo 1 ml de la suspensión correspondiente.

4.3.5.- Características de la disolución desplazante y de neutralización.

De la revisión bibliográfica de los métodos ya establecidos y otras consideraciones expuestas por diversos autores (analizadas en el apartado 1.8.), parece deducirse que la disolución salina desplazante más adecuada es la de BaCl_2 por contener una especie catiónica de máximo poder desplazante y el anión que presenta menores interferencias. Por otro lado, respecto a las concentraciones de las sales desplazantes existe una disposición mayoritaria a utilizar disoluciones 1 N, y en lo que concierne al pH standar para la determinación de la CIC, frente a las dos tendencias predominantes (pH 7 y pH 8-8.2) se ha optado por utilizar un pH de 8.1, ya que en éstos parecen detectarse CIC máximas que engloban posiciones de cambio correspondientes a grupos funcionales y estructurales cuya actividad depende del pH del medio.

Consecuentemente, se ha elegido el BaCl_2 N a pH 8.1 como disolución desplazante. Su preparación se realiza a partir del $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ calidad reactivo, a razón de 122.16 g/l y su conservación requiere la protección frente al CO_2 atmosférico (que produce una carbonatación paulatina) mediante el paso previo del aire a través de un pequeño recipiente provisto de cal sodada con indicador, situado en la parte superior del depósito que lo contiene. El pH de la disolución desplazante se ajusta a pH 8.1 o cualquier otro deseado justo antes de su utilización y en el recipiente de reacción, mediante la adición de pequeñas cantidades de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ o HCl convenientemente diluido.

En cuanto al reactivo de neutralización, a fin de compensar el hidrogenoión liberado por la muestra en el intercambio con el Ba^{2+} de la disolución desplazante, así como la variación del propio catión desplazante, debe ser utilizado el $Ba(OH)_2$ en concentración 0.025 N, según se deduce de las consideraciones apuntadas en el apartado 4.3.4. Su preparación a partir de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (reactivo de análisis y riqueza mínima del 98%), exige precauciones en cuanto a la necesaria utilización de agua destilada exenta de CO_2 , y una eliminación del probable carbonato antes de su titulación, por sedimentación y filtración rápida (evitando en lo posible el contacto con el aire). Su conservación, requiere idénticas precauciones que el $BaCl_2$ y su titulación se efectúa valorando una disolución de $0.05 \text{ g} \pm 0.1 \text{ mg}$ de ftalato ácido de potasio ($KHC_8H_4O_4$) de calidad analítica y previamente desecado, en 25 ml de agua destilada exenta de CO_2 , usando fenolftaleína como indicador. La valoración se realiza por triplicado en la unidad electródica del conjunto de valoración automática y mediante control manual de vertido, evitando así la exposición al aire de los reactivos implicados.

4.3.6.- Control automático del pH.

Las pruebas realizadas con carácter previo ponen en evidencia, que tanto en la consecución inicial del pH standar 8.1 de la solución desplazante de $BaCl_2$, como en la posterior neutralización a pH constante de la suspensión de muestra adicionada, la estabilidad y nitidez del pH final requiere la utilización de una atmósfera inerte, que se consigue mediante in-

yección de nitrógeno en la unidad electródica a flujo bajo y constante, evitándose así las influencias del CO_2 atmosférico sobre el sistema reaccionante.

En estas condiciones, se ha comprobado que el equipo de valoración automático tiene una respuesta más inmediata pero a la vez más eficaz y reproducible, cuando se actúa a velocidad de vertido del reactivo de neutralización de 10-20 o 40-120% y banda proporcional de control de pH (BP) de 0.2-0.5 o 0.05 para la colocación a pH standar del BaCl_2 y para la neutralización a pH constante de la suspensión de muestra analizada, respectivamente.

4.3.7.- Necesidad de efectuar una "prueba en blanco".

Al adicionar al sistema salino a pH constante una suspensión acuosa de la muestra, puede provocarse una variación de pH ajena al intercambio, motivada por la dilución que se produce y el pH del medio acuoso utilizado, que puede traducirse en un aumento del reactivo necesario para restablecer las condiciones iniciales. Las experiencias realizadas, revelan que el consumo correspondiente a una alicuota de 2 ml de agua destilada en condiciones standar, es del orden de 0.0010-0.0020 ml de base, inferior al que corresponde a la valoración de 1meq/100 g de CIC. Sin embargo, y a fin de hacer más homogéneos y comparativos los resultados obtenidos, especialmente en aquellas experiencias realizadas en condiciones alejadas de las consideradas standar y particularmente aquellas que se realizan con variación del volumen de muestra y pH del medio, se ha obtenido por realizar un blanco con volumen de agua igual al de suspensión utilizada en cada

serie de experimentos.

4.3.8.- Determinación del residuo seco.

El estudio previo realizado con alicuotas de 2ml de suspensiones de suelos y arcilla al 0.5%, indica que es necesario un tiempo de secado no inferior a las 2 h, a 105-110 °C para la obtención de un residuo seco de peso constante, y un enfriamiento posterior de 1 h como mínimo en desecador con silica-gel.

4.4.- BASES PRACTICAS DEL METODO.

Después de los estudios realizados previamente sobre diferentes aspectos de la metodología propuesta, es recomendable establecer una descripción básica de las fases y condiciones necesarias, en las que deberá basarse inicialmente cualquier estudio posterior para la determinación de la CIC en condiciones standar, según la nueva metodología. Sin embargo, hay que tener presente que tales etapas y condiciones no son definitivas y podrán ser modificadas parcial o totalmente si es necesario, en función de los resultados obtenidos en los ensayos que se realicen posteriormente, con el fin de lograr la optimización del método en estudio.

Inicialmente, las muestras que lo requieran serán sometidas a molturación previa hasta un tamaño inferior a los 200 μm , en molino de bolas de ágata con capacidad de 250 ml (Pulverisette nº 6) durante 5 minutos y con el selector de velocidad en posición 8. La cantidad recomendable a molturar es de 10 g en caso de suelos (fracción seca al aire e inferior a 2 mm \emptyset), mientras que para arcillas deberá molturarse un volumen de muestra tal que tras la tamización a 200 μm (o cualquier otro tamaño de partícula inferior deseado) se obtenga una cantidad mínima de 0.05 g o mejor de 0.1 g.

Una vez homogeneizadas y durante la fase de saturación ácida, se tratarán 0.1-0.05 g \pm 0.01 de muestra seca al aire con resina de intercambio catiónico en idénticas condiciones (debidamente acondicionada según el apartado 4.2.2. y en proporción por determinar), en un medio acuoso con dilución 1:500

(p/v) establecida respecto al peso de muestra de suelo por considerarlo el volumen mínimo que permite mantener un contacto efectivo entre las diferentes fases) siendo una proporción especialmente adecuada la de 0.1 g de muestra/50 ml de agua e incluso 0.05 g/25 ml. El conjunto, introducido en frascos de polietileno de 100 ml de capacidad total y tapón a presión, deberá ser sometido a agitación mecánica a 60 r.p.m. en un agitador rotativo "Agitaser", con capacidad para el tratamiento simultaneo de 12 ó 24 muestras.

Concluida la etapa de saturación, se procederá a la separación de la suspensión de muestra y de la resina, mediante embudo filtrante con placa porosa de vidrio sinterizado "porosidad 0", recogiendo dicha suspensión en tubos de centrifuga de 75 ml de capacidad práctica. La centrifugación a 3000-4000 rpm en centrifuga "UJIS" de Heraeus durante 5 min, posibilita una decantación máxima y la obtención de las muestras ya saturadas.

La suspensión final en agua destilada de la muestra saturada en forma ácida, deberá de realizarse en la proporción 1:200 (p/v) a fin de obtener suspensiones homogéneas del 0.5%, lo que supone la suspensión en 10 ml de agua si se ha partido de la mínima cantidad de muestra (0.05) o 20 ml si se ha utilizado la cantidad de muestra aconsejable de 0.1 g. La homogeneización deberá facilitarse por agitación manual durante unos segundos (o con ayuda de espátula si es necesario) para deshacer los posibles agregados formados durante la centrifugación, especialmente en muestras fuertemente arcillosas.

La suspensión final de la muestra en agua obtenida,

podrá someterse a la determinación de la CIC en condiciones standar, por valoración automática del hidrogenoión saturante frente a una disolución salina desplazante de BaCl_2 N a pH constante de 8.1. Inicialmente, 25 ml de dicha disolución se colocarán en el recipiente de reacción del conjunto de valoración automática, previamente programado en la modalidad de pH constante, y se llevará a pH 8.1 por adición de Ba(OH)_2 0.025 N a una velocidad controlada de 10-20% y BP de 0.2, manteniendo constantemente un flujo de nitrógeno y una agitación superior a las 3000 rpm en el interior de la unidad electródica. Una vez logrado el pH standar, se modificarán las condiciones de actuación del valorador automático a velocidad de 60-120% y BP de 0.05 y tras la puesta a cero del medidor digital del volumen de vertido en la bureta automática, se introducirá una alícuota de 2 ml de la suspensión de muestra saturada en forma ácida en el recipiente de reacción, con ayuda de una pipeta de émbolo y de forma gradual. El descenso de pH que se produzca por intercambio con la disolución desplazante, será neutralizado automáticamente e inmediatamente manteniendo una fluctuación máxima del pH de ± 0.05 hasta restablecimiento total del pH inicial (8.1 o cualquier otro considerado), proporcionándonos a través del indicador digital, el volumen de Ba(OH)_2 consumido.

Paralelamente, se determinará por duplicado el residuo seco a 105 °C de sendas alícuotas de 2 ml de la suspensión en agua de las muestras saturadas, vertiendo el contenido en vasos de cristalización de 20 ml de capacidad previamente tarados y sometiéndolos durante un mínimo de 2 h al secado en estufa.

posteriormente, se enfriarán en desecador con sílica-gel durante 1 h y se determinará el peso de residuo seco a 105 °C con precisión ± 0.1 mg, permitiendo el cálculo posterior de la CIC a partir del volumen y normalidad real del $\text{Ba}(\text{OH})_2$ consumido en la valoración automática, y el peso de muestra utilizado.

Es también recomendable, realizar una prueba en blanco con un volumen de agua destilada igual al de suspensión de muestra utilizada, con el fin de corregir el volumen de reactivo consumido en el intercambio, en el caso de que se opere en condiciones alejadas de las consideradas standar o con volúmenes de muestra y pH variables.

4.5.-ESTUDIO DE LA FASE DE SATURACION ACIDA, EN SUELOS.

El punto de máximo interés para la viabilidad del método propuesto, es sin duda encontrar unas condiciones idóneas para la obtención de muestras de suelo con un grado de saturación ácida máximo y homogéneo, válidas para los diferentes tipos de suelo y entre los que cabe destacar: los no calcáreos no salinos, los suelos de naturaleza calcárea sin sales solubles y los salinos con o sin carbonatos.

Sin embargo, la presencia de ciertos condicionantes como los carbonatos y sales más o menos solubles, la diversidad de materiales presentes en el suelo (arcillas, óxidos e hidróxidos, alúmino-silicatos amorfos, materia orgánica, etc.) y su diferente comportamiento químico-físico frente a determinados tratamientos, hacen temer a priori, dificultades en lograr unas condiciones de saturación efectivas y comunes para los diferentes tipos de suelo.

Para obtener un conocimiento preciso de las posibilidades existentes al respecto, parece necesario plantear una serie exhaustiva de experimentos, donde para cada una de las muestras de suelo consideradas, pueda observarse cual es el grado de saturación ácida alcanzable al ser tratadas frente a cantidades variables de resina ácida y distintos tiempos de contacto, en un medio acuoso de volumen fijo sometido a agitación mecánica. Ello supone, obtener para cada suelo, una familia de valores y gráficos a tiempos de agitación determinados, donde se manifiesten las variaciones del grado de saturación ácida alcanzado a diferentes porciones de muestra/resina empleadas. Así mismo, pa-

rece indispensable, el estudio posterior de la estabilidad frente al tiempo del grado de saturación alcanzado, para la deducción definitiva de las condiciones óptimas en cada tipo de suelo y el establecimiento (en caso de que las haya) de aquellas condiciones especiales que permitan una saturación máxima y estable para todas las muestras analizadas.

4.5.1.- Proporción muestra/resina y tiempo de tratamiento óptimos.

Esta serie de experimentos, encaminados a obtener unos parámetros básicos en la etapa de saturación, como son el tiempo de tratamiento y la proporción (en peso seco al aire) de muestra de suelo/resina, se realizan en frascos de polietileno de 100 ml de capacidad, en los que se introducen invariablemente 25 ml de agua destilada, 0.05 g de suelo previamente homogeneizado (manteniendo así la proporción 1:500 p/v establecida en el apartado 4.4.) y cantidades variables de resina ácida seca al aire, y se someten a agitación mecánica durante tiempos distintos. Después de la saturación y mediante embudo filtrante, se separan las suspensiones de muestra (libres de resina) reuniéndolas en tubos de centrífuga de 75 ml de capacidad práctica y se centrifugan durante 5 minutos a 3000 rpm, decantando posteriormente al máximo a fin de obtener las muestras de suelo saturadas en forma ácida. Posteriormente, se suspenden en 10 ml de agua (manteniendo la proporción 1:200 p/v previamente establecida) y se determina el grado de saturación ácida alcanzado en las mismas, mediante el seguimiento de la CIC detectada en condiciones standar por el nuevo método potenciométrico, según

el apartado 4.4 y que lógicamente es tan sólo una CIC aparente.

Se han programado tiempos de tratamiento de 1/4, 1/2, 1, 3 y 12 h, si bien en ciertos suelos calcáreos (salinos o no) puede ser necesario ampliarlos a 20 h y suprimir los tratamientos a tiempo mínimo. Para cada uno de los tiempos seleccionados, la proporción muestra/resina se varia entre 5:1 y 1:100 con un valor fijo de 0.05 g de muestra de suelo y cantidades de resina del orden de 0.01, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 g, ambas en peso seco al aire y con precisión ± 0.01 g.

Las experiencias se han planteado en series, de forma que en cada una de ellas se obtenga para una determinada muestra y un tiempo dado, la variación de la CIC detectada en función de la cantidad de resina utilizada. La modificación del parámetro tiempo nos conduce a una familia de curvas para cada una de las muestras, con la información necesaria y valores perfectamente comparables.

Los resultados obtenidos, se hallan agrupados en las tablas 4.35-4.39 y representados gráficamente en las figs. 4.10-4.18, donde la CIC detectada viene expresada en meq/100 g de suelo tratado seco a 105 °C.

En ellas puede apreciarse, que en general la CIC que presentan las muestras sufre variaciones notables respecto al tiempo y la cantidad de resina utilizada, por lo que en un principio deberán ser aceptadas como posibles zonas de trabajo para una determinada muestra, aquellas que mantengan un valor de la CIC menos variable dentro de un determinado rango de valores de los parámetros que la condicionan, aunque éste sea limitado.

El estudio global del conjunto de las familias de curvas obtenidas, nos permite observar en principio un comportamiento algo diferenciado entre las muestras no salinas con bajo contenido en carbonatos (< 5%) y el resto.

Las primeras (PO, B y MA), que corresponden a suelos de naturaleza ácida o básica indistintamente, presentan curvas de saturación donde los valores máximos y constantes de la CIC se alcanzan a tiempos de tratamiento bajos, que oscilan entre los 15 minutos para el caso de PO (sin carbonatos) y las 3 horas en el de MA (que posee un contenido próximo al 5%). En cualquier caso, la cantidad de resina mínima necesaria no parece ser superior a los 0.25 g.

Efectivamente, tiempos de tratamiento de 15 min son suficientes para muestras con ausencia total de carbonatos, puesto que la CIC detectada permanece constante para una amplia gama de cantidades de resina ensayada (0.25 a 2.00 g), pero se hace insuficiente en las muestras con carbonatos por no presentar sus curvas de saturación un valor de resina a partir del cual la CIC permanezca prácticamente constante, aún en un intervalo reducido.

Tiempos de 30 y 60 min, parecen ser también válidos para muestras con un contenido en carbonatos inferior al 1%, empleando 0.25-1.00 g de resina. Para una cantidad de carbonatos superior, parece que tales condiciones siguen siendo insuficientes puesto que a pesar de mostrar una CIC prácticamente constante a partir de 0.1 g de resina, ésta es inferior a la que se obtiene mediante el método del NH_4OAc a pH 7, tomada inicialmente como valor de referencia (CIC_r).

A tiempos de 3 y 12 h se consigue una saturación máxima para todas las muestras con una cantidad de carbonatos $< 5\%$, pero sólo en un rango de 0.25-0.50 g (excepto para MA donde se extiende hasta 1 g), ya que a cantidades de resina superiores se presentan aumentos uniformes y progresivos de la CIC que parecen indicar un probable inicio de alteración de las muestras.

En definitiva, para muestras no salinas con carbonatos inferiores al 1%, los intervalos de validez son amplios (entre 30 y 60 min y de 0.25 y 1.00 g de resina), pudiéndose tomar como óptimos los valores de 60 min y 0.5 g, si bien pueden ampliarse las condiciones de saturación hasta 3 y 12 h con 0.25-0.50 g de resina. Para muestras con carbonatos entre 1 y 5%, las condiciones estables son sin duda entre 3 y 12 h con 0.25-1.00 g de resina (eventualmente puede considerarse como aceptable el tratamiento a 1 h y 0.1-0.5 g en el caso de MA, aun cuando la CIC sea inferior a la de referencia), poseyendo una única zona en común con las muestras cuyo contenido en carbonatos es inferior al 1%, caracterizada por un tratamiento con 0.25-0.5 g durante un tiempo de 3 a 12 h.

Para el resto de muestras, que poseen contenidos $\geq 5\%$ en carbonatos e incluso sales solubles, las zonas de valor constante de la CIC son más limitadas y distantes de las anteriores. En todas ellas, se observa la conveniencia de efectuar tratamientos con cantidades superiores a 0.25 g y en general de 0.5 a 1 g, siempre que el tiempo no sea inferior a las 12 h, para obtener valores máximos y estables de la CIC. Sin embargo, algunas muestras presentan también valores máximos a tiempos infe-

riores, como GR y MU-8 a 3 h con 1-3 y 0.5-1 g respectivamente, y otras como Z y SE entre 1-3 h y 2-3 G, o MU-10 y MU-8 a 1 h con 1-3 y 0.5-1.0 g de resina respectivamente, que presentan intervalos con valores prácticamente constantes aunque inferiores a los conseguidos con 12 h de tratamiento. Por ello, en aquellas muestras que se plantea la pluralidad de zonas con CIC constante y valor absoluto distinto, se ha realizado un tratamiento adicional a 20 h con el fin de comprobar que la CIC detectada a las 12 h es realmente el valor máximo de la CIC de las muestras consideradas, observándose en tales casos (Z, SE, TF y MU-10) que los valores de la CIC máximos obtenidos son totalmente coincidentes con los detectados a tiempos de 12 h.

En todas las muestras analizadas, independientemente de su contenido en carbonatos y sales, se ha podido comprobar que a excepción de las zonas concretas de trabajo encontradas, los valores de la CIC son inferiores a los de referencia o bien presentan una especial tendencia a aumentar con el tiempo de tratamiento o la cantidad de resina, mostrando una posible alteración de las muestras cuya desigual intensidad tal vez esté relacionada con la naturaleza de las estructuras arcillosas predominantes en cada tipo de suelo, la agresividad del propio tratamiento y la presencia de sales en las muestras.

Consecuentemente, a tenor de los resultados obtenidos que aparecen simplificados en la fig. 4.19, parece deducirse una serie de posibles zonas de actuación a tiempos crecientes que permiten cada vez el tratamiento de mayor número de muestras y con mayor contenido en carbonatos, en idénticas condiciones.

tabla 4.36.- CIC que presentan las diversas muestras de suelo, después de su saturación ácida en distintas condiciones, expresada en meq/100 g de suelo tratado, y determinada potenciométricamente en condiciones standar.

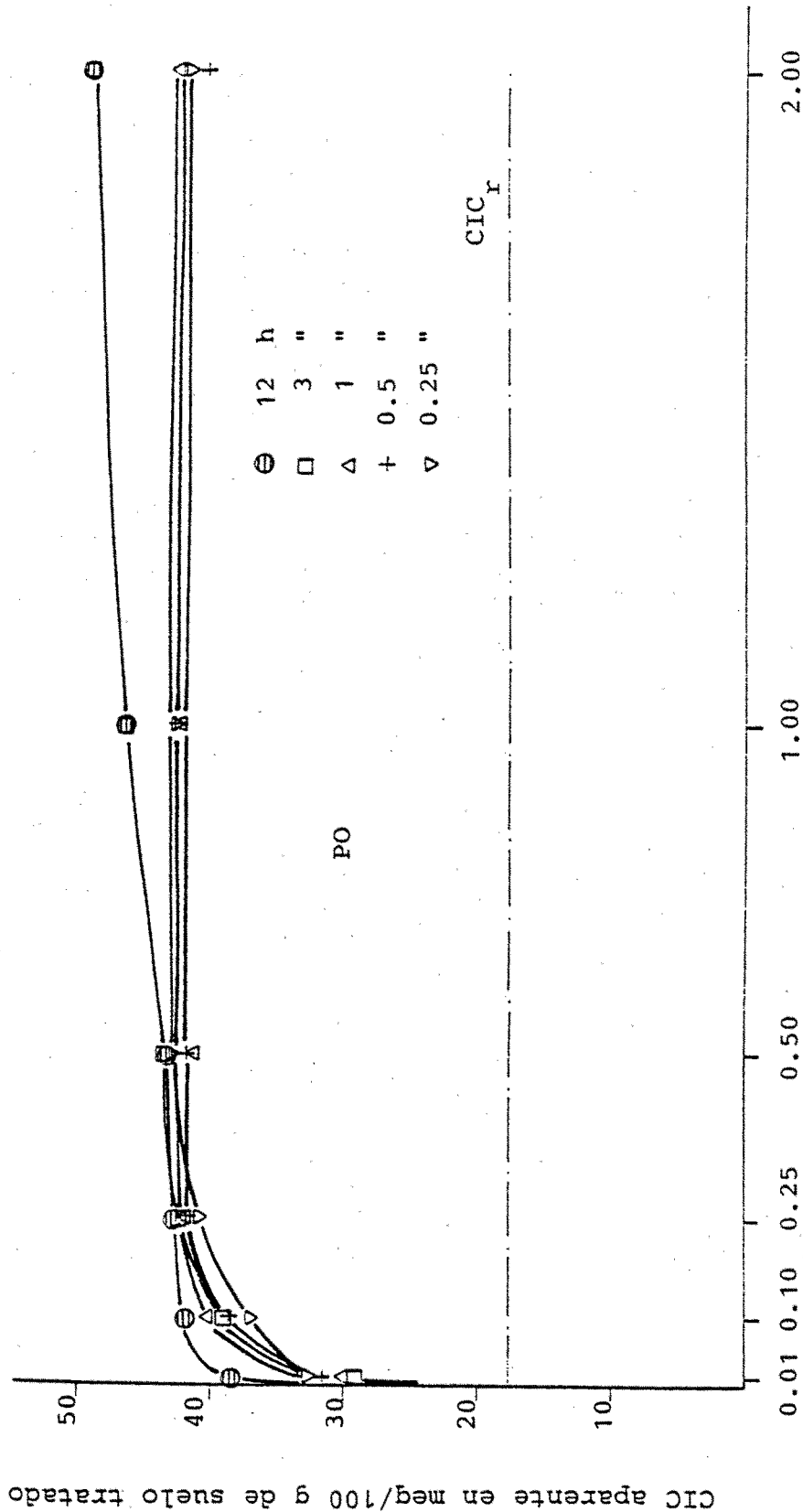
tiempo de tratamiento	peso en g de resina ácida utilizada								
	0.01	0.10	0.25	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
MA 0.25 h	nd	nd	nd	nd	1.47	4.05	-	-	-
0.50 h	3.18	6.55	4.99	5.97	6.43	6.15	-	-	-
1.00 h	0.77	6.10	5.89	6.12	9.55	14.11	-	-	-
3.00 h	1.53	10.76	13.35	14.00	15.28	19.38	-	-	-
12.0 h	5.02	11.89	14.61	15.08	15.46	20.05	-	-	-
20.0 h	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.25 h	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.50 h	-	nd	nd	nd	1.77	5.23	9.17	11.33	13.32
1.00 h	-	nd	nd	2.82	5.81	11.28	13.72	16.80	21.79
3.00 h	-	nd	0.51	4.29	7.17	11.42	12.39	24.78	28.05
12.0 h	-	13.04	20.22	19.53	20.90	22.78	26.11	27.78	30.34
20.0 h	-	16.14	19.15	19.63	21.96	24.29	25.77	27.16	35.16

tabla 4.37.- CIC que presentan las diversas muestras de suelo, después de su saturación ácida en distintas condiciones, expresada en meq/100 g de suelo tratado, y determinada potenciométricamente en condiciones standar.

tiempo de tratamiento	peso en g de resina ácida utilizada								
	0.01	0.10	0.25	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
GR 0.25 h	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.50 h	-	nd	nd	1.31	1.54	3.25	6.32	9.34	15.32
1.00 h	-	nd	2.06	2.73	6.22	8.52	13.92	18.24	19.63
3.00 h	-	5.83	8.61	11.64	13.38	14.16	14.16	18.06	20.87
12.0 h	-	10.73	11.54	12.46	13.08	16.98	17.73	20.65	22.78
20.0 h	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SE 0.25 h	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.50 h	-	nd	9.39	27.40	34.44	39.75	43.95	49.52	53.89
1.00 h	-	nd	18.81	33.68	39.61	46.93	48.63	56.54	61.11
3.00 h	-	26.52	32.03	43.28	47.41	49.72	50.21	57.26	60.08
12.0 h	-	39.16	50.18	55.92	56.12	55.81	59.91	61.74	62.72
20.0 h	-	50.29	54.35	53.75	53.50	54.71	55.80	55.54	61.37

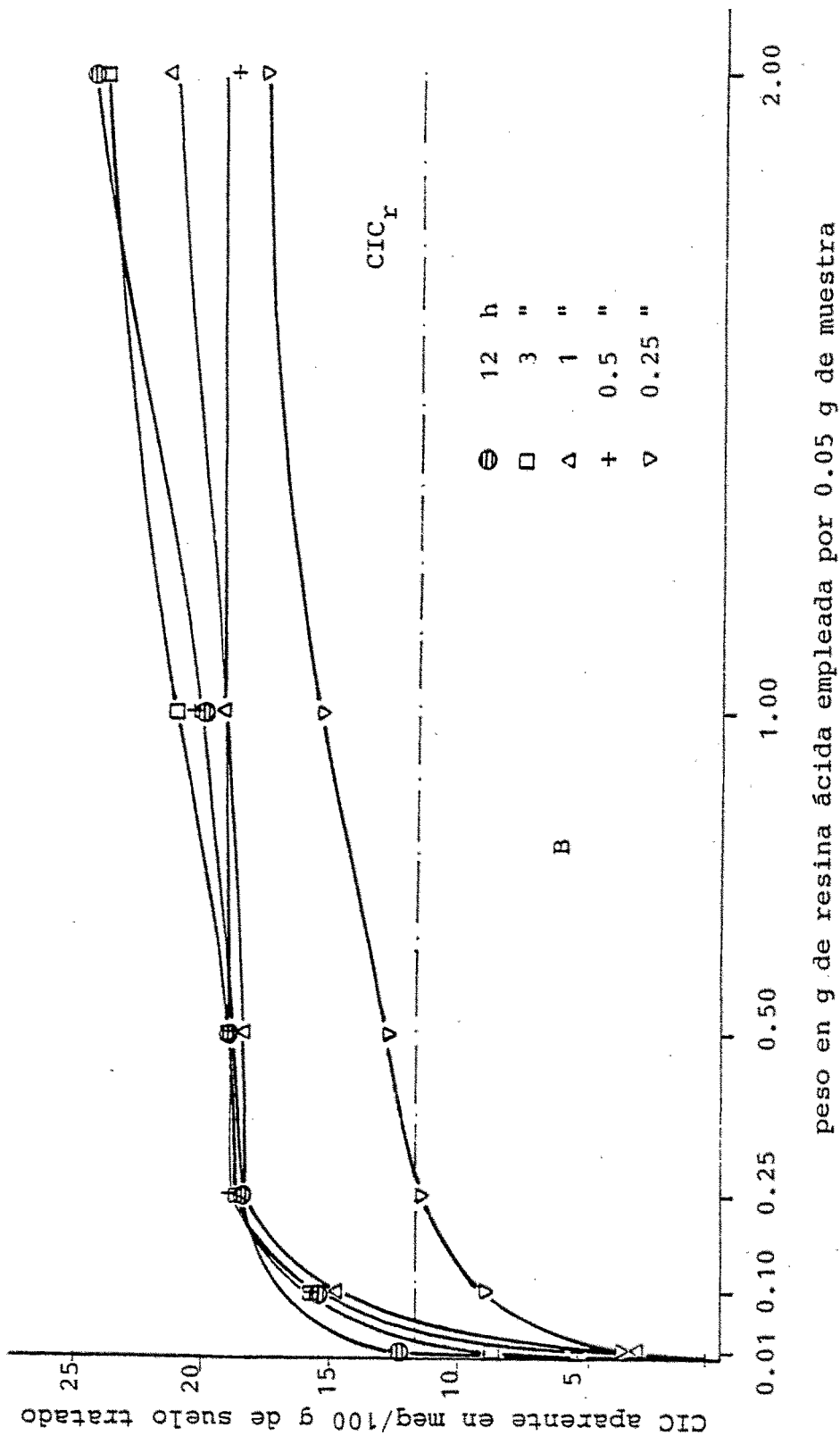
tabla 4.38.- CIC que presentan las diversas muestras de suelo, después de su saturación ácida en distintas condiciones, expresada en meq/100 g de suelo tratado, y determinada potenciométricamente en condiciones standar.

tiempo de tratamiento	peso en g de resina ácida utilizada								
	0.01	0.10	0.25	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
TF 0.25 h	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.50 h	-	nd	5.12	6.99	8.03	8.51	9.24	11.99	17.73
1.00 h	-	nd	8.63	13.33	16.01	17.47	18.29	21.89	29.06
3.00 h	-	32.42	37.47	42.75	48.00	52.82	56.14	60.51	62.96
12.0 h	-	56.81	64.40	64.26	65.50	72.01	74.66	75.29	79.18
20.0 h	-	59.59	65.72	64.81	64.99	65.46	66.82	70.76	69.90
MU-10 0.25 h	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.50 h	-	nd	3.60	5.76	5.09	4.24	6.52	6.36	3.01
1.00 h	-	nd	2.22	5.62	10.26	12.33	14.11	16.51	30.26
3.00 h	-	8.73	24.07	29.88	40.51	51.14	59.63	67.76	91.08
12.0 h	-	14.65	41.99	57.36	59.29	62.54	68.13	75.31	98.20
20.0 h	-	29.28	60.12	59.13	59.64	58.39	62.56	69.30	86.62



peso en g de resina ácida empleada por 0.05 g muestra

fig.4.10.- Variación de la CIC aparente, obtenida potenciométricamente a pH constante y en condiciones standar, de la muestra de suelo PO, al ser sometida a saturación ácida con distintas cantidades de resina y tiempos de tratamiento.



peso en g de resina ácida empleada por 0.05 g de muestra

fig.4.11.- Variación de la CIC aparente, obtenida potenciométricamente a pH constante y en condiciones standar, de la muestra de suelo B, al ser sometida a saturación ácida con distintas cantidades de resina y tiempos de tratamiento.

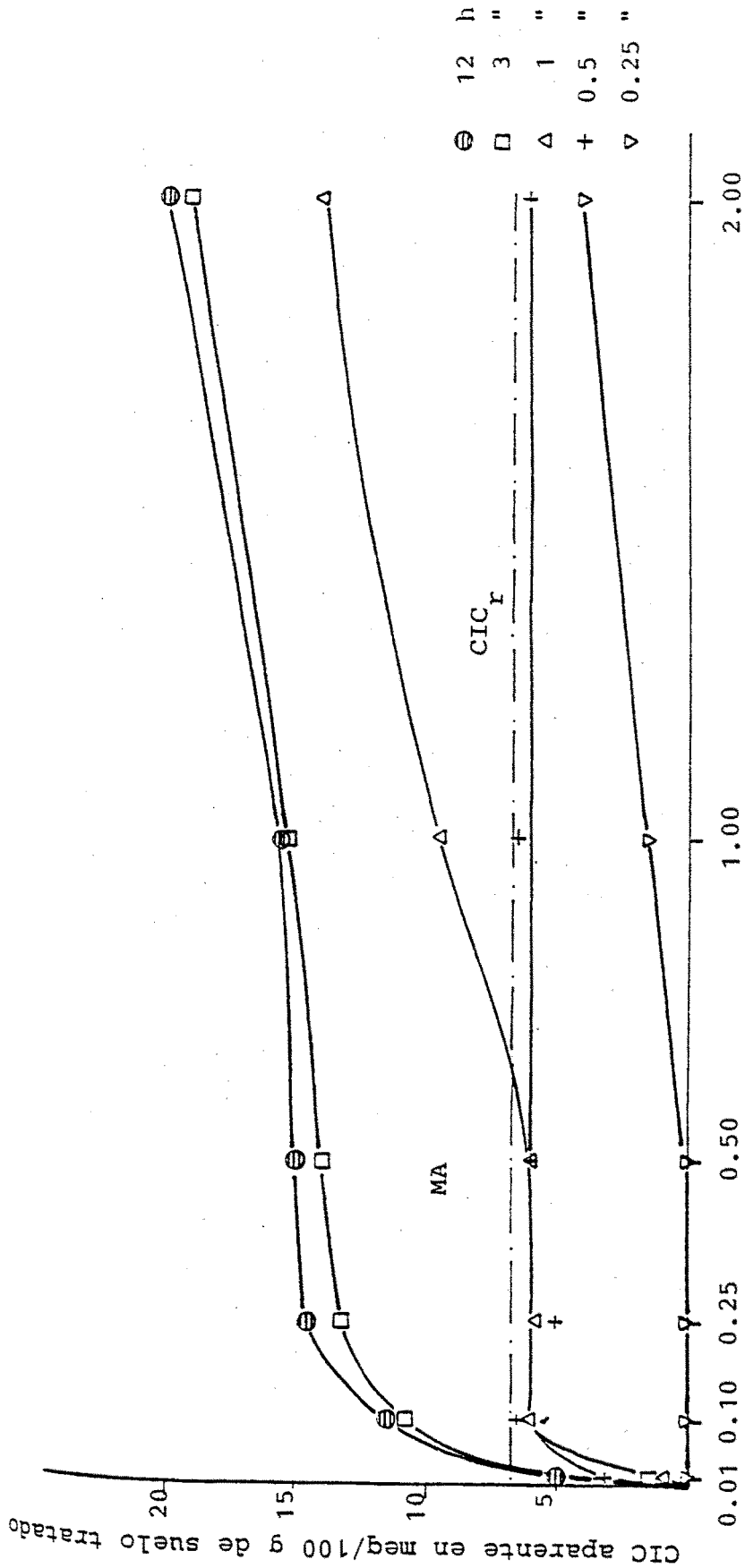
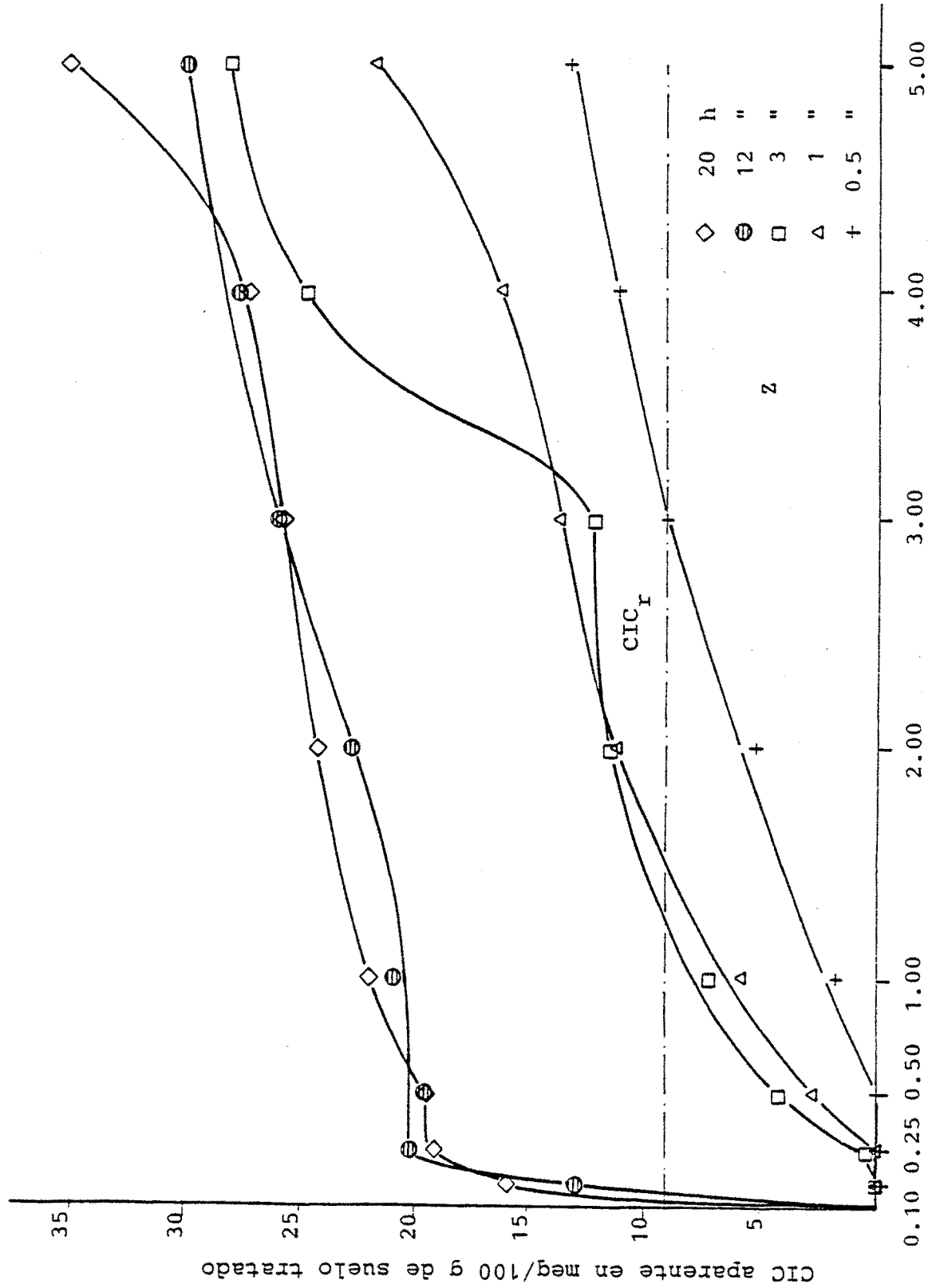


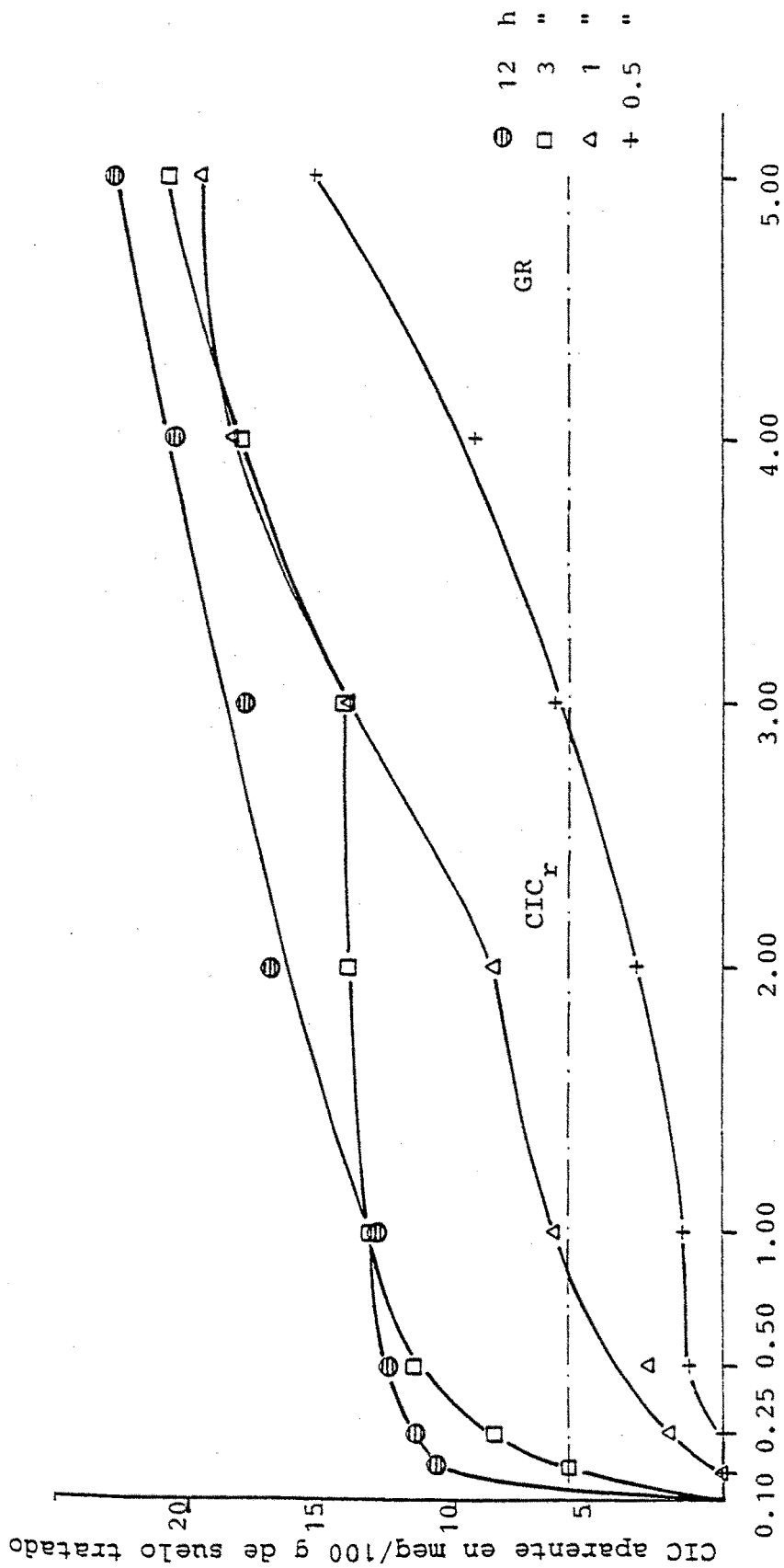
fig.4.12.- Variación de la CIC aparente, obtenida potenciométricamente a pH constante y en condiciones standar, de la muestra de suelo MA, al ser sometida a saturación ácida con distintas cantidades de resina y tiempos de tratamiento.

peso en g de resina ácida empleada por 0.05 g de muestra



peso en g de resina ácida empleada por 0.05 g de muestra

fig.4.13.- Variación de la CIC aparente, obtenida potenciométricamente a pH constante y en condiciones standar, de la muestra de suelo Z, al ser sometida a saturación ácida con distintas cantidades de resina y tiempos de tratamiento.



peso en g de resina ácida empleada por 0.05 g de muestra

fig.4.14.- Variación de la CIC aparente, obtenida potenciométricamente a pH constante y en condiciones standar, de la muestra de suelo GR, al ser sometida a saturación ácida con distintas cantidades de resina y tiempos de tratamiento.

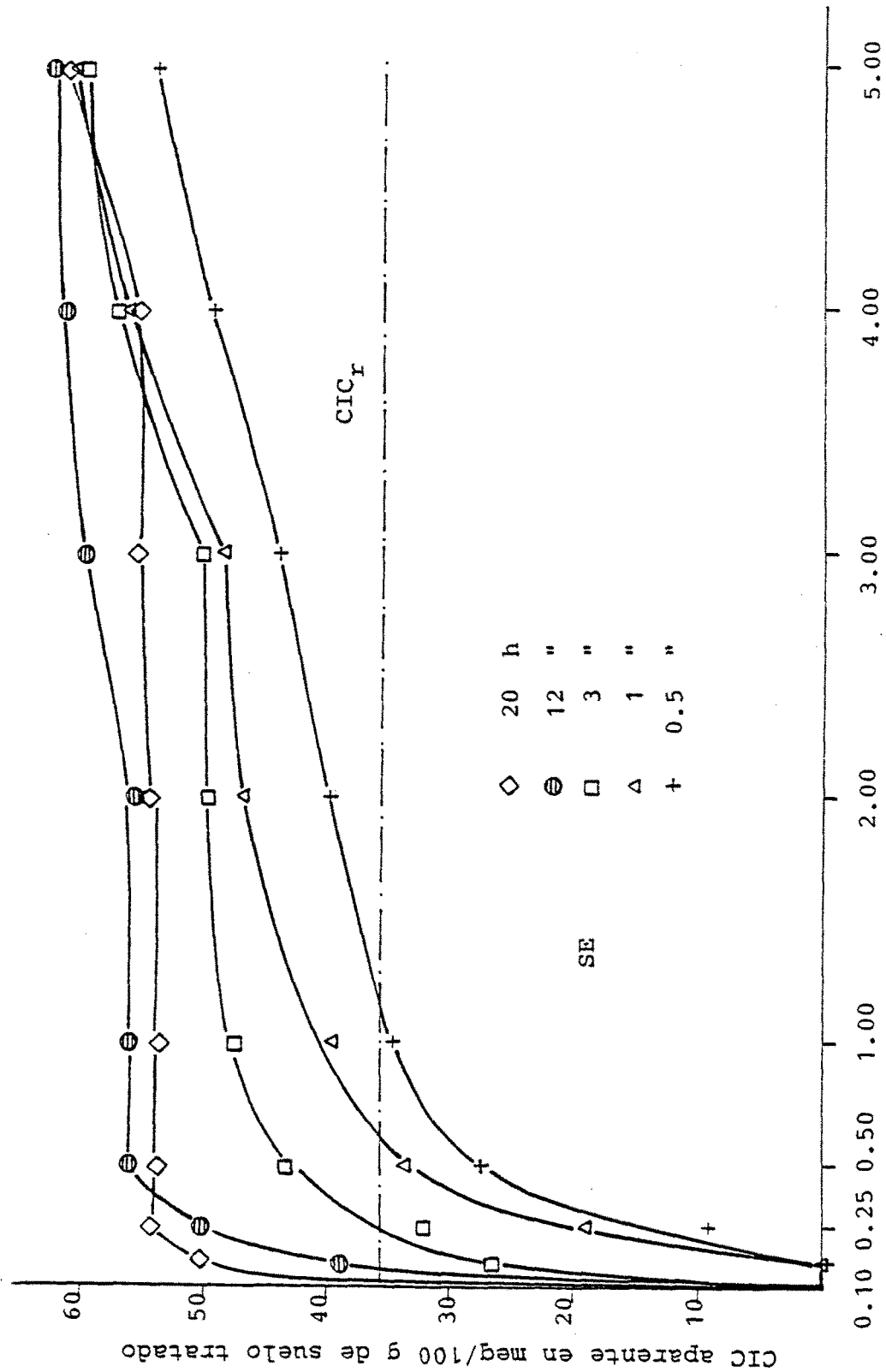


fig.4.15.- Variación de la CIC aparente, obtenida potenciométricamente a pH constante y en condiciones standar, de la muestra de suelo SE, al ser sometida a saturación ácida con distintas cantidades de resina y tiempos de tratamiento.

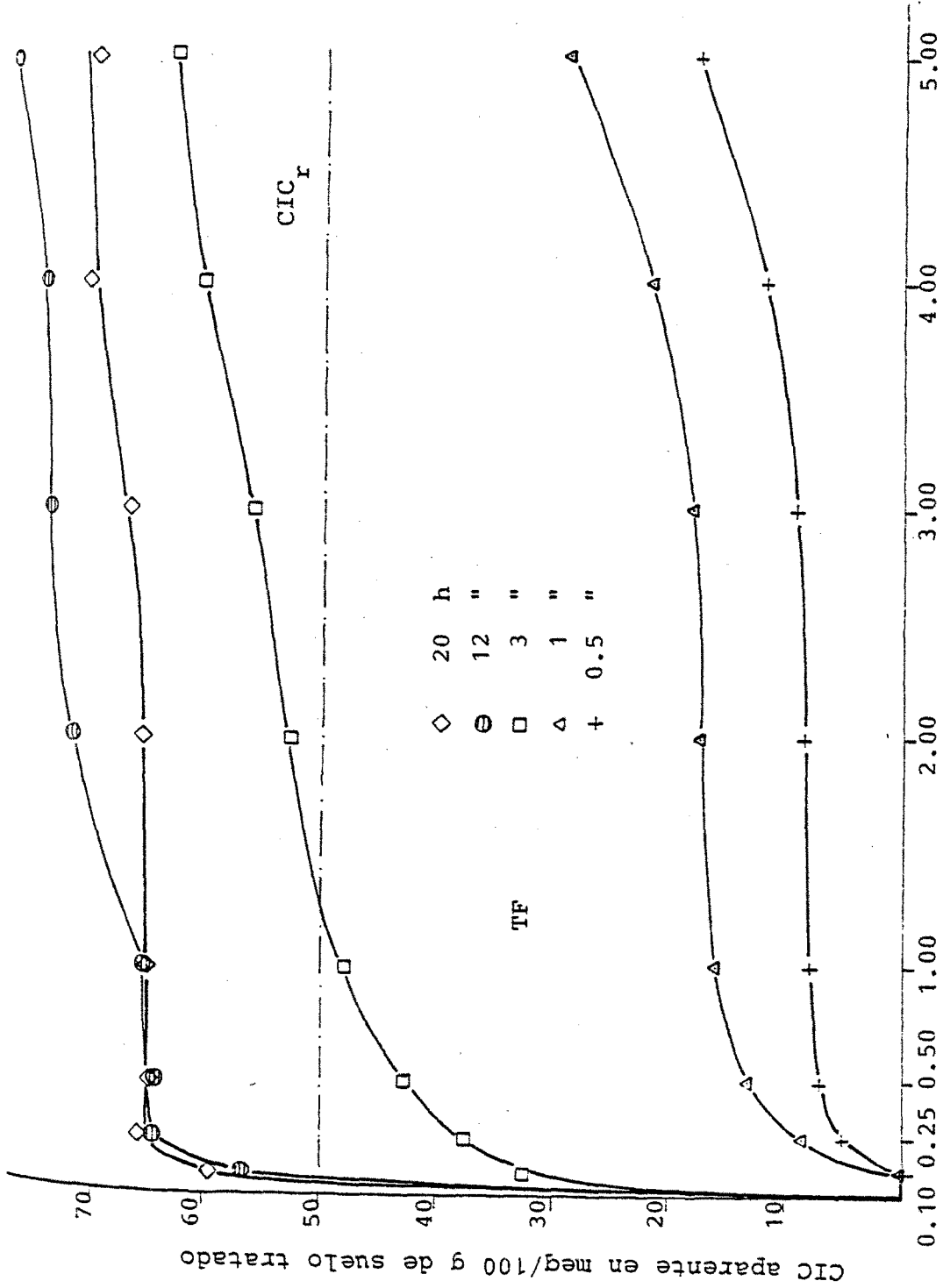


fig.4.16.- Variación de la CIC aparente, obtenida potenciométricamente a pH constante y en condiciones standar, de la muestra de suelo TF, al ser sometida a saturación ácida con distintas cantidades de resina y tiempos de tratamiento.

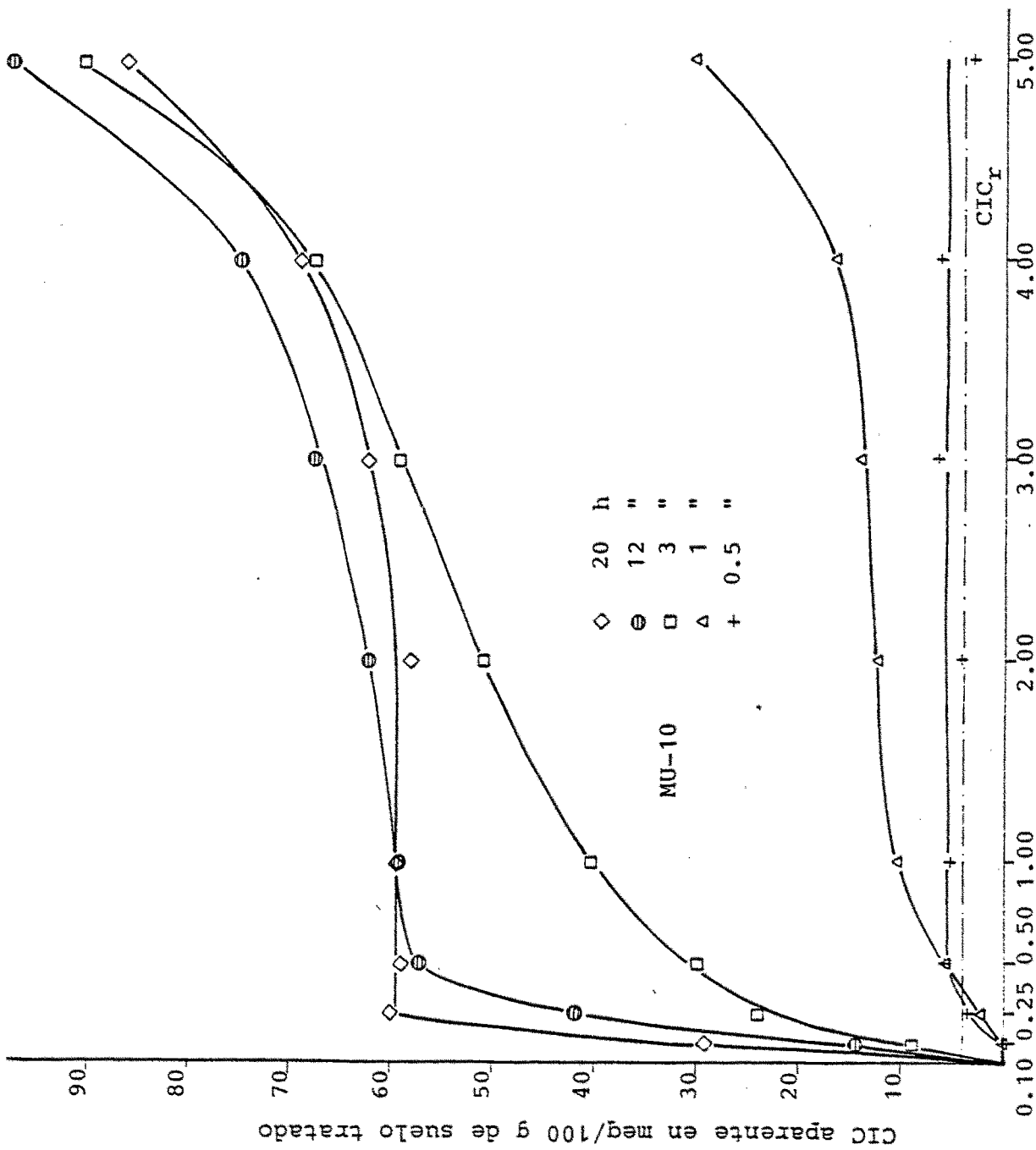
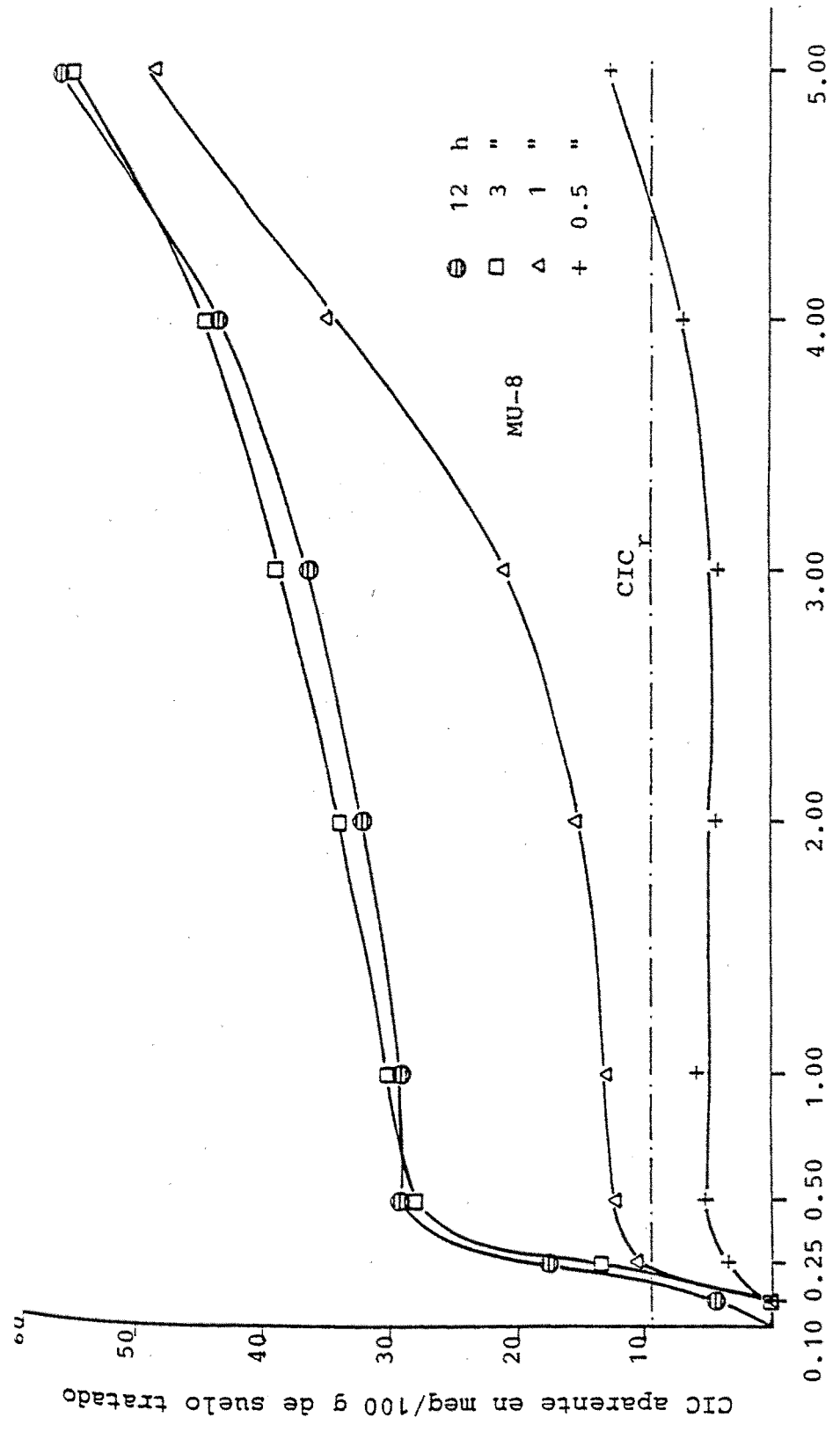


Fig.4.17.- Variación de la CIC aparente, obtenida potenciométricamente a pH constante y en condiciones standar, de la muestra de suelo MU-10, al ser sometida a saturación ácida con distintas cantidades de resina y tiempos de tratamiento.



peso en g de resina ácida empleada por 0.05 g de muestra

fig.4.18.- Variación de la CIC aparente, obtenida potenciométricamente a pH constante y en condiciones standar, de la muestra de suelo MU-8, al ser sometida a saturación ácida con distintas cantidades de resina y tiempos de tratamiento.

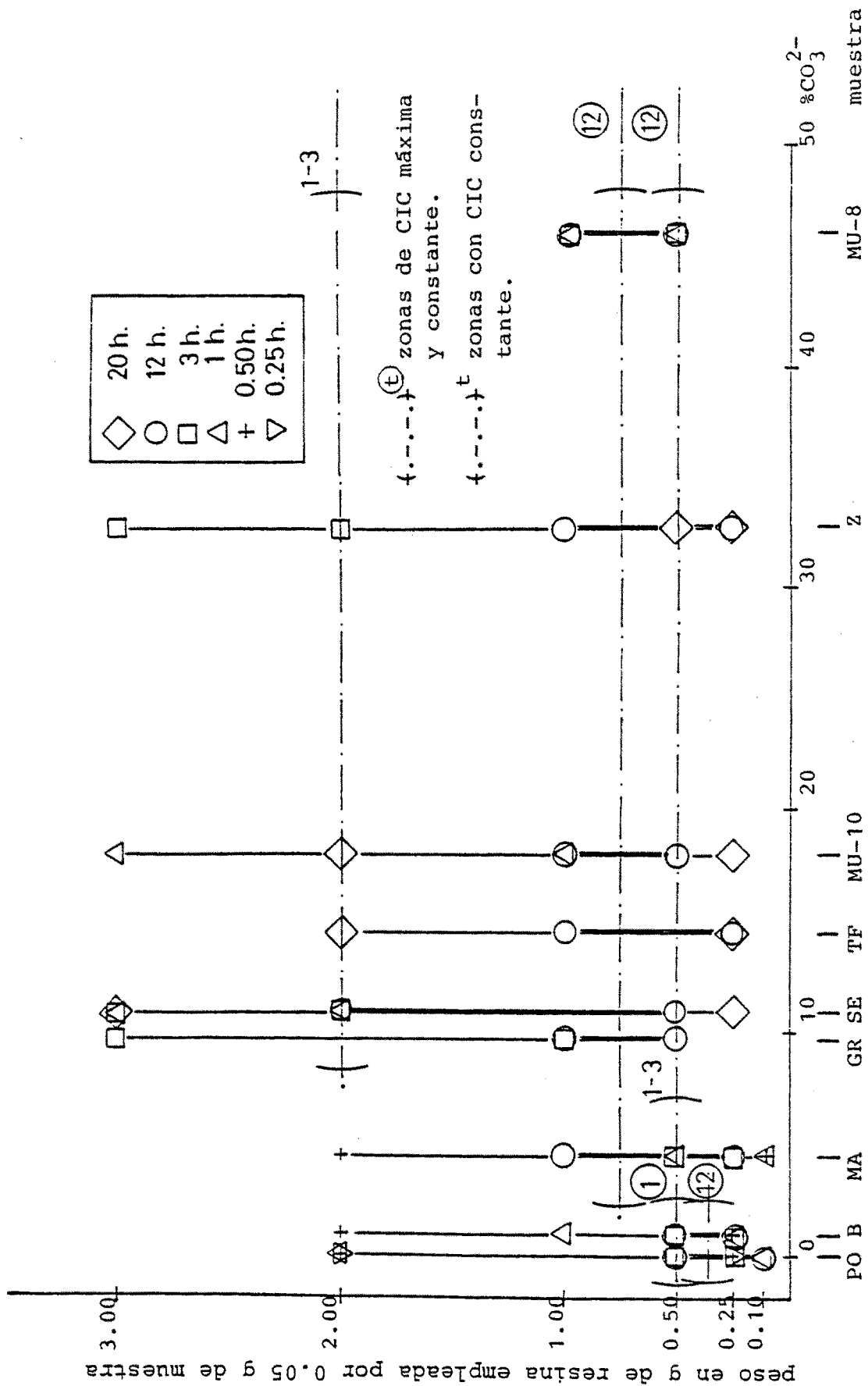


Fig.4.19.- Representación esquemática de los resultados obtenidos en la saturación de las diversas muestras de suelo, en función de la cantidad de resina y tiempo de tratamiento empleado, así como del contenido en carbonatos de las muestras.

- tratamiento de 1 h.
 - 0.5 g, para muestras no salinas con carbonatos $< 1\%$ y eventualmente $< 5\%$.
 - 2.0 g, para algunas muestras con carbonatos $\geq 5\%$

- tratamiento de 3 h.
 - 0.5 g, para muestras con carbonatos $< 5\%$
 - 2.0 g, para algunas muestras con carbonatos $\geq 5\%$

- tratamiento de 12 h.
 - 0.5 g, para todas las muestras analizadas

Esto, nos permite poder actuar mediante tratamientos con cantidades iguales de resina y tiempos crecientes en función del contenido en carbonatos (0.5 g-1 h para suelos con carbonatos $< 1\%$ y 0.5 g-12 h para suelos con cantidades superiores), o bien con un único tratamiento óptimo válido para todas las muestras analizadas de 0.5 g y 12 h.

Es importante resaltar, que en principio la presencia de otras sales distintas de los carbonatos, no parece ser un factor con excesiva influencia en el tiempo de tratamiento y la cantidad de resina necesaria para la saturación, pero si parece serlo (especialmente el yeso) respecto de la aceleración e intensidad de la posible alteración de las muestras, reduciendo sensiblemente el intervalo válido de actuación. En cuanto a los carbonatos, es evidente su notable influencia en las condiciones óptimas de saturación y especialmente con el tiempo de tratamiento, ya que en igualdad de condiciones es suficiente 1 h de tratamiento para muestras con carbonatos inferiores al 1% pero en cambio se requiere un mínimo de 3 h para contenidos

entre 1 y 5% y 12 h para cantidades superiores, independientemente de su contenido en otros tipos de sales.

4.5.2.-Estabilidad del grado de saturación ácida alcanzado.

Obtenidas las condiciones de tiempo y cantidad de resina que para un volumen de agua y peso de muestra fijo, podían lograr la saturación ácida máxima de parte o todas las muestras analizadas y dado que la mayoría de las curvas de las experiencias anteriores presentan un intervalo reducido de constancia para la CIC (especialmente si el contenido en carbonatos de las muestras es $\geq 5\%$ y el tiempo de tratamiento inferior a las 12 h), se ha considerado conveniente estudiar en las posibles zonas de trabajo encontradas, la estabilidad con el tiempo de los valores de la CIC detectados.

Para obtener dicha información, se ha planificado una nueva serie de experimentos que permitan deducir para cada muestra, la variación de la CIC obtenida a tiempos de tratamiento de 1, 3 y 12 h y cantidades de resina de 0.5 o 2 g (según el contenido en carbonatos de las mismas y de acuerdo con las conclusiones del apartado anterior) en función del tiempo transcurrido desde su separación de la resina de intercambio, al finalizar la fase de saturación.

La CIC es determinada potenciométricamente en condiciones standar al igual que en apartado anterior, con la salvedad de que en la valoración se han utilizado alícuotas de 1 ml de suspensión de las muestras con el fin de disponer de suficiente cantidad para efectuar mayor número de valoraciones a lo lar-

go del tiempo.

En dichas pruebas, se ha cubierto un intervalo de tiempo de 15 min a 2 h, realizando entre 4 y 6 determinaciones con un periodo máximo entre ellas de 30 min. El tiempo transcurrido hasta efectuar la primera determinación (15-30 min) corresponde al tiempo necesario para la filtración, centrifugación, decantación y suspensión final de las muestras en agua.

Los resultados obtenidos figuran en las tablas 4.40-4.42 y su representación gráfica corresponde a las figs. 4.20-4.22, donde la CIC es expresada en meq/100 g de suelo tratado seco a 105 °C.

De su análisis, resulta evidente que para tiempos de saturación de 1 h y 0.5 g de resina, las muestras no salinas con contenido en carbonatos < 1% mantienen una CIC constante a lo largo del tiempo, durante un mínimo de dos horas. Sin embargo, MA con una cantidad de carbonatos del orden del 5%, presenta una CIC inestable con un descenso de su valor absoluto durante los primeros 30 min, para permanecer posteriormente casi constante hasta los 90, a partir de los cuales parece decrecer nuevamente. El resto de las muestras analizadas y tratadas con 2 g de resina, presentan variaciones muy considerables del mismo signo durante los primeros 30 min, siendo de destacar por su intensidad aquellas muestras que contienen sales poco solubles como el yeso (MU-10 y MU-8) u otras totalmente solubles (SE y TF), lo que permite deducir cierta correlación entre la inestabilidad con el tiempo de la CIC y la cantidad de carbonatos y sales solubles, especialmente yeso.

A tiempos de saturación de 3 h y con idénticas cantidades de resina, las muestras con carbonatos $< 1\%$ mantienen su estabilidad, mientras que las que poseen cantidades entre 1-5% continúan inestables aunque en menor grado. El resto de muestras con contenidos superiores o iguales al 5%, siguen manifestando su inestabilidad a pesar de ser tratadas con 2 g de resina, pero al igual que MA el descenso de la CIC es menos acusado, excepto en TF que mantiene ya cierta estabilidad hasta los 90 min y SE que presenta una estabilidad total. Ello hace suponer que tan sólo el carbonato y el yeso (presentes en mayores cantidades y con menor grado de solubilidad) son los responsables de la inestabilidad incluso a tiempos de tratamiento de 3 h, mientras que las sales solubles no parecen influir prácticamente en estas condiciones.

Si las condiciones de saturación utilizadas son de 12 h y 0.5 g para todas las muestras analizadas, se obtiene un comportamiento de la CIC homogéneo y caracterizado por una estabilidad total entre los 30 min y las 2 h analizadas.

Hay que hacer constar que el valor máximo de la CIC detectada en muestras con carbonatos $\geq 1\%$, aumenta con el tiempo de tratamiento, haciéndose a las 12 h y 0.5 g constante e igual o superior al valor máximo detectado a tiempo mínimo de 1 h. Esto pone de manifiesto, que la insuficiencia de los tratamientos a 1 y 3 h observada en las curvas de saturación, así como su inestabilidad con el tiempo, es debida básicamente a la acción provocada por la presencia de carbonatos y sales poco solubles (especialmente el yeso), que hacen descender la CIC

tabla 4.40.- Variación de la CIC (en meq/100 g de suelo tratado) en función del tiempo transcurrido, determinada potenciométricamente en condiciones standar en las diversas muestras de suelo, después de su saturación ácida mediante distintos tratamientos.

tratamiento		tiempo transcurrido en min				
		15	30	60	90	120
PO	0.5 g - 1 h	43.25	43.49	43.96	43.51	43.03
	0.5 g - 3 h	-	44.21	43.50	44.05	43.27
	0.5 g - 12 h	-	42.51	43.40	43.11	42.81
B	0.5 g - 1 h	17.86	18.28	17.52	18.04	17.93
	0.5 g - 3 h	-	18.21	17.84	17.99	18.50
	0.5 g - 12 h	-	17.68	18.50	18.14	18.33
MA	0.5 g - 1 h	11.00	8.17	7.28	7.28	5.20
	0.5 g - 3 h	-	14.81	14.37	14.59	13.49
	0.5 g - 12 h	-	15.49	15.35	14.46	15.35

tabla 4.41.- Variación de la CIC (en meq/100 g de suelo tratado) en función del tiempo transcurrido, determinada potenciométricamente en condiciones standar en las diversas muestras de suelo, después de su saturación ácida mediante distintos tratamiento.

	tratamiento	tiempo transcurrido en min				
		15	30	60	90	120
Z	2.0 g - 1 h	22.66	9.53	7.55	6.43	4.58
	2.0 g - 3 h	-	13.21	12.55	11.80	11.80
	0.5 g - 12 h	-	20.59	20.14	20.36	21.04
GR	2.0 g - 1 h	20.74	10.64	8.02	6.92	4.15
	2.0 g - 3 h	-	10.04	9.06	7.89	6.82
	0.5 g - 12 h	-	12.84	12.16	11.76	12.30
SE	2.0 g - 1 h	49.48	43.92	40.95	39.70	40.47
	2.0 g - 3 h	-	49.06	48.72	48.78	49.78
	0.5 g - 12 h	-	56.15	55.56	55.73	55.88

tabla 4.42.- Variación de la CIC (en meq/100 g de suelo tratado) en función del tiempo transcurrido, determinada potenciométricamente en condiciones standar en las diversas muestras de suelo, después de su saturación ácida mediante distintos tratamiento.

tratamiento		tiempo transcurrido en min				
		15	30	60	90	120
TF	2.0 g - 1 h	42.43	40.31	38.95	37.51	37.68
	2.0 g - 3 h	-	58.87	59.07	59.28	57.53
	0.5 g - 12 h	-	67.29	67.97	67.41	67.07
MU-10	2.0 g - 1 h	42.61	11.56	6.28	3.63	nd
	2.0 g - 3 h	-	35.67	15.86	12.39	6.69
	0.5 g - 12 h	-	62.04	61.58	61.16	62.43
MU-8	2.0 g - 1 h	20.18	15.13	9.09	6.12	3.60
	2.0 g - 3 h	-	19.51	16.72	15.21	14.86
	0.5 g - 12 h	-	35.46	35.96	35.47	35.72

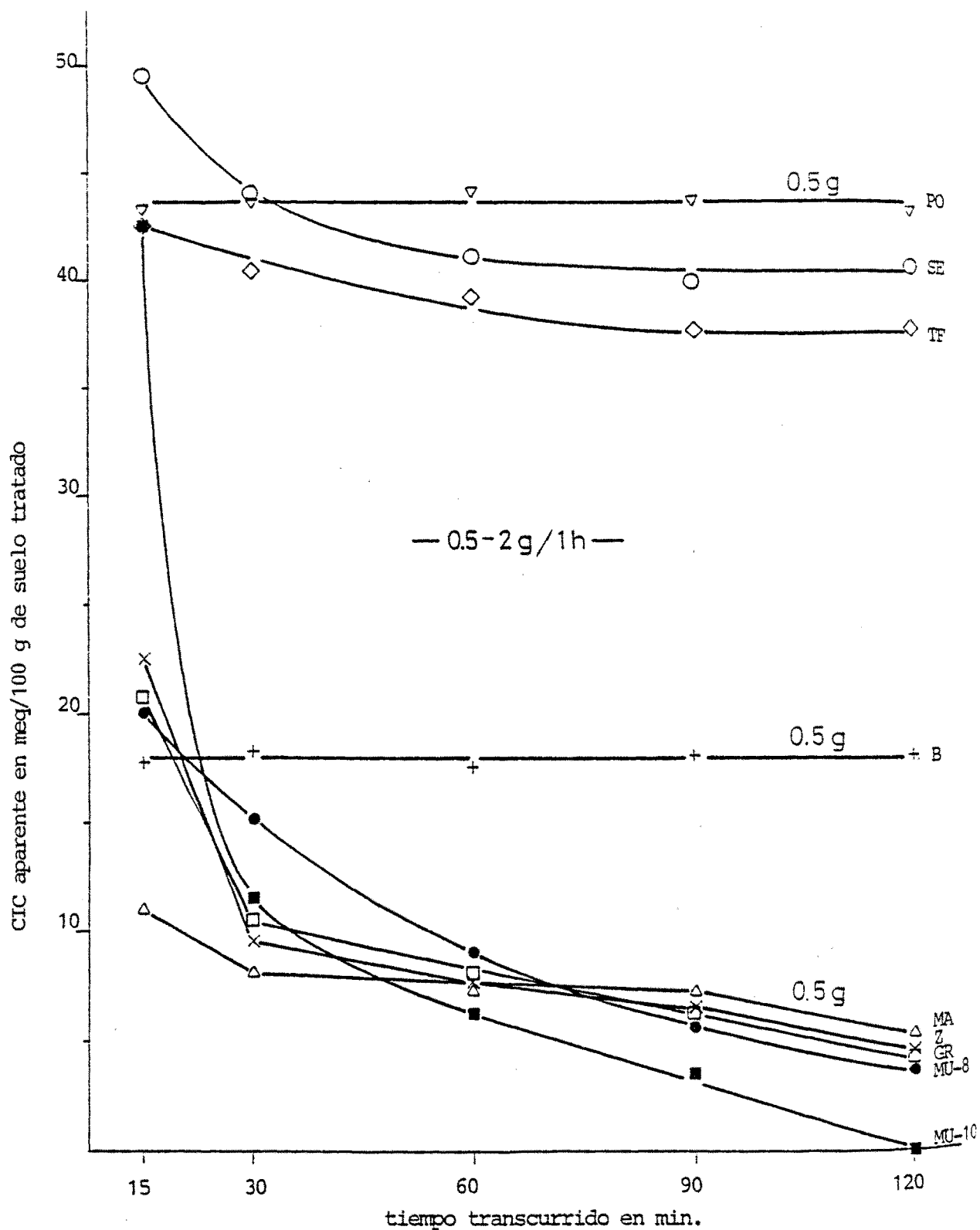


fig.4.20.- Estabilidad de la CIC obtenida potenciométricamente a pH constante y en condiciones standar, en las diferentes muestras de suelo, después de su saturación ácida con 0.5-2.0 g de resina por 0.05 g de muestra y 1 h de tratamiento.

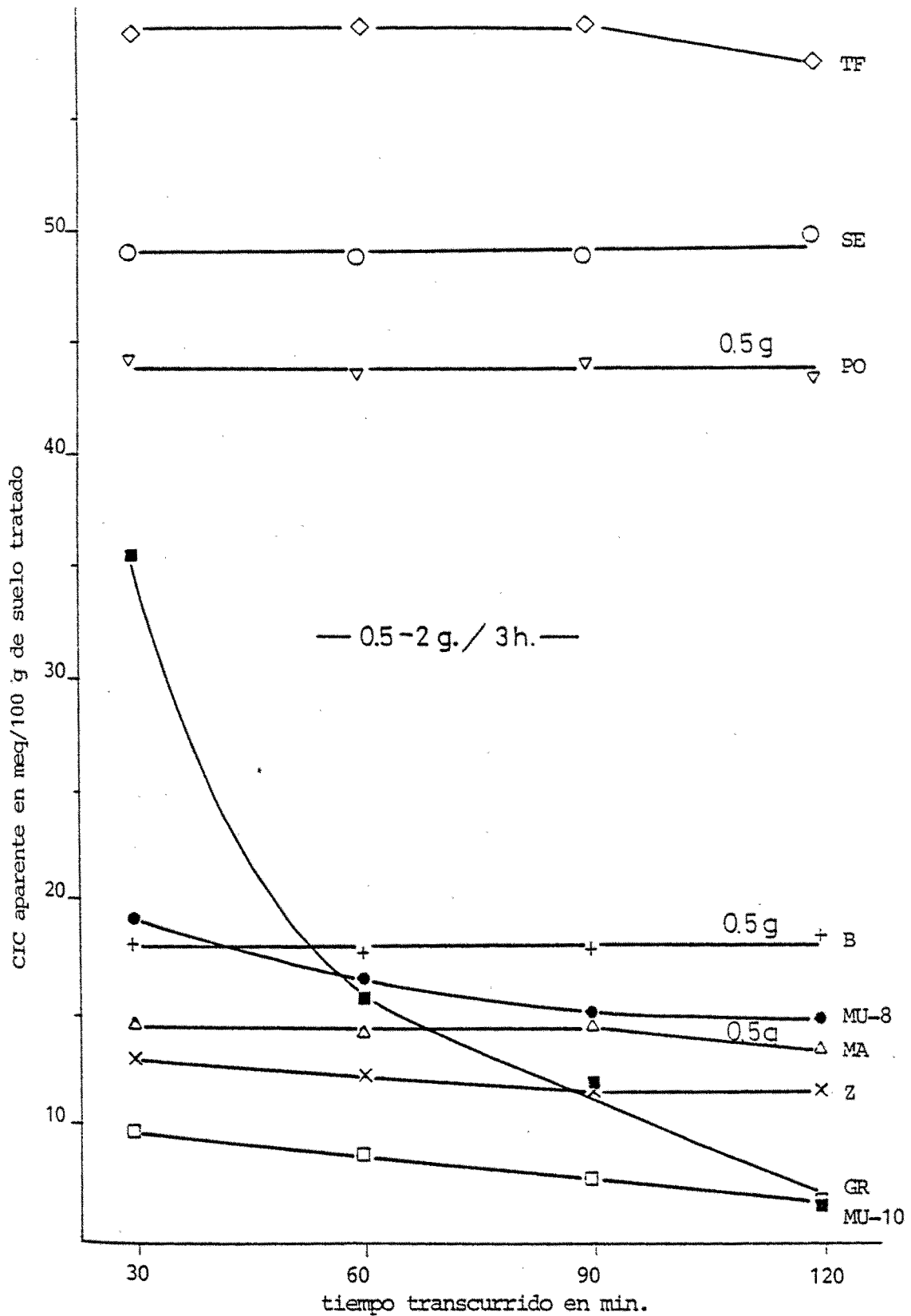


fig.4.21.- Estabilidad de la CIC obtenida potenciométricamente a pH constante y en condiciones standar, en las diferentes muestras de suelo, después de su saturación ácida con 0.5-2.0 g de resina por 0.05 g de muestra y 3 h de tratamiento.

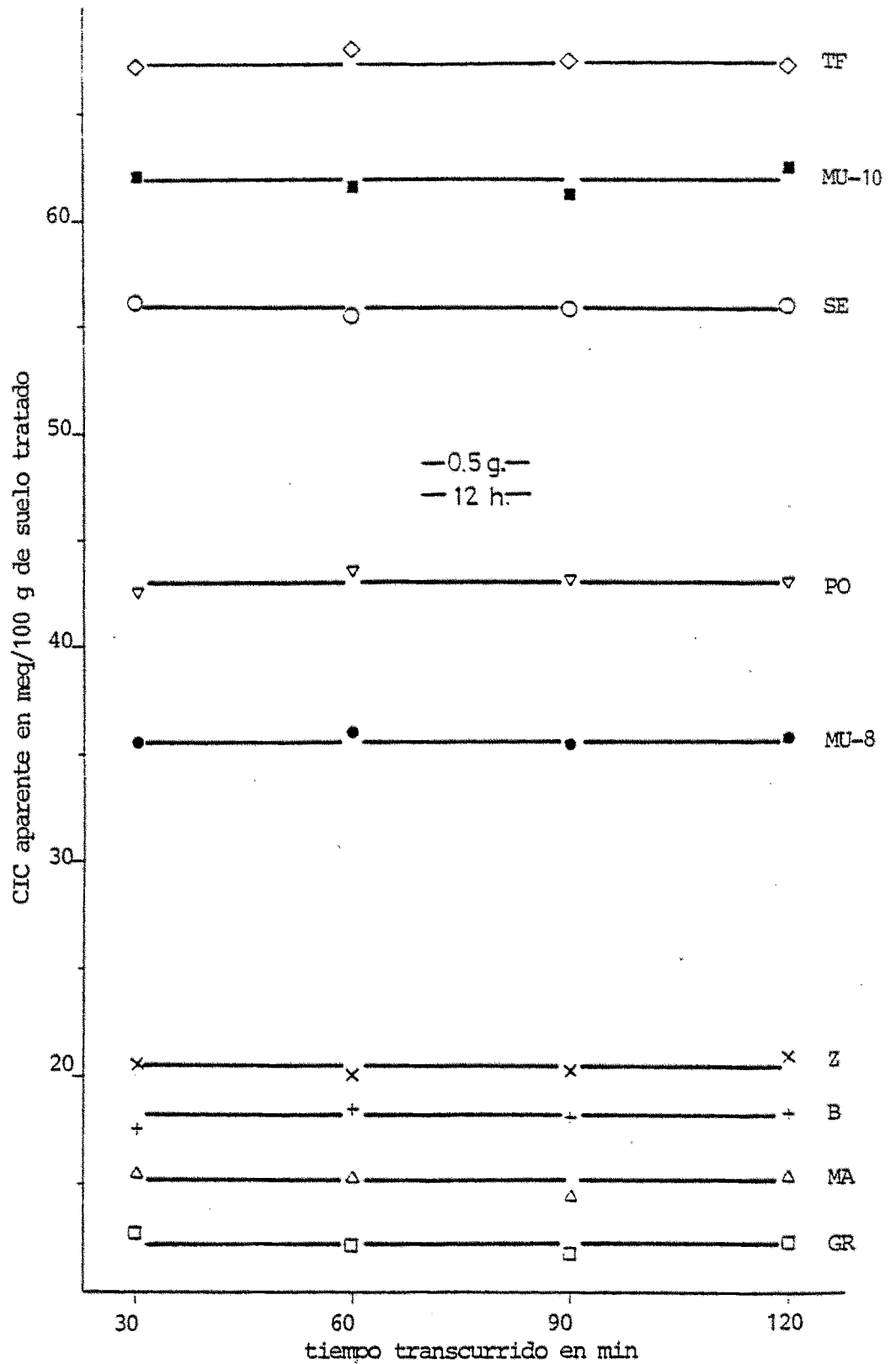
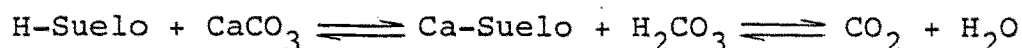


fig.4.22.- Estabilidad de la CIC obtenida potenciométricamente a pH constante y en condiciones standar, en las diferentes muestras de suelo, después de su saturación ácida con 0.5 g de resina y 12 h de tratamiento.

máxima detectable al entrar en competencia con el complejo de cambio, desplazando el hidrogenoión retenido inicialmente en él.



|4.8|

Sin embargo, el tratamiento a 12 h y 0.5 g de resina, proporciona valores máximos de la CIC y a la vez totalmente estables con el tiempo hasta un mínimo de 2 h, independientemente del contenido en carbonatos y sales solubles, lo que cabe interpretar como resultado de una posible eliminación total de ambos y confirma la validez de los resultados obtenidos en estas condiciones. Por otro lado, la concordancia aproximada entre los valores de la CIC que se obtienen en tales condiciones a partir de las experiencias de saturación y las de estabilidad frente al tiempo, supone además la posibilidad de obtener una reproducibilidad aceptable, aunque todavía no definitiva y pendiente de la optimización total del método en estudio.

Parece pues confirmarse la existencia de una única zona de trabajo común a todas las muestras analizadas, capaz de proporcionar valores de la CIC máximos, estables y con un aceptable grado de reproductividad inicial, independientemente del tipo y cantidad de sales presentes; y que se caracteriza por el uso de 0.5 g de resina ácida durante un tiempo mínimo de 12 h. Si tenemos en cuenta la cantidad de muestras utilizada (0.05 g) y la dilución empleada en la fase de saturación (1:500 p/v), se deduce que las condiciones óptimas de saturación ácida de la

totalidad de las muestras de suelo estudiadas, son las de un sistema suelo/resina/agua en la proporción 1:10:500 (p/p/v) referida a peso seco al aire obtenido con precisión de ± 0.01 g.

Conviene tener en cuenta sin embargo, la posibilidad de aplicar tratamientos diferenciados en función de la naturaleza de las muestras. Así, las muestras no salinas y no calcáreas ($< 1\%$), pueden ser tratadas con igual o mayores garantías mediante 0.5 g de resina y 1 h de tratamiento, o bien con 0.35 g y 12 h; mientras que las muestras salinas o con mayores contenidos en carbonatos, el tratamiento puede realizarse con 0.75 g de resina y 12 h; lo que supone relaciones de saturación de 1:10:500 ó 1:7:500 y 1:15:500 respectivamente.

4.5.3.-Efecto sobre el pH del medio.

Conocidas las condiciones óptimas para la saturación ácida de las muestras (deducidas en los apartados 4.4-4.5.2. y caracterizadas por un tratamiento durante 12 h de 0.05 g de muestra y 0.5 de resina ácida en 25 ml de agua), se ha considerado oportuno estudiar las variaciones de pH del medio durante dicha fase y sus posibles correlaciones con la naturaleza de las muestras de suelo o de la resina de intercambio utilizada.

En primer lugar, se ha estudiado la variación de pH a tiempo cero (pH_0) y tras 12 h de equilibrio en atmósfera cerrada (pH_f), que se produce en un medio acuoso de volumen constante igual a 25 ml, al aumentar la cantidad de resina seca al aire utilizada y en ausencia de muestra de suelo.

Los resultados indicados en la tabla 4.43 y represent

tados en la fig. 4.23, obtenidos a partir de resina ácida lavada hasta eliminación total de cloruros y un pH del agua eluida del orden de 5, muestran que se produce una variación del pH de la solución acuosa en equilibrio de signo negativo al aumentar la cantidad de resina presente, variando de 5.8 (en ausencia de resina) a 4.3 (en presencia de 5 g) que se convierten en 5.8 y 4.1 respectivamente a las 12 h de contacto.

El pH inicial presenta un descenso heterogéneo, puesto que a partir de 0.25 g de resina la variación de pH experimentada es de 0.1 a 0.3 unidades, alcanzándose el valor máximo de 0.3 al pasar de 1 a 2 g, para volver a disminuir de forma gradual al seguir aumentando la cantidad de resina empleada. Esta variación del descenso de pH es observable así mismo, aunque en menor grado, en el pH de equilibrio a las 12 h, puesto que entre 1 y 2 g aparece una variación máxima de 0.2 unidades frente a un valor general de 0.1. Ello supone que tanto el pH inicial como el final descienden con la cantidad de resina utilizada, pero con una variación máxima al pasar de 1 a 2 g. Además, las diferencias entre el pH_0 y el pH_f son de 0.5 unidades para cantidades de resina inferiores al gramo pero de 0.2 para cantidades superiores a los 2 g, lo que supone que el paso de 1 a 2 g de resina utilizada vaya ligado a una reducción importante de la diferencia entre pH inicial y final.

En cuanto a los valores de pH, los tratamientos con cantidades inferiores o iguales a 1 g tienen un pH_0 entre 5.3-5.0 que en el equilibrio descienden a 4.8-4.6, mientras que con cantidades de 2 g o superiores los valores de pH_0 son de 4.7-

4.3 pasando a un pH_f de 4.4-4.1. Debe señalarse que el pH_f generado por la resina en condiciones de saturación óptima (0.5 g-12 h) se mantiene siempre superior a 4.7 ± 0.1 , y que en cualquier caso el pH no desciende por debajo de 4 incluso trabajando con cantidades de resina del orden de 5 g a igual volumen de 25 ml, pudiendo extrapolar los resultados obtenidos a condiciones diferentes siempre que mantengamos en el sistema la proporción resina/agua utilizada. También es indicativo, el hecho de que en las curvas de saturación de las muestras, las zonas que presentan indicios de una posible alteración se inicial prácticamente en todos los casos a valores de resina comprendidos entre 1 y 2 g.

Lógicamente, las condiciones óptimas de saturación halladas nos permiten mantener por parte de la resina, un tratamiento que puede considerarse "no agresivo", por cuanto que la mayoría de autores indican que sólo un pH inferior a 3 puede actuar destructivamente sobre los componentes arcillosos de las muestras de suelo.

De forma análoga, se estudió el pH inicial y final del sistema suelo/resina/agua en las proporciones 1:10:500 p/v/v en base a 0.05 g de muestra y tras 12 h de agitación mecánica (condiciones idénticas a las de saturación óptima).

Los datos obtenidos detallados en la tabla 4.44, permiten apreciar que el pH inicial del sistema es del orden de 4.6 ± 0.3 para los suelos no salinos y con contenido en carbonatos inferior al 1%, mientras que para el resto de muestras se mantiene en 6.0 ± 0.3 a excepción de MU-10 cuyo pH_0 desciende a

tabla 4.43.- pH que presenta la suspensión en 25 ml de agua de diferentes cantidades de resina ácida, antes (pH_o) y después de 12 h de equilibrio (pH_f)

pH	peso en g de resina utilizada							
	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
pH_o	5.8	5.3	5.2	5.0	4.7	4.5	4.4	4.3
pH_f	5.8	4.8	4.7	4.6	4.4	4.3	4.2	4.1

tabla 4.44.- pH inicial (pH_o) y final (pH_f) que presentan las suspensiones en 25 ml de agua de diversas muestras de suelo, durante la fase de saturación ácida en condiciones óptimas (0.5 g de resina y 12 horas).

muestra	pH	
	pH_o	pH_f
PO	4.9	3.9
B	4.3	3.8
MA	5.9	3.9
Z	6.2	4.0
GR	6.3	4.1
SE	5.8	3.7
TF	6.2	3.7
MU-10	2.9	2.4
MU-8	5.8	2.8

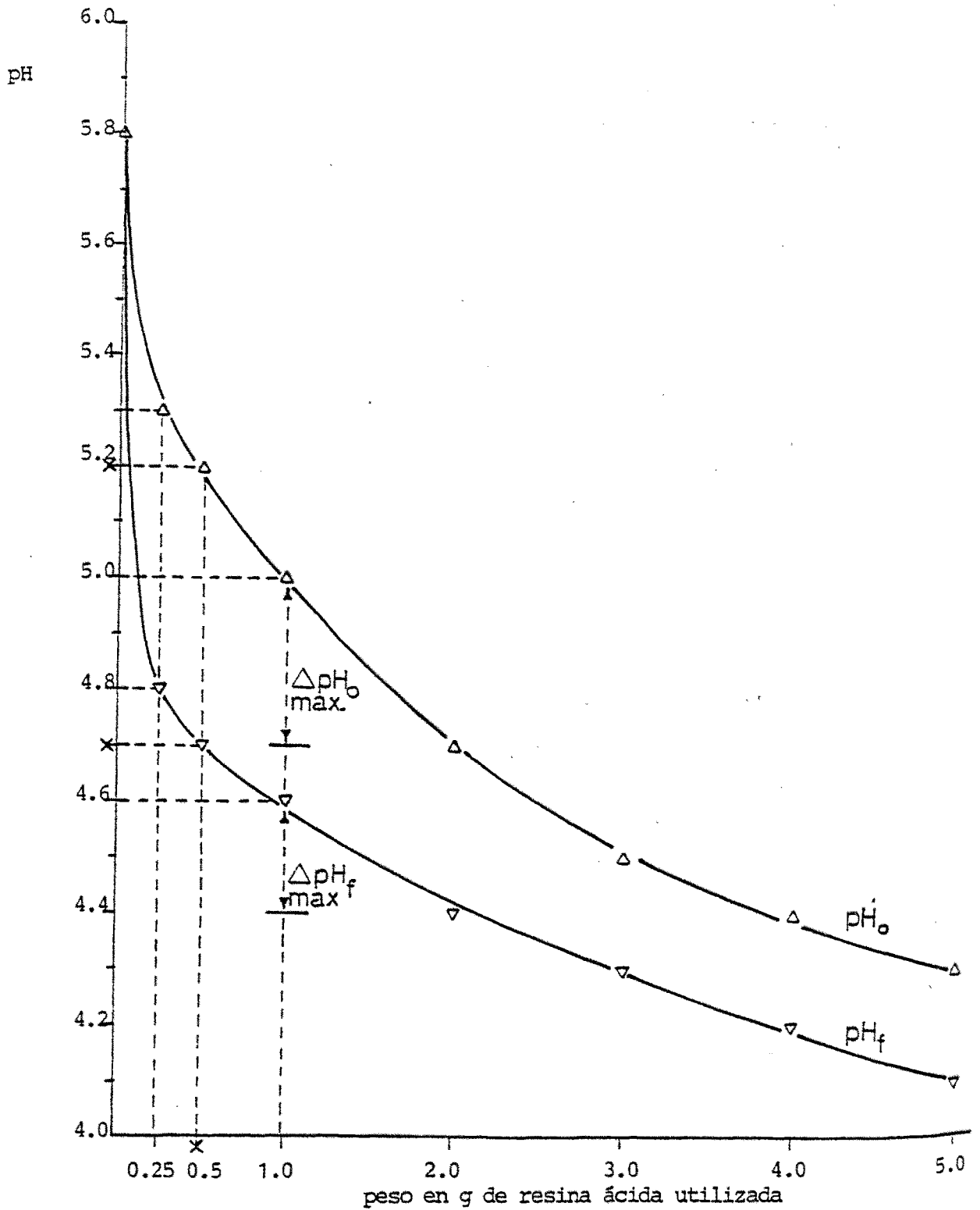


fig.4.23.- Variación del pH inicial (pH_0) y final (pH_f) que presenta una suspensión acuosa de 25 ml con diversas cantidades de resina ácida, en equilibrio durante 12 h.

valores de 2.9 ± 0.1 . En el equilibrio, los valores de pH descienden a 3.9 ± 0.2 para todas las muestras, independientemente del contenido en carbonatos y a excepción de las muestras salinas con yeso, en cuyo caso se alcanzan valores de 2.8 ± 0.1 y 2.4 ± 0.1 para MU-8 y MU-10 respectivamente.

Evidentemente, en los suelos no salinos y no calcáreos, el pH_0 de 4.6 ± 0.3 es algo inferior al pH_0 originado por la propia resina (5.2 ± 0.1) y motivado por la posible disociación inicial de sus propios grupos funcionales o estructurales de naturaleza ácida; mientras que para el resto, la presencia de sales de hidrólisis básica como los carbonatos provocan la subida del pH inicial a 6.0 ± 0.3 (1.4 unidades por encima de la resina). Por el contrario, el pH_f es prácticamente independiente del contenido en carbonatos, alcanzándose valores (3.9 ± 0.2) del orden de una unidad inferior al de la resina, pero dependientes del contenido en sales solubles (especialmente yeso) que por formación de cantidades equivalentes de ácido fuerte conducen a un pH del orden de 2.5-3.0, con el consiguiente riesgo teórico de alteración; que por otra parte no ha sido detectado en las muestras analizadas ya que mantienen CIC constantes entorno a las condiciones óptimas de saturación.

4.5.4.-Efecto sobre las sales presentes.

Durante la fase de saturación, otro de los efectos especialmente importantes es el que se ejerce sobre las sales presentes en la muestra de suelo, ya que de su solubilización y eliminación total o parcial depende el grado de saturación al-

canzado, y por tanto el valor y la estabilidad de la CIC determinada.

Las sales que se presentan con mayor frecuencia y abundancia en los suelos, son sin duda los carbonatos (generalmente como CaCO_3 y en ocasiones como $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, o bicarbonatos alcalinos y alcalinotérreos), sulfatos (normalmente como yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cloruros (NaCl o KCl generalmente) y otras en mucho menor grado. Las muestras ensayadas, poseen en forma aislada o combinada, cantidades muy variables de CaCO_3 y CaSO_4 , así como de NaCl y otras sales en menor proporción como los bicarbonatos y sulfatos solubles de alcalinos y alcalinotérreos.

Consecuentemente, se han realizado una serie de análisis fundamentalmente cualitativos, con la intención de comparar el tipo y abundancia de sales presentes en un extracto acuoso de las muestras (relación de extracción 1:5 p/v), y las que podían detectarse tras la fase de saturación de las mismas en condiciones óptimas. En este caso, no sólo se ha analizado la disolución en equilibrio después de la saturación, si no también las aguas de un lavado posterior realizado con 10 ml de agua (obtenidas por centrifugación y decantación sobre papel de filtro) y por supuesto en el residuo de las propias muestras ya saturadas.

La obtención del extracto acuoso relación 1:5 p/v, así como las técnicas de análisis de las especies iónicas consideradas, son descritas en el apartado 3.5.1. Las muestras de suelo han sido sometidas a saturación tal como se describe en el apartado 4.4. y en las condiciones óptimas deducidas en el apar-

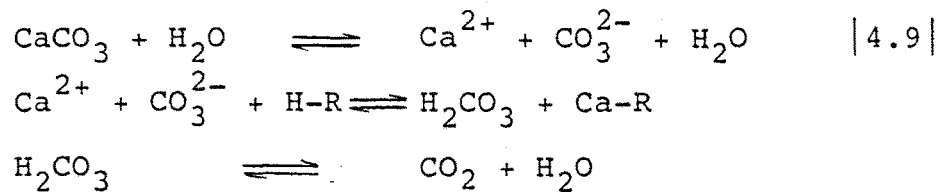
tado 4.5.1., es decir por agitación en medio acuoso durante un tiempo mínimo de 12 h con 0.5 g de resina y 0.05 g de muestra en 25 ml de agua. La separación posterior del líquido en equilibrio se realiza por centrifugación a 4000 rpm durante 5 min y decantación sobre filtro "Watman 42", a fin de obtener un líquido con mínima turbidez. El residuo se trata en el mismo tubo de centrífuga durante 10 min con 10 ml de agua (1:200 p/v) homogeneizando totalmente la muestra por agitación manual durante unos instantes con el fin de lavar al máximo, y posteriormente es también centrifugado a 4000 rpm y filtrado, para obtener unas aguas de lavado con máxima claridad y un residuo de muestra saturada y lavada.

Los resultados obtenidos, se muestran en la tabla 4.45 y de ellos puede deducirse la eliminación total de carbonatos y bicarbonatos durante la fase de saturación ácida en condiciones óptimas, por cuanto que las pruebas de carbonatos efectuadas sobre la muestra antes del tratamiento, dan resultado positivo y contrario al obtenido tras la saturación y lavado de las mismas. Análogamente, el líquido en equilibrio procedente de la fase de saturación da reacción negativa de CO_3^{2-} y HCO_3^- en todas las muestras analizadas, lo que es perfectamente justificable dado el pH final del sistema (≈ 4.0) y los equilibrios químicos que se pueden establecer entre el CaCO_3 y la resina, desplazables totalmente hacia la formación de CO_2 y asegurando una eliminación total y completa de una de las sales presentes con mayor frecuencia y proporción en los suelos.

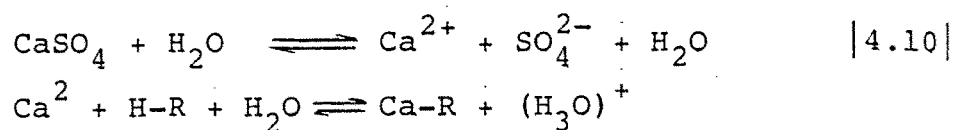
tabla 4.45.- Análisis cualitativos efectuados en los líquidos procedentes de un extracto acuoso (1) de las diversas muestras, así como de los líquidos en equilibrio procedentes de su saturación ácida en condiciones óptimas (2), de los líquidos de lavado posterior (3) y de las muestras antes y después de su saturación (4).

muestra	CE	1:5	mmhos/cm	p.sat.	salino	predomin.	(1) 1:5 p/v	(2) 1:500	(3) 1:200	(4)
							CO_3^{2-} HCO_3^- Cl^- SO_4^{2-}	CO_3^{2-} HCO_3^- Cl^- SO_4^{2-}	CO_3^{2-} CO_3^{2-}	antes después
PO	0.13	0.3			no sal.	-	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-)
B	1.30	3.2			débil.sal.	SO_4^{2-}	(-) (+) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)
MA	0.28	0.7			no sal.	HCO_3^-	(-) (+) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)
Z	0.33	0.8			no sal.	HCO_3^-	(-) (++) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)
GR	0.13	0.3			no sal.	HCO_3^-	(-) (+) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)
SE	1.80	4.5			salino	Cl^-	(-) (+) (++) (+) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)
TF	2.30	3.9			salino	Na^+	(-) (++) (++) (+) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)
MU-10	2.40	5.7			salino	Ca^{2+} , SO_4^{2-}	(-) (++) (-) (-) (++) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)
MU-8	1.55	6.0			salino	Ca^{2+} , SO_4^{2-}	(-) (+) (-) (++) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	(-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)

(-) ensayo negativo (+) ensayo positivo
 (?) " muy débil (++) " notablemente positivo



Respecto de las sales poco solubles como el CaSO_4 , se puede detectar su presencia en el líquido en equilibrio separado de la fase de saturación, de una forma clara en aquellas muestras con un contenido superior al 5% (MU-8 y MU-10) y débil cuando los contenidos son mucho menores (B, SE y TF). Ello denota una solubilización durante la saturación ácida, aunque no una eliminación, por ser el anión SO_4^{2-} perfectamente estable en medio ácido, contrariamente a lo que le ocurre al CO_3^{2-} que se descompone en CO_2 y H_2O desapareciendo del sistema como tal. Sin embargo, la solubilización del yeso parece ser total, debido no solamente a la acción de la resina de intercambio que conduce a la formación del ácido correspondiente (prueba de lo cual es el pH de 2.5-3.0 que se produce durante la saturación, frente a los valores normales de 3.9 ± 0.2 en su ausencia), si no también por la extremada dilución en que se realiza dicha saturación. (1:500 p/v) que garantiza prácticamente su solubilidad a pesar de ser baja (15-20 meq/l) y estar presente en cantidades elevadas del orden del 50% en la muestra MU-10. Corrobora dichas afirmaciones, el resultado negativo de su identificación cualitativa obtenida en las aguas de lavado de las muestras ya saturadas, especialmente en las muestras MU-8 y MU-10 cuya identificación en el líquido de saturación es suficientemente clara por la cantidad de yeso presente, lo que demuestra en principio la solubilización total ya en la fase de saturación.



En el caso de la existencia de cloruros y otras sales solubles presentes habitualmente en los suelos salinos, su alto grado de solubilidad garantiza la eliminación prácticamente total del sistema, máxime con el grado de dilución que se precisa para la saturación de las muestras en condiciones óptimas (1:500 p/v). La presencia de cloruros, parece ser positiva en el líquido en equilibrio procedente de la etapa de saturación de aquellas muestras que contienen este tipo de sales, si bien la reacción es muy débilmente positiva por la escasa concentración en que se hallan presentes, y evidentemente son totalmente negativos los ensayos efectuados en las aguas de lavado posterior (1:200 p/v).

4.5.5.-Conclusiones parciales.

Del análisis global de los resultados obtenidos en la fase de saturación, se desprende que:

- En condiciones de saturación a tiempo mínimo de 1 h y una relación suelo/resina/agua de 1:10:500 (p/p/v), sólo son saturables en forma ácida aquellas muestras no salinas y con contenido en carbonatos inferior al 1%. Las curvas de saturación de dichas muestras presentan intervalos de constancia para la CIC, en torno a estas condiciones, suficientemente amplias y de valor máximo; además de presentar un valor de la CIC con estabilidad total frente al tiempo transcurrido desde su saturación.

ción, a corto plazo. Estas características se mantienen incluso a tiempos de tratamiento de 3 y 12 h y las condiciones recomendables para este tipo de muestras, son de 12 h con una relación 1:7:500 (p/p/v) de suelo/resina/agua, respecto al peso seco al aire medido con precisión 0.01 g.

- Las muestras salinas o con carbonatos iguales o superiores al 1%, sólo presentan garantías de saturación ácida máxima, constante y estable frente al tiempo, cuando son sometidas a tratamientos mínimos de 12 h con relación 1:10:500 (p/p/v) respecto a la proporción suelo/resina/agua, referida a peso seco al aire determinado con precisión de 0.01 g; aunque la relación recomendable es de 1:15:500. Los valores de la CIC alcanzados son máximos y no superables por tratamientos a tiempos superiores, del orden de las 20 h.

- La totalidad de las muestras analizadas (suelos con o sin carbonatos y sales solubles) son saturables en forma ácida en grado máximo, constante y estable, tratándolas durante un mínimo de 12 h con resinas de intercambio en la proporción 1:10:500 (p/p/v) de suelo/resina/agua, respecto al peso seco al aire medido con precisión 0.01 g.

- El tiempo necesario para una máxima saturación ácida de las muestras, depende fundamentalmente de su contenido en carbonatos y yeso, y en menor grado de otras sales solubles presentes.

- La presencia de sales solubles y particularmente el yeso, en cantidades considerables, pueden llegar a reducir sensi-

blemente el intervalo de constancia en las curvas de saturación de las muestras de suelo y aumentan notablemente la intensidad de una posible alteración, si son tratadas con cantidades de resina superiores a 1 g (proporción superior a 1:20:500 p/p/v/).

- En muestras calcáreas y/o salinas y a tiempos de saturación bajos de 1 a 3 h, la CIC presenta una inestabilidad con el tiempo dependiente mayoritariamente de la presencia de sales poco solubles, especialmente yeso y en menor grado de la cantidad de carbonatos, lo que hace suponer una posible interacción entre este tipo de sales y el complejo de cambio saturado en forma ácida, que conduce a una disminución con el tiempo de la CIC detectada.

- El pH del sistema durante la fase de saturación en condiciones óptimas, se mantiene 3.9 ± 0.2 aún para suelos calcáreos y/o salinos, excepto si existen importantes cantidades de sales de ácido fuerte (particularmente yeso), en cuyo caso se origina el ácido correspondiente de elevado grado de disociación, conduciendo a valores de pH que pueden descender hasta 2.5-3.0 según el contenido y tipo de sales presentes, y aumentando el riesgo teórico de alteración que no ha sido detectado en las muestras analizadas en condiciones de saturación óptimas, pero sí en condiciones más enérgicas.

- En condiciones de saturación óptima, parece producirse en principio una eliminación total de las sales solubles o no, presentes en la muestra y particularmente de carbonatos, sulfatos (incluido el yeso) y cloruros; debido a las acciones combinadas de la elevada dilución proporcionada por la relación

suelo/agua 1:500 (p/v) utilizada en la saturación (que permite teóricamente la solubilización total de sales poco solubles como el yeso, incluso en cantidades del 50%), y de la resina fuertemente ácida de intercambio a través de los equilibrios que conducen a la formación de los ácidos correspondientes.

4.6.-ESTUDIO DE LA FASE DE LAVADO.

Después de una saturación ácida, en condiciones que permiten obtener un grado de saturación máximo de las muestras, se hace necesaria una acción de lavado para eliminar el posible exceso de acidez presente en el medio acuoso en equilibrio, como acidez libre procedente de la disociación de la resina, de la propia muestra y especialmente de los ácidos originados a partir de las sales presentes. La centrifugación y decantación a que se somete la suspensión de muestra saturada, una vez separada de la resina por filtrado, le libera de la mayor parte de líquido en equilibrio y por lo tanto de la acidez en exceso, aunque una parte del mismo permanece embebiendo totalmente a la muestra.

La necesidad de una fase de lavado, está pues justificada si se pretende obtener muestras con grado de saturación ácida máximo y exentas de acidez libre en exceso, siendo además el único camino viable para que los meq de hidrogenoión presentes en la muestra saturada y determinables por neutralización a pH constante, se correspondan realmente con el valor de la CIC de las muestras.

El efecto de la acidez libre retenida por las muestras ya saturadas, es al parecer evidente en las curvas de saturación obtenidas en condiciones óptimas y especialmente de aquellas muestras cuyo contenido en sales es notable, puesto que la CIC detectada es muy superior a la CIC tomada como referencia (apartado 4.5.1.).

Por otra parte, de los datos procedentes del estudio

bibliográfico de los métodos ya establecidos para la determinación de la CIC (apartado 1.8.), se deduce la utilización prácticamente exclusiva de tres únicos reactivos para efectuar el lavado. Estos reactivos, caracterizados por su diferente grado de polaridad (fuertemente relacionado con la eficacia del tratamiento), son: H_2O , EtOH e iso-PrOH.

Para la optimización del método propuesto es preciso estudiar pues de una forma sistemática, la necesidad de la fase de lavado y la eficacia de los diferentes reactivos utilizados, analizando concretamente las variaciones de la CIC determinada en las muestras previamente saturadas en condiciones óptimas, que se producen al ser lavadas con cada uno de ellos en determinadas condiciones, y la influencia del número de etapas consecutivas de lavado. El estudio puede completarse siguiendo la evolución de otros parámetros químico-físicos como la conductividad eléctrica (CE) y el pH de los reactivos procedentes de cada una de las etapas de lavado.

Es interesante resaltar, que esta fase es precisamente una de las que a través de la información bibliográfica consultada aparece como más dificultosa, por cuanto que un lavado incompleto o excesivo pueden conducir a una determinación errónea de la CIC, especialmente en el último de los casos, por hidrólisis parcial de las muestras ya saturadas. Además, la diversidad de muestras a las que debe aplicarse, hace difícil encontrar unas condiciones únicas de lavado óptimas para todas ellas, por lo que en este estudio de la fase de lavado se intentará reducir al mínimo el número de etapas, si no se manifiestan total y cla-

ramente necesarias.

4.6.1.- Condiciones técnicas.

La necesidad de recoger la suspensión de muestra saturada en tubos de centrífuga de 75 ml de capacidad práctica (razonada en el apartado 4.4.) para poder centrifugar y decantar al máximo el líquido en equilibrio, nos inclina a realizar la fase de lavado en los mismos tubos, por consideraciones puramente prácticas entre las que se encuentra el evitar en lo posible las pérdidas por trasvases innecesarios.

Por otro lado, al igual que en la etapa de saturación se han utilizado muestras del orden de $0.05\text{ g} \pm 0.01$, aunque se ha justificado previamente en el apartado 4.4 la necesidad de utilizar cantidades del orden de $0.1\text{ g} \pm 0.01$ manteniendo la proporción de 1:10:500 en la fase de saturación, si se desea disponer de muestra suficiente para determinar la CIC en diversas condiciones. Consecuentemente, el estudio de la fase de lavado se ha realizado considerando una cantidad de muestra mínima de $0.05\text{ g} \pm 0.01$, lo que supone el tratamiento con 0.5 g de resina y 25 ml de agua durante 12 h, para obtener una saturación ácida en condiciones óptimas. Después de la saturación, se centrifuga la suspensión de muestra (previamente separada de la resina por filtración) durante 10 min a 4000 rpm, a fin de recoger por decantación máxima sobre "watman 42" el líquido sobrenadante con mínima turbidez, y se conserva para la determinación del pH y la CE junto con las muestras de lavado posterior.

Las etapas de lavado se realizan con un volumen fi-

jo de 20 ml, por ser éste un volumen práctico de trabajo en relación a la cantidad de muestra (0.05-0.1 g) y la capacidad de los tubos de centrífuga en los que se opera (75 ml). Adicionados los 20 ml de reactivo de lavado, se homogeiniza la muestra por agitación manual con ayuda de espátula durante unos instantes, a fin de deshacer los posibles agregados formados en el fondo del tubo durante la centrifugación (especialmente en muestras ricas en arcilla) y que pueden dificultar en cierta forma la eficacia del lavado. En estas condiciones se deja un tiempo mínimo de 10 min en reposo, se centrifuga nuevamente a 4000 rpm durante 5 min y se decanta al máximo sobre filtro, conservando el filtrado para las correspondientes determinaciones de pH y CE. El proceso de lavado descrito, es repetido entre 1 y 3 veces con cada reactivo y para cada una de las muestras.

Finalmente, se suspende la muestra ya lavada en 10 ml de agua (manteniendo la relación 1:200 justificada en el apartado 4.4.) y se toman alicuotas de 2 ml para la obtención del residuo seco y para la determinación de los meq de hidrogenoión saturante que presenta la muestra, utilizando el conjunto de valoración automática y según las condiciones previamente establecidas en dicho apartado.

Es necesario mencionar, que la experimentación de la fase de lavado con diversos reactivos y número de etapas, se ha llevado a término por series, donde una determinada muestra es sometida de forma paralela a la acción de diferente número de lavados (1-3) con un mismo reactivo, a fin de obtener valores de la CIC (expresada en meq/100 g de suelo tratado seco a

105 °C), totalmente comparativos y evitar así la acción de otros factores influyentes.

4.6.2.-Lavados con agua.

El primer reactivo de lavado considerado, ha sido el agua por ser el agente de mayor polaridad dentro de los reactivos seleccionados. De los datos obtenidos, reflejados en la tabla 4.46 y representados gráficamente en las figs. 4.24-4.27, se puede deducir que la CIC que presentan las muestras no lavadas (valor comparativo de referencia) es superior en todos los casos a la obtenida tras una primera etapa de lavado con agua, lo que indica inicialmente la existencia de una acción sobre la CIC obtenida, más o menos intensa según las muestras. Estas diferencias sin embargo, son inferiores a 4 meq en las muestras no salinas con excepción de PO (7 meq), mientras que en las muestras salinas como SE, TF, MU-10 y MU-8, son muy superiores y van desde los 7 meq (SE) a los 34 meq (MU-10), indicando de una forma evidente que la influencia del lavado en el descenso de la CIC obtenida, está relacionada positivamente con el contenido de acidez libre en exceso causada por la presencia de sales solubles, especialmente el yeso. Es interesante constatar así mismo, que en el caso particular de PO se produce un descenso máximo dentro de las muestras no salinas, mientras que B (algo salina) presenta una variación mínima, lo cual hace pensar que en las muestras no salinas no calcáreas la variación de la CIC experimentada por el lavado con agua obedece a la naturaleza de la muestra y particularmente al contenido y tipo de mate-

ria orgánica presente, que a través de determinados grupos funcionales y mediante el establecimiento de posibles puentes de hidrógeno, pueda retener ciertas cantidades de acidez saturante en exceso, durante la fase de saturación o bien a un sensible grado de hidrólisis de determinados grupos funcionales implicados.

En cuanto a la acción de una segunda etapa de lavado con agua, puede decirse que la tendencia general es a seguir reduciendo la CIC obtenida pero en menor grado. En las muestras no salinas no calcáreas, el descenso experimentado por la CIC respecto a la etapa anterior depende de la naturaleza de la muestra, así en PO dentro de la tendencia general, la CIC disminuye en menor proporción, mientras que en B sufre un primer descenso iniciándose quizá un posible proceso de hidrólisis. Cuando las muestras no son salinas pero presentan un contenido en carbonatos superior al 1%, la tendencia es uniforme pero el descenso mínimo, hasta el punto de poder considerarse prácticamente constante respecto de la CIC obtenida en la primera etapa. Finalmente en las muestras salinas, se observa una reducción en el descenso de la CIC respecto al experimentado en la primera etapa, de forma que los descensos máximos son tan sólo del orden de 3-5 meq, sin embargo, son muy heterogéneos ya que mientras en SE el descenso de la CIC es prácticamente nulo, en MU-10 es de 3 meq (lo que representa una reducción extraordinaria respecto a la etapa anterior) y en TF y MU-8 son máximos y sólo ligeramente inferiores a los de la primera etapa.

El comportamiento observado, puede hacernos pensar

que la segunda etapa de lavado sea realmente algo excesiva para muestras sin sales ni carbonatos, por cuanto parece actuar hidrolizando parcialmente la acidez saturante ;innecesaria en suelos no salinos con carbonatos igual o superior al 1%, e incluso en muestras moderadamente salinas y no yesosas como SE, puesto que su CIC parece no variar respecto a la primera etapa; y en principio posiblemente necesaria en las muestras salinas y particularmente yesosas, ya que la CIC sigue descendiendo en menor grado.

Al someter las muestras a la acción de un tercer lavado, se observa que PO y B no sufren prácticamente variación en su CIC al igual que MA (no salinas con carbonatos < 5%) mientras que Z y GR vuelven a experimentar un notable descenso similar al de la primera etapa. En las muestras salinas, mientras TF y MU-10 siguen experimentando un descenso análogo al de la etapa anterior, SE sufre una variación muy notable superior incluso a la primera etapa y MU-8 no experimenta variación alguna. En general pues las muestras salinas o con carbonatos en cantidad superior al 5%, experimentan descensos de la CIC análogas o superiores a las experimentadas en la segunda etapa, lo que indica que posiblemente nos hallamos en una etapa manifiestamente hidrolizante y de efectos análogos en algunos casos (TF y MU-10) a los detectados en la segunda, que en principio se suponía necesaria particularmente para las muestras TF, MU-10 y MU-8.

Como consecuencia de ello, el primer lavado puede considerarse efectivo y necesario en general, aunque pueda afectar ligeramente a determinadas muestras no salinas no calcáreas

caracterizadas por una naturaleza y un contenido en materia orgánica particulares. Sin embargo, la segunda etapa de lavado parece ser innecesaria en muestras no salinas y algunas con salinidad moderada y no yesosa como SE; mientras que la tercera parece iniciar un proceso de hidrólisis en muestras no salinas con carbonatos $\geq 1\%$ y algunas salinas como SE (donde la segunda parecía ya innecesaria), si bien en otras de naturaleza también salina parece continuar un proceso hidrolítico ya iniciado en la segunda etapa.

Por todo ello, creemos que la actuación con menores consecuencias negativas para el lavado en agua, es realizar una sola etapa. Pero hay que tener en cuenta, que pruebas realizadas para observar la reproductibilidad de los valores de la CIC después de un lavado en agua (valores medios de determinaciones por triplicado y desviación standar orientativa agrupadas en la tabla 4.47), permiten indicar que los porcentajes de la desviación standar obtenidos son algo elevados (2.5-8%), especialmente en las muestras salinas donde se alcanzan valores de 5-8% para el caso concreto de TF y MU-10. Las desviaciones standar, nos muestran así mismo, que las máximas variaciones se producen en las muestras salinas con valores entre 1 y 3, mientras que en las no salinas son del orden de 0.5-0.6, a excepción de PO que posee un valor 1 indicativo de su especial comportamiento.

Desde un aspecto puramente práctico, debe hacerse constar que los lavados con agua producen una peptización muy acusada de las muestras (proceso que puede originarse especialmente por hidrólisis de la especie iónica adsorbida por el co-

tabla 4.46.- CIC que presentan las diversas muestras de suelo saturadas en forma ácida, determinada potenciométricamente en condiciones standar, después de sucesivos lavados con diferentes reactivos.

muestra	CIC detectada en meq/100 g suelo tratado									
	lavados H ₂ O			lavados EtOH			lavados iso-PrOH			
	0	1	2	3	1	2	3	1	2	3
PO	42.07	35.55	33.37	34.30	35.43	35.40	34.38	35.02	33.14	47.04
B	18.59	18.14	16.84	16.51	17.98	18.40	14.73	18.23	16.26	21.64
MA	16.06	12.41	13.53	13.02	13.87	13.82	12.28	12.11	10.25	17.39
Z	20.95	17.12	16.57	13.73	18.93	19.40	15.91	19.86	14.70	19.77
GR	12.45	10.08	9.19	6.89	10.45	10.05	7.70	10.74	11.11	11.91
SE	58.80	51.07	50.32	36.58	52.11	51.76	44.36	53.01	55.52	57.99
TF	64.44	53.88	48.56	40.30	55.34	52.06	47.82	56.35	58.63	58.08
MU-10	60.43	25.26	21.76	18.49	27.75	28.76	20.79	28.61	32.57	31.06
MU-8	39.08	30.66	26.06	25.53	30.20	29.64	28.72	33.36	33.33	33.30

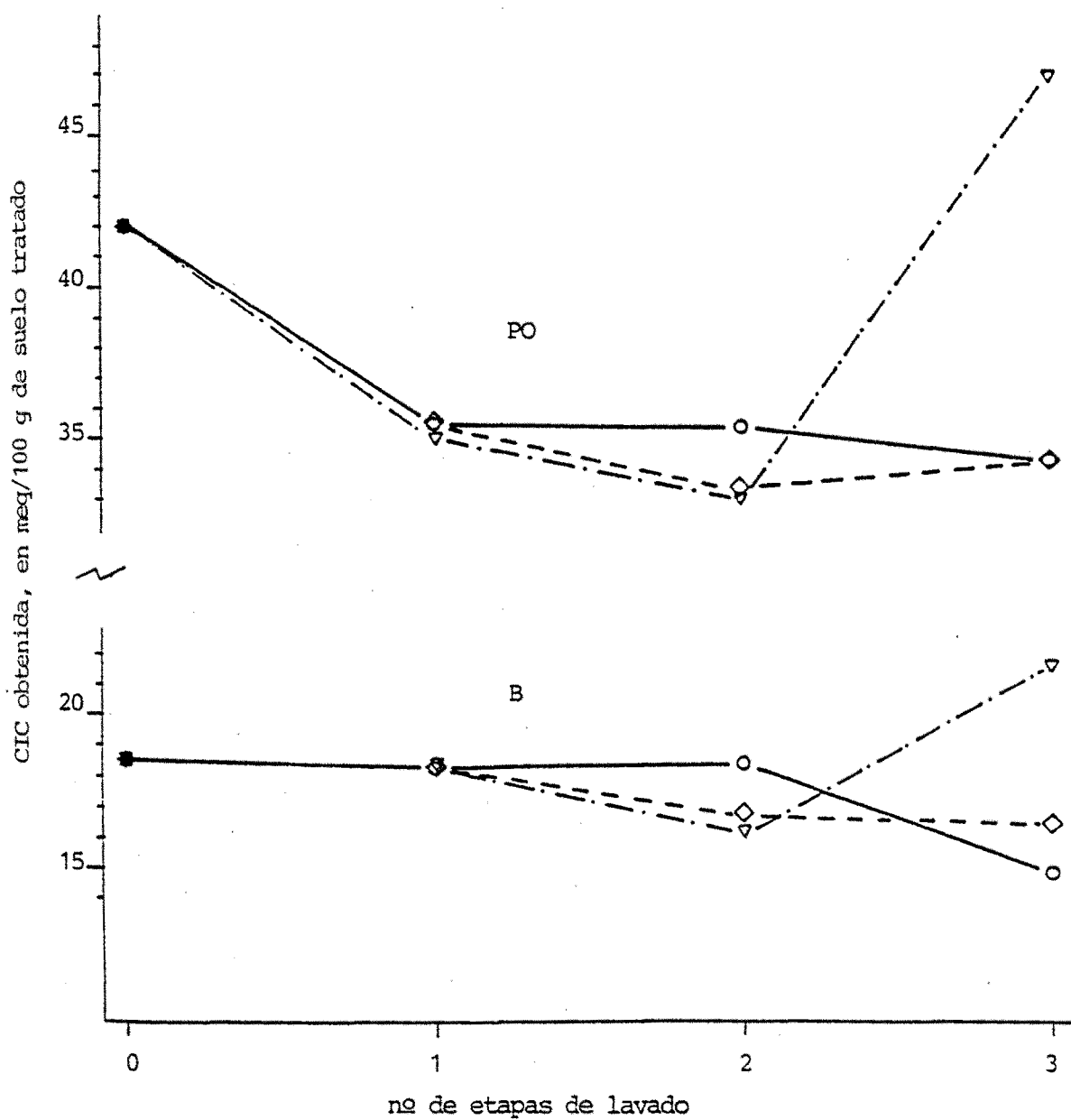


fig.4.24.- Variación de la CIC obtenida potenciométricamente a pH constante y en condiciones standar, en diferentes muestras de suelo previamente saturadas en forma ácida, después de sucesivos lavados con H₂O (◇), EtOH (○) e isoPrOH (▽).

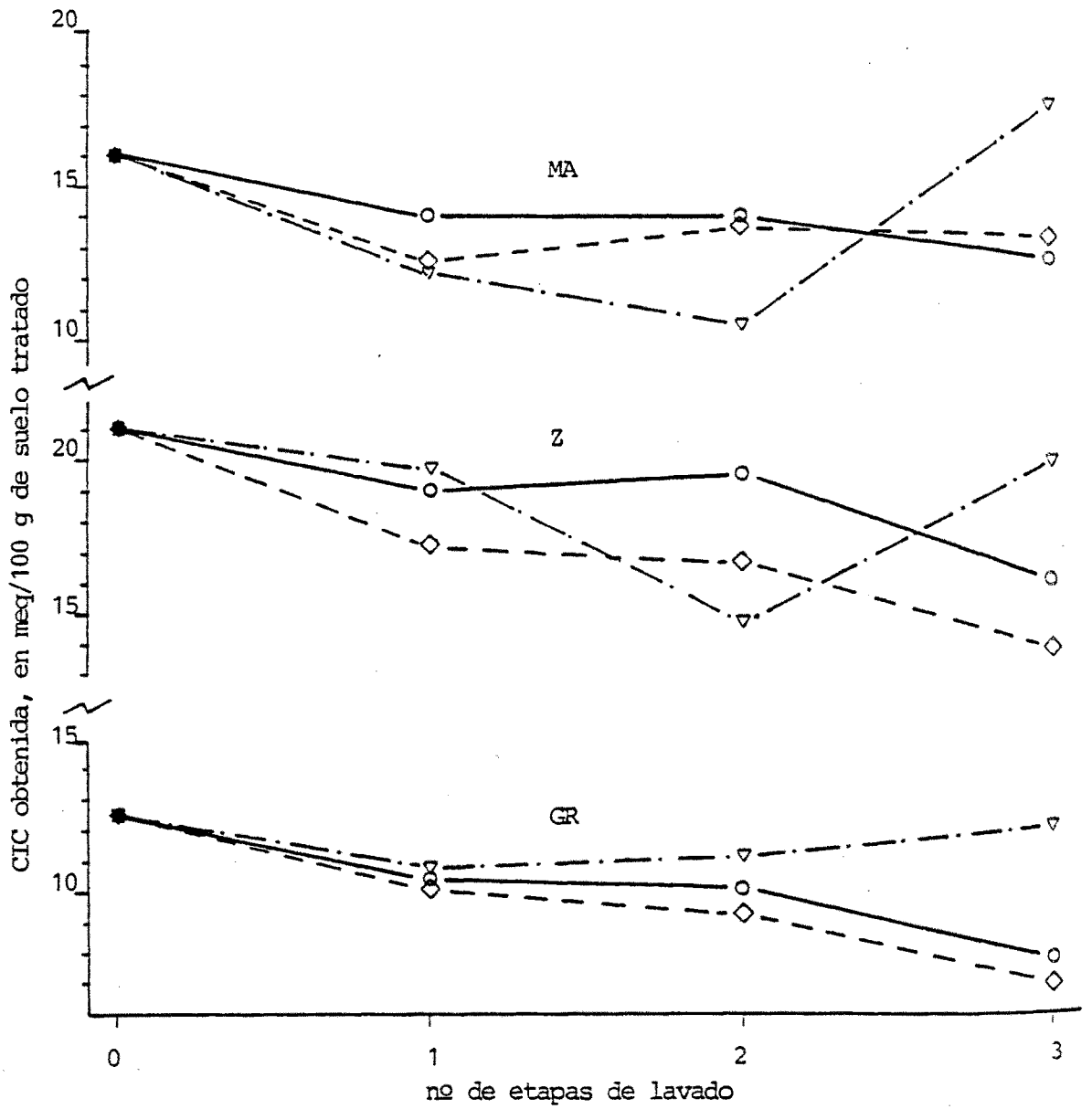


fig.4.25.- Variación de la CIC obtenida potenciométricamente a pH constante y en condiciones standar, en diferentes muestras de suelo previamente saturadas en forma ácida, después de sucesivos lavados con H₂O (◇), EtOH (○) e iso-PrOH (▽).

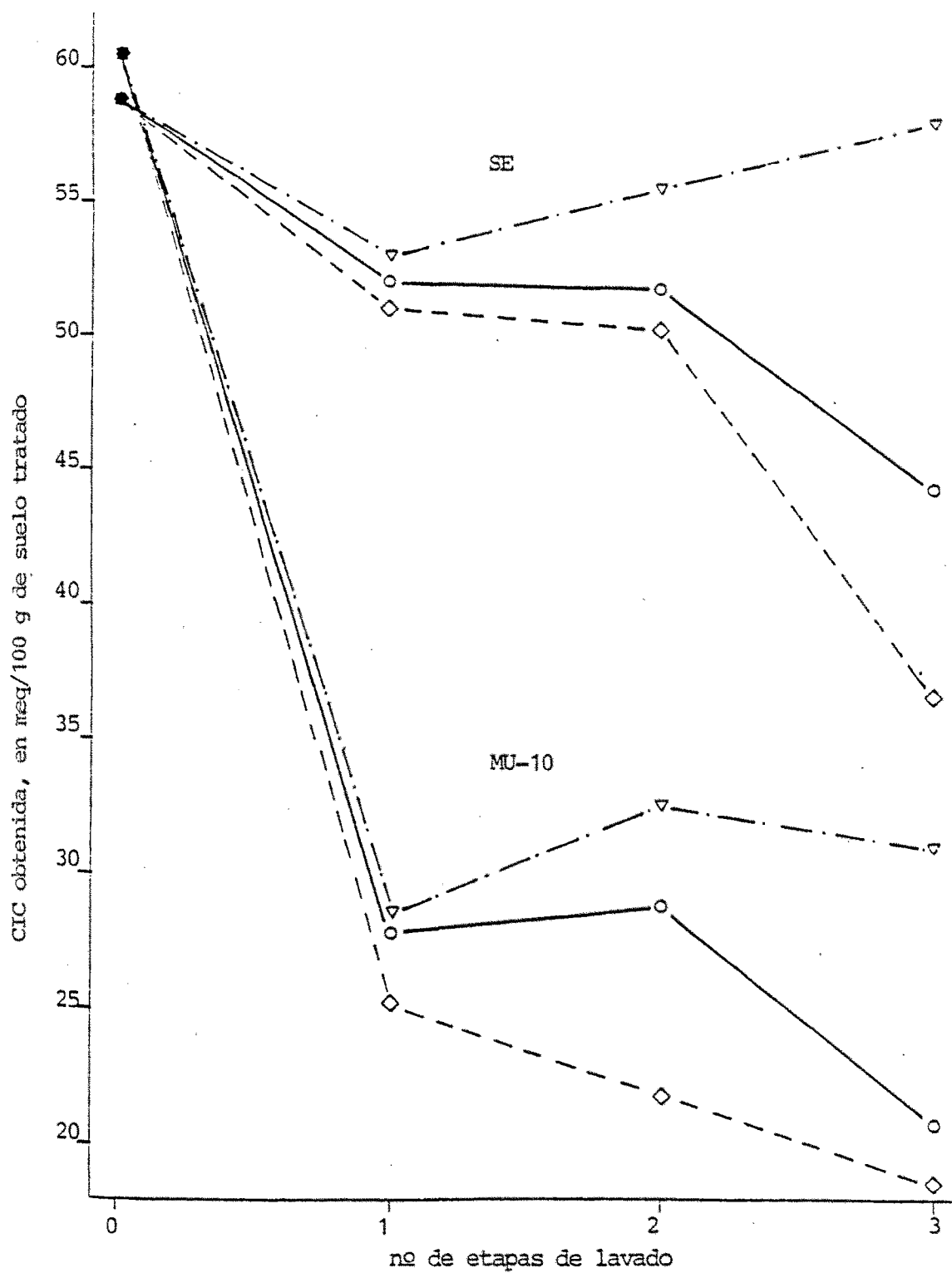


fig.4.26.- Variación de la CIC obtenida potenciométricamente a pH constante y en condiciones standar, en diferentes muestras de suelo previamente saturadas en forma ácida, después de sucesivos lavados con H₂O (◇), EtOH (○) e iso-PrOH (▽).

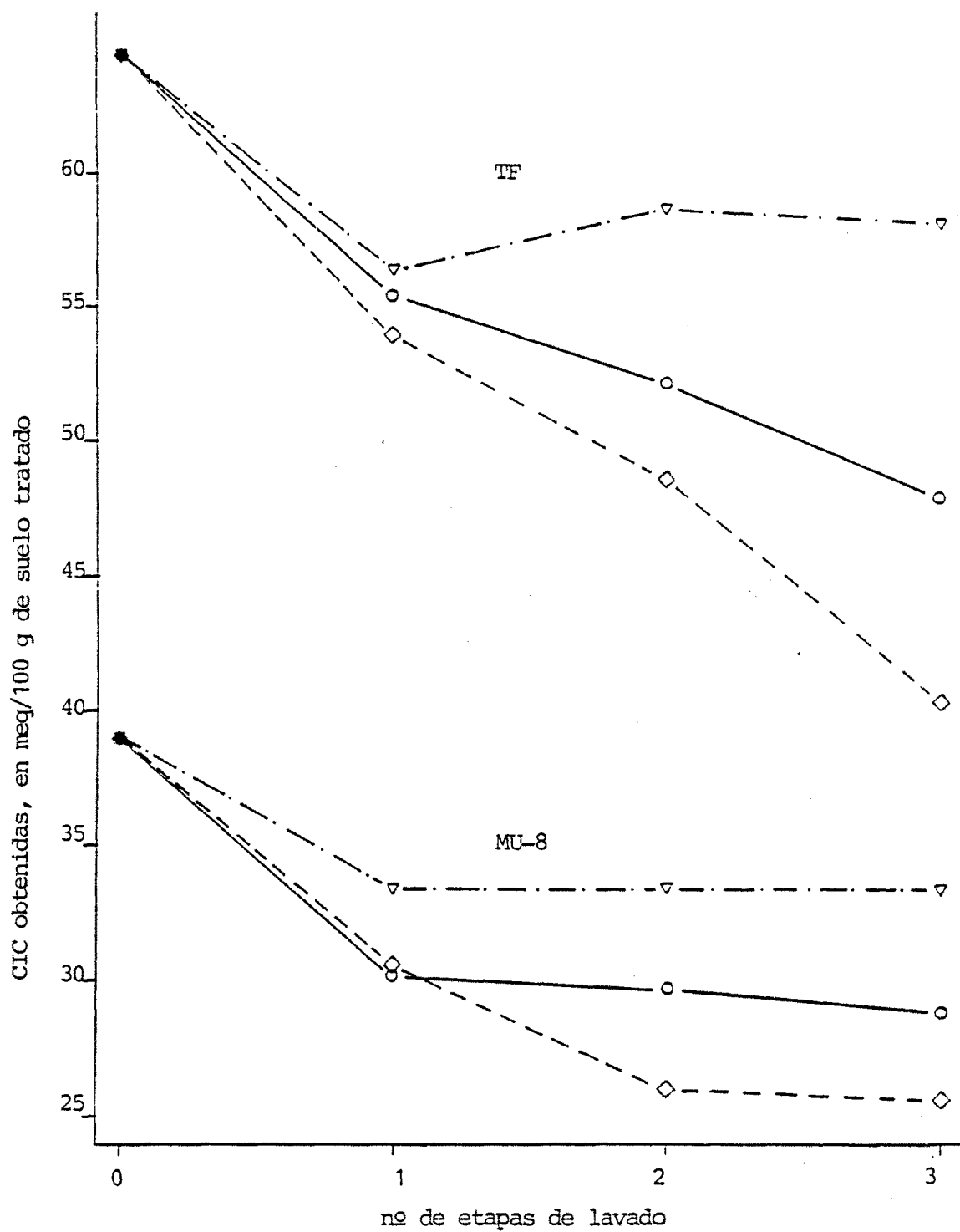


fig.4.27.- Variación de la CIC obtenida potenciométricamente a pH constante y en condiciones standar, en diferentes muestras de suelo previamente saturadas en forma ácida, después de sucesivos lavados con H₂O (◇), EtOH (○) e iso-PrOH (▽).

loide, si no existe la presencia de iones floculantes), lo que facilita la obtención de una homogeneización de la suspensión extremadamente buena, pero dificulta enormemente las operaciones de centrifugación y decantación puesto que aún tras estas operaciones, el líquido en equilibrio contiene abundantes partículas finas y las pérdidas por decantación son importantes.

4.6.3.-Lavados con etanol.

Según la tabla de valores 4.46 y las representaciones gráficas correspondientes (figs. 4.24-4.27), las CIC obtenidas después de un lavado con EtOH del 96% de las muestras previamente saturadas en condiciones óptimas, presentan valores iguales o ligeramente superiores a los obtenidos con un primer tratamiento en agua y unos descensos respecto de las muestras no lavadas también análogos y directamente relacionados con la cantidad de carbonatos y sales solubles presentes en las mismas.

Sin embargo, un segundo lavado con EtOH conduce a valores de la CIC del mismo orden que los obtenidos mediante un sólo tratamiento, no sólo en muestras no salinas no calcáreas, si no para todas las muestras analizadas independientemente de su contenido en carbonatos y sales, con la única excepción de TF, muestra en la cual el descenso de la CIC prosigue respecto del primer tratamiento aunque con una pendiente algo menor. Ello hace suponer que la segunda etapa de lavado con EtOH sea en principio innecesaria en todos los casos, a excepción de TF donde cabe pensar que su acción es por contra necesaria o bien conduce al inicio de una posible etapa hidrolítica.

Un tercer tratamiento con EtOH produce un nuevo giro en el comportamiento observado, puesto que la CIC experimenta descensos que son comparables a los experimentos en la primera etapa, a excepción de MU-8 que muestra una constancia de valores y TF donde prosigue la acción hidrolítica supuestamente iniciada en la segunda etapa, pero con un carácter todavía más acusado.

De todo ello, cabe deducir la necesidad absoluta de un primer tratamiento con EtOH, cuya efectividad es comparable a la ejercida por el agua; la innecesaria acción de un segundo tratamiento en todas las muestras analizadas y particularmente en TF donde parece iniciarse una progresiva hidrólisis; y la respuesta negativa que se produce ante un tercer tratamiento, que inicia o en ciertos casos prosigue, una clara acción hidrolítica.

Análogamente a lo acontecido con los tratamientos en agua, parece que la solución más adecuada consiste en efectuar una sólo etapa de lavado de las muestras ya saturadas en forma ácida. En estas condiciones, se ha analizado la reproductibilidad de la CIC detectada para todas las muestras estudiadas, y los valores obtenidos (sintetizados en la tabla 4.47) ponen en evidencia que los porcentajes de las desviaciones standar orientativas obtenidas a partir de valores de la CIC por triplicado, están comprendidos entre el 1 y el 3% con una media de 1.88 frente al 4.53 del tratamiento en agua y que los valores máximos corresponden a las muestras no salinas con carbonatos < 5% por poseer valores absolutos de la CIC más bajos. Los valores de la desviación standar, oscilan entre 0.2 y 0.9 sin diferencias sen-

sibles entre muestras salinas o no, contrariamente a lo que ocurre con el lavado en agua caracterizado por un mayor valor absoluto y mayores variaciones en las correspondientes desviaciones standar. Sin embargo, hay que tener presente que los valores máximos corresponden a las muestras PO y TF, presentándose en la primera una mayor dispersión de valores por acciones específicas entre determinados grupos funcionales de naturaleza orgánica y la acidez saturante en exceso, que dificultan posiblemente la acción del lavado; o bien por una posible acción de hidrólisis.

Consecuentemente, hay que considerar que la acción del EtOH es en principio menos agresiva, más homogénea y más repetitiva que la del agua, para el lavado de las muestras analizadas.

Es interesante constatar así mismo, que en el aspecto práctico los lavados con EtOH no producen una dispersión tan intensa como el agua, y debe de ser favorecida por agitación manual con ayuda de espátula durante unos instantes, a fin de deshacer los posibles agregados formados durante la centrifugación. Por contra, una vez centrifugado los líquidos decantados permanecen totalmente claros y transparentes evitándose pérdidas sensibles de muestra por decantación, inconveniente grave que se presenta en los lavados con agua debido a su acción hidrolítica y peptizante.

tabla 4.47.- Reproducibilidad de la CIC (expresada en meq/100 g de suelo tratado) obtenida potenciométricamente en condiciones standar, en las diversas muestras de suelo saturadas en forma ácida, después de un lavado con H₂O o EtOH.

muestra	lavado con H ₂ O			lavado con EtOH		
	CIC media	ds	%ds	CIC media	ds	%ds
PO	34.38	1.05	3.05	35.28	0.84	2.38
B	17.54	0.62	3.53	17.50	0.45	2.57
MA	12.78	0.54	4.23	13.48	0.43	3.19
Z	17.84	0.55	3.08	18.73	0.19	1.03
GR	10.03	0.57	5.68	10.39	0.27	2.60
SE	51.31	1.94	3.78	52.46	0.48	0.91
TF	51.24	2.56	5.00	56.21	0.85	1.51
MU-10	24.72	2.00	8.09	28.19	0.39	1.39
MU-8	30.22	1.31	4.33	29.77	0.40	1.34
valores medios	27.78	1.24	4.53	29.11	0.48	1.88

4.6.4.-Lavados con iso-propanol.

Los resultados que figuran así mismo en la tabla 4.46 y se hallan representados en las figs. 4.24-4.27, confirman en general y para una sólo etapa de lavado, un comportamiento totalmente paralelo al ya descrito en el caso del lavado de las muestras con agua o etanol, aunque en este caso los valores de la CIC obtenidos son en general algo superiores a los que corresponden a un tratamiento con EtOH.

Los resultados encontrados después de realizar un segundo tratamiento de lavado consecutivo con iso-PrOH, son algo sorprendentes y en cierta forma contrarios a los que cabría esperar. Efectivamente, para muestras no salinas y con carbonatos inferiores al 5%, se observa un descenso de la CIC de orden superior incluso al que presenta la primera etapa de lavado llegando a tomar valores inferiores a los obtenidos tras un segundo lavado en agua. Por contra, en las muestras con contenidos superiores en carbonatos, salinas o no, presentan CIC del mismo orden que en el primer lavado (MU-8 y GR) o muy superiores (aún sin llegar en ningún caso a los valores obtenidos sin lavar), con la única excepción de Z que a pesar de poseer carbonatos en cantidad elevada, su CIC desciende por debajo del valor obtenido en agua.

Respecto a la tercera etapa de lavado con iso-PrOH, todas las muestras no salinas sufren una variación de signo contrario a la experimentada en la segunda etapa, observándose un notable incremento de la CIC detectada que se sitúa próxima a la que presentan las muestras no lavadas, o incluso considerable-

mente superiores (PO y B). Las muestras salinas, que ya experimentaron un aumento de la CIC en la segunda etapa de lavado aunque no de tal magnitud (SE, TF y MU-10), o mantuvieron su CIC invariable (MU-8), presentan ahora en algún caso un ligero incremento de la misma (SE), mientras en otras se mantiene invariable (TF y MU-8) o desciende ligeramente (MU-10).

Por lo tanto, el segundo y tercer lavados con iso-PrOH, producen una serie de variaciones importantes de la CIC que no parecen responder a características tales como contenido en carbonatos o sales solubles presentes, si no más bien con la naturaleza de las muestras (arcilla, materia orgánica, etc.). Concretamente, es interesante soslayar que existe una cierta relación con el contenido en materia orgánica, puesto que todas aquellas que presentan un descenso importante de la CIC durante la segunda etapa de lavado para experimentar en la tercera un incremento más notorio si cabe, poseen un contenido de materia orgánica superior al 1%; mientras que aquellas que presentan un incremento de la CIC en la segunda etapa, sin que haya una clara tendencia en la tercera, poseen cantidades de materia orgánica inferior al 1%, a excepción de SE y MU-10 que poseen cantidades superiores y una considerable proporción de arcilla con elevada capacidad de cambio teórica.

Por todo ello y al igual que con otros reactivos ensayados, la primera etapa resulta ser totalmente imprescindible, mientras que posteriores lavados no parecen convenientes por provocar determinados fenómenos que modifican enormemente la CIC de las muestras, a través de procesos que no responden propia-

mente a acciones de lavado.

En cuanto a las consideraciones de orden práctico, cabe manifestar que la suspensión de las muestras en el reactivo de lavado, es muy engorrosa por la extremada floculación que tiene lugar, originándose voluminosos agregados de partículas con notable plasticidad y difíciles de deshacer. El grado de floculación, es mayor al aumentar el número de etapas incrementándose notablemente las dificultades de lavado, aunque por idénticas razones resulten favorecidas la centrifugación y decantación posterior.

4.6.5.- Conductividad eléctrica de los líquidos de lavado.

Para completar el estudio de la fase de lavado, se han analizado las variaciones de conductividad eléctrica (CE) de los líquidos en equilibrio con las muestras ya saturadas y los líquidos de lavado de cada una de ellas con los diferentes reactivos. Para ello, se han realizado una serie de experimentos, en cada uno de los cuales todas las muestras previamente saturadas en condiciones óptimas se lavan paralelamente mediante tres tratamientos consecutivos con H_2O y EtOH (no en iso-PrOH), recogiendo cada uno de los líquidos decantados tras la centrifugación sobre "watman 42" para obtener un líquido totalmente claro, que es analizado posteriormente.

El fin que se pretende, es seguir el efecto producido por cada una de las etapas de lavado a través del control de la CE, directamente relacionada con la salinidad o acidez libre presente en los líquidos de lavado y consecuentemente con la

efectividad del tratamiento. La CE se determina mediante el conductímetro CDM2e con célula conductimétrica CDC-104 de Radiometer y los valores obtenidos se hallan agrupados en la tabla 4.48 y representados gráficamente en las figuras 4.28-4.29.

Los valores encontrados, permiten observar una elevada conductividad en los líquidos procedentes de la fase de saturación, especialmente de las muestras de suelo que contienen sales solubles y particularmente yeso. Efectivamente, frente a CE de 1-4 mmhos/cm detectadas en suelos yesosos, en suelos salinos sin yeso (SE, TF) encontramos valores de 95-115 μ mos/cm, es decir del orden de 10 veces inferiores a la CE mínima detectada en los suelos que lo contienen, mientras que en suelos no salinos (PO, MA, Z, GR) la CE es 20 veces menor tomando valores entre 35 y 75 μ mos/cm. Esto pone claramente en evidencia que la acidez libre presente en los líquidos en equilibrio procedentes de la fase de saturación, está directamente relacionada con el contenido en sales solubles de las muestras y especialmente el yeso.

Sin embargo, en los líquidos procedentes del primer lavado en agua, se observa en todos los casos que la CE es considerablemente menor, de forma que en los que proceden de muestras no salinas o moderadamente salinas (CE en pasta saturada < 6 mmhos/cm) sin yeso, presentan CE del primer lavado en agua inferiores a 10 μ mos; mientras que en los procedentes de muestras con salinidad superior y presencia de yeso, las CE se mantienen por debajo de los 60, es decir que se sitúan a CE inferiores a las que presentaban los líquidos procedentes de la fase de

saturación en el caso de muestras no salinas.

Después de un segundo lavado en agua, la CE de los líquidos obtenidos está por debajo de los 10 $\mu\text{mhos/cm}$ en todas las muestras analizadas, conductividad suficientemente baja como para poner en duda la efectividad de esta segunda etapa de lavado, máxime cuando la ejecución de una tercera etapa proporciona líquidos de lavado con CE inferiores a los 5 $\mu\text{mhos/cm}$ (muy próximos a los de la anterior etapa) independientemente del contenido inicial en sales de la muestra.

A partir del comportamiento observado, se puede deducir que las aguas en equilibrio con la muestra procedentes de la fase de saturación, contienen la mayor parte de la acidez libre en exceso originada a partir de las sales presentes inicialmente en las muestras y disociación de la propia resina de intercambio utilizada, mientras que los líquidos del primer lavado en agua contienen tan sólo muy pequeñas cantidades de acidez libre residual, especialmente los de aquellas muestras que no contienen yeso (nótese que la CE del líquido de lavado en estas muestras es $\leq 10 \mu\text{mhos/cm}$, es decir 10 veces inferior, y que aún en las muestras salinas con yeso a pesar de encontrarse CE < 60 , son del orden de 100 veces inferiores a las obtenidas en los líquidos procedentes de la fase de saturación). En cuanto al segundo lavado, parece ser totalmente innecesario puesto que la CE en todos los casos es inferior a los 10 $\mu\text{mhos/cm}$, lo que supone variaciones ínfimas de la CE respecto a las de las aguas de lavado anteriores a excepción de MU-10 (muestra salina con un 50% de yeso aproximado), donde la reducción es más importan-

te descendiendo a su valor mitad. Sin embargo, el valor a que se ha reducido la CE del segundo lavado (< 10) indica claramente que tales líquidos no poseen prácticamente acidez libre, especialmente si se tiene en cuenta que la CE del agua es inferior a los 5 $\mu\text{mhos/cm}$ y que tras alcanzar el equilibrio con muestras saturadas en forma ácida presentarán conductividades ligeramente superiores en función del grado de disociación de éstas, lo que pone de manifiesto que tan sólo la primera fase de lavado es efectiva especialmente para las muestras salinas con yeso, mientras que la segunda parece innecesaria.

Estos resultados pueden considerarse lógicos si además tenemos en cuenta que la fase de saturación se realiza empleando una relación peso de muestra/volumen de agua de 1:500, que supone una elevada dilución de la acidez libre que pueda originarse, y que la etapa de lavado se realiza también en proporciones suficientemente amplias para permitir la eliminación total del resto de acidez libre que pudiera haber quedado retenida por las muestras después de la fase de saturación. Además, estos resultados parecen concordar totalmente con las deducciones parciales realizadas del estudio de la variación de la CIC, en función del número de etapas de lavado.

Las experiencias realizadas mediante el lavado con EtOH, y concretamente la CE de los líquidos procedentes de los sucesivos lavados de cada una de las muestras, permite llegar a idénticas conclusiones aunque en este caso las variaciones de la CE sólo son apreciables en el caso de muestras salinas, puesto que la menor polaridad y por tanto conductividad del EtOH (0.2-

tabla 4.48.- Conductividad eléctrica (CE) de los líquidos en equilibrio con las diferentes muestras de suelo, procedentes de la fase de saturación ácida (0) y de las sucesivas etapas de lavado con H₂O y EtOH (1-3).

muestra	CE expresada en $\mu\text{mhos/cm}$							
	lavados con H ₂ O				lavados con EtOH			
	0	1	2	3	0	1	2	3
PO	74	7.0	4.9	4.7	80	0.35	0.35	0.30
B	96	4.1	4.3	3.1	117	0.35	0.30	0.25
MA	55	4.6	3.8	3.0	63	0.30	0.30	0.25
Z	54	3.7	3.5	2.8	66	0.35	0.35	0.25
GR	35	8.7	6.5	4.1	39	0.30	0.25	0.30
SE	85	8.4	6.4	5.3	105	0.35	0.25	0.20
TF	112	12.2	8.3	4.9	116	0.45	0.25	0.25
MU-10	3950	55.0	9.7	4.8	4100	3.25	0.35	0.30
MU-8	1250	16.5	6.4	3.3	1050	1.00	0.30	0.30

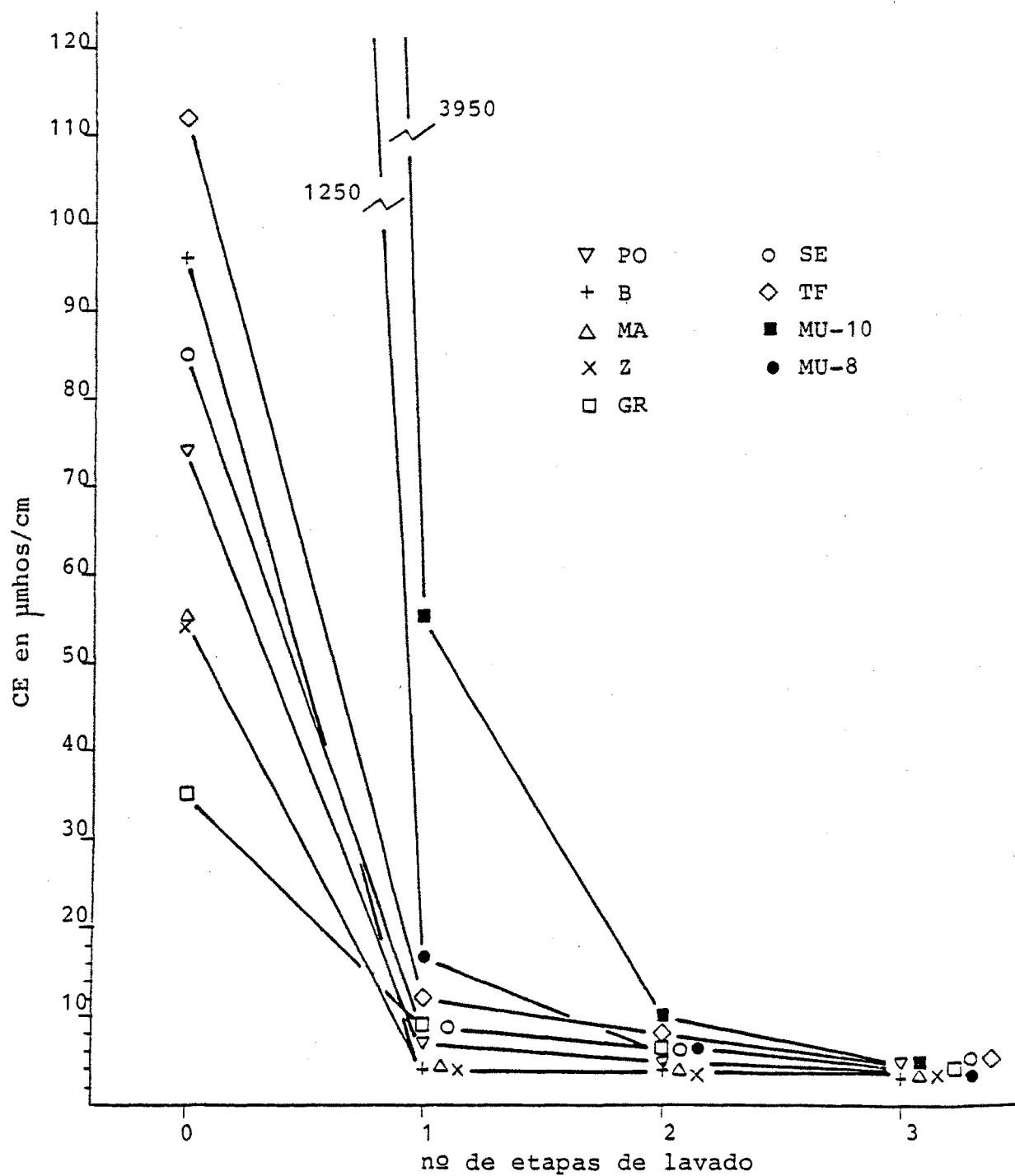


fig.4.28.- Variación de la conductividad eléctrica (CE) de los líquidos en equilibrio con las diferentes muestras de suelo, procedentes de la fase de saturación ácida (0) y de las sucesivas etapas de lavado en agua (1-3).

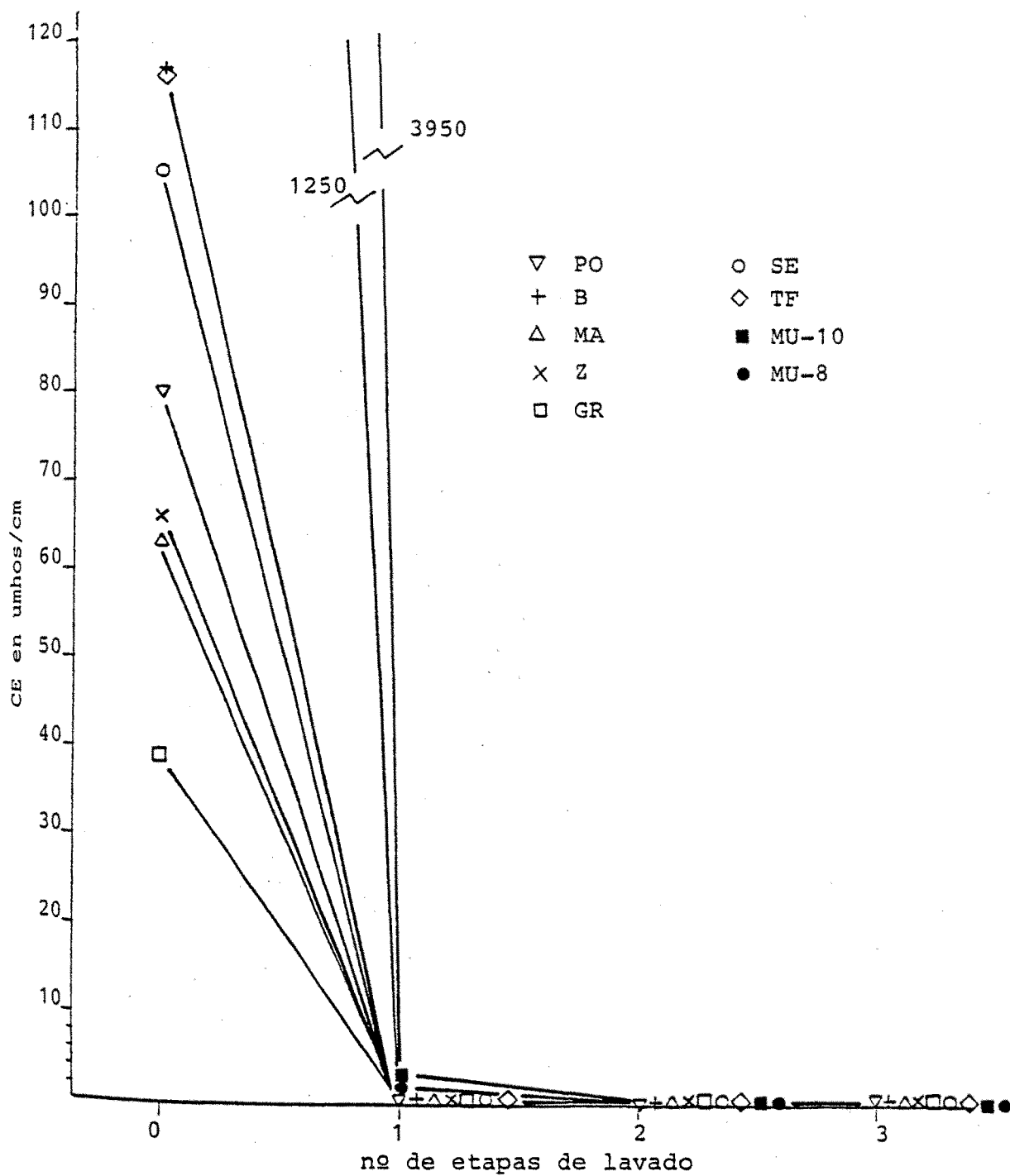


fig.4.29.- Variación de la conductividad eléctrica (CE) de los líquidos en equilibrio con las diferentes muestras de suelo, procedentes de la fase de saturación ácida (0) y de las sucesivas etapas de lavado con EtOH (1-3).

0.3 $\mu\text{mhos/cm}$) no permite observar variaciones de pequeña amplitud. Así, la CE detectada en los líquidos del primer lavado procedentes de suelos no salinos, son ya del mismo orden que la CE del EtOH, mientras que tan sólo son superiores en el caso de muestras salinas sin yeso (0.35-0.45) y en las salinas con presencia de yeso, donde se alcanzan valores significativamente superiores de 1-3.25 $\mu\text{mhos/cm}$. El primer lavado, parece ser pues absolutamente necesario para las muestras salinas independientemente de su naturaleza, puesto que la CE de los líquidos indica la presencia de una acidez libre no detectada en las demás muestras. Sin embargo, los líquidos procedentes de la segunda y tercera etapas, poseen conductividades que son todas del orden de la CE del EtOH a excepción de PO, Z y MU-10, que presentan valores análogos de 0.35 $\mu\text{mhos/cm}$ en el segundo lavado, a pesar de lo cual y teniendo en cuenta que esta diferencia es poco significativa y que la naturaleza de las muestras es muy diversa, hay que considerar que la segunda y tercera etapas de lavado con EtOH son más bien innecesarias.

4.6.6.- pH de los líquidos de lavado.

Como información complementaria sobre la necesidad y eficacia de los lavados, se ha determinado el pH que presentan los líquidos en equilibrio con las muestras después de su saturación ácida y los líquidos de lavado en agua y etanol posteriores, obtenidos según se indica en el apartado 4.6.5.

Los datos, recogidos en la tabla 4.49 y representados gráficamente en las figs. 4.30-4.31, muestran como el pH de los

líquidos en equilibrio con las muestras después de la fase de saturación, se mantienen en los límites establecidos en el apartado 4.5.3., es decir 3.9 ± 0.2 para las muestras no salinas ó salinas sin yeso y 2.5-3.0 para las salinas con yeso.

En los líquidos de lavado se producen sin embargo, considerables variaciones de pH. Así, en los líquidos procedentes del primer lavado en agua, el pH es más homogéneo ya que la diferencia máxima entre las distintas muestras es inferior a una unidad de pH frente al 1.5 encontrado en los líquidos de saturación, y si bien se observa un gradiente de pH que está correlacionado con la cantidad de sales solubles presentes inicialmente en las muestras, ofreciendo un valor máximo de 5.1 en PO y mínimo de 4.4 en el caso de MU-10, no se observa la discontinuidad de pH evidente entre los líquidos de saturación procedentes de muestras salinas con y sin yeso. Además, el incremento de pH experimentado es notorio puesto que frente a un pH de 3.9 ± 0.2 y 2.5-3.0 para los líquidos de saturación según sean muestras sin o con yeso, en las aguas del primer lavado se obtienen valores de 5.0 ± 0.3 y 4.5 ± 0.1 respectivamente; lo que permite afirmar que a pesar de que la mayor parte de la acidez libre en exceso se halle en los líquidos de saturación, el primer lavado en agua se muestra efectivo puesto que su pH mantiene una relación directa con el contenido en sales solubles de la muestra, si bien su valor indica así mismo una acidez libre muy inferior a la que presentan los líquidos procedentes de la fase de saturación.

Respecto a la posible utilización de una segunda eta-

pa de lavado en agua, hay que indicar que los líquidos obtenidos presentan una variación de pH menor que la etapa anterior cifrandose en 0.5 unidades de pH (4.9-5.4), lo que corresponde a un valor general de 5.2 ± 0.3 y en particular de 5.2 ± 0.2 y 5.0 ± 0.1 para muestras sin o con sales solubles respectivamente. Además, en valor absoluto las diferencias son mínimas respecto de la etapa anterior a excepción de las muestras con yeso, donde todavía persisten aunque en mucho menor grado, y también prácticamente idénticos entre si independientemente del grado de salinidad y del tipo de sales presentes, lo que permite suponer que la acción del primer lavado eliminó la acidez libre residual presente todavía en las muestras, y que la segunda etapa tiene una eficacia más dudosa y en todo caso sólo válida para muestras con elevado contenido en sales solubles.

Las aguas procedentes del tercer lavado, presentan ya valores de pH totalmente homogéneos con una variación entre 5.2 y 5.5 es decir 5.3 ± 0.2 , valor totalmente idéntico al 5.2 ± 0.3 de la etapa anterior. Además, no existe diferencia alguna entre los diversos tipos de muestra, obteniendose un pH totalmente independiente del contenido y tipo de sales presentes inicialmente en la muestra.

En consecuencia, hay que considerar que la etapa de lavado en agua con máxima efectividad es indudablemente la primera, mientras que la segunda es prácticamente innecesaria y en todo caso sólo algo efectiva en las muestras más salinas con presencia de yeso, siendo el tercer lavado en agua una etapa totalmente ineficaz, independientemente de la naturaleza de las mues-

tras analizadas.

Finalmente es interesante constatar, que el pH de la suspensión final de las muestras saturadas y lavadas por tres tratamientos sucesivos, con una cantidad de agua de 20 ml (establecida con anterioridad como más aconsejable para la determinación de la CIC), responde en principio al grado de disociación característico de cada una de ellas y es en todos los casos inferior al pH que presentan las aguas procedentes del segundo lavado, y del mismo orden que los correspondientes a la primera etapa, excepto en las muestras salinas yesosas donde son algo superiores. Sin embargo, los valores no son totalmente comparativos puesto que las suspensiones presentan distinto grado de dilución.

En cuanto a las variaciones de pH de los líquidos de lavado con EtOH, se observa un comportamiento general análogo al del agua en una primera etapa, aunque los valores sean marcadamente diferentes. Se puede apreciar un carácter más básico por parte de los lavados en EtOH ya que el propio reactivo de lavado presenta valores de pH del orden de 8, si bien por otro lado presentan mayores variaciones de pH que en agua debido probablemente a su mayor capacidad de exaltar la acidez presente en el medio.

En la primera etapa de lavado, se alcanzan valores que oscilan entre 6.5 y 4.5 con una mayor variación entre las distintas muestras, obteniéndose el valor máximo en el caso de MA y GR, mientras que los valores más bajos corresponden a MU-8 y MU-10 con un valor idéntico al encontrado en agua, y que ponen

de manifiesto una clara dependencia con el contenido y tipo de sales solubles presentes en la muestra, así como la efectividad de esta etapa en la eliminación de la acidez libre residual.

Los líquidos procedentes de un segundo lavado, presentan pH entre 7.2 y 6.2 mucho más uniforme que en la etapa anterior, e incluso independientes del contenido en sales solubles puesto que muestras como PO no salina, proporciona un pH de 6.7 mientras que B (débilmente salina) lo presenta de 7.2 y MU-8 (salina y con yeso) de 7.3, lo que hace suponer que tales valores obedecen fundamentalmente al propio grado de disociación y por lo tanto que la segunda etapa de lavado con EtOH no sea necesaria. En todo caso, tampoco se detectan consecuencias negativas derivadas de esta acción, lo que concuerda con los resultados obtenidos de la variación de la CIC con el número de lavados, donde se observa una constancia de la CIC entre el primer y segundo lavado.

Respecto a la tercera etapa, el pH se caracteriza por presentar una tendencia general al descenso que puede cifrarse en 0.1-0.5 unidades de pH, valor poco variable y sin ninguna relación aparente con el contenido en sales, pero probablemente sí con la naturaleza de las propias muestras y particularmente de su complejo de cambio. La única excepción a este comportamiento general claramente indicativo de una acción hidrolítica y totalmente concordante con la variación de la CIC sufrida por la mayoría de las muestras después de un tercer tratamiento con EtOH, es la MU-10 que incrementa nuevamente su pH en 0.6 unidades, incremento netamente inferior a los anteriores.

tabla 4.49.- pH de los líquidos en equilibrio con las diferentes muestras de suelo, procedentes de la fase de saturación ácida (0), de las sucesivas etapas de lavado en H₂O y EtOH (1-3), y de la suspensión final en H₂O (SF).

muestra	pH de los líquidos en equilibrio									
	lavados en H ₂ O					lavados en EtOH				
	0	1	2	3	SF	0	1	2	3	SF
PO	3.9	5.1	5.3	5.2	4.9	4.0	6.1	6.7	6.3	6.0
B	3.8	5.0	5.2	5.4	5.1	3.9	5.9	7.2	6.8	6.1
MA	4.1	5.3	5.4	5.4	5.2	4.0	6.5	7.3	7.1	6.4
Z	4.1	5.3	5.4	5.5	5.2	4.0	6.0	7.3	6.8	6.1
GR	4.3	4.9	5.1	5.2	4.9	4.2	6.5	7.3	7.0	6.0
SE	3.8	4.8	5.0	5.2	4.5	3.9	5.2	5.6	5.4	5.1
TF	3.7	4.7	5.0	5.2	4.5	3.8	5.2	7.2	6.7	4.8
MU-10	2.4	4.4	4.9	5.2	4.8	2.5	4.4	6.2	6.8	5.2
MU-8	2.8	4.6	5.0	5.2	4.7	3.0	4.6	7.3	7.2	5.1

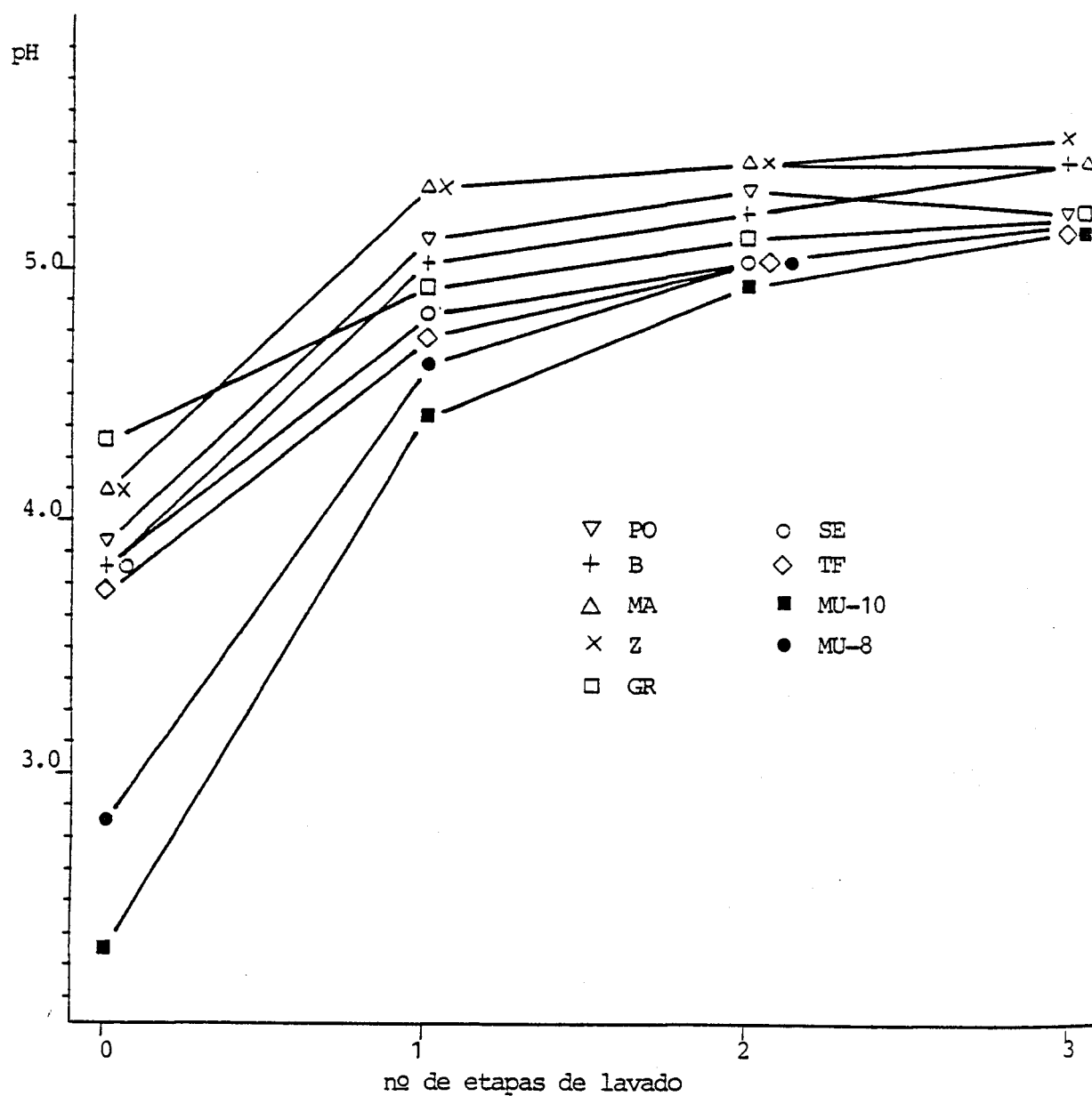


fig.4.30.- Variación del pH de los líquidos en equilibrio con las diferentes muestras de suelo, procedentes de la fase de saturación ácida (0) y de los sucesivas etapas de lavado con H_2O (1-3).

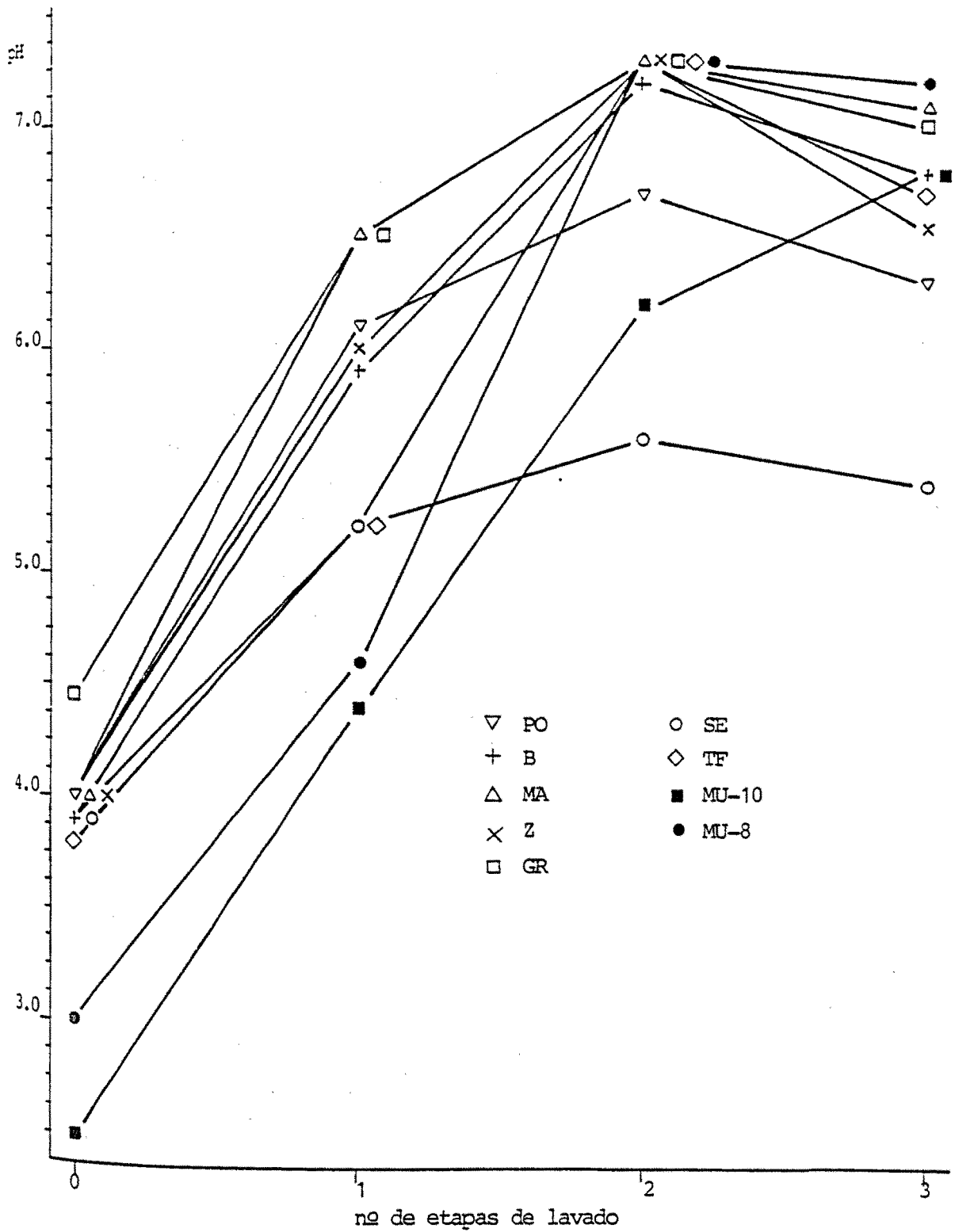


fig.4.31.- Variación del pH de los líquidos en equilibrio con las diferentes muestras de suelo, procedentes de la fase de saturación ácida (0) y de las sucesivas etapas de lavado con EtOH (1-3).

De las variaciones de pH en los líquidos de lavado con EtOH, podemos deducir claramente que la primera etapa es efectiva y al igual que el tratamiento en agua, capaz de eliminar las pequeñas cantidades de acidez libre residual presentes todavía en las muestras. Por contra, la segunda etapa proporciona valores de pH independientes del contenido en sales y mucho más homogéneos, indicando su escasa efectividad aunque no muestre acciones negativas como en la tercera, donde aparece una clara acción hidrolítica de carácter general.

4.6.7.- Análisis comparativo y conclusiones parciales.

De los resultados obtenidos en el estudio de la fase de lavado con H₂O, EtOH e iso-PrOH, a través del seguimiento de parámetros tales como CIC, CE y pH, aquellos que permiten un estudio comparativo entre los diferentes reactivos utilizados, son exclusivamente los de la CIC y sus variaciones con el número de tratamientos, puesto que la CE y el pH son parámetros cuyo valor depende del medio en que se determinan, siendo sólo comparativo su comportamiento general.

Así, los resultados analizados en los apartados 4.6.2-4.6.4, permiten observar claramente un comportamiento común durante la primera etapa de lavado, que se manifiesta necesaria en todos los casos y que hace posible eliminar la acidez libre residual que está en relación directa con el contenido inicial en sales solubles de la muestra y no con la presencia de carbonatos. El valor de la CIC obtenida una vez efectuado el primer lavado, es muy similar en los tres tipos de tratamiento, exis-

tiendo como máximo una variación del orden de los 2 meq/100 g. Pero se aprecia una tendencia general a proporcionar valores de la CIC menores al aumentar el grado de polaridad del reactivo utilizado, lo que parece lógico puesto que está directamente relacionado con la efectividad del lavado y la capacidad de provocar procesos hidrolíticos.

Por otro lado, la segunda y tercera etapas de lavado presentan comportamientos muy diferenciados, puesto que ante una respuesta un tanto anómala o inesperada por parte de los tratamientos con iso-PrOH, el EtOH presenta constancia de los valores de la CIC en la primera y segunda etapas, decreciendo sensiblemente en la tercera; mientras que en el caso del H₂O, se presenta ya un descenso de la CIC en determinadas muestras durante la segunda etapa y mayormente en la tercera.

Análogamente, puede observarse que la respuesta de las muestras frente al primer lavado está directamente relacionada con el contenido en sales solubles, apreciándose tanto en el descenso de la CIC detectada como por las variaciones de la CE y el pH. Por el contrario, no existen influencias apreciables derivadas del contenido en carbonatos ya que éstos son eliminados durante la fase de saturación ácida en forma de CO₂. Otro factor a tener en cuenta en la efectividad de los lavados, es la naturaleza de las muestras, fundamentalmente en aquellas con elevado contenido en materia orgánica o con presencia de cantidades importantes de arcilla de elevada CIC teórica, que pueden influir en el comportamiento frente al lavado debido a su especial sensibilidad a las acciones hidrolíticas.

A tenor de estas consideraciones y de los resultados obtenidos en el estudio de la fase de lavado, se pueden deducir las siguientes conclusiones parciales:

- El EtOH del 96% parece ser el reactivo más idóneo para el lavado de las muestras previamente saturadas en forma ácida, debido probablemente a su grado de polaridad intermedia que parece suficiente para conseguir una eliminación completa de la acidez libre residual presente en las muestras, mediante un sólo tratamiento con 20 ml para muestras del orden de 0.05 g o incluso de 0.1 g, sin que ello suponga riesgo alguno de hidrólisis parcial, aún aplicando el tratamiento por dos veces consecutivas. Para el lavado, se utilizarán pues volúmenes de EtOH al 96% del orden de los 20 ml, ya que han resultado ser igualmente eficaces para el lavado de hasta 0.1 g de muestra.

- La reproductibilidad de la CIC detectada después de la saturación ácida de las muestras y un lavado en EtOH en las condiciones óptimas encontradas, presenta valores orientativos del porcentaje de desviación standar comprendidos entre 1 y 3%, valores que son totalmente aceptables en este tipo de determinaciones.

- Las variaciones de la CIC, EC y pH, producidas como consecuencia del lavado en EtOH en condiciones óptimas, son en general directamente relacionables con el contenido en sales solubles presentes inicialmente en las muestras y no con el contenido de carbonatos, lo que pone de manifiesto la necesidad y eficacia del tratamiento. Paralelamente, hay que considerar como factor influyente en la efectividad del lavado, la naturaleza de las muestras, especialmente cuando se hallan presentes can-

tidades elevadas de materia orgánica y arcillas. Sin embargo y pese a la efectividad del tratamiento, el valor de la CIC obtenido en las muestras ya lavadas, sigue siendo considerablemente superior a los valores de referencia en todas las muestras analizadas (método del NH_4OAc a pH 7).

- Los lavados efectuados con H_2O , proporcionan valores de la CIC del mismo orden o ligeramente inferiores en una primera etapa, presentando por su mayor polaridad un pequeño riesgo de hidrólisis no controlable, como demuestra el hecho de proporcionar valores de la CIC con un porcentaje de desviación estándar orientativo de 2.5 a 8.0, muy superior al conseguido con EtOH del 96%.

- El lavado con iso-PrOH conduce a valores de la CIC del mismo orden o superiores que el EtOH, lo que parece estar de acuerdo con su menor polaridad, pero presenta el riesgo de producir un lavado tan sólo parcial de la acidez libre residual. Además, provoca un comportamiento un tanto especial y anómalo de las muestras en posteriores etapas de lavado, con unas grandes variaciones de la CIC en ambos sentidos que aparentemente parecen estar relacionadas con la naturaleza de las muestras y no con su contenido en carbonatos o sales solubles, que le hacen inadecuado para su utilización en la metodología propuesta.

4.7.-ESTUDIO DE LA FASE DE DETERMINACION DE LA CIC.

La tercera fase del método propuesto que debe ser estudiada para su optimización, es la determinación cuantitativa de la CIC en muestras previamente saturadas en forma ácida y posteriormente lavadas con EtOH para eliminación de la acidez libre residual.

En esta fase de estudio, correspondería analizar todas las variantes que pudieran condicionar la determinación de la CIC en el conjunto de valoración automática utilizado y deducir aquellas condiciones que ofrecen máximas garantías para ello. Sin embargo, las condiciones puramente técnicas se han analizado ya en el apartado 4.3. mediante una serie de consideraciones y estudios previos, en los que se ha tenido en cuenta las condiciones de trabajo y de respuesta específica del equipo de valoración automático, y cuyo conocimiento era indispensable incluso para las fases de estudio precedentes de saturación y lavado. Por otro lado, otras variables que condicionan la CIC obtenida en la fase de determinación cuantitativa, y que hacen referencia al tipo de disolución desplazante, concentración y pH de actuación, por las razones ya expuestas en el apartado 4.3 y a fin de conseguir una optimización posterior en unas condiciones standard aceptadas de una forma general según el estudio bibliográfico previamente realizado, se han concretado también en los apartados 4.3. y 4.4.

Consecuentemente, esta fase del estudio debe limitarse a analizar la respuesta y el error cometido en la valoración de las muestras, dependientes del conjunto de valoración automá-

tico y de aquellas condiciones standar elegidas previamente.

4.7.1.- Condiciones técnicas.

Aun conociendo la gran influencia que sobre la CIC pueden ejercer factores tales como la concentración iónica y el pH de la disolución desplazante utilizada, en esta fase de estudio se han aceptado como condiciones standar las ya seleccionadas en el apartado 4.3., aunque con posterioridad a la optimización total del método propuesto, se pretenda estudiar de una forma particular, su influencia en el valor de la CIC obtenido.

Para esta fase de estudio, se han saturado inicialmente las muestras en forma ácida bajo condiciones óptimas (12 h y relación 1:10:500 p/p/v), utilizando cantidades de muestra del orden de 0.1 ± 0.01 g (lo que supone el tratamiento con 1 g de resina seca al aire y 50 ml de agua) con el fin de disponer de suficiente suspensión final de muestra para realizar la determinación de la CIC por triplicado como mínimo. Una vez saturadas, se lavan las muestras con 20 ml de EtOH al 96% durante 10 min, procurando una máxima dispersión de las mismas y posteriormente se centrifuga y decanta suspendiendo finalmente la muestra en 20 ml de agua (relación 1:200 p/v). La suspensión así obtenida, es valorada en condiciones standar en el equipo de valoración automático para obtener su CIC.

4.7.2.-Precisión en la fase determinación y homogeneidad de las suspensiones.

A partir de las suspensiones finales en agua de las muestras previamente saturadas y lavadas, en concentración máxima del 0.5%, se determina (por triplicado como mínimo) la CIC de cada una de las muestras frente a BaCl_2 1 N a pH 8.1 (condiciones standar), utilizando sucesivas alicuotas de 2 ml de una misma suspensión. Paralelamente, también se determina por duplicado el residuo seco a 105 °C para obtener el peso de muestra real empleado.

Los valores obtenidos (agrupados en la tabla 4.50), permiten observar que la desviación standar de las diversas muestras oscila entre 0.11 y 0.37 sin que las diferencias puedan relacionarse significativamente con determinadas características. Estos valores mínimo y máximo, se obtienen entre una gama de valores medios de la CIC que oscilan entre los 10 y 55 meq/100 g y cuyas desviaciones standar extremas representan el 0.22 y el 1.74%.

El valor medio del porcentaje de desviación standar es de 1.09 manteniéndose en todas las muestras inferior al 2%, lo que supone una precisión aceptable si tenemos en cuenta que este parámetro incluye las imprecisiones correspondientes a la respuesta del propio equipo de valoración automático, a la homogeneidad de la suspensión final de la muestra y a la determinación del residuo seco, por intervenir todos ellos directamente en la última fase del proceso correspondiente a la determinación cuantitativa de la CIC.

tabla 4.50.- Precisión estimada en la fase de determinación cuantitativa, obtenida a través de la CIC detectada potenciométricamente en condiciones standar, en las diversas muestras de suelo saturadas en forma ácida y lavadas en condiciones óptimas.

muestra	CIC en meq/100 g de suelo tratado			valor medio de la CIC	ds	%ds
PO	35.50	35.91	35.46	35.62	0.25	0.70
B	17.27	17.51	16.92	17.23	0.30	1.74
MA	13.41	13.69	13.24	13.45	0.23	1.71
Z	19.02	19.07	19.07	19.05	0.29	1.52
GR	10.57	10.35	10.43	10.45	0.11	1.05
SE	53.74	53.98	53.90	53.87	0.12	0.22
TF	55.50	55.58	56.15	55.74	0.35	0.63
MU-10	27.94	28.68	28.38	28.33	0.37	1.31
MU-8	30.36	30.00	29.82	30.06	0.27	0.90

Debe pues tenerse en cuenta que el valor medio encontrado del 1% para el porcentaje de desviación standar, permite confirmar que la homogeneidad de la suspensión final de las muestras en las condiciones establecidas en el apartado 4.3., es totalmente aceptable debiendo considerarlas como óptimas dentro de la metodología propuesta.

4.8.- ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE LA CIC.

Uno de los principales inconvenientes que presenta la saturación ácida de las muestras de suelo, es precisamente el riesgo de alteración de las estructuras arcillosas presentes en las mismas. Este riesgo se hace patente al intentar la saturación por tratamiento con ácidos minerales aún a concentraciones moderadas, e incluso con tratamientos por electrodiálisis, si bien las consecuencias son muy variables dependiendo de la concentración, tiempo y temperatura de actuación, así como del tiempo de envejecimiento de las muestras ya saturadas.

Los métodos empleados actualmente para detectar dichas alteraciones, se basan en el seguimiento de la CIC con el tiempo a corto y largo plazo (horas, días e incluso semanas) y el registro de la curva de neutralización de las muestras saturadas, en un medio salino de concentración 0.1-1 N. Sin embargo, este tipo de estudios se han aplicado fundamentalmente y casi exclusivamente a muestras de arcilla y particularmente a montmorillonitas, encontrándose descensos importantes de la CIC con el tiempo y la existencia de varias inflexiones en la curva de neutralización que se asocian a la presencia de Al-H-arcillas, indicadoras de la alteración reticular.

Por ello, una vez establecidas las condiciones óptimas de actuación para la saturación, lavado y detección de la CIC, se ha planteado la conveniencia de estudiar la posible alteración de las muestras de suelo, con el tiempo de envejecimiento (especialmente a medio y largo plazo), analizando la variación de la CIC que presentan las muestras desde 1h hasta los 21

días después de saturadas y lavadas, y también mediante las curvas de neutralización.

4.8.1.-Variación de la CIC con el tiempo de envejecimiento.

Los datos del estudio realizado, se obtienen analizando muestras de suelo de 0.1 ± 0.01 g previamente saturadas y lavadas en condiciones óptimas y suspendidas en 20 ml de agua. La determinación de la CIC se realizó en condiciones standar y en el conjunto de valoración automática, con la particularidad de que fueron utilizadas alicuotas de 1 ml de suspensión a fin de disponer de mayor número de submuestras para analizar en el transcurso del tiempo. Se realizaron determinaciones de la CIC a tiempos de 1, 4, 8, 24, 48, 72, 168 y 504 horas a partir del término de la fase de saturación, es decir después de separar la suspensión de muestra saturada, de la resina. El tiempo mínimo escogido responde al tiempo necesario para realizar el lavado y suspensión final en agua (con las consiguientes operaciones de centrifugación y decantación) de 12 muestras, número que parece ser el más adecuado para la aplicación en serie de la metodología sometida a estudio; mientras que el tiempo de 4 h responde al tiempo máximo necesario a partir de la fase de saturación, para realizar el proceso completo con determinación de la CIC incluida en las 12 muestras indicadas. Además, durante el tiempo transcurrido, las muestras se mantuvieron en los mismos tubos de centrífuga convenientemente cerrados, preservándolas de una posible contaminación y evaporación que pudieran causar variaciones de la CIC.

Los resultados obtenidos (tabla 4.51) representados gráficamente en la fig. 4.32, presentan en principio un comportamiento muy variable dependiente sin duda de la propia naturaleza de cada una de las muestras, con una tendencia alternante de los valores de la CIC respecto al tiempo transcurrido.

En primer lugar, puede distinguirse claramente una zona que consideraremos de corto plazo (1-8 h) donde todas las muestras mantienen su CIC constante, a excepción de TF que lo es tan sólo hasta las 4 h perdiendo 2 de los 58 meq iniciales de su CIC en el intervalo de 4 a 8 h, lo que supone una variación mínima y tolerable. A partir de las 8 h, se inicia una evolución a medio plazo (de 8 h a 7 días) y a largo plazo (de 7 a 21 días), donde se pueden apreciar comportamientos muy diferenciados.

A medio plazo, las muestras SE, TF, MU-8 y MU-10, transcurridas las 8 h (excepto MU-8 hasta las 24) sufren una variación de la CIC acusada, con distinta intensidad pero muy semejante y paralela, que conduce a un descenso escalonado y poco homogéneo de su CIC. Cuantitativamente las máximas variaciones corresponden a TF, mientras que le siguen en mucho menor grado MU-10 y con un descenso más homogéneo y atenuado SE y MU-8. Por contra, en las muestras B, Z y GR, la CIC permanecen prácticamente constante incluso a medio plazo, presentando tan sólo ligeros descensos (del orden de 2 meq) a partir de las 72 h, mientras que PO y MA sufren un incremento de la CIC de diferente intensidad a partir de las 24 h, alcanzando un máximo a las 74 h, para volver a descender hasta valores inferiores a los al-

canzados a las 8 h.

Finalmente, a partir de los 7 días de envejecimiento y hasta los 21, se desarrolla una tercera etapa donde aquellas muestras que sufrieron descensos importantes de la CIC a medio plazo, conjuntamente con Z y a excepción de TF (Z, SE, MU-8 y MU-10), presentan ahora un gran incremento alcanzando valores por encima de los primitivos. Contrariamente, la CIC de PO y MA (que aumentaba en el etapa anterior) juntamente con TF descien- de en proporción abrumadora en el caso de PO, mientras que en B y GR se mantiene prácticamente constante.

Paralelamente a la información obtenida por el segui- miento de la CIC, debe hacerse constar que con el envejecimiento las muestras sufren un proceso de agregación y floculación, en ocasiones importante. Así, a los 7 días todas las muestras pre- sentan una agregación de partículas apreciable, aunque sólo en Z, SE, MU-8 y MU-10, la agitación manual restablece prácticamen- te el estado original de las suspensiones. A tiempos superiores el proceso se agudiza alcanzándose a los 21 días su máximo desa- rrollo, hasta el punto de que sólo pueden ser homogeneizadas aceptablemente las muestras Z, SE, MU-8 y eventualmente MU-10; mientras que el resto presentan una agregación de hábito lami- nar del orden de $0.5-1 \text{ cm}^2$ muy difícil de homogeneizar, especial- mente en PO y TF, siguiéndoles MA y GR y finalmente B, con una agregación floculante menor y de tipo filamentoso.

Cabe señalar que mientras SE, TF, MU-8 y MU-10, pre- sentan un contenido en arcillas importante donde predominan las especies con elevada CIC (montmorillonitas y vermiculitas), en

en el resto predominan las bajas cantidades de arcilla y de tipo illítico, frente a otras como cloritas, vermiculitas, montmorillonitas, etc.

Análogamente, es interesante resaltar el paralelismo general acusado en los gráficos de estabilidad a largo plazo, entre SE y MU-8, así como TF y MU-10, y la posible relación de su comportamiento general con el contenido predominante de arcillas con elevada CIC, que conducen a una alteración importante de la misma a medio y largo plazo, de signo descendiente en la primera etapa y ascendente o estable en la segunda. El predominio de materiales illíticos con baja CIC en el resto de las muestras, parece condicionar variaciones de la CIC menos significativas y con tendencia a mantenerse constante a corto y medio plazo, excepto PO y en mucho menor grado MA, que posee una cantidad importante de materia orgánica cuya naturaleza sea probablemente causante del incremento significativo de su CIC a medio plazo.

Así mismo, hay que relacionar la agregación manifestada ya de forma general a los 7 días y de forma máxima a los 21, con el descenso generalizado de la CIC a medio y largo plazo y que es singularmente manifiesta en TF y PO. Por contra, en el resto de las muestras la agregación y la disminución de la CIC no parecen estar tan relacionadas, así en MA y GR los valores de la CIC son muy poco variables mientras que en Z, SE y MU-8, a partir de una semana de envejecimiento presentan incrementos de la CIC claramente indicativos de un proceso distinto de alteración reticular, relacionado con la fracción arcillosa y que se pone especialmente en evidencia en aquellas muestras donde la

agrupación de partículas con el tiempo se da con menor intensidad.

Consecuentemente, debe deducirse que la inestabilidad de la CIC que presentan las muestras saturadas en forma ácida, es atribuible fundamentalmente a dos tipos de fenómenos que pueden producirse conjunta e independientemente, como son el establecimiento de interacciones entre partículas (posiblemente por puentes de hidrógeno) que puede producir un descenso de la CIC y también agregación de partículas, y una alteración reticular de las estructuras arcillosas que parece incrementar la CIC detectada, quizá por desplazamiento de ciertas especies catiónicas de su estructura. La intensidad de actuación de cada uno de ellos, depende probablemente de la naturaleza de las muestras y resulta difícil su correlación, sin embargo, parece que las alteraciones más importantes de uno u otro signo corresponden a muestras con mayores contenidos en arcilla y de elevada CIC teórica (SE, TF, MU-8 y MU-10), pero presentan en general poca tendencia a la agregación entre partículas (SE, MU-8 y MU-10) y mayor tendencia a la alteración reticular. Las muestras con menores cantidades de arcilla y con predominio de las de baja CIC, presentan mayor tendencia a la agregación, especialmente si contienen cantidades nada despreciables de materia orgánica (PO, B, MA, Z y GR), pero ello no parece suponer una disminución importante de la CIC (a excepción de PO donde ésta es máxima dentro de las muestras analizadas, quizá por el contenido y especial naturaleza de su materia orgánica), pero si un cierto incremento indicativo de alteración reticular, algo menor que en las otras muestras.

tabla 4.51.- CIC determinada potenciométricamente en condiciones standar, en las diversas muestras de suelo previamente saturadas en forma ácida y lavadas en condiciones óptimas, a distintos tiempos de envejecimiento.

muestra	tiempo transcurrido en horas							
	1	4	8	24 (1 d)	48 (2 d)	72 (3 d)	168 (7 d)	504 (21 d)
PO	34.57	35.06	34.65	35.38	37.25	42.86	30.91	11.55
B	17.19	17.26	17.00	16.61	17.45	17.26	15.83	21.33
MA	13.07	13.81	13.23	13.48	14.72	15.38	11.66	10.67
Z	19.94	20.45	20.96	20.62	21.22	20.45	20.54	34.96
GR	11.50	11.94	11.43	12.09	11.87	11.14	10.16	10.41
SE	55.82	56.19	56.65	57.11	54.14	55.13	52.76	71.90
TF	57.68	57.75	55.70	55.18	47.92	48.51	34.27	31.04
MU-10	27.70	27.56	28.13	26.12	20.09	19.23	16.07	16.65
MU-8	30.72	30.55	31.27	31.27	27.47	29.10	27.47	33.26

CIC en meq/100 g de suelo tratado

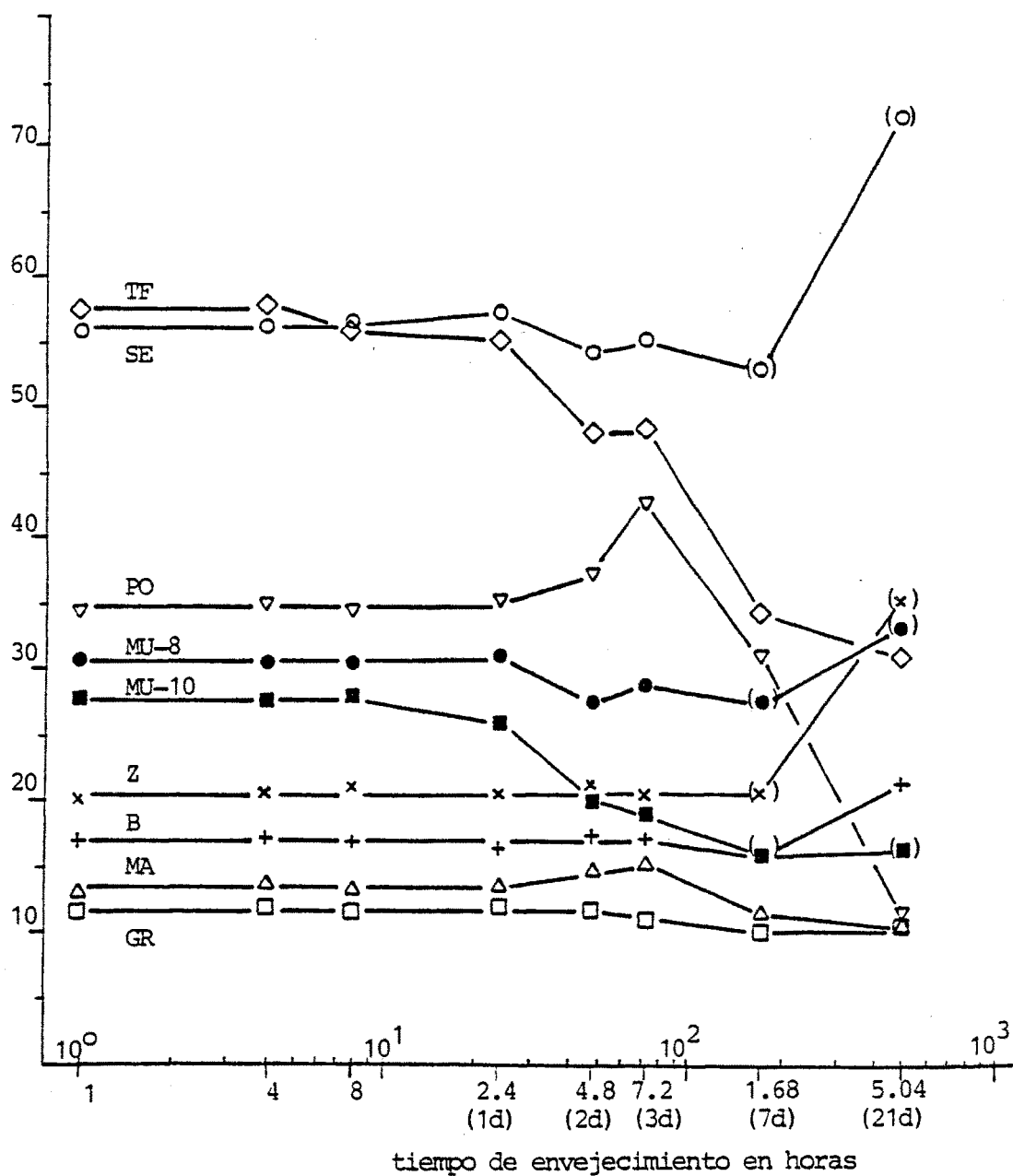


fig.4.32.- Estabilidad respecto al tiempo de envejecimiento, de la CIC determinada potenciométricamente a pH constante y en condiciones standar, en las diversas muestras de suelo saturadas y lavadas en condiciones óptimas. () Muestras cuyas suspensiones envejecidas, a pesar de presentar cierto grado de agregación, pueden ser homogeneizadas aceptablemente.

En definitiva, todas las muestras saturadas en forma ácida en condiciones óptimas pueden considerarse estables hasta un tiempo de 8 h, mientras que a las 24 se inician ya las transformaciones de uno u otro signo y más o menos intensas en función de la naturaleza de las mismas, aunque aquellas con relativamente bajo contenido en arcillas y predominio de las de baja CIC teórica, así como cantidades de materia orgánica no demasiado elevadas (inferior al 5%), presentan una mayor estabilidad prolongándose la constancia de su CIC prácticamente hasta los 7 días.

4.8.2.- Análisis de las curvas de neutralización.

Las curvas de neutralización de las muestras saturadas en forma ácida, lavadas y suspendidas definitivamente en agua en las condiciones óptimas ya establecidas, se han realizado a partir de 2 ml de dicha suspensión acuosa y sometiéndolos a neutralización controlada en el conjunto de valoración automático, frente a 25 ml de H_2O o $BaCl_2$, con $Ba(OH)_2$ 0.025 N aplicando una velocidad de vertido del 20% (volumen total V/10 de 0.25 ml) y una banda de control de pH BP = 0.05. El registro se efectúa con amplitud de escala de 7 unidades de pH (FS-7) y pH inicial de registro dependiente de cada una de las muestras. En estas condiciones la curva de neutralización emplea un tiempo de registro de 15-20 min y la determinación de la CIC se realizó gráficamente a partir del punto de equivalencia (volumen de reactivo consumido) y el peso de residuo seco de muestra empleada, a fin de poder comparar dichos valores con los de la nueva meto-

dología.

Las curvas de neutralización se han obtenido en varias series, cuidando de que en cada muestra se registraran consecutivamente las correspondientes curvas en H_2O y $BaCl_2$ N y en cualquier caso a tiempos próximos a las 4 h después de su saturación, tiempo máximo previsto para el lavado, suspensión y determinación de la CIC en una serie de 12 muestras. Con estas medidas se obtienen pares de curvas de neutralización de cada muestra en distintos medios totalmente comparativas y en las que puede observarse por la forma de las mismas la alteración capaz de producirse en el tiempo máximo necesario para la determinación en serie de la CIC mediante la nueva metodología propuesta. Análogamente, se han obtenido las curvas de neutralización para las muestras SE y TF 21 días después de su saturación, ya que el seguimiento de la CIC (apartado 4.8.1.) a este tiempo de envejecimiento muestra una alteración evidente y de signo contrario en ambas, lo que debe permitir comprobar su posible detección por curva de neutralización.

La serie de curvas obtenidas (figs. 4.33-4.38), permite deducir información de cierto interés. En la serie de curvas correspondientes a un tiempo de envejecimiento de 4 h, se observa para todas las muestras y a través de su forma, un carácter ácido de fuerza media y un pH inicial de la suspensión que oscila entre 4.5-6.0 en $BaCl_2$ y 4.8-5.5. Además, no se aprecia en ningún caso más que un sólo punto de inflexión o de equivalencia, y por tanto no parece existir alteración de los retículos arcillosos que conduzca a la formación de muestras tipo

Al-H-Arcilla o no son detectables en las condiciones descritas (análogas a las utilizadas por diversos autores para el seguimiento de una posible alteración en arcillas ácidas).

Sin embargo, de las curvas de neutralización se pueden deducir otras características importantes. Los puntos de equivalencia frente a BaCl_2 , aparecen a valores de pH próximos a 7 (6.5-7.1) con valores mínimos para PO, SE y TF, seguidos de MU-8 y MU-10 y valores máximos en el caso de B, MA, Z y GR, mientras que en agua, dichos valores aumentan situándose entre 6.85 y 7.70. Así mismo, se observa claramente a través de la pendiente de las curvas en el punto de inflexión, el distinto poder amortiguador o regulador de pH de las muestras que varía ligeramente según el medio, siendo en presencia de BaCl_2 donde se aprecia un mayor poder amortiguador y particularmente en las muestras PO y TF que poseen una pendiente aproximada en el punto de equivalencia de 64 g, mientras SE se sitúa en los 70 g, B, Z y GR en los 73 g y finalmente MA, MU-10 y MU-8 en los 75 g; deduciéndose cierta relación entre la materia orgánica y arcillas de elevada CIC con el poder amortiguador frente al pH. En agua, las variaciones son entre 67-85 g pero manteniéndose prácticamente las diferencias entre las diversas muestras.

El mayor poder amortiguador que las muestras presentan frente al BaCl_2 , está relacionado con el poder de desplazamiento del Ba^{2+} frente al H^+ intercambiable presente, que actúa como si rebajara el pK_a teórico de ciertos grupos funcionales o estructurales implicados en el intercambio, neutralizándose por tanto a pH inferior, y en particular por la presencia de grupos

con pK_a muy diversos y K_a inferiores a 10^{-8} muy semejantes entre si, que deberían ser neutralizados paulatinamente en función del pH (en especial a pH superiores) y que frente al $BaCl_2$ pueden sufrir neutralización anticipada sin mostrar inflexiones netamente diferenciadas.

De la acción ejercida por el $BaCl_2$ frente a las muestras, surge un desfase entre ambas curvas de neutralización, especialmente importante en la zona básica de las mismas, lo que supone que la CIC deducida del registro gráfico de la curva de neutralización y el peso de residuo seco utilizado, sea diferente en uno u otro medio y normalmente superior en el caso del $BaCl_2$. Los valores de la CIC obtenidos de las curvas de neutralización para cada una de las muestras (tabla 4.52), muestran claramente las diferencias existentes entre las determinaciones frente al $BaCl_2$ y H_2O , ya sea al pH de neutralización o bien a cualquier otro especialmente interesante como el de 8.1.

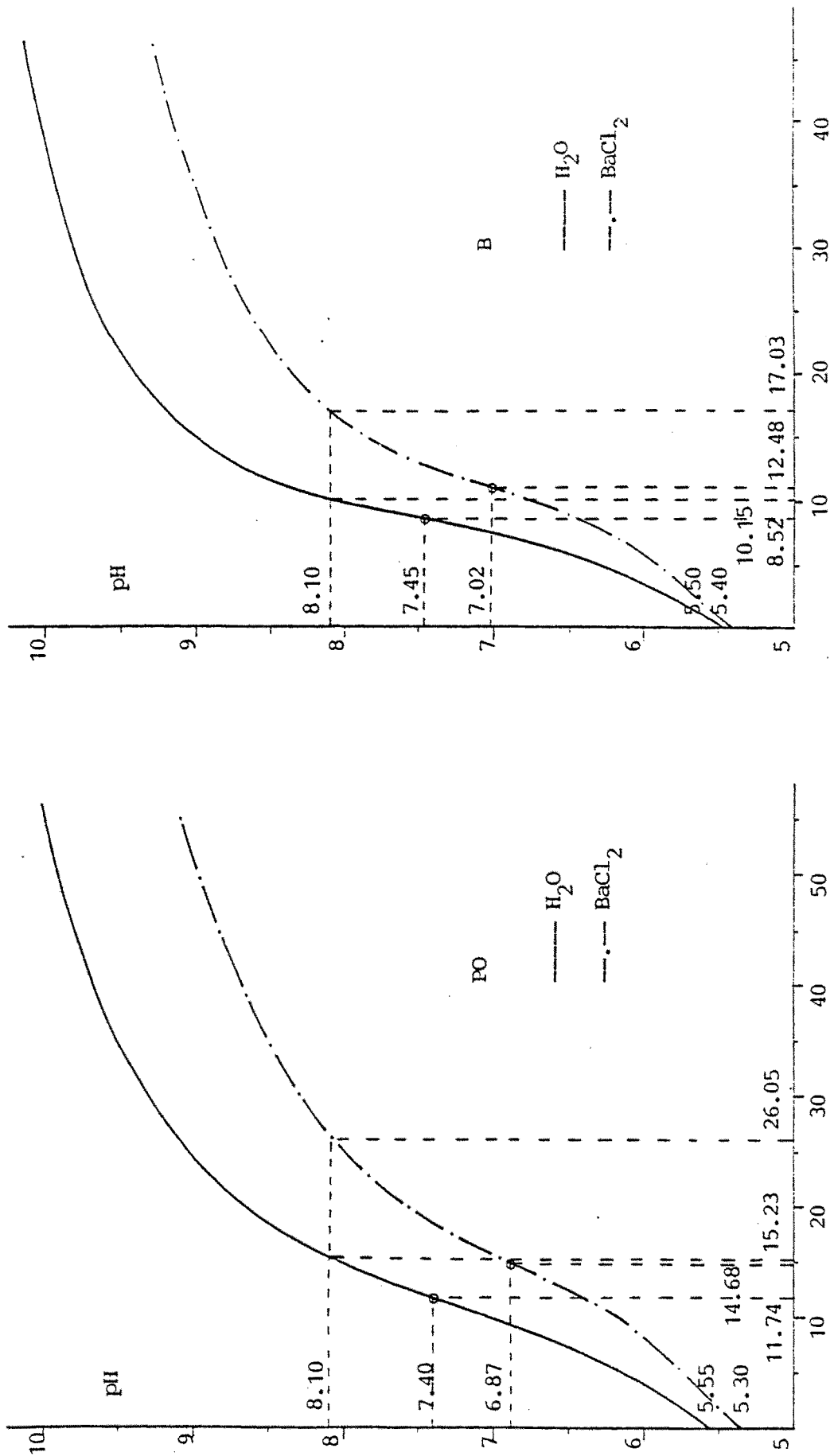
En el punto de equivalencia, las CIC obtenidas en $BaCl_2$ son ligeramente superiores (teniendo en cuenta las limitaciones del método gráfico empleado) a sus correspondientes en H_2O (2-4 meq/100 g), pero evidentemente, al considerar las CIC obtenidas a pH 8.1 en las mismas curvas de neutralización, las diferencias aumentan considerablemente ya que en medio acuoso la no existencia del poder desplazante ejercida por el catión, no produce variaciones tan importantes de la CIC.

Estas diferencias entre la CIC en $BaCl_2$ y H_2O a pH 8.1, son especialmente notables en muestras con contenidos importantes de materia orgánica y arcillas de elevada CIC, alcanzando

valores de 7-12 y excepcionalmente de 20 meq/100 g.

Por otro lado, las curvas de neutralización en BaCl_2 de las muestras SE y TF obtenidas a los 21 días de envejecimiento, muestran un pH en el punto de equivalencia idéntico al de las curvas correspondientes a un período de 4 h y las CIC en este punto son notablemente diferentes en el caso de TF (32.59 y 15.87 respectivamente), mientras que en SE son prácticamente coincidentes (32.43 y 31.74). Por contra, ambas muestras presentan una CIC determinada sobre la curva de neutralización a pH 8.1 muy diferente de la correspondiente a un tiempo de 4 h. Así, mientras SE aumenta su CIC pasando de 43.13 a 56.34, en TF desciende de 45.95 a 29.36. Este comportamiento es paralelo a la variación de la CIC detectada a pH constante de 8.1 según el nuevo método potenciométrico frente al BaCl_2 , en el estudio de la estabilidad de la CIC descrito en el apartado 4.8.1., aunque en menor valor absoluto, y corrobora la alteración de distinto signo que sufre la CIC de ambas muestras con el tiempo de envejecimiento, atribuidas fundamentalmente a fenómenos de interacción de partículas con posible agregación floculante y de alteración reticular.

En cualquier caso, en las curvas de neutralización, no aparece más que un sólo punto de equivalencia a pesar de que se observen claramente síntomas de alteración si se siguen las variaciones experimentadas por la CIC. Es posible que la no detección de tales procesos en suelos, mediante la curva de neutralización, sea debida al enmascaramiento de los hipotéticos puntos de inflexión adicional por la existencia de diversidad de



meq Ba(OH)₂/100 g de suelo tratado seco a 105 °C.

Fig. 4.33.- Curvas de neutralización controlada en H₂O y en BaCl₂ N, obtenidas a partir de una suspensión de las diferentes muestras de suelo, saturadas en forma ácida y lavadas en condiciones óptimas, después de un tiempo de envejecimiento aproximado de 4 h.

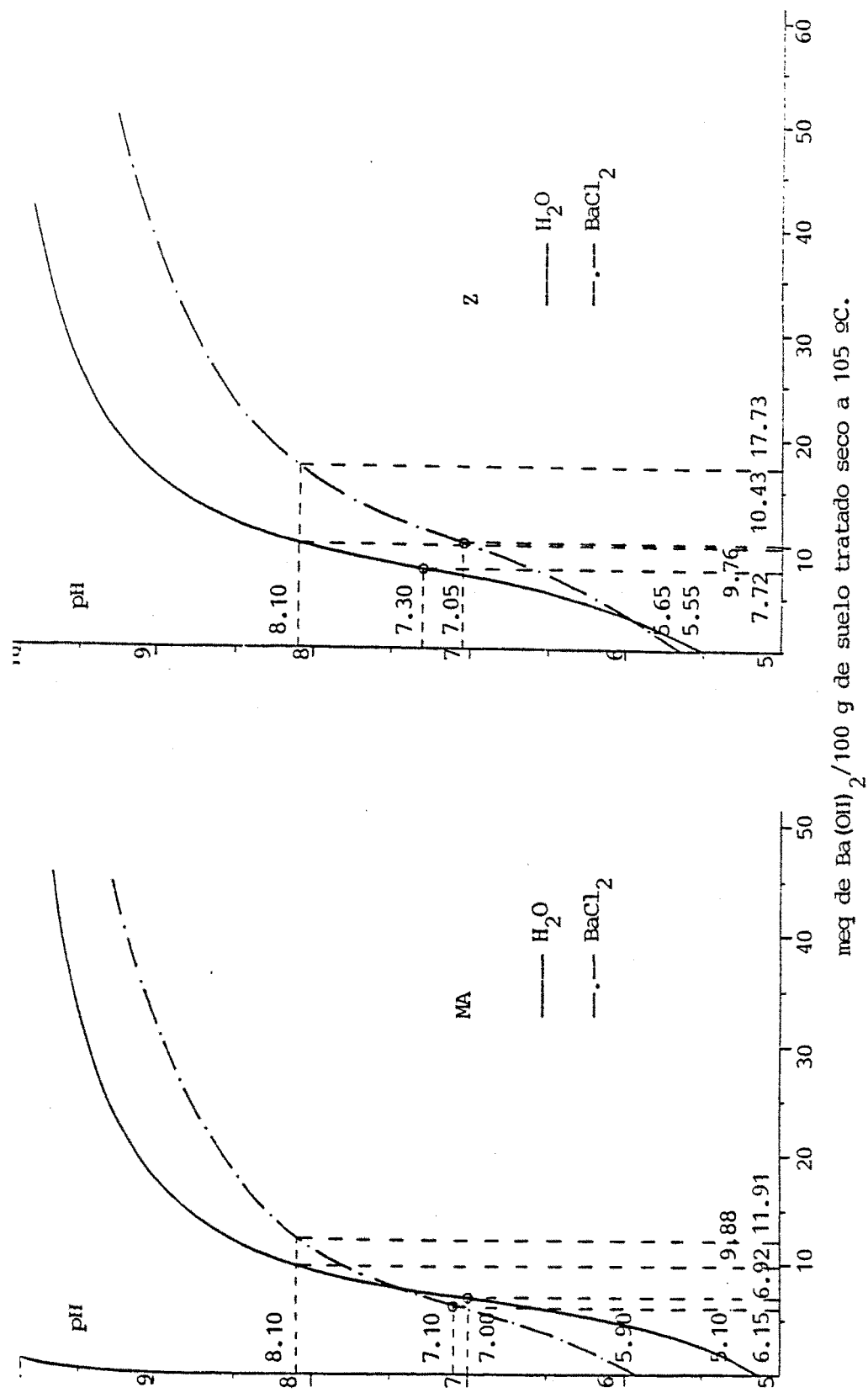


fig.4.34.- Curvas de neutralización controlada en H₂O y en BaCl₂ N, obtenidas a partir de una suspensión de las diferentes muestras de suelo, saturadas en forma ácida y lavadas en condiciones óptimas, después de un tiempo de envejecimiento aproximado de 4 h.

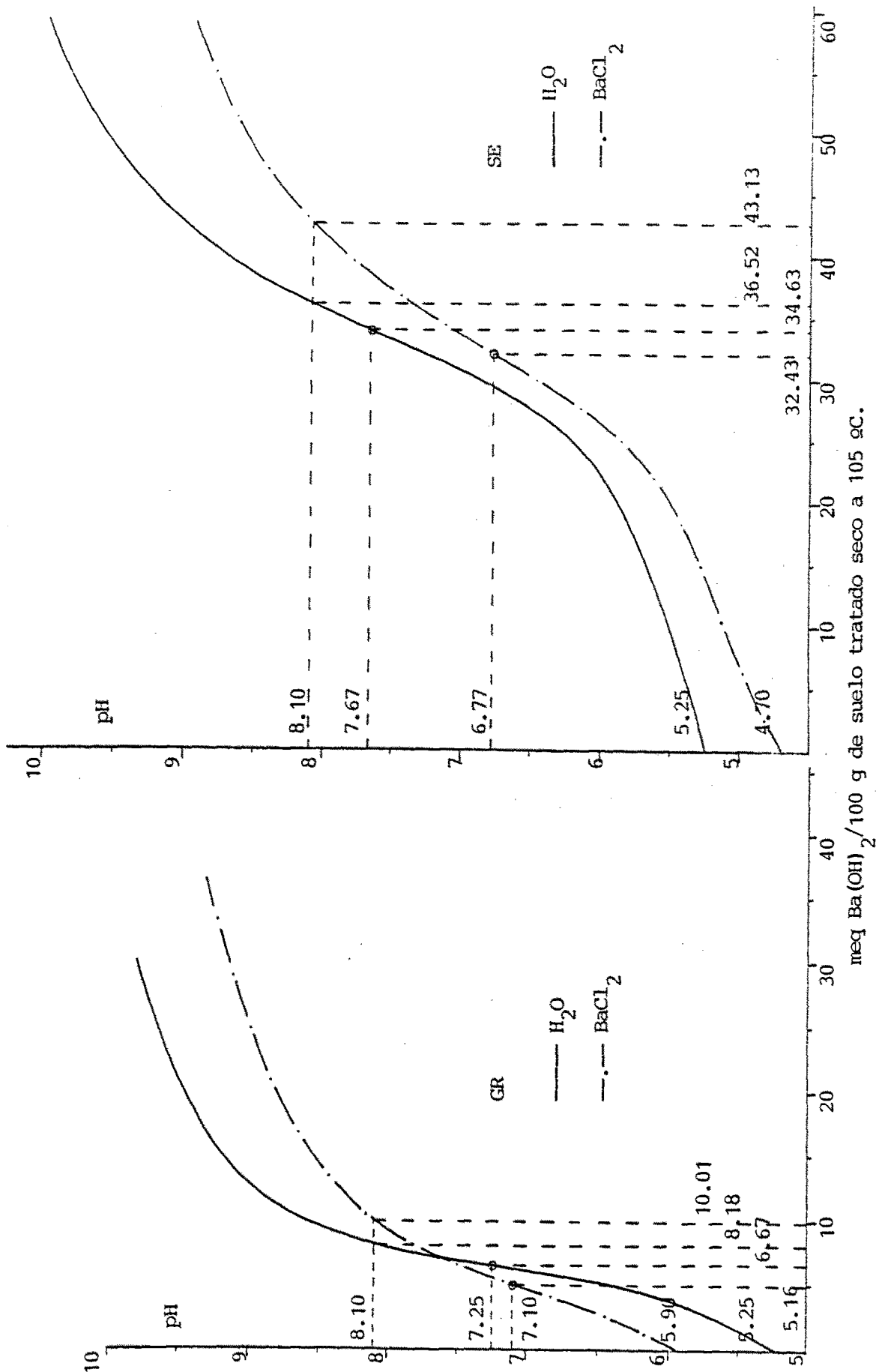


Fig.4.35.- Curvas de neutralización controlada en H₂O y en BaCl₂ N, obtenidas a partir de una suspensión de las diferentes muestras de suelo, saturadas en forma ácida y lavadas en condiciones óptimas, después de un tiempo de envejecimiento aproximado de 4 h.

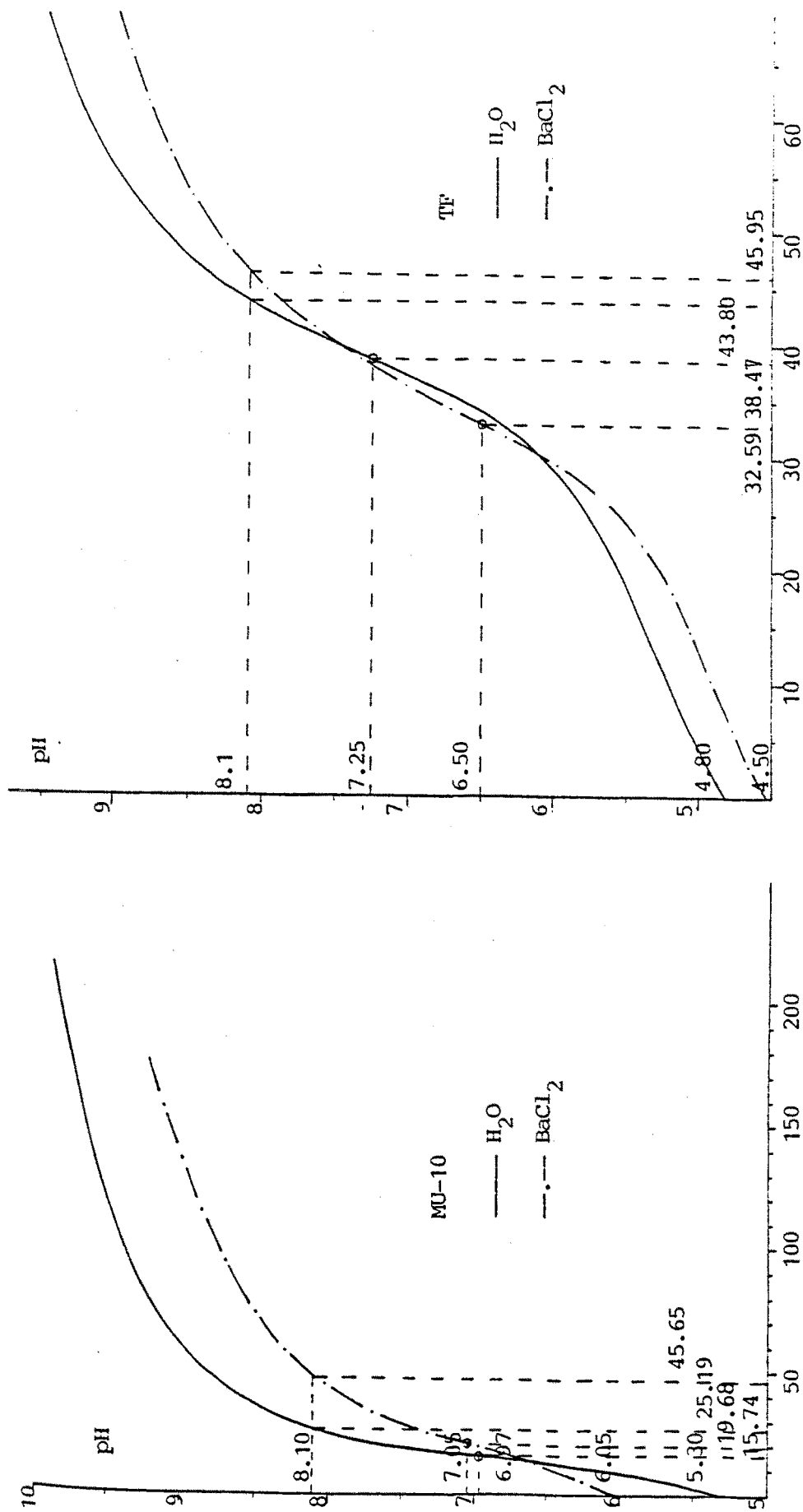


fig.4.36.- Curvas de neutralización controlada en H₂O y en BaCl₂N, obtenidas a partir de una suspensión de las diferentes muestras de suelo, saturadas en forma ácida y lavadas en condiciones óptimas, después de un tiempo de envejecimiento aproximado de 4 h.

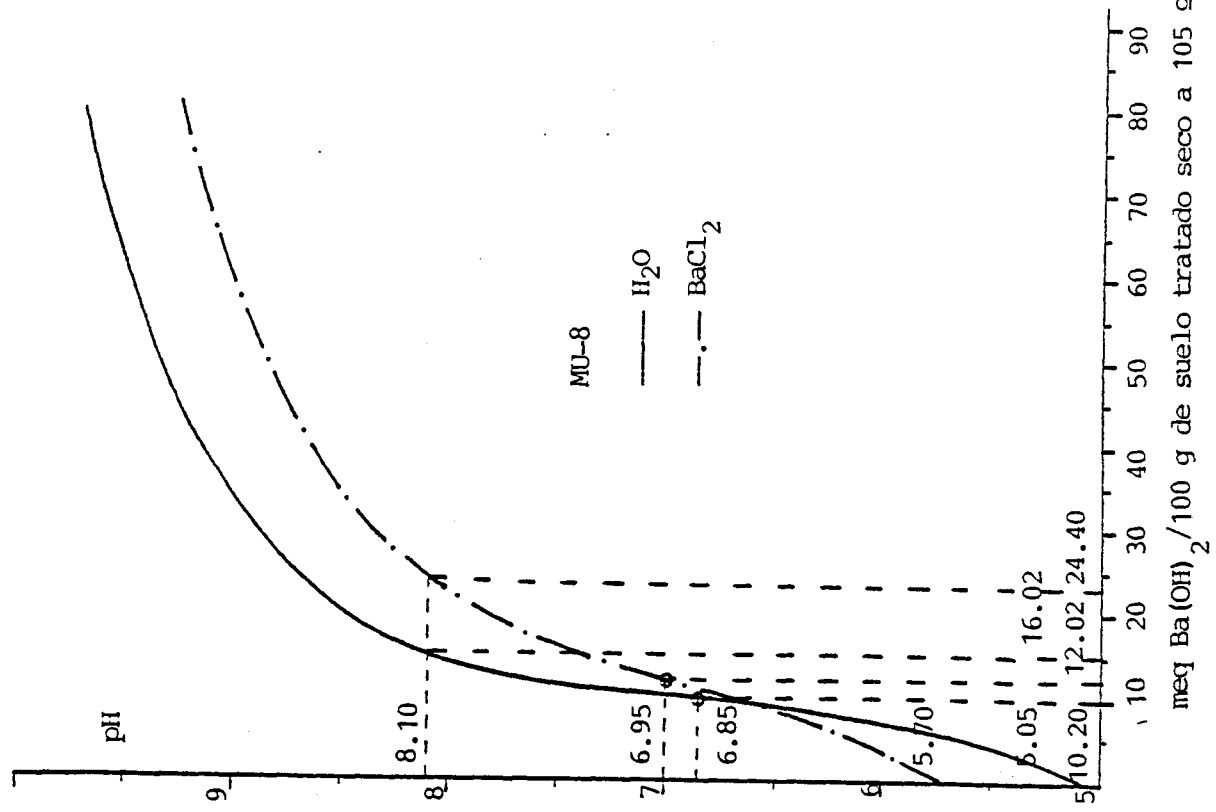
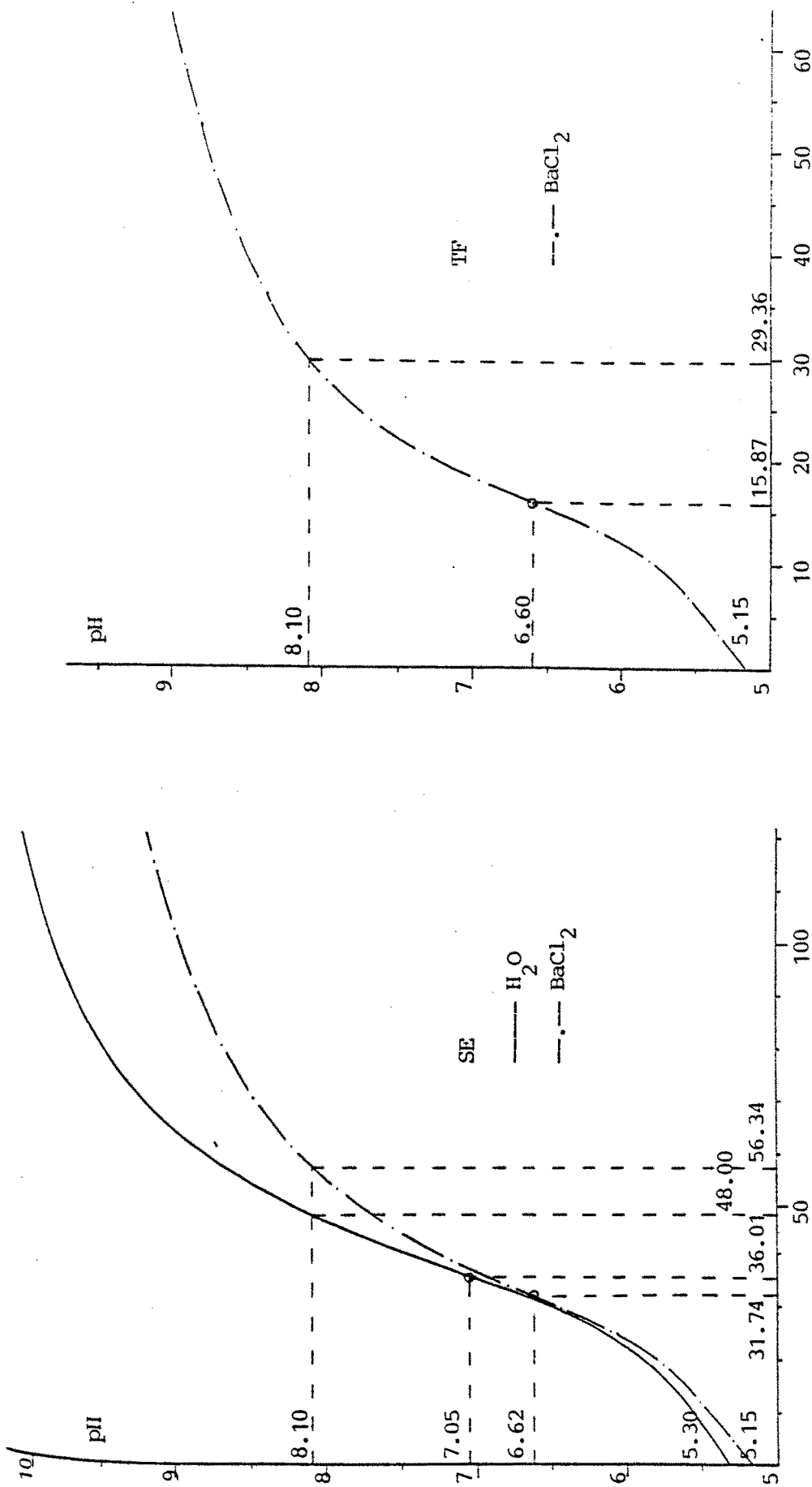


fig.4.37.- Curvas de neutralización controlada en H₂O y en BaCl₂ N, obtenidas a partir de una suspensión de las diferentes muestras de suelo, saturadas en forma ácida y lavadas en condiciones óptimas, después de un tiempo de envejecimiento aproximado de 4 h.



meq Ba(OH)₂/100 g de suelo tratado seco a 105 °C.

fig.4.38.- Curvas de neutralización controlada en H₂O y en BaCl₂ N, obtenidas a partir de una suspensión de las diferentes muestras de suelo, saturadas en forma ácida y lavadas en condiciones óptimas, después de un tiempo de envejecimiento de 21 días.

tabla 4.52.- pH y CIC deducidos de las curvas de neutralización controlada obtenidas frente al H₂O y BaCl₂ N, correspondientes a las suspensiones de las diferentes muestras de suelo saturadas en forma ácida y lavadas en condiciones óptimas y con un tiempo de envejecimiento próximo a las 4 h.

muestra	H ₂ O				BaCl ₂ N			
	pH		CIC (meq/100g st)		pH		CIC (meq/100g st)	
	pH _O	pH _{pe}	CIC _{pe}	CIC _{8.1}	pH _O	pH _{pe}	CIC _{pe}	CIC _{8.1}
PO	5.55	7.40	11.74	15.23	5.30	6.87	14.68	26.05
B	5.50	7.45	8.52	10.15	5.40	7.02	12.48	17.03
MA	5.10	7.00	6.92	9.88	5.90	7.10	6.15	11.91
Z	5.55	7.30	7.72	9.76	5.65	7.05	10.43	17.73
GR	5.25	7.25	6.67	8.18	5.90	7.10	5.16	10.01
SE	5.25	7.67	34.63	36.52	4.70	6.77	32.43	43.13
TF	4.80	7.25	38.47	43.80	4.50	6.50	32.59	45.95
MU-10	5.30	6.97	15.74	25.19	6.05	7.05	19.68	45.65
MU-8	5.05	6.85	10.20	16.02	5.70	6.95	12.02	24.40
SE(*)	5.30	7.05	36.01	48.00	5.15	6.62	31.74	56.34
TF(*)	-	-	-	-	5.15	6.60	15.87	29.36

(*) datos procedentes de las curvas de neutralización obtenidas a los 21 días de envejecimiento

funciones (generalmente orgánicas) con distintos pK_a , que no permiten la diferenciación de los diversos puntos de equivalencia y que son así mismo, causa de la detección de una CIC baja si ésta es determinada por curva de neutralización en el punto de inflexión, ya que sólo representa la CIC correspondiente a aquellos grupos funcionales o estructurales con un pK_a inferior al pH del punto de equivalencia.

4.9.- ESTUDIO ESTADISTICO DE LOS VALORES DE LA CIC, OBTENIDOS MEDIANTE EL METODO PROPUESTO .

Haciendo uso de las consideraciones derivadas de los estudios previos realizados sobre la metodología propuesta (apartado 4.3.) sintetizadas de forma práctica en el apartado 4.4., y de las condiciones óptimas de actuación deducidas en estudios posteriores y concretamente en las fases de saturación ácida, lavado y determinación cuantitativa de la CIC; se dispone ya de las bases prácticas suficientes del nuevo método potenciométrico, para la determinación de la CIC en suelos. Sin embargo, es necesario realizar un estudio estadístico para determinar la eficacia global del método en condiciones consideradas standar, es decir, averiguar la precisión o reproductibilidad y la exactitud de los valores obtenidos por este procedimiento.

Así pues, se realizaron 10 series de experimentos, en cada una de las cuales las 9 muestras de suelo de 0.1 ± 0.01 g se trataron durante 12 h con 1 g de resina seca al aire y 50 ml de agua, a fin de obtener su saturación ácida en condiciones óptimas y después de su separación se lavaron con 20 ml de EtOH del 96% para eliminar la acidez libre residual. La suspensión final de las muestras se realizó en 20 ml de agua y se determinó su CIC por neutralización a un pH constante de 8.1 frente a BaCl_2 N, en el equipo de valoración automático.

Los resultados obtenidos a partir de las diez series de ensayos realizados, figuran en las tablas 4.53-4.55, donde las CIC expresadas en meq/100 g de suelo tratado y seco a 105 °C se dan con dos cifras decimales por criterio de uniformidad, aun-

que no puedan ser consideradas como significativas. Puede observarse que los valores de la CIC alcanzados, oscilan entre 11.36 y 58.17 meq/100 g de muestra tratada con un valor medio de 29.88 y las desviaciones standar están comprendidas entre 0.28 y 1.64 (0.66 de media) que en porcentaje corresponde a unos valores mínimo y máximo de 1.28 y 4.64, respectivamente y un valor medio de 2.33%, aunque a excepción de PO las demás muestras se mantienen entre un 1.28 y 2.69%, es decir, inferior al 3%.

Respecto a la desviación standar, se observa la existencia de dos grupos de muestras con valores algo distintos. Así, las muestras de carácter no salino (B, MA, Z y GR) independientemente de su contenido en carbonatos, poseen valores entre 0.25-0.40; mientras que en las muestras salinas se observan valores de 0.6-0.85 mostrando una ligera influencia de las sales, especialmente localizables en las etapas de saturación y lavado puesto que en la fase de determinación cuantitativa se obtuvieron valores homogéneos para todas las muestras. A pesar de estas diferencias, la desviación standar no parece estar en relación directa ni con el tipo de sales ni con la cantidad presente, por lo que parece más probable que la causa pueda ser debida a la presencia de arcillas de elevada CIC. Resulta evidente que la muestra PO, presenta una desviación máxima de 1.64 totalmente desligada del resto de valores, lo que debe justificarse por sus especiales características relacionadas con la cantidad y naturaleza de su materia orgánica, factores que ya manifestaron su influencia en las fases de saturación y lavado.

Los valores del porcentaje de desviación standar, son

tabla 4.53.- CIC y otros parámetros estadísticos relacionados con ella, obtenidos en las diferentes muestras de suelo mediante el nuevo método potenciométrico aplicado en condiciones óptimas

PO	CIC en meq/100 g suelo tratado				
	37.30	36.24	36.52	34.04	34.60
	34.02	34.27	33.02	38.07	35.00
	CIC media	ds	%ds	límite confianza (99%)	
	35.31	1.64	4.64	1.69	

B	CIC en meq/100 g suelo tratado				
	17.40	17.62	16.63	17.12	17.31
	17.10	17.87	17.61	17.53	18.34
	CIC media	ds	%ds	límite confianza (99%)	
	17.45	0.47	2.69	0.48	

MA	CIC en meq/100 g suelo tratado				
	13.54	13.13	13.22	13.69	13.92
	13.14	13.59	12.96	13.54	13.28
	CIC media	ds	%ds	límite confianza (99%)	
	13.40	0.30	2.24	0.31	

tabla 4.54.- CIC y otros parámetros estadísticos relacionados con ella, obtenidos en las diferentes muestras de suelo mediante el nuevo método potenciométrico aplicado en condiciones óptimas.

Z	CIC en meq/100 g suelo tratado				
	20.58	20.12	20.56	20.01	20.75
	20.59	20.23	20.53	20.47	19.88
	CIC media	ds	%ds	límite confianza (99%)	
	20.37	0.29	1.42	0.30	

GR	CIC en meq/100 g suelo tratado				
	11.74	11.04	11.53	11.03	11.35
	11.30	11.75	11.00	11.26	11.59
	CIC media	ds	%ds	límite confianza (99%)	
	11.36	0.28	2.46	0.29	

SE	CIC en meq/100 g suelo tratado				
	56.48	54.51	56.11	54.79	55.84
	56.05	54.57	55.29	56.12	55.46
	CIC media	ds	%ds	límite confianza (99%)	
	55.52	0.71	1.28	0.73	

tabla 4.55.- CIC y otros parámetros estadísticos relacionados con ella, obtenidos en las diferentes muestras de suelo mediante el nuevo método potenciométrico en condiciones óptimas.

TF	CIC en meq/100 g suelo tratado				
	59.31	58.12	57.53	58.19	58.33
	58.83	57.49	57.92	59.31	56.64
	CIC media	ds	%ds	límite confianza (99%)	
	58.17	0.84	1.44	0.86	

MU-10	CIC en meq/100 g suelo tratado				
	27.27	27.11	26.21	26.83	26.77
	27.84	27.18	28.30	27.55	—
	CIC media	ds	%ds	límite confianza (99%)	
	27.17	0.61	2.25	0.63	

MU-8	CIC en meq/100 g suelo tratado				
	29.88	30.46	30.85	29.68	30.21
	30.09	31.64	30.54	29.44	28.88
	CIC media	ds	%ds	límite confianza (99%)	
	30.17	0.77	2.55	0.79	

fundamentalmente dependientes del valor absoluto de la CIC y no permiten observar correlaciones claras con las características de las muestras, pero siguen reflejando de forma notable la elevada desviación standar de PO, mientras en el resto de muestras se obtienen valores bastante homogéneos a pesar de las diferencias ya analizadas de sus desviaciones standar.

Por otro lado, los límites de confianza obtenidos a partir del valor de "t" correspondiente a un nivel de probabilidad del 99% para $N = 10$, no difieren de las desviaciones standar detectadas más que en un ± 0.01 o ± 0.02 para todas las muestras analizadas a excepción de PO donde la diferencia es de ± 0.05 unidades.

Los resultados obtenidos, pueden considerarse totalmente satisfactorios puesto que el porcentaje de desviación standar máximo es del 3%, o 5% en casos extremos. Estos valores conseguidos por un método semimicro (0.01-0.1 g de muestra utilizada) son de igual orden o inferior a los que en un principio se atribuyen a otros métodos ya establecidos y bien considerados, que operan en la escala del macroanálisis con cantidades de muestra de 1-10 g.