

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.

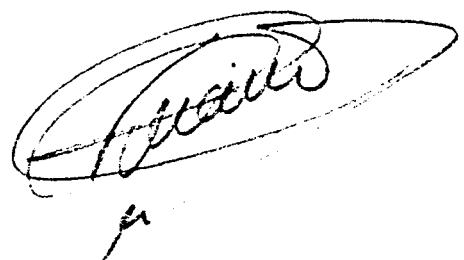
ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados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

5.2.- CONTRASTE DE METODOS, POSIBLES CORRELACIONES Y POSIBILIDADES DEL METODO PROPUESTO.

Los valores obtenidos mediante el método propuesto, previamente optimizado, son contrastados con los obtenidos por otros métodos ya establecidos y de uso generalizado, entre los que se han seleccionado: el NH_4OAc a pH 7 (técnica oficial del USDA) para suelos no calcáreos y no salinos; el NaOAc a pH 8.2 de Bower y col. (adoptado por el Laboratorio de Salinidad de Riverside, California, USA) para suelos salinos; y el BaCl_2 a pH 8.1 de Bascomb (utilizado por el Soil Survey of England) para suelos no salinos, calcáreos o no.

Los resultados de la CIC por quintuplicado, permiten disponer de unos valores medios y de una desviación estándar suficientemente representativos para su comparación (tablas 4.56-4.57 y figs. 4.39-4.40).

Así, el método del NH_4OAc a pH 7, parece proporcionar valores de la CIC inferiores en general al resto de metodologías (16.71 de valor medio) a pesar de presentar una desviación estándar media (0.73) e individuales aceptables, a excepción de las correspondientes a muestras con notable materia orgánica o yeso (PO, MU-8); pero sus bajos valores de la CIC, proporcionan porcentajes de desviación elevadas en la mayoría de las muestras (7.13 de media). Estos valores sensiblemente bajos de la CIC pueden ser debidos en parte al bajo pH estándar de actuación, y afectan a muestras con notable presencia de materia orgánica y predominio de materiales illíticos, así como de carbonatos y sales solubles, indicando la re-

lativa eficacia del método en presencia de tales componentes.

En el caso del NaOAc a pH 8.2, los valores de la CIC obtenidos son superiores en todas las muestras (19.94 de media) y las desviaciones standar ligeramente inferiores (0.66 de media), proporcionando un porcentaje de desviación medio notablemente inferior de 4.37. Las desviaciones standar individuales, no parecen estar relacionadas con la naturaleza de los materiales arcillosos ni con la presencia de sales, aunque si se observan valores elevados en el caso de PO (caracterizada por el contenido y naturaleza de su materia orgánica) y en menor grado GR, que repercuten en valores máximos para sus porcentajes de desviación standar, junto con MU-10 (yesosa)

En cuanto al $BaCl_2$ a pH 8.1, hay que constatar su ineficacia total en presencia de sales poco solubles como el yeso, a pesar de proporcionar una CIC media para el resto de muestras de 23.49, superior a los métodos anteriores y conseguida por el importante incremento de la CIC experimentado en muestras como PO y en menor grado GR. Los valores de la desviación standar son muy similares al resto de métodos con una media algo superior (1.03), pero presentan diferencias entre las diversas muestras siendo sensiblemente superiores en suelos salinos, así como en PO, indicando la posible influencia de las sales solubles pero no de carbonatos, en la eficacia del método. Los porcentajes de la desviación standar se mantienen en el orden del NaOAc (media de 4.28), con valor máximo en PO.

Por otro lado, los inconvenientes prácticos observados en los distintos métodos, responden a los apuntados en el

estudio bibliográfico (apartado 1.8) destacando la solubilización de la materia orgánica poco humificada por formación de humatos solubles (NH_4OAc y NaOAc) o pérdidas por decantación de la no humificada (BaCl_2); la retención estructural irreversible del NH_4^+ por materiales illíticos (NH_4OAc); y la solubilización de sales poco solubles como CaCO_3 y CaSO_4 que dificultan el proceso de saturación, desplazamiento y determinación de la CIC (NH_4OAc y BaCl_2). Análogamente, debe constatarse desde un punto de vista práctico la elevada duración del proceso en los métodos de percolación (12-30 h en el NH_4OAc) y también en determinados métodos de centrifugación por las numerosas etapas existentes (NaOAc), y la laboriosidad de los mismos, condiciones que dificultan el trabajo en serie.

En definitiva, las diferencias entre los valores de la CIC proporcionados por los diversos métodos, son causa de las propias condiciones standar de actuación y de los inconvenientes característicos de cada uno de ellos, anteriormente resumidos.

En cuanto a los valores de la CIC obtenidos por el nuevo método en condiciones standar, son muy superiores a los del NH_4OAc (variaciones extremas del 500%) y en menor cuantía a los del NaOAc (hasta un 250%), con un valor medio del 29.88. La magnitud de tales diferencias, no responde evidentemente a una posible alteración de los reticulos arcillosos durante la saturación o a un envejecimiento de las muestras ya saturadas, ni tampoco a un lavado insuficiente de la acidez libre (posibilidades totalmente comprobadas); pero si están motivadas por

el hecho de que el método propuesto, proporciona valores de la CIC expresados en meq/100 g de suelo tratado (libre de carbonatos y sales solubles) seco a 105 °C, y por lo tanto sólo comparables con otras metodologías si previamente se corrigen en función del contenido en carbonatos y sales solubles presentes inicialmente en la muestra (expresado en porcentaje respecto a suelo seco a 105 °C). Sin embargo, los valores obtenidos directamente por el método propuesto, pueden ser especialmente interesantes por estar mucho más relacionados con la naturaleza del complejo de cambio; ya que la presencia de sales en mayor o menor grado, desvirtúan los valores de la CIC normalmente obtenidos y correspondientes a un mismo tipo de muestra.

Por otro lado, el valor medio de la desviación estándar proporcionado por el nuevo método es de 0.66 (mínimo e igual al del NaOAc), con valores entre las diversas muestras tan sólo ligeramente superiores en el caso de presencia de sales solubles y también en PO, indicando un mayor grado de heterogeneidad en los valores de la CIC en estos casos, y posiblemente debido a la etapa de saturación o lavado; pero poco importante y no relacionable con la cantidad y tipo de sales presentes. Los porcentajes de la desviación estándar, resultan ser valores bajos y muy homogéneos con una media del 2.33, manteniéndose inferiores al 3% excepto en PO y en cualquier caso inferiores al 5%, siendo los valores mínimos hallados en los diversos métodos estudiados.

Realizando las correcciones oportunas en aquellas muestras en las que el contenido global de sales es superior al

l%, se obtienen valores totalmente comparables y mucho más concordantes con los métodos ya establecidos, especialmente frente al NaOAc y BaCl₂, manteniendo respecto al primero de ellos diferencias del orden del 0-60%, y presentando un valor medio de la CIC de 23.49. Las máximas diferencias parecen estar relacionadas con la presencia de materia orgánica (especialmente en PO) por lo que cabe pensar en un mayor poder de saturación por parte del hidrogenoión empleado, en este tipo de muestras, máxime cuando muchas de las funciones orgánicas pueden estarlo ya, especialmente en suelos ácidos.

En cuanto a las posibles correlaciones lineales entre los valores de la CIC obtenidos por los diversos métodos estudiados (tabla 4.58), puede indicarse que respecto al NH₄OAc, los valores de la CIC proporcionados por el NaOAc son los mejor correlacionados ($r=0.9975$) posiblemente por el uso en ambos cationes monovalentes de similar poder desplazante; mientras que el método de Bascomb (BaCl₂ pH 8.1) y el método propuesto presentan un menor grado de correlación (aunque aceptables) con coeficientes de 0.9533 y 0.9448 respectivamente, muy similares entre sí.

Las correlaciones entre las CIC y el contenido de materia orgánica (tabla 4.59), son pésimas (0.025-0.030 de coeficientes de regresión lineal), excepto si se prescinde de las muestras fuertemente arcillosas como SE y TF, que desvirtúan la correlación real con la materia orgánica; en cuyo caso se alcanzan valores de 0.88-0.94 notablemente significativos y máximo en el caso del método propuesto, confirmando su especial

sensibilidad para resaltar la participación de la materia orgánica. Respecto al porcentaje de arcilla, los coeficientes de regresión son menos significativos (0.75-0.86) con valores máximos para el NH_4OAc y NaOAc , mientras que el método propuesto presenta un valor de 0.79.

Finalmente, se constata que las desviaciones standar de las CIC obtenidas por los distintos métodos, están significativamente y linealmente correlacionadas (tabla 4.60) con el contenido en materia orgánica ($r=0.72-0.82$), en grado máximo en el caso del NH_4OAc y mínimo para el potenciométrico; mientras que no se observa correlación alguna con el contenido en arcilla en ninguno de los métodos estudiados.

A tenor de los resultados, podemos concluir indicando, que el nuevo método propuesto es totalmente satisfactorio para la determinación de la CIC en los diversos tipos de suelo estudiados (no calcáreos no salinos, y calcáreos y/o salinos) y especialmente en suelos ácidos con notables contenidos en materia orgánica, al proporcionar valores de la CIC que una vez corregidos, son totalmente comparables y concordantes con los de otros métodos ya establecidos, con valores iguales o ligeramente superiores, e igual o mayor precisión. El método además, proporciona una mayor rapidez y comodidad en la determinación de la CIC, que resulta menos laboriosa y factible de ser aplicada en serie.

5.3.- ADAPTACION DEL METODO PROPUESTO PARA LA DETERMINACION DE LA CIC EN ARCILLAS Y FRACCIONES ARCILLOSAS DEL SUELO.

Optimizado el método en suelos y comprobada su viabilidad, se estudia su posible aplicación a arcillas tipo de distinta naturaleza, representativas de las que predominantemente se encuentran en suelos (apartado 3.3.2), y a las propias fracciones arcillosas de las muestras de suelo anteriormente estudiadas. En el caso de las arcillas tipo, la fracción textural considerada es la inferior a $2 \mu\text{m}$, por ser la de mayor actividad frente al intercambio.

Considerando la nula o escasa presencia de sales y carbonatos en este tipo de muestras, puesto que se recomienda aplicar pretratamientos para su eliminación antes de obtener las correspondientes fracciones texturales; se hace innecesaria la modificación de las condiciones óptimas encontradas para el caso de suelos, a excepción de la proporción resina/muestra correspondiente a la fase de saturación ácida, por la mayor CIC teórica que estas muestras pueden presentar.

Así, los resultados encontrados en la fase de saturación de las arcillas (fig. 4.56), muestran la variación de la CIC obtenida mediante tratamientos con resina ácida de 12 h de duración, en distintas proporciones resina/muestra. En general, son muy similares a las obtenidas en suelos, mostrando para la K, H, I y C, un intervalo único de constancia para la CIC que corresponde a tratamientos en proporción muestra/resina entre 1:10 y 1:20 p/p, a partir del cual se inicia un intervalo de posible alteración reticular ya analizado e interpretado en

el caso de suelos. Esta relación muestra/resina, en su valor máximo (1:20) parece ser también suficiente para muestras de arcilla de elevada CIC como la V y M, aunque en este último caso se detecta en la curva de saturación la presencia de un segundo intervalo de constancia para la CIC, al que corresponde un tratamiento intermedio con proporción (1:70), capaz de proporcionar CIC del orden de los 90 meq/100 g frente a los 60 conseguidos inicialmente.

El incremento de la CIC experimentado por la M al aumentar la agresividad del tratamiento (de proporción 1:20 a 1:70), bien puede ser interpretado como una alteración parcial de las montmorillonitas; bien como la saturación parcial de un determinado tipo de posiciones de cambio, que por la CIC proporcionada podría ser característico de las bentonitas (consideradas como montmorillonitas de elevada CIC). Sin embargo, cuando se analizan las curvas de saturación de las fracciones arcillosas de los diversos suelos (fig. 4.57), se observan formas análogas a las de las arcillas, con un intervalo adecuado de trabajo a proporciones de muestra/resina entre 1:10 y 1:20 (p/p); apropiado incluso para la saturación de muestras como SE y particularmente TF, en cuyo caso además de predominar la Montmorillonita, puede ser calificada de Bentonita, sin que ninguna de ellas manifieste la existencia de un segundo intervalo entorno a la relación 1:70, que proporcione CIC superiores y constantes.

Consecuentemente, debe pensarse que el singular comportamiento manifestado por la M, es únicamente debido a

una alteración parcial de su retículo arcilloso (posiblemente relacionada con la sustitución isomorfa de la capa octaédrica) y que las condiciones óptimas para su saturación ácida, al igual que en la V de mayor CIC y el resto de arcillas y fracciones arcillosas estudiadas, consisten en un tratamiento de agitación durante 12 h del sistema muestra/resina/agua en proporción 1:20:500 p/p/v, en peso seco al aire. La proporción de resina resulta ser doble de la necesaria para la saturación de las muestras de suelo (1:10:500) o cualquier fracción textural de suelos distinta de la arcillosa, debido a la mayor CIC que pueden presentar.

El seguimiento del pH de las muestras en el equilibrio tras la saturación en condiciones óptimas (tabla 4.76-4.77), revela así mismo que se mantiene en 3.9 ± 0.2 análogo al de las muestras de suelo, exceptuando las salinas con yeso; manteniéndose idéntico pH final en el caso de tratar la K con proporción 1:70, pero no en la M que alcanza valores del orden de 2.8, lo que corrobora la posible alteración reticular de este tipo de arcillas.

El grado de saturación ácido alcanzado en condiciones óptimas y por tanto la CIC que presentan las muestras de arcilla, permanece constante con el tiempo de envejecimiento hasta un periodo de 24 h, en todos los casos (fig. 4.58), con excepción de la V donde aparece un ligero incremento de la CIC a partir de las 8 h. Durante este tiempo, no se aprecian indicios de agregación y floculación a diferencia de lo observado en suelos a tiempos superiores.

Así mismo, se ha comprobado la posible alteración reticular de las muestras saturadas en forma ácida en condiciones óptimas (1:20:500), y más agresivas (1:70:500) en el caso particular de la M, a través de las posibles inflexiones en la curva de neutralización, indicativas de especies Al-H-arcilla. Las curvas de neutralización realizadas a las 4 h de envejecimiento frente al H_2O y al $BaCl_2$ N, muestran su carácter ácido de fuerza superior al de las muestras de suelo, pero no presentan más que un sólo punto de inflexión que confirma su no alteración reticular. Permiten observar así mismo, unas mínimas diferencias entre las CIC deducidas en el punto de equivalencia de la curva en $BaCl_2$ y en H_2O , excepto en la V, siendo en cambio muy notables las diferencias a pH 8.1 para M y V; comportamiento que se corresponde con el encontrado en suelos con predominio de arcillas de alta CIC y atribuible a posiciones de cambio activas a pH superior al del punto de equivalencia, no detectables por curva de neutralización.

Sin embargo, mientras la V saturada en proporción 1:70 presenta una curva de neutralización en $BaCl_2$ análoga al resto de arcillas saturadas en condiciones óptimas; la obtenida frente al H_2O , muestra claramente la presencia de dos puntos de equivalencia, indicativos de la especie Al-H-Montmorillonita (según puede deducirse de estudios como los de Sawhney y Frink (220) y Cabrera y Talibudeen (286)) que confirma nuevamente la alteración reticular que se produce durante su saturación ácida, con este tipo de tratamientos en condiciones más energéticas que las óptimas. El hecho de que las diversas infle-

xiones no puedan ser detectadas en BaCl_2 N, puede ser atribuido al fuerte efecto de desplazamiento causado por el ión Ba^{2+} , que desvirtua la neutralización diferencial.

Los valores de la CIC obtenidos en condiciones óptimas y por quintuplicado para cada una de las muestras de arcilla estudiadas, permiten obtener unos valores medios y desviaciones standar correspondientes, suficientemente representativos (tabla 4.80) para efectuar un análisis comparativo y poder deducir la validez del método en este tipo de muestras.

De acuerdo con la naturaleza de las arcillas, las CIC obtenidas oscilan entre valores extremos de 7 y 110 meq/100 g, con valores que en cada caso están dentro del intervalo teórico considerado normal para cada tipo de arcilla (tabla 4.81), y en la mayoría de los casos concordantes con los valores de la CIC obtenidos por el método de Bascomb (BaCl_2 pH 8.1), frecuentemente utilizado en este tipo de muestras y empleado en este estudio para contrastar el método propuesto en suelos. Efectivamente los valores obtenidos por ambos métodos, son aceptables en el caso de muestras como K, H, M y C, pero no tanto en las muestras I y V, puesto que las CIC obtenidas mediante el método de Bascomb resultan ser considerablemente inferiores y además por debajo de los límites teóricos. Sin embargo, el valor de la CIC obtenido en la I por el método propuesto, es totalmente comparable al obtenido mediante distinta metodología por Cabrera y Talibuden (285); lo que parece indicar la existencia de una retención estructural irreversible del Ba^{2+} por parte de los materiales illíticos y vermiculíticos, al igual que el

NH_4^+ y K^+ , debido a su similar radio iónico (1.33, 1.35 y 1.43 Å respectivamente).

Por otro lado, el valor obtenido para la M saturada en condiciones superiores a las óptimas (proporción 1:70), coincide también totalmente con el encontrado por Shawhney y Frink (220) por saturación ácida en condiciones de alteración y neutralización posterior, resultando muy superior al obtenido por Bascomb y por supuesto al del método propuesto en condiciones óptimas.

Además, las desviaciones standar encontradas (tabla 4.80) están comprendidas entre 0.3-3.0, dependiendo de la naturaleza de las muestras de arcilla, pero normalmente inferiores a 1.0 excepto en la V con valor próximo a 3.0. Los porcentajes de desviación standar correspondientes, se sitúan entre 1 y 3%, a excepción de la K que alcanza el 4% debido a su menor CIC. Estos valores son del orden de los encontrados en suelos y en cualquier caso se mantienen inferiores al 5%.

Por tanto, el nuevo método potenciométrico para la determinación de la CIC establecido en suelos, puede aplicarse totalmente a arcillas (fracción $< 2 \mu\text{m}$) y fracciones arcillosas de suelo, utilizando en la fase de saturación ácida una proporción doble de resina (1:20:500 p/p/v), con idénticas garantías y precisión similar. La cantidad de muestra seca al aire recomendable es asimismo de 0.1 ± 0.01 g, si bien en estos casos pueden utilizarse cantidades de 0.05 ± 0.01 g debido a la no existencia de carbonatos y sales solubles en cantidades significativas (normalmente eliminados en los pretratamientos para

la obtención de las fracciones texturales a estudio), que puedan reducir notablemente la cantidad de muestra final.

Estas condiciones son igualmente extensibles a cualquier otra fracción textural de la arcilla (distinta de la $< 2 \mu\text{m } \emptyset$), ya que han sido optimizadas para la fracción que presenta mayor CIC y máxima sensibilidad respecto a posibles alteraciones reticulares. En cualquier caso las muestras secas al aire utilizadas, deben ser inferiores a los $200 \mu\text{m}$, homogeneizándose por molturación en caso contrario, de acuerdo con lo indicado en el apartado 4.4.

5.4.- INFLUENCIA DEL pH EN LA CIC.

El nuevo método potenciométrico propuesto, por sus especiales características, permite observar la variación de la CIC con el pH del medio, parámetro de especial importancia en la determinación de la misma. Consecuentemente, se ha analizado para cada muestra de suelo y arcilla la variación de la CIC en el intervalo de pH de 3 a 11 (en suelos los valores están comprendidos entre 3 y 10), manteniendo prácticamente constante otro de los parámetros de singular interés, como es la concentración iónica del medio.

En el caso de suelos, la fig. 4.45 pone en evidencia la importancia de tales variaciones en la totalidad de las muestras estudiadas, y la nula CIC que presentan cuando el pH del medio es inferior o igual a 3, e incluso pH 4 si se trata de muestra con bajo contenido en materia orgánica y escasa presencia de arcillas de elevada CIC (Montmorillonita y Vermiculita), presentando puntos de CIC efectiva nula (equivalente al punto de carga neta cero) en torno a pH 3-5. Estos valores, son del orden de los encontrados por Michonnet (292) en suelos de naturaleza fersialítica (con predominio de caolinitas y halloisitas, y en menor grado illitas, además de Gibsita Hematites y Goethita) y que están comprendidos entre 3.5-6.0, siendo plenamente justificables a partir de los puntos de carga cero encontrados para diversos componentes del suelo (óxidos e hidróxidos) y reseñados por Lotti y Riffaldi (72), que en estado natural oscilan entre pH 3.2 y 7.4. A pH 5, todas las muestras presentan ya CIC efectiva, pero con notables diferencias entre las

muestras arenosas con predominancia de materiales illíticos y cantidades moderadas de materia orgánica (CIC <10 meq/100 g), y las muestras arcillosas con predominio de arcillas de alta CIC que presentan valores entre 10-25; característica muy diferenciadora de ambos tipos de muestra.

En cualquier caso, parecen detectarse en general, tres zonas o intervalos de pH netamente diferenciables. Un primer intervalo de pH entre 3 y 6 donde se experimentan los incrementos más importantes de la CIC, llegando a valores entre 5 y 40 meq/100 g; seguido de una segunda zona a pH de 6 a 8, con incrementos menos acusados en general (a excepción de P0) y donde aparecen diversos puntos de equivalencia o inflexión, con valores entre 10 y 60 de CIC; para terminar con una tercera zona a partir de pH 8, donde aparecen incrementos muy acusados en determinadas muestras especialmente a partir de pH 9, alcanzándose valores entre 15 y 115 meq/100 g a pH 11 con una notable dispersión de valores. La presencia de varios puntos de inflexión (prácticamente todos ellos en la zona de pH 6-8), indican la existencia de diversos tipos de posiciones de cambio, activas a diferentes intervalos de pH y en principio, parece existir cierta influencia del contenido de materia orgánica y de importantes cantidades de arcillas de elevada CIC, para desplazar hacia pH 6 el primer punto de equivalencia; a la vez que este segundo factor parece ser la causa de que en muestras como SE y TF, exista un segundo punto de inflexión a pH 8, y además se insinue un tercero a pH próximo a 10.

La presencia de los diversos puntos de equivalencia y los correspondientes tipos de posiciones de cambio, atribuibles

a la arcilla y a la fracción orgánica del suelo, pueden relacionarse de acuerdo con su actividad a pH creciente, con las cargas generadas por sustitución isomorfa en los retículos arcillosos o adsorción superficial no funcional ($\text{pH} < 6$), disociación de grupos estructurales $-\text{Al}-\text{OH}$ y $-\text{Mg}-\text{OH}$ o de funciones orgánicas de naturaleza ácida (pH de 6 a 9), y posiblemente disociación del $\text{Si}-\text{OH}$ de las arcillas ($\text{pH} > 8$); pudiendo ser atribuido a este último grupo estructural, las bruscas variaciones de la CIC experimentadas a pH del orden de 9-10. La materia orgánica, a través de sus múltiples grupos funcionales ácidos, parece poder actuar enmascarando o modificando determinados puntos de inflexión correspondientes a la zona de pH 6-8, en especial en suelos con bajo contenido en arcillas y de baja CIC, causando la aparición de un sólo punto de inflexión en la zona de 7-8, que se desplaza a pH 6 cuando aumenta el contenido de materia orgánica, especialmente si es poco humificada.

Estas interpretaciones, coinciden con las manifestadas por Bolt y col. (293) al indicar que las curvas de neutralización de las muestras de suelo, muestran en general una primera etapa hasta pH 4-5.5 en la que se produce la neutralización de las especies H^+ y Al^{3+} intercambiables y directamente adsorbidas por el coloide, seguida de la neutralización de las funciones carboxílicas orgánicas y especies poliméricas del aluminio, entre pH 5 y 7; mientras que por encima de este pH se neutralizan los grupos orgánicos de tipo fenólico y demás formas poliméricas del Al, además de los grupos estructurales superficiales de la Gibsita. Así mismo, Gessa (294) y Gessa y

col. (295), indican que entre pH 5.5 y 7.5 se origina en las arcillas la desprotonación de grupos estructurales de carácter ácido débil (-Al-OH), pH que es superior al punto de carga cero para la desprotonación de la Gibsita (4.8-5.2) y de la mayoría de óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio naturales (Lotti y Riffaldi (72)).

La cuantificación de cada uno de los diferentes tipos de posiciones de cambio (tabla 4.62), en base a la CIC obtenida a pH 10 (máximo en suelos), indica la existencia de muestras como SE y TF, caracterizadas por un elevado porcentaje de arcilla de alta CIC y la presencia de tres tipos de posiciones de cambio identificables, con una participación del 40% para el primer tipo (atribuible a sustitución isomorfa) superior al 25 y 35% del segundo y tercero; mientras que en el resto de muestras se detectan tan sólo dos correspondientes a sustituciones isomorfa y disociación de grupos Al-OH y Mg-OH, con un porcentaje igual o superior al 50% para el primer tipo de posiciones, a excepción de PO donde predominan las posiciones de cambio del segundo tipo atribuibles a los grupos funcionales orgánicos y de MU-10 con predominio de Vermiculita. El bajo porcentaje de participación que en general se observa para la sustitución isomorfa y especialmente en muestras con arcillas de elevada CIC (SE, TF, MU-10 y MU-8) debe atribuirse a que se ha tomado como CIC de referencia la de pH 10 y en estas muestras entre pH 8 y 10 se produce un máximo incremento de la CIC, debido probablemente a la disociación de grupos Si-OH.

En definitiva, se deduce una CIC efectiva que varía

de una forma continuada con el pH del medio, al ponerse en activo los diversos grupos funcionales o estructurales de intercambio; lo que pone claramente de manifiesto la poca representatividad de la CIC determinada a un pH standar (casi siempre alejado del valor real del suelo) y justifica que sea fundamentalmente el pH, el parámetro causante de las diferencias observadas entre las CIC proporcionadas por los diversos métodos. En este aspecto, a partir de las curvas de la CIC en función del pH, se observa que las CIC obtenidas a pH 7 en las muestras estudiadas y especialmente PO y B, son mucho más concordantes con las obtenidas por el NH_4OAc pH 7, que las obtenidas por el método propuesto en condiciones standar (pH 8.1); aunque la coincidencia no es total por existir otros factores diferenciales ha considerar.

La variación de la CIC con el pH en el mismo intervalo (3-11) en el caso de las arcillas tipo, muestra que ninguna de ellas posee una CIC efectiva a $\text{pH} < 3$, con puntos de carga cero situados entre 3 y 5.5 según la naturaleza de las muestras. Este intervalo ligeramente más amplio que el encontrado en suelos (3-5), es consecuencia de la no consideración de muestras de suelo con predominio de arcillas tipo Clorita, que presentan puntos de carga cero en la zona de pH 5-5.5. La zona hasta pH 6 (donde ya todas las muestras presentan una CIC efectiva) parece ser en general la de mayores incrementos de la CIC (excepto en V y C), mientras que de 6 a 8 el incremento es de menor cuantía, y a partir de éste se observa una zona con variaciones poco importantes hasta pH 10, exceptuando la C y la

V (con variaciones máximas entre 8 y 9). Sin embargo, a pH 10-11, en muestras como H, I y M, se observa un claro incremento con una dispersión de valores altamente significativa, mientras que otras muestras como V y C sufren un descenso importantísimo. Estas variaciones singulares, pueden interpretarse por desprotonación de grupos Si-OH o formación de aluminatos $\text{Al}(\text{OH})_{\text{x}}^{(\text{x}-3)-}$ por parte de los grupos Al-OH en la H, I y M, y alteración estructural de los grupos Mg-OH característicos en las muestras trioctaédricas como la V y C (Alexander (296) y MacLean (288)).

A pesar de la influencia de otros componentes del suelo distintos de la arcilla, y de las propias diferencias de comportamiento que pueden existir entre arcillas de un mismo tipo, se observan claras similitudes entre las curvas $\text{CIC}=\text{f}(\text{pH})$ obtenidas en suelos y las de sus correspondientes arcillas dominantes; especialmente entre SE, TF y la M, MU-10 y la V, así como entre B, MA, GR y Z e I. Sin embargo, debido a tales influencias los pH de inflexión son sensiblemente diferentes y aparecen nuevos puntos no diferenciables en suelos. Concretamente, parecen estar desplazados hacia zonas más ácidas y en determinadas muestras como la I aparece un desdoblamiento del punto de inflexión encontrado en suelos. Además, las importantes variaciones de la CIC correspondientes a posibles alteraciones estructurales que tienen lugar a pH 9 o superiores, parecen bastante menos notorias en las arcillas tipo, probablemente debido al menor grado de alterabilidad de éstas frente a la fracción arcillosa de suelos que se ve sometida constante-

mente a la acción de los procesos implicados en la formación y evolución del suelo.

Es interesante constatar que en el caso de las arcillas tipo H, I y M, aparecen tres tipos de posiciones de cambio detectables hasta pH 10, que deben corresponder a las cargas generadas por sustitución isomorfa (tetraédricas u octaédricas), disociación de grupos Al-OH (mayoritarios por ser dioctaédricas) y de grupos Mg-OH (minoritarios) existentes por sustitución isomorfa del Al por Mg en las capas octaédricas. Esta correlación, perfectamente válida para I y M, es también viable para la H de acuerdo con Swindale (51), puesto que puede aceptarse la existencia de un pequeño grado de sustitución isomorfa.

En el caso de la K, V y C, existe tan sólo un punto de inflexión que corresponde a dos tipos de posiciones de cambio detectables, lo que debe interpretarse en el caso de la V y C como cargas por sustitución isomorfa, y disociación de grupos Mg-OH predominantes en la capa octaédrica (disociable a pH 7-9, superior al 5-8 del Al-OH); mientras que la disociación de los grupos X-OH fruto de la sustitución isomorfa en capas octaédricas, pueden estar enmascarados por la primera inflexión, ya que son producidas por cationes metálicos de transición con pH de disociación del grupo hidroxilo inferiores, justificándose así el pH 7 del primer punto de inflexión encontrado, en lugar del pH 6 o inferior que presentan el resto de arcillas. En la K, el primer punto de inflexión debería corresponder por analogía a la existencia de una sustitución isomor-

fa en grado mínimo , y el segundo a la disociación de grupos Al-OH de la capa octaédrica; sin embargo, por vía analítica no se ha detectado en la actualidad evidencia de ello, aunque existen varios estudios que ponen de manifiesto su posible existencia (Bolland y col. (297)).

Las aportaciones porcentuales de cada tipo de posiciones de cambio (tabla 4.83) parecen estar de acuerdo en general con el grado de sustitución isomorfa que cabe esperar teóricamente en los diversos tipos de arcilla, si bien en la V y M estos valores son algo bajos, influyendo en ello el haber tomado como referencia la CIC a pH 10.

Por otro lado, es interesante comparar los valores de la CIC obtenidos por el nuevo método potenciométrico en condiciones standar, con los obtenidos por curva de neutralización frente a BaCl_2 . En el caso de suelos (tabla 4.63), los valores obtenidos por el método propuesto, son superiores a los obtenidos por neutralización al pH del punto de equivalencia, especialmente si existen cantidades importantes de materia orgánica (PO) o de arcilla de alta CIC como la Montmorillonita (SE, TF y MU-8), pero no así de Vermiculita (MU-10); con cantidades del orden de los 20 meq/100 g frente a los 5-10 meq en muestras illíticas.

Estas diferencias, en principio pueden ser debidas a la diferencia de pH de actuación, puesto que los valores obtenidos por curva de neutralización en el punto de equivalencia (pH \approx 7) son tan sólo algo inferiores a los obtenidos por NH_4OAc a pH 7 (tabla 4.55), si se tiene en cuenta la correc-

ción de los valores por la presencia de sales. Sin embargo, cuando ambos métodos se comparan al pH de neutralización, estas diferencias siguen existiendo pero en menor grado, especialmente en las muestras ya indicadas (12, 8 y 5 meq/100 g para arcillas montmorilloníticas, presencia de materia orgánica y arcillas illíticas, respectivamente) y se igualan prácticamente a pH 8.1 excepto en PO, SE, TF y MU-8, que mantienen las diferencias encontradas en el punto de neutralización (del orden de los 10 meq).

Tal situación, debe ser explicada por la existencia durante la neutralización de un efecto que puede ser denominado "efecto pantalla", ejercido por parte de los iones intercambiados inicialmente, que una vez adsorbidos dificultan el posterior intercambio de otros, principalmente relacionados con posiciones de cambio dependientes del pH del medio.

Este fenómeno observado en suelos, se reproduce en las arcillas tipo (tabla 4.84), cuando se comparan las diferencias por ambos métodos al pH de neutralización, ya que la M mantiene unas diferencias de 12 meq/100 g frente a los 7 de la I y los 4 de la H, y tan sólo 1.5 de la V. Sin embargo, cuando se comparan a pH 8.1 estas diferencias ya no se mantienen como en el caso de suelos, igualándose por completo.

En consecuencia, parece que la materia orgánica y las montmorillonitas (y en menor grado illitas) presentes en las muestras, favorecen la aparición durante la curva de neutralización, de un efecto pantalla que dificulta el intercambio posterior, especialmente de aquellas posiciones de cambio

dependientes del pH; originando la detección de una CIC inferior a la real en el punto de equivalencia, cuyas diferencias se mantienen a pH superiores en muestras de suelo, pero no en arcillas tipo. Este efecto singular, parece que se manifiesta en arcillas tipo, tanto más cuanto mayor es la diferencia entre el pH del punto de equivalencia y el pH de disociación de los grupos estructurales o funciones de cambio dependientes del pH (tablas 4.79-4.84 y fig. 4.63) y por esta causa el efecto es inferior en K y C, medio en I y H, alto en M, y nulo en la V, ya que de este caso la disociación de los grupos Mg-OH no se produce hasta pH 8-9, muy por encima de su pH de neutralización (6.25).

5.5.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION IONICA DEL MEDIO EN LA CIC.

Otro de los factores importantes en la determinación de la CIC, es sin duda la concentración iónica de la especie desplazante en el medio donde se realiza el intercambio. Las experiencias realizadas mediante el método propuesto, para observar su influencia en la CIC de las muestras de suelo y arcilla, frente a BaCl_2 N a pH 8.1 de concentración variable entre 0.001 y 1.0 N, muestran una variación menos acusada y más homogénea que frente al pH, pero en cualquier caso notable (tabla 4.64 y fig. 4.46).

En general, en las muestras de suelo se observa un incremento de la CIC que está en relación directa con la concentración iónica del medio y una dependencia más o menos acusada según la naturaleza de las muestras y particularmente de la materia orgánica y de la fracción arcilla. En presencia de materiales illíticos, la dependencia es prácticamente lineal con una variación extrema de la CIC en el intervalo considerado de 3-5 meq/100 g; pero en presencia de altos contenidos de arcilla de elevada CIC o de materia orgánica (en valor superior al 5%) se observa una dependencia de un cierto carácter exponencial y en ocasiones una zona intermedia de CIC constante, con variaciones extremas de 7-14 meq/100 g. Porcentualmente, los incrementos experimentados por la CIC en las diversas muestras de suelo al variar la concentración iónica entre 0.001-1.0 N pueden cifrarse normalmente en 20-50%, con valores extremos del 80%.

La sustitución de la concentración iónica de ión desplazante por la actividad media del electrolito, calculada a

través de la expresión matemática de Meissner, no parece ajustar las variaciones de la CIC a dependencias lineales que tan sólo se obtiene en el caso de suelos con predominio de materiales illíticos y en ausencia de cantidades importantes de materia orgánica (fig. 4.47).

Los resultados correspondientes a las muestras de arcilla tipo (tabla 4.85 y fig. 4.64), confirman las observaciones anteriores puesto que K, H e I, presentan una CIC con dependencia totalmente lineal; la C sufre un notable incremento a concentraciones próximas a 0.5 M; la M posee un tramo de CIC constante frente a la concentración del medio en la zona de 0.0025 y 0.025 M, totalmente coincidente con el observado en suelos con predominio de este tipo de arcilla; y finalmente, la V presenta una dependencia claramente exponencial con incrementos extremos de carácter excepcional del orden de 55 meq/100 g frente a los 2-8 meq obtenidos en otras muestras. Porcentualmente estos incrementos representan variaciones de la CIC del orden del 20% en la M, 50-65% en K, H, e I y del 100-125% en la V y C.

Al igual que en las muestras de suelo estudiadas, la sustitución de la concentración de Ba^{2+} de la solución desplazante por la actividad media del electrolito ($BaCl_2$), no representa variación alguna en el tipo de dependencia de la CIC (fig. 4.59).

Estos resultados, confirman una vez más, la poca representatividad de los valores de la CIC obtenidos en unas determinadas condiciones standar que dependen de la metodología

aplicada, ya que en los métodos usuales la concentración iónica del medio suele oscilar entre 0.5-1.0 N, muy alejada de la concentración real en suelos que puede ser del orden de 10^{-2} - 10^{-3} N. (Guillman 270).

5.6.- CIC EN CONDICIONES PROXIMAS A LAS REALES.

La gran variación de la CIC respecto de parámetros tales como pH y concentración iónica, puesta de manifiesto por los estudios anteriormente realizados mediante la nueva metodología, pone claramente de manifiesto que las determinaciones de la CIC en condiciones standar (pH 7-8 y concentración iónica 0.5-1.0 N), distan mucho de poder ofrecer valores reales de la CIC dada la existencia de suelos con un amplio margen de pH (3-10) y concentraciones iónicas que normalmente se sitúan entre 10^{-2} y 10^{-3} N.

Es por ello, que aprovechando las ventajas del método propuesto se ha estudiado la magnitud de tales diferencias, al determinar en cada muestras, las CIC en condiciones standar (frente a BaCl_2 N a pH 8.1) y en condiciones próximas a las reales, en cuanto al pH y actividad iónica del medio se refiere.

Las variaciones observadas (tabla 4.66), son del orden de 0-5 meq/100 g, si el pH de las muestras de suelo es superior a 7.5 y por lo tanto relativamente próximo a las condiciones standar de actuación; pero si el pH es inferior, estas diferencias pueden oscilar entre los 7 y 25 meq, con un valor máximo para el caso de PO (muestra de naturaleza ácida con pH en agua de 5.98). Porcentualmente estas diferencias suponen una disminución de la CIC comprendida entre un 0 y 70%, respecto de la obtenida en condiciones standar, si bien en la mayoría de casos se mantiene entre un 10 y un 20%, por cuanto que las condiciones reales se aproximan a las standar especialmente en cuanto al pH.

Los valores obtenidos en condiciones próximas a las reales y posteriormente corregidos en función del contenido en carbonatos y sales solubles, si se comparan con los obtenidos en condiciones standar por otros métodos ya establecidos (tablas 4.56-4.57), resultan ser en general tan sólo ligeramente superiores que los del NH_4OAc a pH 7, excepto en PO y B donde ocurre lo contrario por ser las únicas muestras con pH real inferior a 7.0; y por supuesto inferiores o del mismo orden que las proporcionadas por el método del NaOAc a pH 8.2.

Es evidente por lo tanto, que las diferencias encontradas entre los valores de la CIC obtenidos por diversos métodos, son fundamentalmente debidas a las distintas condiciones standar de actuación y particularmente al pH y concentración iónica utilizadas, y que en la mayoría de los casos las CIC obtenidas distan considerablemente de las reales. El nuevo método propuesto, permite obtener CIC en condiciones próximas a las reales en cada una de las muestras, con idéntica facilidad y comodidad que proporciona CIC en condiciones standar previamente seleccionadas, cualesquiera que éstas sean.

5.7.- CIC DE LAS DIVERSAS FRACCIONES DE SUELOS Y ARCILLAS.

Además de la influencia de factores como el pH y la concentración iónica del medio, en la CIC de las muestras, es interesante estudiar cual es la CIC y la participación en la CIC total, de cada una de las fracciones que integran la muestra de suelo o arcilla considerada, y su variación en relación al tamaño de partícula y naturaleza mineral de sus componentes.

En suelos, los datos agrupados en las tablas 4.90-4.91 y las figs. 4.70-4.72, permiten observar que dentro de la fracción mineral es la fracción arcilla la que presenta CIC superiores (35-85 meq/100 g) dependiendo de su naturaleza y con valores que pueden ser justificados a partir de la composición mineralógica de dicha fracción. Su participación en la CIC total del suelo, oscila entre el 20 y el 90%, diferenciándose netamente entre aquellas con textura arcillosa (70-90% de la CIC total) y las arenosas cuyas CIC oscilan entre 20 y 40%. Sin embargo, también la fracción limo fino (2-20 μ m) presentan CIC notables de 10-20 meq/100 g, con participaciones del 3-20% lo que supone en valor medio el 25% de la aportación de la fracción arcillosa. Esta participación, digna de tener en cuenta, debe ser interpretada por la presencia de agregados de arcilla de tamaño limo fino, y en el caso particular de predominar los materiales illíticos, también a la presencia de micas finamente divididas.

Las fracciones de tamaño superior, son muy poco activas en general (0-3 meq/100 g de CIC) y tan sólo en presen-

cia de micas y óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio en cantidades considerables, se alcanzan CIC del orden de los 6 meq/100 g (B y TF). Su participación es inferior al 2% en el caso de la fracción limo grueso, pero en la arena fina puede llegar a ser del 5-8% como en el caso de B y MA, debido al importante contenido en micas que se concentra en esta fracción y al elevado porcentaje en peso que presenta, en el conjunto de los suelos arenosos.

Estos resultados, están totalmente de acuerdo con los obtenidos por Kunin y Robbins (298), Karim e Islam (299), y McAleese y McDonaghy (300). Consecuentemente, debe considerarse como responsable de la CIC en las muestras de suelo, a su fracción mineral y en particular a la fracción arcilla fundamentalmente, en menor grado a la fracción limo fino, y en ocasiones a la fracción arena fina, que puede estar enriquecida con la presencia de micas y óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio.

Por otro lado, la globalidad de la fracción mineral tiene una participación que puede cifrarse en un 25-90% de la CIC total del suelo, siendo del 75 al 90% en muestras de textura arcillosa con predominio de arcillas de elevada CIC, y tan sólo de un 50-60% en las muestras arenosas con predominio de materiales illíticos en cuyo caso, la presencia de materia orgánica en cantidades importantes como en PO, puede reducirla a un 25%.

Por diferencia con la CIC total de suelo, puede deducirse que la participación de la fracción orgánica oscila en-

tre un 10-25%, ampliable al 40-50% en las muestras de textura arenosa si predominan los materiales illíticos, pudiendo llegar a ser dominante (75%) si además la cantidad de materia orgánica presente aumenta por encima del 5%. Las CIC deducidas para la fracción orgánica de las diversas muestras de suelo, oscilan entre los 150-500 meq/100 g, excepto en GR y TF con valores de 620 y 1148, y parecen estar relacionadas con el grado de evolución y humificación de la materia orgánica (fig. 4.73). Efectivamente, cuando el porcentaje de carbono en forma de huminas ($\%C_H$) supera el 90% (materia orgánica muy elaborada y estabilizada), el porcentaje de carbono en forma de ácidos húmicos ($\%C_{AH}$) al que corresponde un menor grado de humificación, es inferior al 3% y la CIC puede llegar a ser elevada (600-1200 meq/100 g) como en GR y TF; mientras que para contenidos intermedios se encuentran valores de la CIC entre los 150 y 500 meq/100 g. Además, parece existir cierta relación lineal, entre el contenido de carbono en forma de ácido fúlvico $\%C_{AF}$ (fracción menos evolucionada dentro de los materiales húmicos) y la CIC de la fracción orgánica, aceptablemente significativa (coeficiente de relación 0.9349); lo que supone un incremento de la CIC aproximada del orden de 100 meq/100 g por unidad porcentual de C_{AF} respecto al carbono orgánico total y corrobora el hecho de que aumente la CIC al aumentar el contenido en grupos funcionales orgánicos poco polimerizados como los carboxílicos y fenólicos. Estas observaciones respecto a la CIC de la fracción orgánica de suelos, parecen estar de acuerdo con los criterios expuestos por Flaig y col. (301); Hayes y

Swift (302); Calcinai y Segui (303); y Allison (304).

En cuanto a las arcillas tipo, los estudios realizados sobre la CIC de sus diversas fracciones texturales, permiten observar (tabla 4.94 y fig. 4.74) que la CIC desciende al aumentar el tamaño de partícula, con una intensidad que depende de su propia naturaleza, presentando máxima CIC en la fracción inferior a los 2 μm de \emptyset (fracción arcilla).

Las muestras con baja CIC (K y H), sufren una variación porcentual menor, manteniendo el 90% de la CIC atribuida a la fracción inferior a los 2 μm en la fracción 2-20 μm , e incluso el 35-60% en la fracción de 100-200 μm . La I, presenta una retención del 40% en todas las fracciones superiores a las 2 μm , lo que supone una CIC del orden de los 10 meq/100 g, idéntica que la atribuida a la mica; mientras que en la M se observa un descenso máximo en las fracciones texturales de 2-20 y 20-50 μm , manteniendo a partir de ellas una retención del 10% de la CIC correspondiente a la fracción arcilla. En el caso de V y C, aparece un descenso continuado y amortiguado hasta mantener en la fracción 100-200 μm tan sólo un 6% de la CIC de referencia.

En cualquier caso, es fundamentalmente la fracción arcillosa ($<2 \mu\text{m}$) donde radica la mayor CIC de las arcillas tipo, apoyada en parte por la fracción limo fino (2-20 μm) con CIC notorias de 3-40 meq/100 g; mientras que el resto de fracciones texturales presentan bajas CIC comprendidas entre 1-10 meq, aunque porcentualmente puedan ser muy importantes en el caso de K, H e I, de baja o media CIC.

El aumento de la CIC con la disminución del tamaño de partícula, se ve lógicamente favorecida por la generación de puntos reticulares con coordinación incompleta, que tras un proceso de hidrólisis genera grupos estructurales tipo X-OH, capaces de actuar como posiciones activas frente al intercambio a determinados pH. Sin embargo, esta causa parece ser sólo válida para explicar incrementos relativamente moderados de la CIC en muestras como la K y H, pero no para muestras como M y V con variaciones de la CIC muy importantes, que deben ser atribuidas fundamentalmente a una mayor efectividad de la carga por unidad estructural lograda al incrementarse notablemente la superficie de intercambio y el acceso a las posiciones de cambio.

5.8.- DINAMICA DEL INTERCAMBIO.

El registro automático del intercambio, que tiene lugar entre las muestras saturadas en forma ácida y la solución desplazante en condiciones standar (BaCl_2 N a pH 8.1), proporciona información de los meq intercambiados en función del tiempo, en las diferentes muestras estudiadas.

La forma general de los registros, es análoga a la que presentan las denominadas "isotermas de adsorción", con una velocidad inicial de intercambio muy elevada que decrece paulatinamente hasta anularse. Las diferencias entre los registros de las diversas muestras, consisten en los meq intercambiados, su variación diferencial con el tiempo, el tiempo de semi-intercambio y el tiempo de intercambio total, características que dependen de la naturaleza y cantidad de muestra presente.

El estudio dinámico del intercambio, se realiza a partir de los registros correspondientes a cada una de las muestras a diferentes concentraciones iniciales (figs. 4.48-4.52), y a través del análisis de parámetros tales como el período de semi-intercambio y tiempo total de intercambio; así como de su variación con la concentración inicial de ión intercambiable, relacionada con el orden de reacción parcial y la velocidad media de intercambio respectivamente.

Los resultados obtenidos (tablas 4.67-4.69), al considerar el sistema como una reacción hipotéticamente homogénea, iónica e irreversible, realizada en reactor discontinuo de volumen constante, conducen a representaciones logarítmicas del período medio en función de la concentración inicial de hidro-

genición intercambiable, de carácter lineal (fig. 4.53 y tablas 4.70-4.72), con coeficientes de regresión de 0.988-0.999 y pendientes diversas según la naturaleza de las muestras. A partir de ellas, se obtienen los correspondientes órdenes de reacción parcial, que en el caso de Z, SE y TF, es próximo a cero, (periodos de semi-intercambio proporcionales a la concentración inicial); mientras que en PO y MU-8 parece ser de primer orden (independiente de la concentración), MU-10 de orden próximo a 1.7 (inversamente proporcional), y en el caso de B, MA, y GR, existe una variación del orden parcial de reacción de 1.7 a 1.0 y finalmente 0.0 al aumentar la concentración.

Algunos de los ordenes encontrados, resultan ser fraccionarios y puede ser atribuidos a la influencia de la concentración del ión Ba^{2+} y del pH del medio en la reacción de intercambio, y las limitaciones de las condiciones teóricas supuestas para dicha reacción. En cualquier caso, la heterogeneidad en la composición de las muestras de suelo y la notable influencia que cada uno de los diversos componentes parece ejercer sobre la dinámica global del intercambio, hace difícil la utilización de estos parámetros para la identificación del tipo de materiales predominantes, si bien en presencia de materiales illíticos se experimenta un cambio singular en el orden de reacción parcial, que conduce a orden cero a concentraciones suficientemente altas de ión intercambiable.

En todas las muestras analizadas, los periodos medios de intercambio se mantienen inferiores a 10 s, excepto en PO donde el $t_{1/2}$ es de 12 s, quizá influenciado por la notable

presencia de materia orgánica.

En las muestras de arcilla tipo, la forma de sus registros gráficos coincide plenamente con las obtenidas en suelos (figs. 4.66-4.67) y los datos deducidos de ellos (tablas 4.86-4.87), nos permiten también comprobar el carácter lineal de la representación logarítmica del período de semi-intercambio, respecto a la concentración de hidrogenión intercambiable (fig. 4.68 y tabla 4.88). Los órdenes de reacción parcial deducidos, oscilan entre 0.0 y 1.5 y en particular son de orden cero en la I y M, mientras que en la V es de orden 0.5, en la H de orden 1 y en la K y C de orden 1.5; lo que pone de manifiesto su elevada dependencia de la naturaleza de la arcilla estudiada.

En principio, el periodo medio sólo es constante y válido para la identificación de las arcillas en el caso particular de la H (orden 1), sin embargo, en el resto de las muestras puede utilizarse el orden de reacción junto a la CIC, para su identificación. En cualquier caso, los tiempos de semi-intercambio son generalmente inferiores a los 10 s, a excepción de la V que presenta tiempos de 14-24 s.

Resulta interesante considerar, que los ordenes parciales de reacción encontrados en las muestras de suelo, son del mismo orden que los obtenidos en las arcillas tipo, e incluso en suelos con predominio de materiales illíticos y a concentraciones suficientemente elevadas, el orden de reacción coincide con el de la I. Sin embargo, en suelos con presencia de cantidades importantes de materia orgánica (PO) o con pre-

dominio de arcillas de elevada CIC, los órdenes parciales de reacción no coinciden necesariamente con los de la arcilla predominante; ya que muestras como MU-10 y MU-8 presentan órdenes de 1.7 y 1.0 frente al 0 y 0.5 de la M y V respectivamente, si bien en ambos casos existe presencia de C (orden 1.5), que puede condicionar junto a otros componentes minoritarios (materia orgánica y óxidos e hidróxidos), el comportamiento esperado de la arcilla predominante.

Respecto al tiempo total de intercambio, en las muestras de suelo consideradas resulta ser siempre inferior a los 10 min, si bien tan sólo superan los 3 min muestras como PO, B y SE, caracterizadas por su contenido en materia orgánica. La representación de este parámetro en función de la concentración inicial de ión intercambiable (fig. 4.54), resulta de carácter lineal y por lo tanto de pendiente constante, es decir con velocidad media de intercambio independiente de dicha concentración. La velocidad media encontrada (tabla 4.37) oscila entre los 15 y 250 10^{-5} meq/min, siendo mínimas en muestras con contenido destacable de materia orgánica como PO y B (15-25 10^{-5}), medias para SE y MU-10 (65 10^{-5}) y máximas en TF, MU-8, GR y Z (120-250 10^{-5}).

Evidentemente, las velocidades medias de intercambio resultan ser considerablemente bajas, pero debe tenerse en cuenta que la representación gráfica del proceso es de tipo "isoterma", caracterizándose por velocidades de intercambio muy elevadas en los primeros instantes que decrece posteriormente de forma asintótica, precisando tiempos elevados para

las pequeñas cantidades residuales de ión intercambiable.

El único parámetro que parece tener una relación aparente con la velocidad media de intercambio, es el contenido de materia orgánica, ya que según muestra la fig. 4.49, parece que en general contenidos superiores al 2% de materia orgánica reducen notablemente la velocidad media, tendiendo asintóticamente a valores nulos al crecer el contenido de materia orgánica. Este comportamiento, obedece probablemente a la acción cementante y aglutinadora que la materia orgánica ejerce frente al resto de los componentes del suelo (fundamentalmente arcillas y óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio), estableciendo uniones de tipo químico y físico a través de sus diversos grupos funcionales y su carácter polimérico; lo que merma la CIC inicial del sistema y dificulta el acceso a determinadas posiciones de cambio potencialmente activas, del suelo.

Para las arcillas tipo, los tiempos totales de intercambio oscilan entre 0.5 y 1.0 min, notablemente inferiores a los obtenidos en suelos, a excepción de la V que presenta tiempos totales de 6-24 min. Representando su variación con la concentración de ión intercambiable (fig. 4.69), se observa también una dependencia lineal, con velocidades medias independientes de la concentración inicial, que oscilan entre $8-73 \cdot 10^{-5}$ meq/min (V, K y C) y $125-375 \cdot 10^{-5}$ (H, M e I). La velocidad media de intercambio en las arcillas tipo, es pues máxima en el caso de la I y M, y media-baja en H, C y K; mientras que la V presenta una velocidad singular y enormemente lenta. Además, según se deduce de las representaciones gráficas indicadas, parece existir un tiempo total de intercambio

mínimo que se aproxima a los 0.5 min.

Este comportamiento, está de acuerdo en líneas generales con lo observado en suelos, incluso en la constatación de la existencia de un tiempo total de intercambio mínimo de igual valor; si bien en los casos donde existen cantidades notables de materia orgánica, este tiempo umbral queda minimizado (PO, B, MA, SE), pudiendo ser atribuido por tanto a la presencia de materiales arcillosos. En cuanto a las velocidades medias de intercambio observadas en suelos, son también justificables y relacionables con las velocidades encontradas en arcillas, si se tiene en cuenta la influencia de la materia orgánica como agente retardador del intercambio, y la presencia de arcillas no mayoritarias que influyen también notablemente en las velocidades medias de intercambio que presenta el conjunto. Así, muestras como PO, B, MA y SE, a pesar de poseer predominantemente arcillas de elevada velocidad de intercambio (I y M), son las más lentas por la importante presencia de materia orgánica, influencia que es poco notable en GR, Z, TF y MU-8 con predominancia de arcillas de similar naturaleza, por la escasa presencia de aquella; mientras que en el caso de MU-10, la presencia de arcilla vermiculítica de extraordinaria lentitud, es compensada por la existencia de illitas, proporcionando al conjunto velocidades de tipo medio.

6.- CONCLUSIONES FINALES.

De los resultados obtenidos y su posterior discusión, se han deducido una serie de conclusiones finales, que de acuerdo con su contenido pueden agruparse en: metodología propuesta, factores que influyen en la CIC, y dinámica del intercambio.

6.1.- METODOLOGIA PROPUESTA.

- 1 - Se desarrolla y establece un nuevo método potenciométrico para la determinación, a escala semimicro, de la CIC en suelos y arcillas o cualquiera de sus fracciones, manteniendo el pH y la concentración iónica del medio prácticamente constantes.
- 2 - El método, es válido para los diversos tipos de muestra estudiadas, suelos no calcáreos no salinos o calcáreos y/o salinos, y arcillas tipo Caolinita, Halloisita, Illita, Montmorillonita, Vermiculita y Clorita; respondiendo además a las necesidades de la determinación en serie, al simplificar el proceso y reducir el tiempo empleado, respecto a otros métodos ya establecidos y de uso generalizado.
- 3 - Su viabilidad, precisa la saturación ácida y homoiónica de las muestras mediante resina de intercambio, pudiéndose establecer unas condiciones óptimas y específicas para cada grupo de muestras (suelos o arcillas) independientemente de su naturaleza. En el caso de suelos, puede obtenerse también por tratamientos diferenciados, en

función de la presencia o no de carbonatos y sales solubles.

- 4 - La saturación ácida, produce la solubilización total de las sales (incluido el yeso) y la eliminación de carbonatos en forma de CO_2 . Las cantidades equivalentes de acidez libre generadas, conducen en la mayoría de los casos a un pH de 3.9 ± 0.2 ; sin embargo, en suelos con presencia de yeso incluso en un 50%, se alcanzan valores límite de 2.5 a 3.0. En cualquier caso, no se ha podido observar evidencia alguna de posibles alteraciones en las fracciones arcillosas correspondientes.
- 5 - La eliminación de la acidez libre generada durante la fase de saturación, debe efectuarse mediante un lavado con EtOH del 96%, evitándo así una posible hidrólisis, una mayor dispersión de la CIC, y la peptización de muestras con elevado contenido en arcilla.
- 6 - En condiciones óptimas, las CIC permanecen estables con el tiempo durante un mínimo de 8 h. A tiempos superiores, pueden originarse fenómenos de agregación floculante y alteración de los retículos arcillosos, especialmente en muestras de suelo con predominio de arcillas de elevada CIC (montmorillonitas y vermiculitas) o notable presencia de materia orgánica, y también en arcillas tipo como la Vermiculita.

- 7 - Los valores de la CIC obtenidos, expresados en meq/100 g de muestra tratada (libre de carbonatos y sales solubles), reflejan con mayor realidad la naturaleza del complejo de cambio o arcilla estudiada, y permiten a la vez establecer una mejor comparación entre las diferentes muestras.
- 8 - La corrección de las CIC determinadas en condiciones standar (BaCl_2 N a pH 8.1), respecto al contenido en carbonatos y sales solubles, proporciona valores expresados en meq/100 g de muestra, totalmente comparables y del mismo orden o ligeramente superiores a los obtenidos por los métodos ya establecidos de uso generalizado. Se confirma así, su validez para los diversos tipos de suelo y arcilla estudiados, y en especial para suelos ácidos con notable cantidad de materia orgánica, mostrando una precisión igual o superior, pese a operar a escala semi-micro (desviación standar generalmente inferior al 3%, con valores extremos inferiores al 5%).

6.2.- FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CIC.

- 1 - El método establecido, permite el estudio de la variación de la CIC frente a determinados factores tales como: pH y actividad iónica del medio, tamaño de partícula y naturaleza de la fracción textural. Además, permite la determinación de la CIC en las condiciones reales de cada muestra, al poder variar el pH y la concentración iónica de una forma independiente y de acuerdo con las

características de cada una de ellas.

- 2 - La variación de la CIC con el pH del medio, es altamente significativa en el intervalo considerado (pH de 3 a 11), existiendo un pH comprendido entre 3 y 6 según la naturaleza de las muestras, por debajo del cual se obtienen CIC nulas. La presencia de diversos puntos de inflexión en su representación gráfica, indica la existencia de distintos grupos estructurales y funcionales de intercambio, probablemente relacionados con la presencia de cargas por sustitución isomorfa, disociación de grupos hidroxilo (Al-OH o/y Mg-OH) y grupos funcionales orgánicos de naturaleza ácida, así como de posibles grupos Si-OH, en orden al pH creciente de su posible actuación.
- 3 - Las diferencias observadas entre los valores de la CIC obtenidos mediante el método propuesto y por curva de neutralización, a pH del punto de equivalencia, permite considerar (especialmente en presencia de arcillas montmorilloníticas) la existencia de un efecto que se ha denominado "efecto pantalla", originado durante la neutralización por los iones inicialmente intercambiados, que una vez adsorbidos dificultan el acceso a otras posiciones de cambio, probablemente dependientes del pH del medio.
- 4 - La variación de la concentración iónica del medio entre 0.001 y 1 N, ejerce sobre la CIC observada una influencia directa y significativa. Su dependencia, es marcadamente lineal, excepto en muestras con arcillas montmori-

lloníticas que se caracterizan por presentar un tramo intermedio constante, así como en la arcilla tipo Vermiculita y suelos con presencia de materia orgánica notable, donde la dependencia es de carácter exponencial.

- 5 - Las notables variaciones de la CIC frente al pH y concentración iónica del medio, constatadas mediante el método propuesto, revelan la necesidad de su determinación en las condiciones reales de cada muestra, normalmente muy alejadas de las condiciones standar proporcionadas por los métodos usuales (pH 7-8 y conc. 0.5-1.0 N). El método en cuestión, que posibilita la actuación en condiciones próximas a las reales u otras cualesquiera previamente seleccionadas, permite observar en las muestras estudiadas, variaciones de hasta un 70% respecto a su CIC en condiciones standar.

- 6 - En la fracción mineral de las muestras de suelo, se observa un descenso brusco de la CIC al aumentar el tamaño de partícula de la fracción textural considerada, con valores que oscilan entre 35-90, 10-20, 0-3 y 0-7 meq/100 g para la fracción arcilla, limo fino, limo grueso y arena fina, respectivamente. La participación global de dicha fracción en la CIC total de la muestra, puede cifrarse entre un 25 y un 90%, dependiendo de la textura y la naturaleza de la fracción arcillosa; siendo la fracción arcilla la de mayor participación (20-90%), en menor grado el limo fino (3-20%), y limo grueso y arena fina con tan

sólo un 0-2%, aunque en ocasiones la fracción arena puede llegar a alcanzar un 5-8% de participación.

- 7 - La CIC que presenta la fracción orgánica de las muestras de suelo, está normalmente comprendida entre los 150 y 500 meq/100 g, si bien se obtienen valores extremos de hasta 1100, observándose cierta relación lineal entre ésta y el porcentaje de carbono en forma de ácido fúlvico. Su participación en la CIC total es de un 10-75%, dependiendo fundamentalmente de la textura y la naturaleza de la fracción mineral, y en menor grado de la naturaleza y cantidad de materia orgánica presente.
- 8 - La CIC de las arcillas estudiadas, disminuye al aumentar el tamaño de partícula con una intensidad que depende de su naturaleza. Las variaciones observadas, resultan ser mínimas para la Caolinita y Halloisita, y máximas en la Montmorillonita y Vermiculita, en cuyo caso tan sólo las fracciones $< 2 \mu\text{m}$ y $2-20 \mu\text{m}$ presentan CIC destacables.

6.3.- DINAMICA DEL INTERCAMBIO.

- 1 - El método propuesto, permite además, el registro gráfico y automático del proceso de intercambio, facilitando así el estudio de su dinámica; en particular a través del análisis de parámetros tales como el tiempo de semi y total intercambio, que hacen posible la deducción de los correspondientes órdenes de reacción y velo-

idades medias.

- 2 - Los registros gráficos obtenidos, en meq intercambiados respecto al tiempo, concuerdan en su forma con las denominadas "isotermas de adsorción", diferenciándose en las diversas muestras por la variación diferencial de la velocidad de intercambio, tiempo de semi y total intercambio, y meq totales intercambiados.
- 3 - Los tiempos de semi-intercambio hallados, son siempre inferiores a los 10 segundos, excepto en muestras de suelo con notable contenido en materia orgánica, y en arcillas como la Vermiculita (12-24 segundos). Su variación con la concentración inicial del ión intercambiable, permite el cálculo de los correspondientes órdenes parciales de reacción que oscilan entre 0 y 1.7; con valor constante en cada muestra y en algunas fraccionario, exceptuando los suelos con predominio de materiales illíticos en los que se aprecia un cambio de orden.
- 4 - Los tiempos totales de intercambio, son inferiores a los 10 minutos en las muestras de suelo, observándose valores máximos en presencia de materia orgánica. En las arcillas tipo, son inferiores a 1 minuto, a excepción de la Vermiculita (6-24 minutos). Su variación frente a la concentración inicial de ión intercambiable es lineal en todas las muestras, deduciéndose velocidades medias de intercambio especialmente bajas ($15-250 \cdot 10^{-5}$ meq/min en suelos y $8-375 \cdot 10^{-5}$ en arcillas); correspon-

diendo los valores máximos a materiales illíticos y montmorilloníticos, y los mínimos a muestras de suelo con cantidades notables de materia orgánica y a las arcillas vermiculíticas.

- 5 - Parámetros como la velocidad media de intercambio, o el orden de reacción parcial conjuntamente con la CIC, pueden ser utilizados para la identificación de arcillas tipo. Sin embargo, no son válidos para la identificación de los materiales predominantes en las muestras de suelo, debido a la heterogeneidad de las mismas y la notable influencia que cada uno de los diversos materiales ejercen sobre la dinámica del intercambio.

7.- BIBLIOGRAFIA.

- 1 - THOMPSON, H.S. (1850).- On the absorbent power soils. J. Roy. Agric. Soc. Engl. 11, 68.
- 2 - WAY, J.T. (1850-1852).- On the power of soils to absorb manure. J. Roy. Agric. Soc. Engl. 11, 313 / 13, 123.
- 3 - GEDROIZ, K.K. (1918-1919).- Contribution to our knowledge of the absorptive power of the soil: Rapidity of absorption, capacity of absorption, energy of absorption and exchange (Transl. by S.A. Waksman). Zh. Opyth. Agron. (URSS) 19, 269 / 20, 31.
- 4 - GEDROIZ, K.K. (1922).- On the absorptive power of the soil (Transl. by S.A. Waksman). Peoples Commis. Agric. Petrograd.
- 5 - HISSINK, D.J. (1924).- Base exchange in soils. General views. Trans. Faraday Soc. 20, 551.
- 6 - MATTSON, S. (1926).- The relation between the electrokinetic behavior and the base exchange capacity of soil colloids. J. Am. Soc. Agron. 18, 458.
- 7 - MATTSON, S. (1927).- Anionic and cationic adsorption by soil colloidal materials of varying $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ratio. Int. Congr. Soil. Sci. Trans. 1st. (Washington, D.C.) II, 199.
- 8 - MATTSON, S. (1929).- The laws of soil colloidal behavior. Soil. Sci. 28, 179.
- 9 - WIEGNER, G. (1931).- Some physico-chemical properties of clays: I.-Base exchange or ionic exchange. J. Soc. Chem. Ind. 50, 65.
- 10 - WIEGNER, G. (1931).- Some physico-chemical properties of clays: II.-Hydrogen clays. J. Soc. Chem. Ind. 50, 103.
- 11 - DECONINCK, F. (1973).- General chemistry for soil scientists. Rijksuniversiteit Gent.
- 12 - RICHARDS, L.A. (1954).- Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. U.S. Dep. Agri. Handbook n^o 60. Washington.
- 13 - PEDRO, G. (1979).- Les mineraux argileux. "Pedologie: Constituants et propriétés du sol". Ed. Masson.

- 14 - ADAMS, F.; LUND, Z.F. (1966).- Effect of chemical activity of soil solution aluminium on cotton root penetration of acid subsoils. Soil Sci. 101, 193.
- 15 - LUCAS, R.E.; DAVIS, J.F. (1961).- Relationships between pH values of organic soils and availabilities of 12 plant nutrients. Soil Sci. 92, 177.
- 16 - TROLLDENIER, G. (1971).- Soil biology, the soil organism in the economy of nature pag. 116. Franckhische Verlags- handlung, Stuttgart.
- 17 - JENNY, H.; OVERSTREET, R. (1938).- Contact effects between plant roots and soil colloids. Proc. Nat. Sci. 24, 384.
- 18 - JENNY, H. (1957).- Contact phenomena between adsorbents and their significance in plant nutrition. "Mineral nutrition of plants". Ed. Emil Truog. University of Wisconsin Press, Ma- dison, Wisc.
- 19 - MENGEL, K.; KIRKBY, E.A. (1979).- Principles of plant nu- trition. Ed. International Potash Institute Berne.
- 20 - BLACK, C.A. (1968).- Soil-plant relationships. John Willey & Sons, Inc.
- 21 - BAKER, D.A.; HALL, J.L. (1975).- Ion transport in plant cells and tissues. Ed. North-Holland Publishing Company.
- 22 - RICHTER, G. (1971).- Stoffwechselphysiologie der pflanzen. Ed. Georg Thieme Verlag. Stuttgart.
- 23 - GHORBAL, M.H. & col. (1978).- Action du calcium sur l'absorp- tion du potassium en milieu acide par les racines excisées de plantes calcicoles ou calcifuges. Physiologie végétale. 16, 491.
- 24 - THENG, B.K.G. (1979).- Formation and properties of clay- polymer complexes. Ed. Elsevier Scientific Publishing Co.
- 25 - LINDSAY, W.L. (1973).- Inorganic reactions of sewage wastes with soils. Proc. Joint Conf. recycling municipal sludges and effluents on land.

- 26 - ELLIS, B.G.; KNEZEK, B.D. (1972).- Adsorbition reactions of micronutrients in soils. "Micronutrients in agriculture". Ed. Dinauer,R.
- 27 - LEEPER, G.W. (1978).- Managing the heavy metals on the land. Maral Dekker. Inc, New York.
- 28 - WALTER, M.F. & col. (1979).- Nonpoint source pollution control by soil and water conservation practices. Transactions of the ASAE pag. 834.
- 29 - POUND, C.E. & col. (1978).- Long-term effects of land application of domestic wastewater. EPA - 600 / 2-78-084.
- 30 - RADAELLI, L. (1974).- Effetto di cationi organici su alcune proprietà fisiche del suolo. Agrochimica. 18, 482.
- 31 - GAILLARDON, P. & col.(1978).- Etudes preliminaires des rôle de la nature des matieres organiques dans les phénomènes d'absorption des herbicides. Ann. Agron. 29, 243.
- 32 - LOEHR, R.C. & col. (1979).- Land application of wastes. Vol I / II. Ed. Van Nostrand Reinhold Company.
- 33 - COMMONWEALTH BUREAU.(1979).-- 40-76 Annotated bibliographies: Effect of soil reaction on cation exchange of soils.
- 34 - COMMONWEALTH BUREAU.(1977).- 64-76 Annotated bibliographies: Determination of ion exchange properties of soils and clays.
- 35 - COMMONWEALTH BUREAU.(1977) .- Annotated bibliographies: Cation exchange capacity of plant roots.
- 36 - COMMONWEALTH BUREAU.(1970).- 64-70 Annotated bibliographies: Exchangeable cations and cation exchange capacity in soils.
- 37 - U.S. DEPARTAMENT OF AGRICULTURE. Soil Conservation Service. (1975).- Soil taxonomy. Agricultural handbook 436.
- 38 - IVANOVA, E.N.; ROZOV, N.N. (1967).- Clasification and determination of soil types no 1-5.(Translated from Russian 1970). Israel Program Sci. Transl. Jerusalem.
- 39 - COMMISSION DE PEDOLOGIE ET DE CARTOGRAPHIE DES SOLS.

- (C.P.C.S.). (1967).- Classification des sols. Lab. Geol. Ped. Ecole Nat. Super. Agron. (Grignon, France).
- 40 - DUDAL, R. & col. (1974).- Soil map of Europa, 1:2,500.000: explanatory text.FAO. Rome.
- 41 - HENIN, S. (1956).- Classification des mineraux argileux. Bull. Gr. Fr. Argiles. 8, 29.
- 42 - MACKENZIE, R.C. (1959).- The classification and nomenclature of clay-minerals. Clay Min. Bull. 4, 52.
- 43 - CALLIÈRE, S. (1960).- Compte rendu de la reunion du CIPEA à Copenhague. Bull. Groupe Fr. Arg. 12, 97.
- 44 - PEDRO, G. (1965).- La classification des mineraux argileux. Ann. Agron. Hors Serie. 1, 108.
- 45 - BAILEY, S.W. (1980).- Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee. Clay Minerals 15, 85.
- 46 - MILLOT, G. (1964).- Geologie des argiles. Ed. Masson et Cie.
- 47 - HENIN, S.; CAILLÈRE, S. (1975).- Fibrous minerals "Soil components, Vol 2: Inorganic components". Ed. Gieseking, J.E.
- 48 - MacEWAN, D. M.C.; RUIZ-AMIL, A. (1975).- Interstratified clay minerals. "Soil components, Vol 2: Inorganic components". Ed. Gieseking, J.E.
- 49 - REICHENBACH, H. GRAF VON ; RICH, C.I. (1975).- Fine-grained micas in soils. "Soil components, Vol 2: Inorganic components". Ed. Gieseking, J.E.
- 50 - MERING, J. (1975).- Smectites. "Soil components, Vol 2: Inorganic components". Ed. Gieseking, J.E.
- 51 - SWINDALE, L. D. (1975).- The crystallography of minerals of the kaolin grup. "Soil components, Vol 2: Inorganic components". Ed. Gieseking, J.E.
- 52 - WALKER, G.F. (1975).- Vermiculites. "Soil components, Vol

- 2: Inorganic components". Ed. Giesecking, J.E.
- 53 - BAILEY, S.W. (1975).- Chlorites. "Soil components, Vol 2: Inorganic components". Ed. Giesecking, J.E.
- 54 - DUCHAFOUR, P. (1975).- Manual de Edafologia. Ed. Toray-Masson. Barcelona.
- 55 - MACKENZIE, R.C. (1975).- The classification of soil silicates and oxides. "Soil components Vol 2: Inorganic components". Ed. Giesecking, J.E.
- 56 - BARSHAD, I. (1960).- Significance of the presence of exchangeable magnesium ions in acidified clays. Science 131, 988.
- 57 - EDELMAN, C.H.; FAVEJEE, J.C.L. (1940).- On the crystal structure of montmorillonite and halloysite. Z. Kristallogr. 102, 417.
- 58 - SCHOFIELD, R.K. (1949).- Effect of pH on electric charges carried by clay particles. Soil Science 1, 8.
- 59 - SCHOFIELD, R.K.; SAMSON, H.R. (1953).- The defloculation of kaolinite suspensions and the accompanying change-over from positive to negative chloride adsorption. Clay minerals Bulletin 2, 45.
- 60 - RUELLAN, A.; DELÉTANG, J. (1967).- Les phenomenes d'échange de cations et d'anions dans les sols Initiations. Documentations Techniques ORSTOM n° 5.
- 61 - BOLT, G.H.; PEECH, M. (1953).- The application of the Gouy theory to soil water systems. Soil Sci. Soc. Amer Proc. 17, 210.
- 62 - SCHNITZER, M.; GUPTA, U.C. (1964).- Chemical characteristics of the organic matter extracted from the O and B₂ horizons of a Gray Wooded soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 28, 374.
- 63 - SCHNITZER, M.; SKINNER, S.I.M. (1963).- Organo-metallic interactions in soils. The reaction between a number of

metal ions and the organic matter of a podzol B_h horizon. Soil Sci. 96, 86.

- 64 - SCHNITZER, M.; SKINNER, S.I.M. (1965).- Organo-metallic interactions in soils:4.- Carboxyl and hydroxyl groups in organic matter and metal retention. Soil Sci. 99, 273.
- 65 - MORTENSEN, J.L. (1963).- Complexing of metals by soil organic matter. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 27, 179.
- 66 - ALEXANDROVA, L.N. (1967).- Organo-mineral humic acid derivatives and methods of studying them. Soviet Soil Sci. 7, 903.
- 67 - SCHATZ, A. & col. (1964).- Soil organic matter as a natural chelating material. Part 1: The chemistry of chelation. Compost Sci. 25, 28.
- 68 - BROADBENT, F.E.; BRADFORD, G.R. (1952).- Cation exchange grouping in soil organic fraction. Soil Sci. 74, 447.
- 69 - HELLING, C.S. & col. (1964).- Contribution of organic matter and clay to soil cation exchange capacity as affected by the pH of the saturating solution. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 28, 517.
- 70 - RYIDALEVSKAYA, M.D.; TISCHENKO, V.V. (1944).- Cation exchange of humic acids from various soil types. Pedology 491.
- 71 - KONONOVA, M.M. (1961).- Soil organic matter, 51-83. Ed. Pergamon Press, Oxford.
- 72 - LOTTI, G.; RIFFALDI, R. (1978).- I: Colloidi inorganici non argillosi del suolo. Agrochimica 22, 179.
- 73 - SUMNER, M.E. (1963).- Effect of iron oxides on positive and negative charges in clays and soils. Clay Min. Bull. 5, 218.
- 74 - SHUMAN, L.M. (1976).- Zinc adsorption isotherms for soil clays with and without iron oxides removal. Soil. Sci. Soc. Amer. J. 40, 349.
- 75 - FRIPIAT, J. (1964).- Surface properties of alumino-silica-

- tes. Clays and Clay Miner. Proc. 12 th Natl. Conf. 327.
- 76 - FIELDES, M. (1962).- The nature of the active fractions of soils. Trans. Jt. Meet. Comm. IV and V Int. Soc. Soil Sci. 62.
- 77 - FEY, M.V.; LE ROUX, J. (1976).- Electric charges on sesquioxidic soil clays. Soil Science Soc. Amer. J. 40, 359.
- 78 - ILTON MORAIS, F. & col. (1976).- The effect of pH, salt concentration and nature of electrolytes on the charge characteristics of brazilian tropical soils. Soil. Sci. Soc. Amer. J. 40, 521.
- 79 - VILENSKII, D.G. (1963).- Soil Science. Published by Israel Program for Scientific Translations. (Transl. from Russian).
- 80 - BRADFIELD, R. (1932).- The concentration of cations in clay soils. J. Phys. Chem. 36, 340.
- 81 - GIESEKING, J.E.; JENNY, H. (1936).- Behaviour of polyvalent cations in base exchange. Soil Sci. 42, 273.
- 82 - WADA, K.; WARADA, Y. (1969).- Internat. Clay Conf. Tokio. 1, 561.
- 83 - WIEGNER, G.; JENNY, H. (1927).- Uber basenaustausche in permutiten. Kolloid Ztschz. 43, 268.
- 84 - BERNAL, J.D.; FOWLER, R.H. (1933).- A theory of water and ionic solution with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. J. Chem. Phys. 1, 515.
- 85 - HENDRICKS, S.B. & col. (1940).- Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite, saturated with different ions. J. Am. Chem. Soc. 62, 1457.
- 86 - GRIM, R.E. (1942).- Modern concepts of clay minerals. J. Geol. 50, 225.
- 87 - WIKLANDER, L. (1947).- Studies on ionic exchange with especial reference to the conditions in soils. Lantbrhögok. Ann. 14, 1.

- 88 - BOWER, C.A.; TRUOG, E. (1940).- Base exchange capacity determinations as influenced by nature of cation employed and formation of base exchange salts. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 5, 86.
- 89 - ALLAWAY, W.H. (1945).- Availability of replaceable calcium different types of colloids as affected by degree of calcium saturation. Soil Sci. 59, 207.
- 90 - MATTSON, S. (1945).- Lantbrhögsk. Ann. 12, 119 / 12, 222
- 91 - PAGE, J.B.; BAVER, L.O. (1939).- Ionic size in relation to fixation of cations by colloidal clays. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 4, 150.
- 92 - BARSHAD, I. (1954).- Cation exchange in micaceous minerals. I.-Replaceability of the interlayer cations of vermiculite with ammonium and potassium ions. Soil Sci. 77, 463.
- 93 - GRIM, R.E. (1953).- Clay mineralogy. Ed. McGraw-Hill. New York.
- 94 - KELLEY, W.P. (1948).- Cation exchange in soils. Ed. Reinhold, New-York.
- 95 - RUSSEL, E.J. (1950).- Soil conditions and plant growth. Ed. Longmans, Green and Co, London.
- 96 - EKKA, E.; FRIPIAT, J. (1957).- Variation de la capacité d'échange de bases de la kaolinite en fonction du pH. Pedologie Grand VII, 51.
- 97 - HELLING, C.S. & col. (1964).- Contribution of organic matter and clay to soil cation exchange capacity as affected by the pH of the saturating solutions. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28, 517.
- 98 - HARADA, Y.; INOKO, A. (1975).- Cation-exchange properties of soil organic matter. I.-Effects of conditions for measurement on cation-exchange capacity values of humic acid preparations. Soil Sci. Plant Nutr. 21, 361.
- 99 - KELLEY, W.P.; BROWN, S.M. (1924).- Replaceable bases in

- soils. Calif. Agr. Expt. Stat. Tech. Paper 15.
- 100 - HOFMANN, V.; KLEMAN, R. (1950).- Verlust der austauschfähigkeit von lithiumionen und bentonit-durch erhitzung. Z. Energ. Chem. 262, 95.
- 101 - WADA, K.; HARADA, Y. (1971).- Effects of temperature on the measured cation-exchange capacities of Ando soils. J. Soil Sci. 22, 109.
- 102 - KERR, H.W. (1928).- The nature of base exchange and soil acidity. J. Am. Soc. Agron. 20, 309.
- 103 - VAN SELOW, A.P. (1932).- Equilibria of the base-exchange reaction of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites. Soil Sci. 33, 95.
- 104 - DONNAN, F.G. (1911).- Theory der membran gleichgewichte und membran potentiale bei vorhan desein von nicht dialysieren den elektrolyten. Z. Electrochem. 17, 572.
- 105 - WIKLANDER, L. (1963).- Fenómenos de cambio de cationes y aniones. "Química del Suelo". Ed. Firman E.Bear.
- 106 - ERIKSSON, E. (1952).- Cation exchange equilibrium on clay minerals. Soil Sci. 74, 103.
- 107 - KRISHNAMOORTHY, C.; OVERSTREET, R. (1950).- An experimental evaluation of ion exchange relationships. Soil Science 69, 41.
- 108 - BOLT, G.H. (1955).- Ion adsorption by clays. Soil Sci. 79, 267.
- 109 - WIKLANDER, L. (1946).- Studies on ionic exchange with especial reference to the conditions in soils. Ann. Agr. Coll. Swed. 14, 1.
- 110 - MATTSON, S.; WIKLANDER, L. (1950).- The amphoteric double layer and the double ionic exchange in soils. Faraday. Soc. Trans. V. 36, 306.
- 111 - DAVIS, L.E. (1942).- Significance of Donnan equilibria for soil colloidal systems. Soil Sci. 54, 199.

- 112 - OVERSTREET, R.; BABCOCK, K.L. (1956).- Commentaire sur l'activité des ions et l'équilibre de Donnan. Congrès International de la Science du Sol. Paris.
- 113 - BABCOCK, K.L. (1960).- Some characteristics of a model Donnan system. Soil Sci. 90, 245.
- 114 - HELMHOLTZ, H. VON. (1879).- Studien über electrische Grenzschichten. Ann. Phys. Chemistry 7, 337
- 115 - GOUY, G. (1910).- Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. Jour. Phys. 9, 457.
- 116 - STERN, O. (1924).- Sur théorie der elektrolytischen Doppelschicht: Zeitschr. Elektrochem 30, 508.
- 117 - MATTSO, S.; LARSON, K.G. (1946).- Laws of soil colloidal behavior. Soil Science 61, 313.
- 118 - BOLT, G.H.; PEECH, M. (1953).- The application of the Gouy theory to soil water system. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 17, 210
- 119 - BOLT, G.H. (1955).- Analysis of the validity of the Gouy Chapman theory of the electric double layer. J. Colloid. Sci. 10, 206.
- 120 - LAGERWERFF, J.V.; BOLT, G.H. (1959).- Theoretical and experimental analysis of Gapon's equation for ion exchange. Soil Sci. 87, 217.
- 121 - SHAINBERG, I.; KEMPER, W.D. (1966).- Hydration status of adsorbed cations. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 30, 707.
- 122 - GAPON, E.N. (1933).- Theory of exchange adsorption in soils. J. Gen. Chem (USSR). 3, 144 .
- 123 - FREUNDLICH, H. (1922).- Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig.
- 124 - LANGMUIR, I. (1918).- The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. 40, 1361.
- 125 - WOODRUFF, J.R.; KAMPRATH, E.J. (1965).- Phosphorus adsorption maximum as measured by the Langmuir isotherm and its

- relationships to phosphorus availability. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 29, 148.
- 126 - BOYD, G.E. & col. (1947).- The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I.- Ion exchange equilibria. J. Am. Chem. Soc. 69, 2818.
- 127 - MARTIN, H.; LAUDELOUT, H. (1963).- Thermodynamique de l'échange des cations alcalins dans les argiles J. Chim. Phys. 60, 1056.
- 128 - GAINES, G.L.; THOMAS, H.C. (1953).- Adsorption studies on clay minerals. II.-A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. J. Chem. Phys. 21, 714.
- 129 - BLANCHET, R., (1959).- Energie d'adsorption des ions minéraux per les colloïdes du sol et nutrition minerale des plantes. Ann. Agron. 10, 5 / 10, 125 / 10, 267.
- 130 - GILBERT, M.; VAN BLADEL, R. (1970).- Thermodynamics and thermochemistry of the exchange reactions between NH_4^+ and M_n^{2+} in a montmorillonite clay. Journal of Soil Science. 21, 38.
- 131 - VAN BLADEL, R. (1972).- Thermodynamics of cation exchange in soils. Potassium Colloquium (Landshut). 67.
- 132 - HANOTIAUX, G.; MARLIER-GEETS, O.F. (1975).- Nutrition minérale des plantes et thermodynamique des échanges. I.- Etude sur un substrat simple: la kaolinite. Bull. Rech. Agron. Gembloux 10, 85.
- 133 - ATSUYUKI, I.; HIDEO, M. (1979).- Ca-K exchange reaction and interstratification in montmorillonite. Clays and Clays Minerals 27, 393.
- 134 - BOLT, G.H. (1967).- Cation-exchange equations used in soil science - A review - Neth. J. Agric. Sci, 15, 81.
- 135 - JENNY, H. (1936).- Simple kinetic theory of ionic exchange. I.- Ions of equal valency. J. Phys. Chem. 40, 501.
- 136 - HARMSSEN, K. (1979).- In theories of cation adsorption by

soil constituent. "Soil Chemistry. B.- Physico-Chemical Models". Ed. G.H. Bolt. Elsevier Scientific Publishing Company.

- 137 - GUGGENHEIM, E.A. (1944).- Statistical thermodynamics of mixture with non-zero energies. Proc. Soc. Lond. Ser A 183, 203.
- 138 - DAVIS, L.E. (1950).- Ionic exchange and statistical thermodynamics: I-Equilibria in simple exchange systems. J. Colloid. Sci.5, 71.
- 139 - KRISHNAMOORTHY, C. & col. (1948).- Ionic exchange equations, derived from statistical thermodynamics. Science 108, 439.
- 140 - MALCOLM, R.L.; KENNEDY, V.C. (1969).- Rate of cation exchange on clay minerals as determined by specific-ion electrode. Soil Science Soc. Amer. Proc. 33, 247.
- 141 - AMER, F. & col (1955).- Characterization of soils phosphorus by anion exchange resin adsorption and P^{32} equilibration. Plant Soil '6, 391.
- 142 - GRIFFIN, R.A.; JURINAK, J.J. (1974).- Kinetics of the phosphate interactions with calcite. Soil Science Soc. Amer. Proc. 38, 75.
- 143 - COLE, C.V. & col. (1953).- The nature of phosphate sorption by calcium carbonate. Soil Science Soc. Amer. Proc. 17, 352.
- 144 - PETERSON, C.; KWEI, T.K. (1961).- The kinetics of polymer adsorption on to solid surfaces. J. Phy. Chem. 65, 1330.
- 145 - KUO, S.; LOTSE, E.G. (1972).- Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-kaolinite. Soil Science. Soc. Amer. Proc. 36, 725.
- 146 - GRIFFIN, R.A.; JURINAK, J.J. (1973).- Test of a new model for the kinetics of adsorption-desorption processes. Soil Science. Soc. Amer. Proc. 37, 869.
- 147 - LINDSTROM & col. (1970).- Adsorption from solution: III.- A new model for the kinetics of adsorption-desorption pro-

- cesses. J. Phy. Chem. 74, 495.
- 148 - GHEYI, H.R.; VAN BLADEL, R. (1976).- Calcium-sodium exchange in some Calcareous soils and a montmorillonite clays as compared with predictions based on double layer theory. Geoderma. 16, 159.
- 149 - PASRICHA, N.S.; PONNAMPERUMA, E.N. (1976).- Ionic equilibria in flooded saline, alkali soils. The $K^+(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ exchange equilibria. Soil Science 122, 315.
- 150 - COULTER, B.S.; TALIBUDEEN, O. (1968).- Calcium - Aluminium exchange equilibria in clay minerals and acid soils. J. of Soil Science 19, 237.
- 151 - BRUGGENWERT, M.G.M.; KAMPHORST, A. (1979).- Survey of experimental information on cation exchange in soil systems. "Soil Chemistry B.- Physico-Chemical Models". Ed. G.H. Bolt. Elsevier Scientific Publi. Co.
- 152 - MCBRIDE, M.B. (1979).- An interpretation of cation selectivity variations in M^+M^+ exchange on clays. Clay and clay Minerals 27, 417.
- 153 - JENSEN, H.E. (1975).- Selectivity coefficients of mixtures of ideal cation-exchangers. Agrochimica XIX, 257.
- 154 - STUANES, A. (1976).- Adsorption of Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} from binary solutions by mineral material. Acta Agricultural Scandinavica 26, 243.
- 155 - FORBES, E.A. & col. (1976).- The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on Goethite. Journal of Soil Science 27, 154.
- 156 - WAKATSUKI, T. & col. (1975).- Specific and non-specific adsorption of inorganic ions. II.-Specific adsorption of cations on kaolin and kaolinitic soil clays. Soil Sci. Plant Nutr. 21, 351.
- 157 - SOLDATINI, G.F. & col. (1976).- Pb adsorption by soils. I.- Adsorption as measured by the Langmuir and Freundlich

isotherms. *Water, Air, and Soil Pollution* 6, 111.

- 158 - BUNZL, K. (1974).- Kinetics of ion exchange in soil organic matter II) ion exchange during continuous addition of Pb^{2+} ions to humic acid and peat. *J. Soil Science* 25, 343.
- 159 - SHUMAN, L.M. (1976).- Zinc adsorption isotherms for soil clays with and without ion oxides removed. *Soil Science Soc. Am. J.* 40, 349.
- 160 - SCHNITZER, M.; SKINNER, S.I.M. (1966).- Organo-metallic interactions in soils: 5.-Stability constants of Cu^{2+} , Fe^{2+} Zn^{2+} fulvic ac.complexes. *Soil Science* 102, 361.
- 161 - LEFEVRE, P. (1961).- Contribution a l'etude de la capacite d'echange et des bases echangeables des sols non calcaires. I.-Capacite d'echange. Discussion et choix des methodes. *Ann. Agron.* 12, 169.
- 162 - GARCIA GONZALEZ, MT.; GARCIA VICENTE, J. (1976).- Cambio ionico en suelos. III.-Metodos para la determinacion de la capacidad de cambio ionico. *Ion.* 36, 300.
- 163 - BACHE, B.W. (1976).- The measurement of cation exchange capacity of soils. *J. Sci. Fd. Agric.* 27, 273.
- 164 - GIOVAGNOTTI, C.- La valutazione delle proprietã di scambio ionico nei vari tipi di suoli. Pubblicazione del Istituto di Mineralogia. Facoltã di Agraria dell'Universitã degli studi di Perugia.
- 165 - CECCONI, S.; POLESELLO, A. (1956).- Metodi rapidi per la determinazione della capacite di scambio cationico (CSC) del terreno. *Ann. Sper. Agrar.* 10, 127. (extract. *Ann. Agronn.* 1956, 809).
- 166 - MOREL, R. (1957).- Etude experimental des phenomènes d'echange sur differents mineraux argileux. *Ann. Agron.* 5, 89.

- 167 - JORET, G. & col. (1934).- L'appréciation des besoins en chaux des sols de limon d'après leur état de saturation en bases échangeables. Ann. Agron. 463.
- 168 - GOLDEN, L.B. & col. (1942).- A comparison of methods of determining the exchange capacity of Maryland soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 7, 154.
- 169 - PURI, A.N. (1935).- Estimation of replaceable Na and K, exchange capacity and degree of alcalization in alkali soils by ammonium carbonate extractions. Soil Sci. 40, 249.
- 170 - BASTISSE, E.M. (1947).- Contribution à la détermination du type minéralogique des argils des sédiments. Sols naturels en place et sols de culture. Ann. Agron. 398.
- 171 - PURI, A.N.; UPPAL, H.L. (1939).- Base exchange in soils I.- A critical examination of the methods of finding base exchange capacity of soils. Soil Sci. 47, 245.
- 172 - TUCKER, B.M. (1974).- Laboratory procedures for cation exchange measurements on soils. CSIRO Aust. Div. Soils Tech. Pap. n° 23 pag. 1-46.
- 173 - CURTIN, D.; SMILLIE, G.W. (1979).- Variation in cation exchange capacities of Irish soils in relation to soils properties and method of measurement. J. Earth Sci. R. Dubl. Soc. 2, 85.
- 174 - MEHLICH, A. (1948).- Determination of cation and anion exchange properties of soils. Soil Sci. 66, 429.
- 175 - MEHLICH, A. (1942).- Rapid estimation of base-exchange properties of soil. Soil. Sci. 53, 1.
- 176 - BARROWS, L.H.; DROSDOFF, M. (1958).- A comparison of methods for determining the base-exchange capacity of some soils of the lower coastal plain of Southeastern United States. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 22, 119.
- 177 - BRADFIELD, R.; ALLISON, F.E. (1933).- Trans. 2nd. Conm. Int. Soc. Soil. Sci, Copenhague. Vol A, 63.

- 178 - PRATT, P.F.; HOLOWAYCHUK, N. (1954).- A comparison of ammonium acetate, barium acetate, and buffered barium chloride methods of determining cation exchange capacity. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 18, 365.
- 179 - BASCOMB, C.L. (1964).- Rapid method for the determination of cation exchange capacity of calcareous and non calcareous soils. J. Sci of Food and Agric. 12, 821.
- 180 - AVERY, B.W.; BASCOMB, C.L. (1974).- Soil survey laboratory methods. Technical monograph. n^o 6.
- 181 - OKAZAKI, R. & col. (1963).- Hydrolyses and salt-retention errors in conventional cation exchange capacity procedures. Soil Sci 96, 205.
- 182 - A.O.A.C (1955).- Official methods of the Association of Official Agricultural Chemists (AOAC). Washington. 8th edit.
- 183 - HESSE, P.R. (1971).- A textbook of soil chemical analysis. Ed. John Murray Ltd.
- 184 - VAN HOVE, J. & col. (1956).- Etude comparative de différents modes opératoires pour la détermination du degré de saturation en bases. 6^e Congr. Internation. du Sol. Paris. Vol B, 479.
- 185 - METSON, J. (1956).- Methods of chemical analysis for soil survey samples. New Zealand Soil Bureau. Bull. n^o 12.
- 186 - CHAPMAN, H.D.; KELLEY, Q.P. (1930).- The determination of the replaceable bases and the base exchange capacity of soil. Soil Sci 30, 391.
- 187 - MEHLICH, A. (1945).- Effect of type of soil colloid on cation adsorption capacity and on exchangeable hydrogen and calcium as measured by different methods. Soil Sci. 60, 289.
- 188 - PEECH, M. (1945).- Determination of exchangeable cations and exchange capacity of soils. Rapid micromethods utilizing centrifuge and spectrophotometer. Soil Sci. 59, 25.
- 189 - SCHOLLEMBERGER, C.J.; SIMON, R.H. (1945).- Determination

- of exchange capacity and exchangeable bases in soils.
Ammonium acetate method. Soil Sci. 59, 13.
- 190 - BARSHAD, I. (1951).- Cation exchange in soils, I.- Amonium fixation and its relations to potassium fixation and to determination to ammonium exchange capacity. Soil Sci. 72, 361.
- 191 - BOWER, C.A. (1950).- Fixation of ammonium in difficulty exchangeable form under moist conditions by some soils of semiarid regions. Soil Sci. 70, 375.
- 192 - PEECH, M. & col. (1962).- A critical study of the BaCl_2 -TEA and the ammonium acetate methods for determining the exchangeable hydrogen content of soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 26, 37.
- 193 - ALLISON, F.E.; ROLLER, E.M. (1955).- A comparison of leaching and distillation procedures for determining fixed ammonium in soils. Soil Science. 80, 349.
- 194 - TUCKER, B.M. (1974).- Displacement of ammonium ions for cation exchange capacity measurements. J. Soil Sci. 25, 333.
- 195 - KELLEY, W.P. (1957).- Adsorbed Na^+ , cation exchange capacity and percentage Na^+ saturation of alkali soils. Soil Sci. 84, 473.
- 196 - PERKINS, A.T. (1952).- Determination of cation exchange capacity of soils by use of versenate. Soil Sci. 74, 443.
- 197 - HANNA, W.J.; REED, J.F. (1948).- A comparison of ammonium acetate and buffered barium chloride methods for determining cation exchange properties of limed soils. Soil Sci. 66, 447.
- 198 - OKAZAKI, R. & col. (1964).- Some problems in interpreting cation exchange-capacity data. Soil Science. 97, 202.
- 199 - BOWER, C.A. & col. (1952).- Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. Soil Sci. 73, 251.
- 200 - SWINDALE, L.D.; FRIELDES, M. (1952).- Rapid semimicrome-

- thod for cation-exchange capacities of clays and soils with the flame photometer. Soil Science. 74, 287.
- 201 - VAL OLPHEN, H. (1950).- A tentative method for the determination of the base exchange capacity of clays. IV Cong. Int. Sci. Sol. Amsterdam. Vol II, 97.
- 202 - KALOVOULOS, J.M.; GIESEKING. (1964).- Determination of the total cation exchange capacity by triphenylmethylphosphonium bromide. 8th. Intern. Congress of Soil Science. Bucharest, Romania. Vol III, 417.
- 203 - MÄKITIE, O.; ERVIÖ, R. (1966).- Comparative studies on the cation exchange properties of mineral soils by the methylene-blue adsorption method and by the ammonium acetate method. Ann. Agric. Fenn. 5, 260.
- 204 - HANG, P.T.; BRINDLEY, G.W. (1970).- Methylene blue adsorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation-exchange capacities. Clay & Clay Minerals 18, 203.
- 205 - CHU, C.H.; JOHNSON, L.J. (1979).- Cations-exchange behavior of clays and synthetic alumino-silica gels. Clay & Clay Minerals, 27, 87.
- 206 - BORLAND, JW.; REITEMEIER, RF. (1950).- Kinetic exchange studies on clays with radioactive calcium. Soil Sci. 69, 251.
- 207 - BLUME, J.M.; SMITH, D. (1954).- Determination of exchangeable calcium and cation-exchange capacity by equilibration with Ca^{45} . Soil Sci. 77, 9.
- 208 - OKAZAKI, R. & col. (1962).- Development of a cation exchange capacity procedure with few inherent errors. Soil Sci. 93, 343.
- 209 - BERGSETH, H. & col. (1963).- Determination of cation-exchange capacity in colloidal soil material by means of radiostrontium Sr^{89} .
- 210 - CARLSON, R.M.; OVERSTREET, R. (1967). A study of the ion exchange behavior of the alkaline earth metals. Soil Sci. 103, 213.

- 211 - POPA, A. & col. (1964).- Utilisation du ^{140}Ba à l'étude de la capacité d'échange cationique des sols . 8^e Cong. Int. Sci. Sol. Bucarest.
- 212 - BACHE, B.W. (1970).- Barium isotope method for measuring cation-exchange capacity of soils and clays. J. Sci. Fd. Agric. 21, 169.
- 213 - FRANCIS, C.W. (1971).- A rapid and simple procedure using Sr^{85} for determining cation-exchange capacities of soils and clays.
- 214 - ROUTSON, R.C. & col. (1973).- A column cation-exchange-capacity procedure for low-exchange-capacity sands. Soil Science. 115, 107.
- 215 - GRAHAM, E.R.; CAMILLUS, G. (1979).- Labile pools and distribution coefficient for soil calcium, magnesium, and potassium, determined with exchange equilibria radioisotopes. Soil Sci. 128, 17.
- 216 - MARSHALL, C.E.; BERGMAN, W.E. (1942).- The electrochemical properties of mineral membranes. 2.-Measurement of potassium ion activities in colloidal clays. J. Phys. Chem. 46, 52.
- 217 - MUKHERJEE, J.N. & col. (1948).- Liberation of H^+ , Al^{3+} y Fe^{3+} ions from pure clay minerals on repeated salt treatment and desaturation. J. Coll. Sci. 3, 437.
- 218 - COLEMAN, N.T.; CRAIG, D. (1961).- The spontaneous alteration of hydrogen clay. Soil Science 91, 14.
- 219 - FERNANDEZ ALVAREZ, T.; HERNANDEZ CHESA, A. (1962).- Acción del ácido clorhídrico sobre los minerales de arcilla 1.-Cambios en la composición química y en la capacidad de cambio iónico. Anales de Edafología y Agrobiología 21, 159.
- 220 - SAWHNEY, B.L.; FRINK, C.R. (1966).- Potentiometric titration of acid montmorillonite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 30, 181.

- 221 - LEWIS, D.R. (1953).- Replacement of cations of clay by ion exchange resins. Ind. Eng. Chem. 45, 1782.
- 222 - ALDRICH, D.G.; BUCHANAN, J.R. (1958).- Anomalies in techniques for preparing H-Bentonites. Soil Sci. Soc. Amer.Proc. 21, 281.
- 223 - VOLK, V.V.; JACKSON, M.L. (1964).- Inorganic pH dependent cation exchange charge of soils. Clay Clay Miner. 12, 281.
- 224 - SHAINBERG, I; DAWSON, J.E. (1967).- Titration of H-Clay suspensions with salt solutions. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 31, 619.
- 225 - BARSHAD, I. (1969).- Preparation of H-saturated Montmorillonites. Soil Science 108, 38.
- 226 - KAPOOR, B.S. (1972).- Acid character of montronite: Permanent and pH-dependent charge components of cation exchange capacity. Clay Minerals 9, 425.
- 227 - BAWEJA, A.S. & col. (1978).- Hydrogen clay preparation and its effects on some clay properties. Soil Science 126, 29.
- 228 - BARSHAD, I. (1960).- Significance of the presence of exchangeable magnesium ions in acidified clays. Science 131, 988.
- 229 - BARSHAD, I; FOSCOLOS, A.E. (1970).- Factors affecting the rate of the interchange reactions of adsorbed H^+ on the 2:1 clay minerals. Soil Science 110, 52.
- 230 - HARWARD, M; COLEMAN, N.T. (1954).- Somme properties of H- and Al-clays and exchange resins. Soil Science 78, 181.
- 231 - MITRA, R.P.; RAJAGOPALAN, K.S. (1952).- Origin on the base-exchange capacity of clays and significance of its upper limiting value. Soil Science 73, 349.
- 232 - MITRA, R.P.; KAPOOR, B.S. (1968).- Acid character of Montmorillonite: Titration curves in water and some non aqueous solvents. Soil Science 108, 11.

- 233 - WELLS, C.G.; DAVEY, C.B. (1966).- Cation exchange characteristics of forest floor materials. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 30, 399.
- 234 - SCHWERTMANN, U.; JACKSON, M.L. (1964).- Influence of hydroxy aluminium ions on pH titration curves of hydronium-aluminium clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 28, 179.
- 235 - DAKSHINAMURTI, C.; CHANDOOL, D.E. (1966).- Isoconductivity value and C.E.C. of soil and clays. Soil Science 102, 123.
- 236 - DUDAS, M.J. (1973).- Micro-determination of cation-exchange capacity by neutron activation analysis. Soil Science Amer. Proc. 37, 804.
- 237 - MUCCI, J.F.; STEARNS, R.L. (1977).- Use of energy-dispersive X-Ray fluorescence analysis in clay mineral ion-exchange studies. Soil Science. 123, 264.
- 238 - SHAW, W.M. (1949).- Determination of exchangeable hydrogen and lime requirement of soils. J.A.O.A.C., 32, 437.
- 239 - BARROWS, H.L.; DROSDOFF, L. (1958).- A comparison of methods for determining the base exchange capacity of some soils of the lower coastal plain of the Southeastern United States. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 22, 119.
- 240 - BRADFIELD, R.; ALLISON, F.E. (1933).- Trans 2nd Comm. Int. Soc. Soil Sci. Copenhagen. Vol A, 63.
- 241 - INNES, R.F.; BIRCH, H.F. (1945).- A comparison of four methods for the estimation of the exchangeable hydrogen content of soils. J. Agric. Sci. 35, 236.
- 242 - BLACK, C.A. (1967).- Agronomy Monograph no 9. Vol. I.
- 243 - MEHLICH, A. (1976).- New buffer pH-method for rapid estimation of exchangeable acidity and lime requirement of soils. Soil Sci. and Plant Analysis 7, 637.
- 244 - YAALON, D.H. & col. (1962).- The determination of cation exchange characteristics of saline and calcareous soils. Neth. J. Agric. Sci. 10, 217.

- 245 - TOUJAN, S. (1960).- Essai de distinction analytique entre sels solubles et cations échangeables en sols alcalins salés. Bull. Bibliog. Pédol. X, 25.
- 246 - LEENHEER, L.; MAES, L. (1954).- Influence de la nature du sol sur l'étude comparative de la détermination de la capacité d'échange pour différents liquides de percolation. 5^e Cong. Int. Sci. Sol. Leopoldville. Vol II. 284.
- 247 - TUCKER, B.M. (1954).- The determination of exchangeable calcium and magnesium in carbonate-soils. Austr. Journal of Agric. Res. 5, 706.
- 248 - DELL'AGNOLA, G.; MAGGIONI, A. (1964).- Determinazione della capacità di scambio di terreni di natura diversa, con particolare riferimento ai terreni fortemente calcarei. Agrochimica VIII, 139.
- 249 - PAPANICOLAOU, E.P. (1976).- Determination of cation exchange capacity of calcareous soils and their lej percent base saturation. Soil Science 121, 65.
- 250 - PAPANICOLAOU, E.P. (1971).- On the adsorption of CaOH^+ and BaOH^+ by clays and soils. Z. Pflanzenernaehr. Bodenk. 130, 250.
- 251 - JACKSON, M.L. (1964).- Analisis químico de suelos. Ed. Omega. Barcelona.
- 252 - STOICA, E., (1964).- Donnè, a concernant la détermination des cations échangeables et la capacité d'échange cationique selon la méthode Mehlich. Trans 8th Int. Congr. Soil Sci. 3, 315.
- 253 - NIJENSOHN, L. (1960).- A method for the determination of cation exchange values in saline-calcareous-gypseous soils. Trans. 7th Int. Congr. of Soil Sci. 2, 36.
- 254 - LAHAV, N; BOLT, G.H. (1964).- Self diffusion of ^{45}Ca into certain carbonates. Soil Sci. 97, 293.
- 255 - REINIGER, P & col. (1964).- Determination of the cation exchange characteristics of calcareous soils. Trans. 8th

- Int. Cong. Soil Sci. 479.
- 256 - VAN BLADEL, R. & col. (1975).- A comparison of three methods of determining the cation exchange capacity of calcareous soils. *Geoderma* 13, 289.
- 257 - HOYOS DE CASTRO, A. (1945).- *Anal. Fis. Quim.* 41, 284.
- 258 - CARFENA, O & col. (1972).- Determination of exchangeable cations in calcareous soils.
- 259 - MEHLICH, A. (1953).- Rapid determination of cations and anion exchange properties and pH of soils. *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 36, 445.
- 260 - DZUBAY, M. (1966).- Dosage des cations échangeables et solubles dans les sols salins et a alcalis de Hongrie *Science du sol* 1, 39.
- 261 - POLEMIO, M.; RHOADES, J.D. (1977).- Determining cation exchange capacity: A new procedure for calcareous and gypsiferous soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 41, 524.
- 262 - ABDEL-HAL, SH.I.; BERGSETH, H. (1975).- Ion exchange removal of carbonats from saline calcareous soils prior to determination of cation-exchange capacity using ⁸⁹Sr. *Soil Sci.* 120, 349.
- 263 - REITEMELER, R.F. (1946).- Effect of moisture content on the dissolved and exchangeable ions of soils of arid regions. *Soil Sci.* 61, 195.
- 264 - FIELDES, M. & col. (1952).- Relation of colloidal hydrous oxides to the high cation-exchange capacity of some tropical soils of the Cook Islands. *Soil Science* 74, 197.
- 265 - GUERRERO, J.I.; BORNEMISZA, E. (1975).- Capacidad de intercambio catiónico en suelos de cenizas volcánicas recientes. *Turrialba* 25, 385.
- 266 - MEHLICH, A. (1960).- Charge characterization of soils. *Trans. 7th Intern. Congress of Soil Science. Madison, Wisc. USA.* 2, 292.

- 267 - ROSMALEN, H.A. VAN, (1974).- Determination of exchangeable cations and cation exchange capacity (CEC) of recent volcanic ash soils and acid tropical soils containing amorphous materials. Turrialba 24,274.
- 268 - JUO, A.S.R. & col. (1976).- An evaluation of cation exchange capacity measurements for soils in the tropics. Soil Science and Plant Analysis 7,751.
- 269 - U.S.D.A. Soil Conservation Service (1972).- Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples. Soil Survey Investigations Report no 1.
- 270 - GILLMAN, G.P. (1979).- A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. Aust. J. Soil Res. 17,129.
- 271 - RICH, C.I. (1962).- Removal of excess salt in cation-exchange-capacity determinations. Soil Science. 93,87.
- 272 - FRINK, C.R. (1964).- Effects of wash solvents on cation exchange capacity measurements. Soil Science Soc. Amer. Proc. 28, 506.
- 273 - CARDUS, J.; PONS, A. (1967).- Metodo electrométrico para determinar la capacidad de cambio. Congreso Internacional de Química Industrial. Madrid.
- 274 - CARDUS, J.; PONS, A. (1967).- Nuevo método para la determinación de la capacidad de cambio radicular de los vegetales. Anales de Edafología y Agrobiología. XXVI, 945.
- 275 - PEREZ MATEOS, J. (1965).- Análisis mineralógico de arenas. Metodos de estudio. Manual del CSIC no 1.
- 276 - BLACK, C.A. & col. (1965).- Methods of soil analysis. Agronomy series no 9 of American Society of Agronomy.
- 277 - ROBERT, M.; TESSIER, D. (1974).- Méthode de preparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. Ann. Agron. 25, 859.

- 278 - THOREZ, J. (1975).- Phyllosilicates and clay minerals. A laboratory handbook for their X-Ray diffracton analysis. Ed. G. Lelotte. Belgium.
- 279 - COLAS, M.; SAÑA, J. (1981).- Estudi d'un metode de fraccionament de la materia orgànica en sols agrícoles. Escola Ingeniers Tecnics Agrícoles de Barcelona.
- 280 - OSBORN, G.H. (1953).- Analyst, 78, 220.
- 281 - BROCHMANN-HANSSSEN, E. (1954).- J. Amer. Pharmaceut. Assoc. 43, 307.
- 282 - KUSIK, C.L.; MEISSNER, H.P. (1978).- Electrolyte activity coefficients in inorganic processing A.I.Ch.E. Symposium Series.
- 283 - ROBINSON, R.A.; STOKES, R.H. (1959).- Electrolyte solutions. Ed. Academic Press. New York.
- 284 - MOORE, J.J. (1981).- Chemical Metallurgy. Ed. Butterworths. London.
- 285 - CABRERA, F.; TALIBUDEEN, O. (1978).- The release of aluminium from alminosilicate minerals. I.-Kinetics. Clay and Clay minerals. 26, 434.
- 286 - CABRERA, F.; TALIBUDEEN, O. (1979).- The release of aluminium from alminosilicate minerals. II.-Acid-base potentiometric titrations. Clay and Clay Minerals 27, 113.
- 287 - SEGALEN, P. (1973).- L'aluminium dans les sols. Documentations Techniques n° 22. ORSTOM. Paris.
- 288 - McLEAN, E.O. (1976).- Chemistry of soil aluminum. Soil Science & Plant analysis 7, 619.
- 289 - MARION, G.M. & col. (1976).- Aluminum and silica solubility in soils. Soil Science 121, 76.
- 290 - LELONG, F.; SOUCHIER (1979).- Pedologie 2.-Constituants et proprietes du sol. Bonneau-Souchier Ed. Masson. Paris.
- 291 - THENG, B.K.G. (1974).- The chemistry of clay-organic reactions. Ed. John Wiley & Sons. New York.

- 292 - MICHONNET, J.L. (1981).- Caracterisation des argiles a faible activite de certains sols ferralitiques. DEA Federal de Pedologie et Amenagement des Sols.
- 293 - BOLT & col. (1978).- Soil chemistry. A.- Basic elements: Adsorption of cations by soil. Ed. Bolt-Bruggenwert. Elsevier Scientific Publishing Company.
- 294 - GESSA, C. (1973).- Interrelationships of a third buffer range with pH dependent and permanent charge in bentonite. Geoderma 10, 299.
- 295 - GESSA, C. & col. (1978).- Potentiometric titrations of methylated homoionic bentonites. Geoderma 21, 161.
- 296 - ALEXANDER, G.B. & col. (1954).- The solubility of amorphous silica in water. J. Phys. Chem. 58, 453.
- 297 - BOLLAND, M.D.A. & col. (1976).- Surface charge on kaolinites in aqueous suspension. Aust. J. Soil. Res. 14, 197.
- 298 - KUNIN, R.; ROBBINS, W.R. (1944).- The relative availability to plants of exchangeable calcium from soil separated of sand, silt and clay. Soil Science. 57, 137.
- 299 - KARIM, A.; ISLAM, A. (1956).- A study of ion exchange properties of silt. Soil Science 82, 433.
- 300 - Mc ALEESE, D.M.; Mc DONAGHY, S. (1958).- Studies on the basaltic soils of Northern Ireland. III.- Exchangeable-cation contents of sand, silt and clay separates. Soil Science 9, 66.
- 301 - FLAIG, W. & col. (1975).- Chemical composition and physical properties of humic substances. Soil components. Vol. 1: Organic components. Ed. John E. Gieseking.
- 302 - HAYES, M.H.B.; SWIFT, R.S. (1981).- The nature and properties of soil colloid surfaces: Organic colloids and organo-mineral associations. Bull. I.S.S.S. no 60, 59.
- 303 - CALCINAI, M.; SEQUI, P. (1977).- Contribution of organic matter to cation-exchange capacity of soils. Reprint

- from soil organic matter studies.Vol I. I.A.E.A. Vienna.
- 304 - ALLISON, F.E. (1973).- Soil organic matter and its role in crop production. Ed. Elsevier Scientific Publishing Company. New York.
- 305 - CEQUIEL, R.Ma. (1979).- Contribución al estudio del fenómeno de intercambio iónico en arcillas. Tesina del Dpto. de Edafología de la Fac. de Farmacia. Universidad de Barcelona.

tabla 1.- Tiempos de sedimentación para las partículas de 2, 5 y 20 μm de diámetro, a la profundidad de 10 cm. (Black, C.A. y col.1965 (276)).

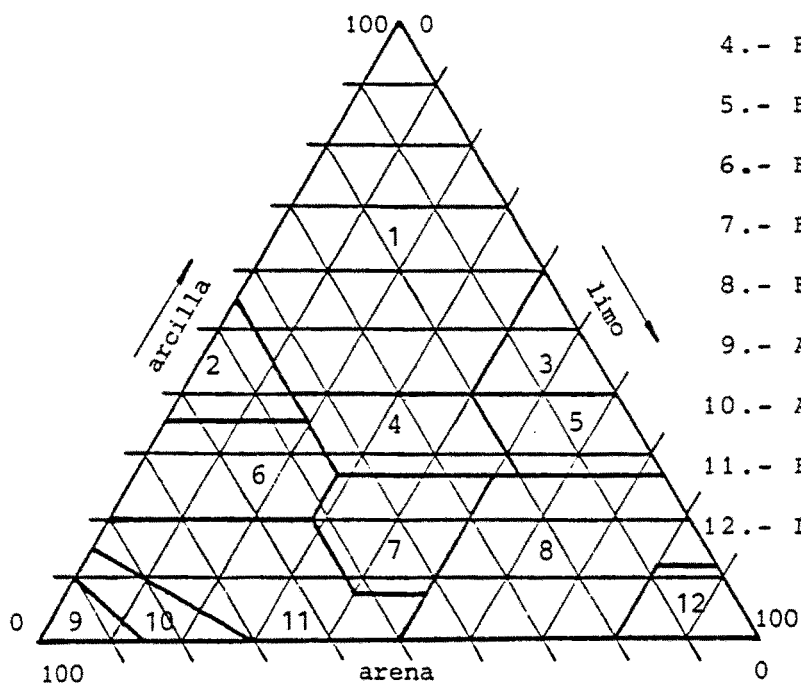
Temperature °C.	Settling time with indicated particle diameter					
	2 microns		5 microns		20 microns	
	hr.	min.	hr.	min.	min.	sec.
20	8	: 0	1	: 17	4	: 48
21	7	: 49	1	: 15	4	: 41
22	7	: 38	1	: 13	4	: 35
23	7	: 27	1	: 11	4	: 28
24	7	: 17	1	: 10	4	: 22
25	7	: 7	1	: 8	4	: 16
26	6	: 57	1	: 7	4	: 10
27	6	: 48	1	: 5	4	: 4
28	6	: 39	1	: 4	4	: 0
29	6	: 31	1	: 3	3	: 55
30	6	: 22	1	: 1	3	: 49
31	6	: 14	1	: 0	3	: 44

* Values calculated from Stokes' equation, assuming a particle density of 2.60 g./cm³. The figure for particle density is arbitrary and has been chosen to satisfy simultaneously the two definitions of the clay fraction, viz., particles having an effective diameter of 2 microns and a settling velocity of 10 cm. in 8 hours at 20° C. (International Society of Soil Science, 1929).

tabla 2.- Tamaños de partícula de las diversas fracciones texturales consideradas, según los criterios USDA e INTERNACIONAL. (USDA. Soil Conservation Service 1975 (37)).

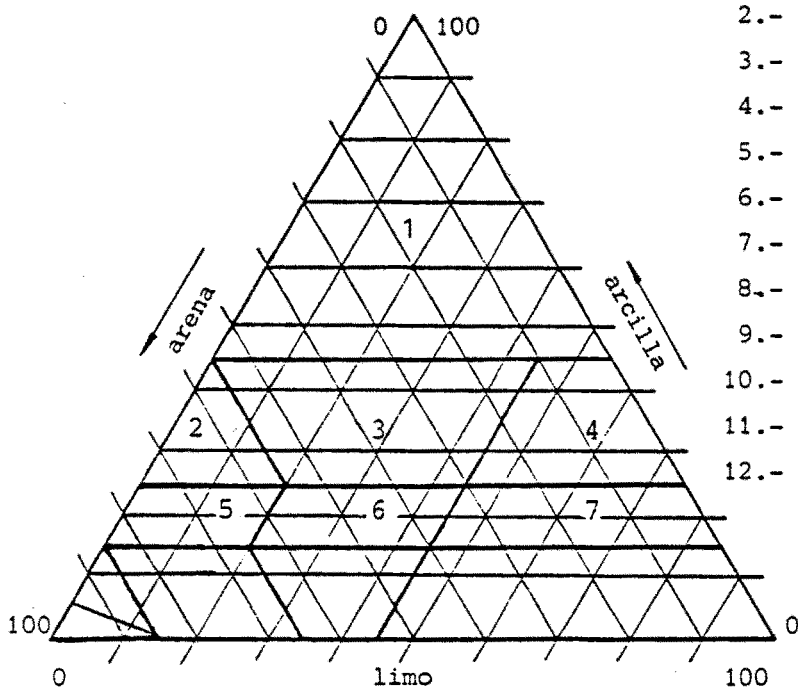
	USDA		INTERNACIONAL
Arena muy gruesa	2.0 - 1.0		
Arena gruesa	1.0 - 0.5	2.0 - 0.2	Arena gruesa
Arena media	0.5 - 0.25		
Arena fina	0.25 - 0.10	0.20 - 0.02	Arena fina
Arena muy fina	0.10 - 0.05		
Limo	0.05 - 0.002	0.02 - 0.002	Limo
Arcilla	0.002	0.002	Arcilla

(tamaños expresados en mm de diámetro)



- 1.- Arcillosa
- 2.- Arcillo arenosa
- 3.- Arcillo limosa
- 4.- Franco arcillosa
- 5.- Franco arcillo limosa
- 6.- Franco arcillo arenosa
- 7.- Franca
- 8.- Franca limosa
- 9.- Arenosa
- 10.- Arenosa franca
- 11.- Franca arenosa
- 12.- Limosa

U.S.D.A.



- 1.- Arcillosa fuerte
- 2.- Arcillo arenosa
- 3.- Arcillosa débil
- 4.- Arcillo limosa
- 5.- Franco arcillo arenosa
- 6.- Franco arcillosa
- 7.- Franco arcillo limosa
- 8.- Arenosa
- 9.- Arena franca
- 10.- Franco arenosa
- 11.- Franca
- 12.- Franco limosa

INTERNACIONAL

fig.1.- Triángulos de textura y clases texturales correspondientes a los criterios USDA e INTERNACIONAL. (USDA Soil Conservation Service, 1975 (37)).

Mineral	Symbol	d-spacing in Å				
		(001)	(002)	(003)	(004)	(005)
Kaolinite	K	7	3,5	2,3	1,8	1,4
Illite or Muscovite	I - Mu	10	5	3,3	2,5	2
Montmorillonite	M	12-15	6-7,5	4-5	3-3,7	2,4-3
Chlorite	C	14	7	4,7	3,5	2,8
Vermiculite	V	14	(7)	(4,7)	(3,5)	(2,8)

Values (in Å) of the characteristic reflections of simple clay minerals after different treatments.

MINERAL	TREATMENTS	(001)	(002)	(003)	(004)	(005)
K	N	7,1	3,58	2,33		
	EG 500	no changes disappearance of all the reflections				
I	N	10	5	3,3	2,5	
	EG 500	no changes				
M	N	15,4		5,1		3,05
	EG	17	8,5	5,7	4,2	3,4
	500	10		5		3,3
C	N	14	7	4,7	3,5	2,83
	EG 500			no changes		
	550	14	no changes or slight changes in the even orders 4,7 (disappearance of the even orders)			2,83
Cg	N	14	7-7,2	4,7	3,5	2,83
	EG	17	8,95	5,95		
	500 550	same reactions as for normal chlorites				
V (Mg-saturated)	N	14				
	EG	14			no changes	
	500	10				

MINERAL	d(002) in Å for regular mixed layer							
	10	11	12	13	14	15	16	17
(I-C)			N EG 500					
(I-Cg)			N 500		EG			
(I-V)	500		N EG					
(I-M)	500			← N →			EG	
(C-V)			500		N EG			
(C-M)			500	← N →			EG	
(C-Cg)					N 500	← EG →		
(V-M)	500			← N →			EG	
(V-Cg)			500		N		EG	

tabla 3.- Valores en Å de las reflexiones características de los principales tipos de arcillas y las variaciones originadas por los distintos tratamientos (N,EG,550), en arcillas tipo y los interestratificados más frecuentes.

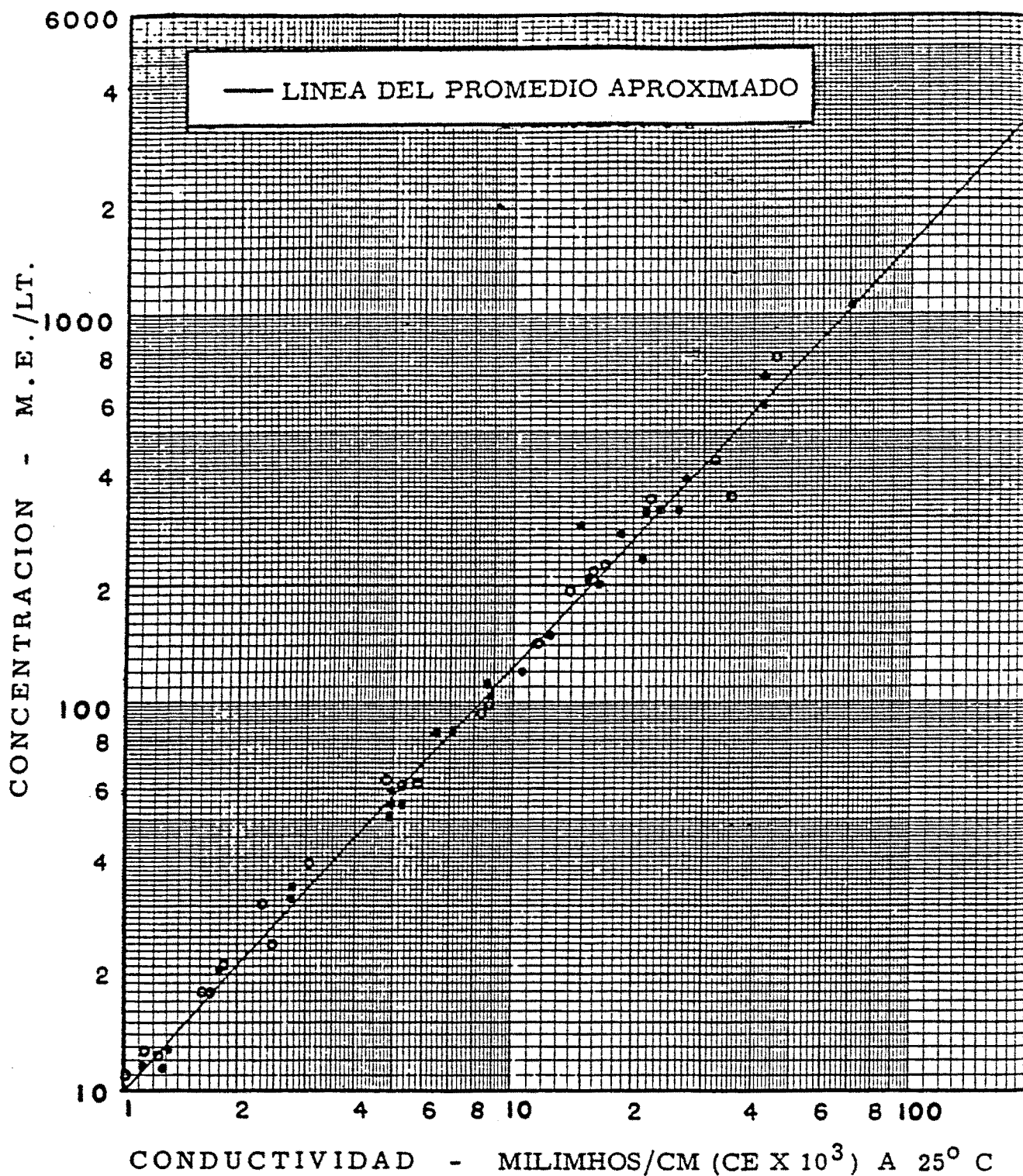
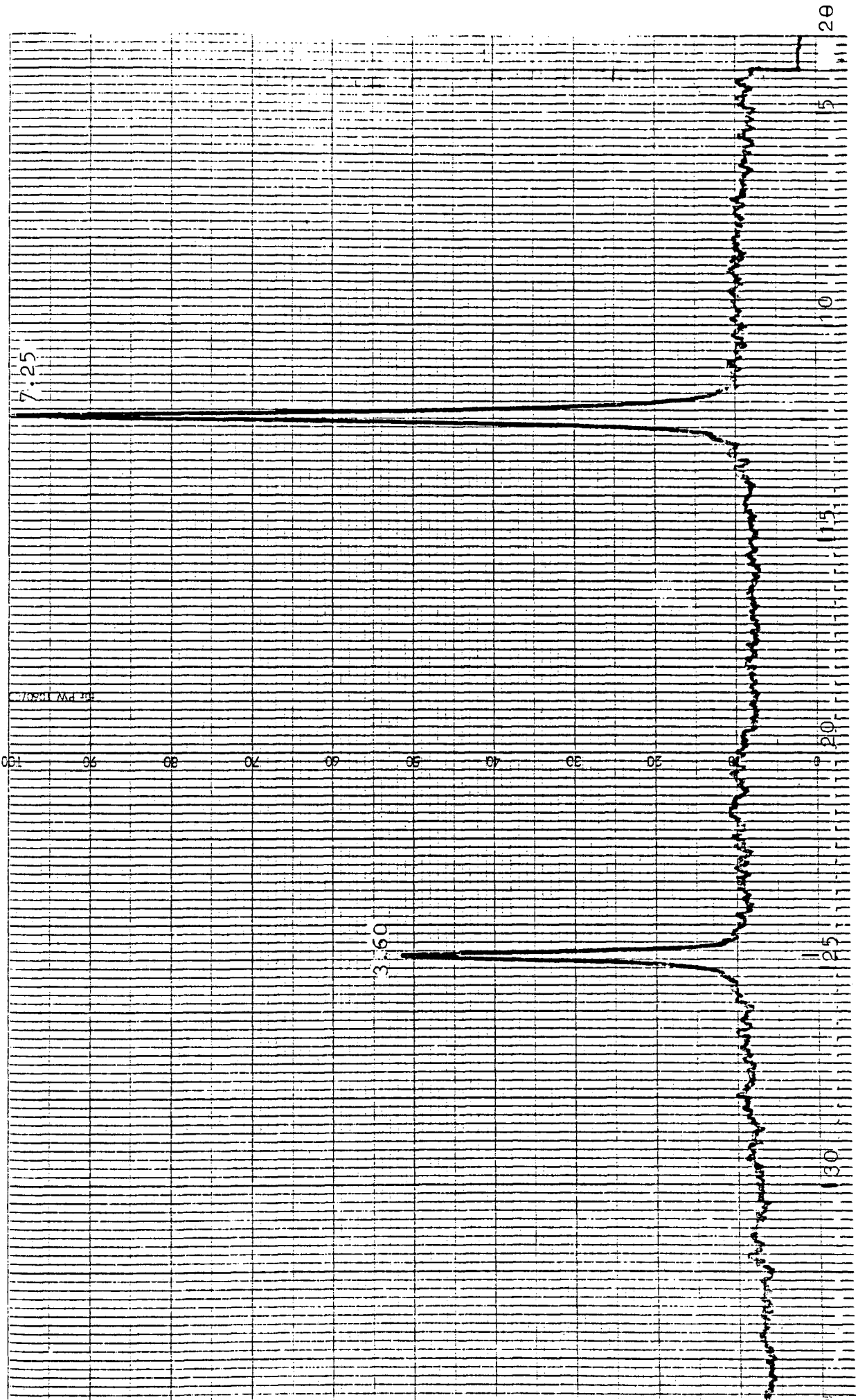
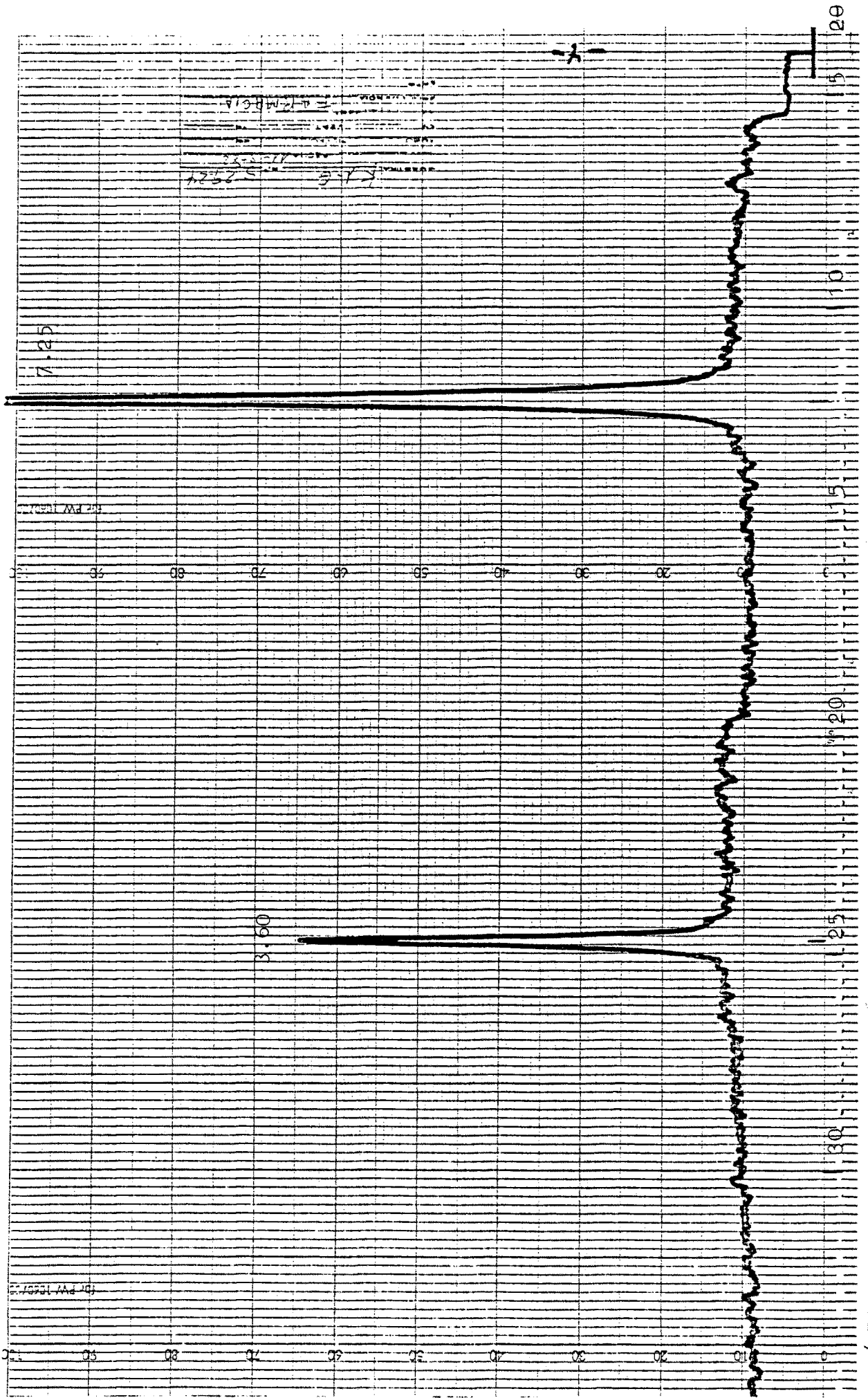
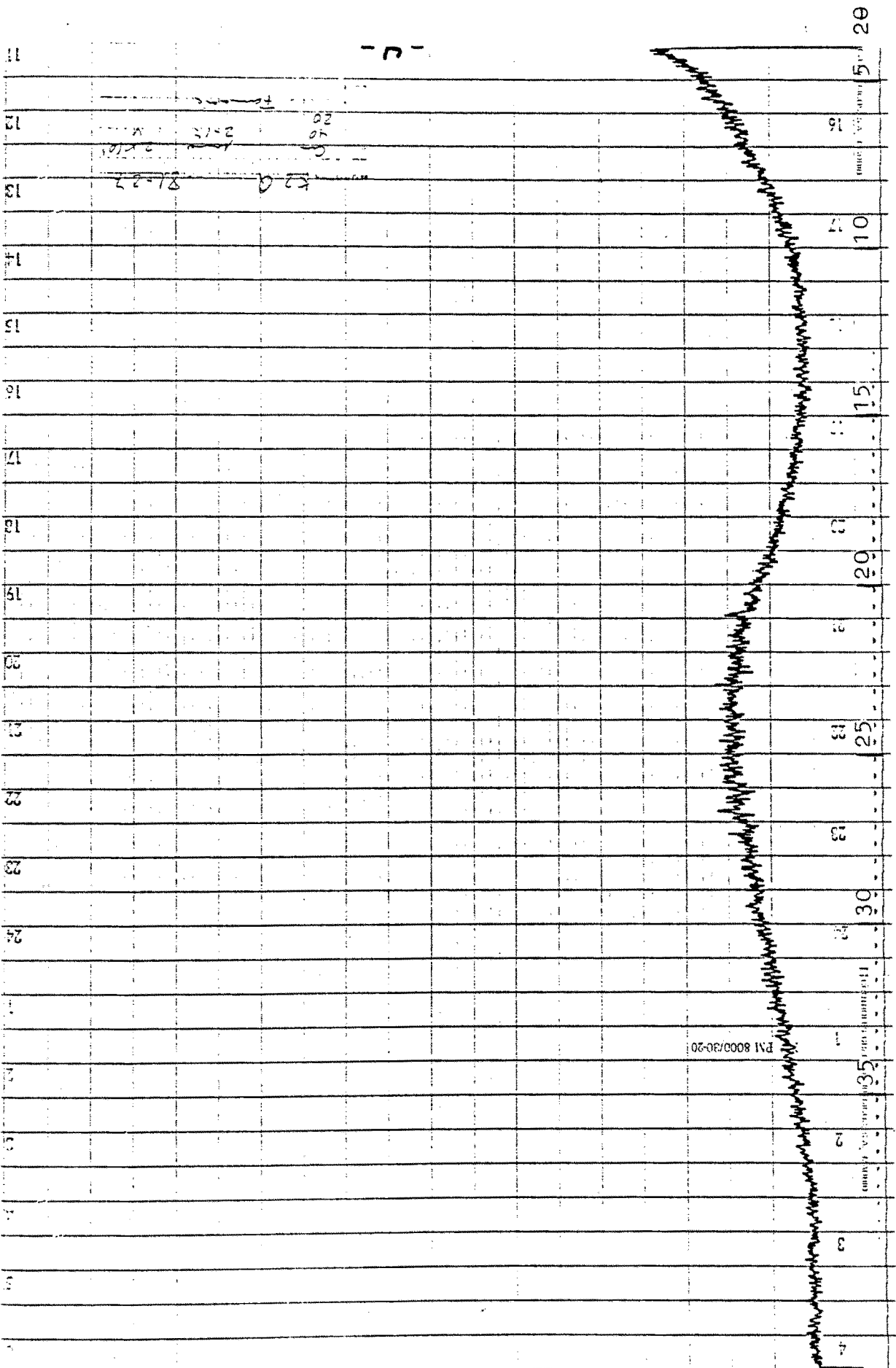


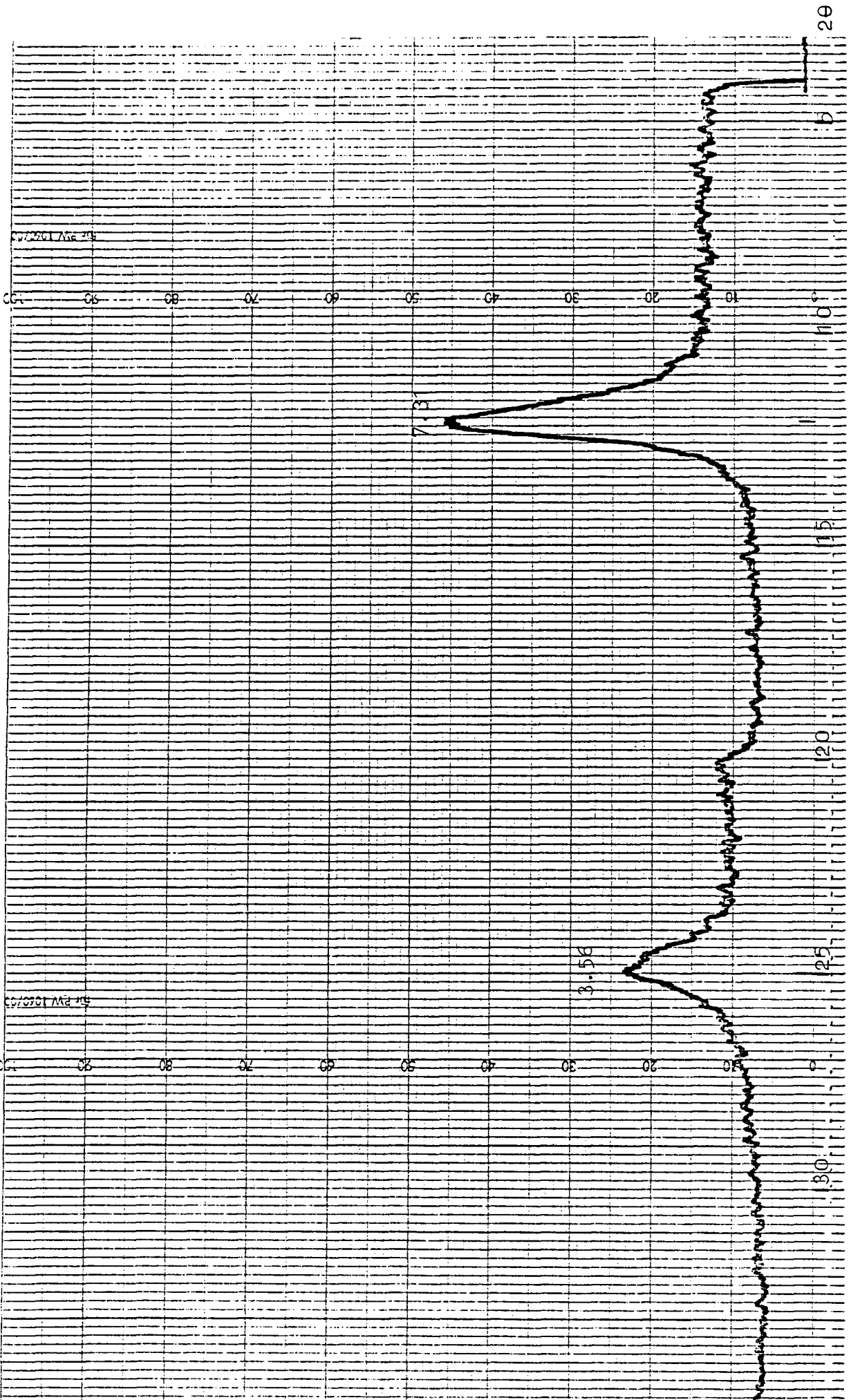
fig.2.- Relación entre la concentración de sales presentes en los extractos a saturación de las muestras de suelo en meq/l y su conductividad eléctrica. (Richards, L.A. 1954 (12)).

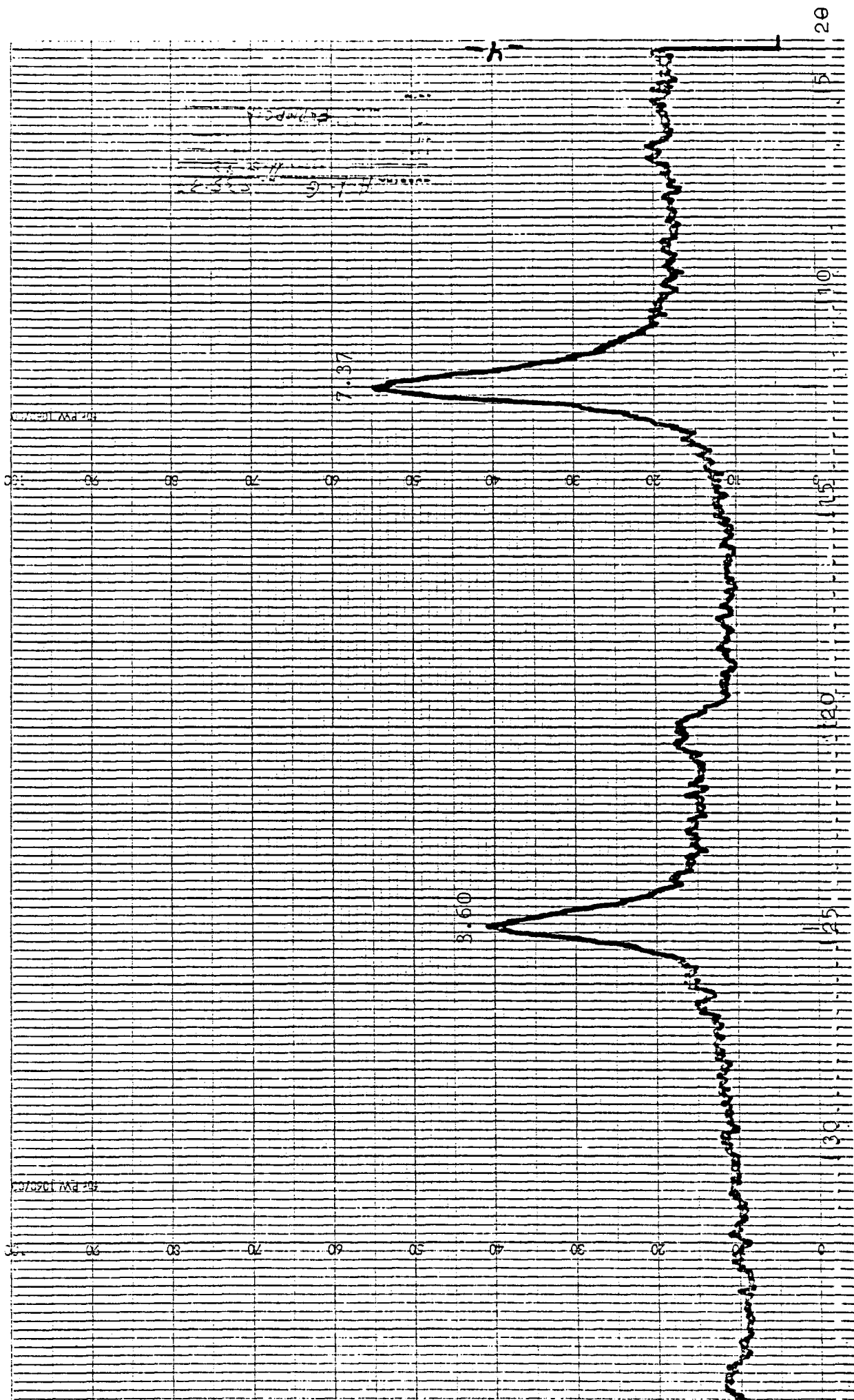
difractogramas
rayos-X

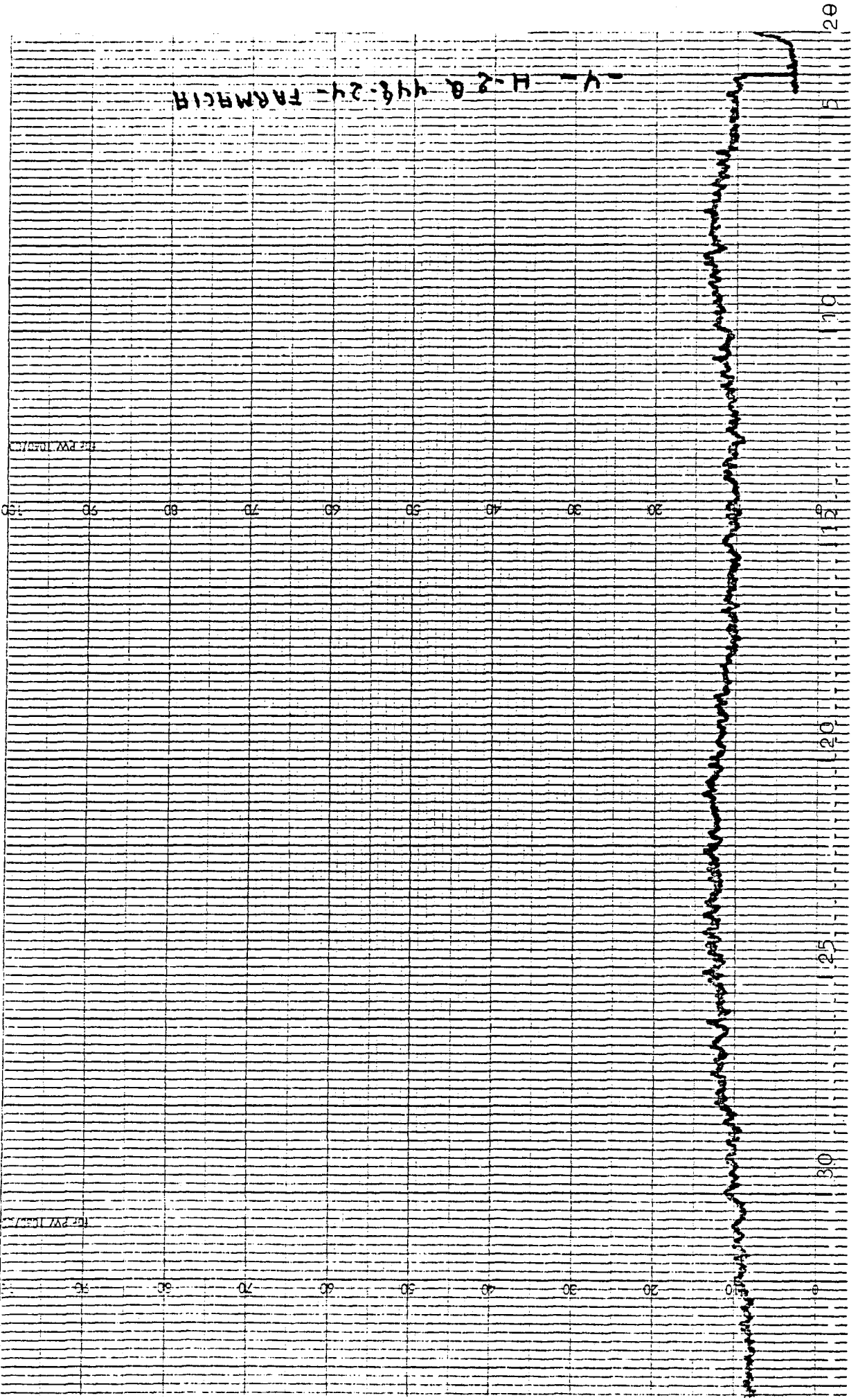


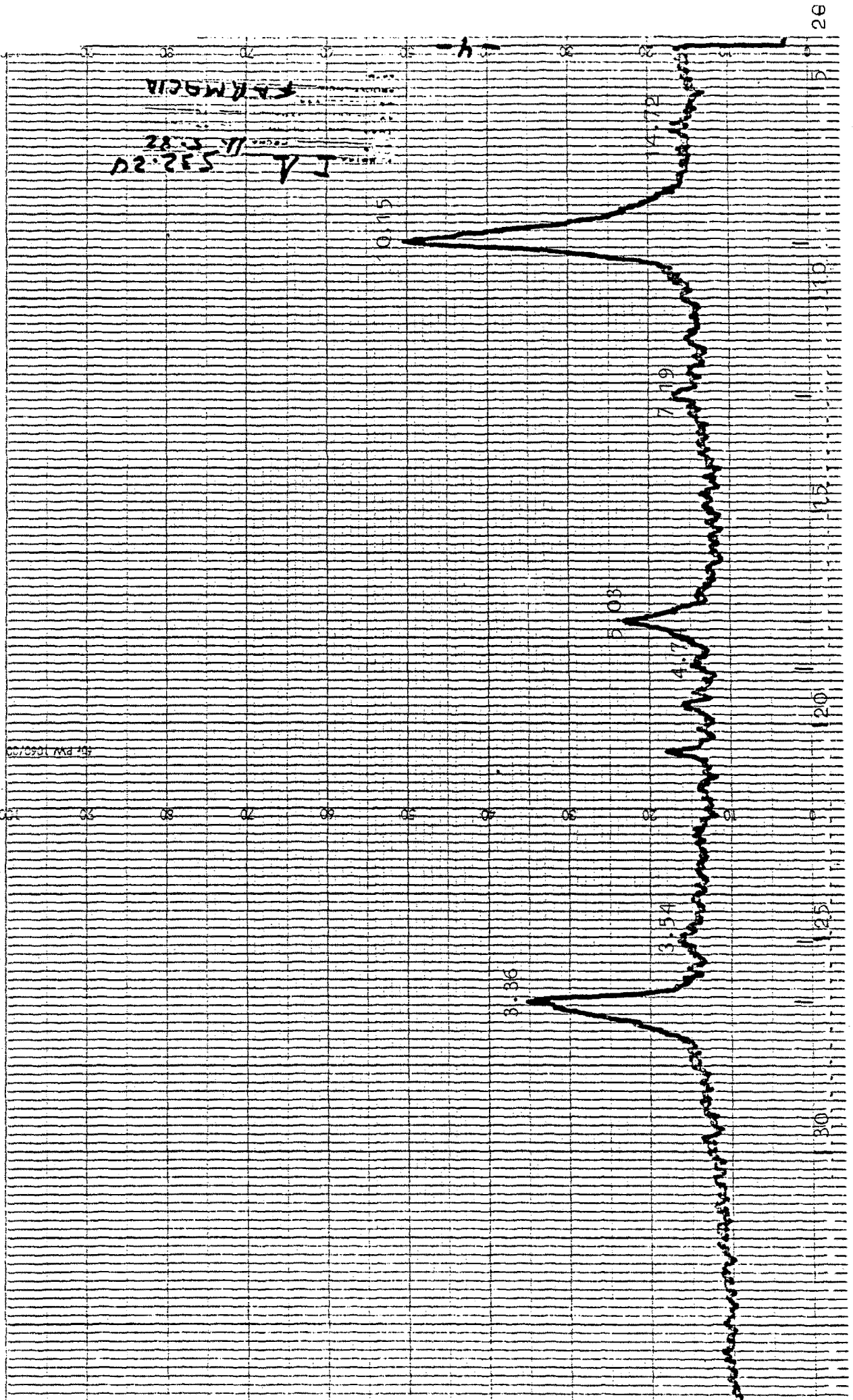


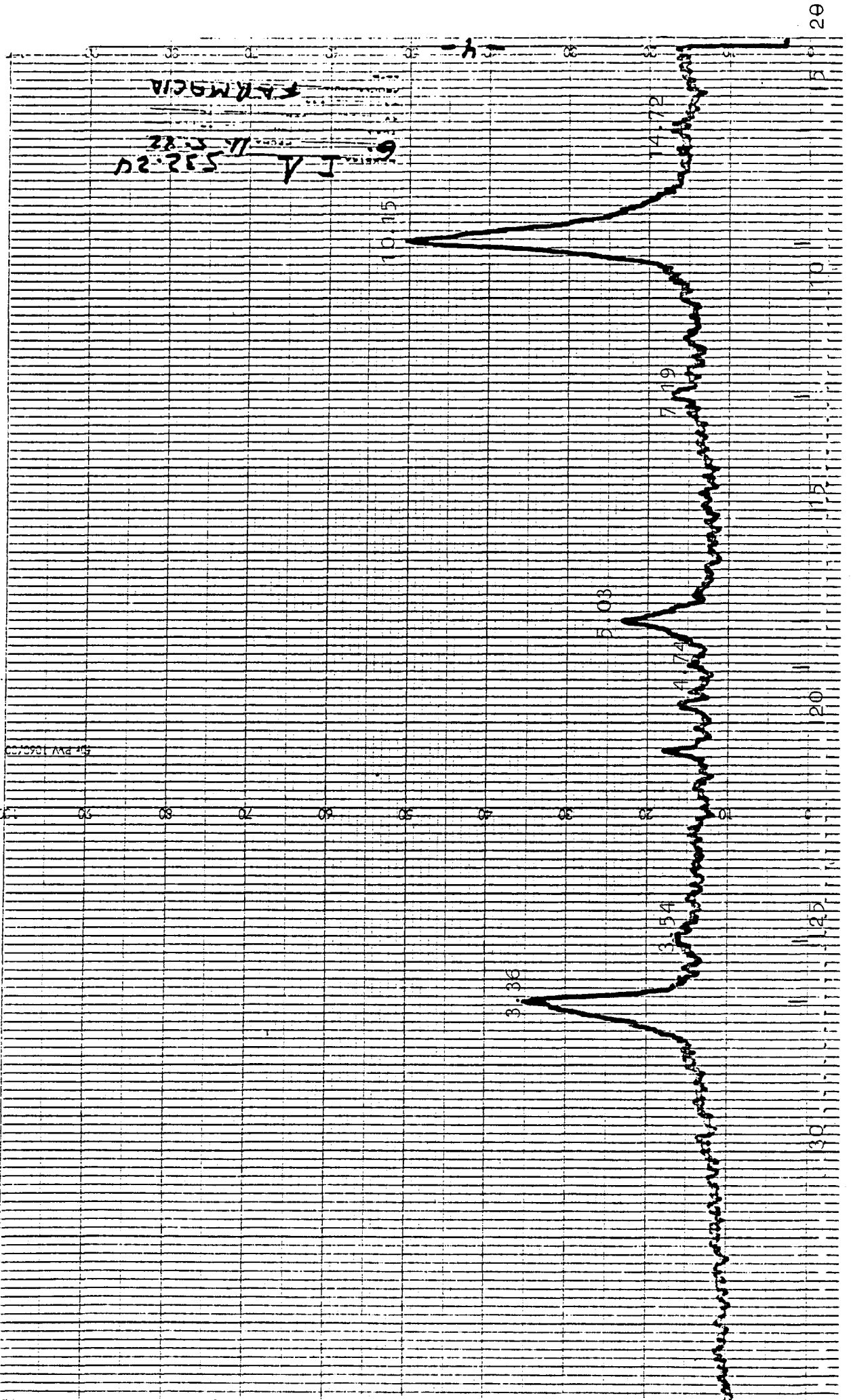


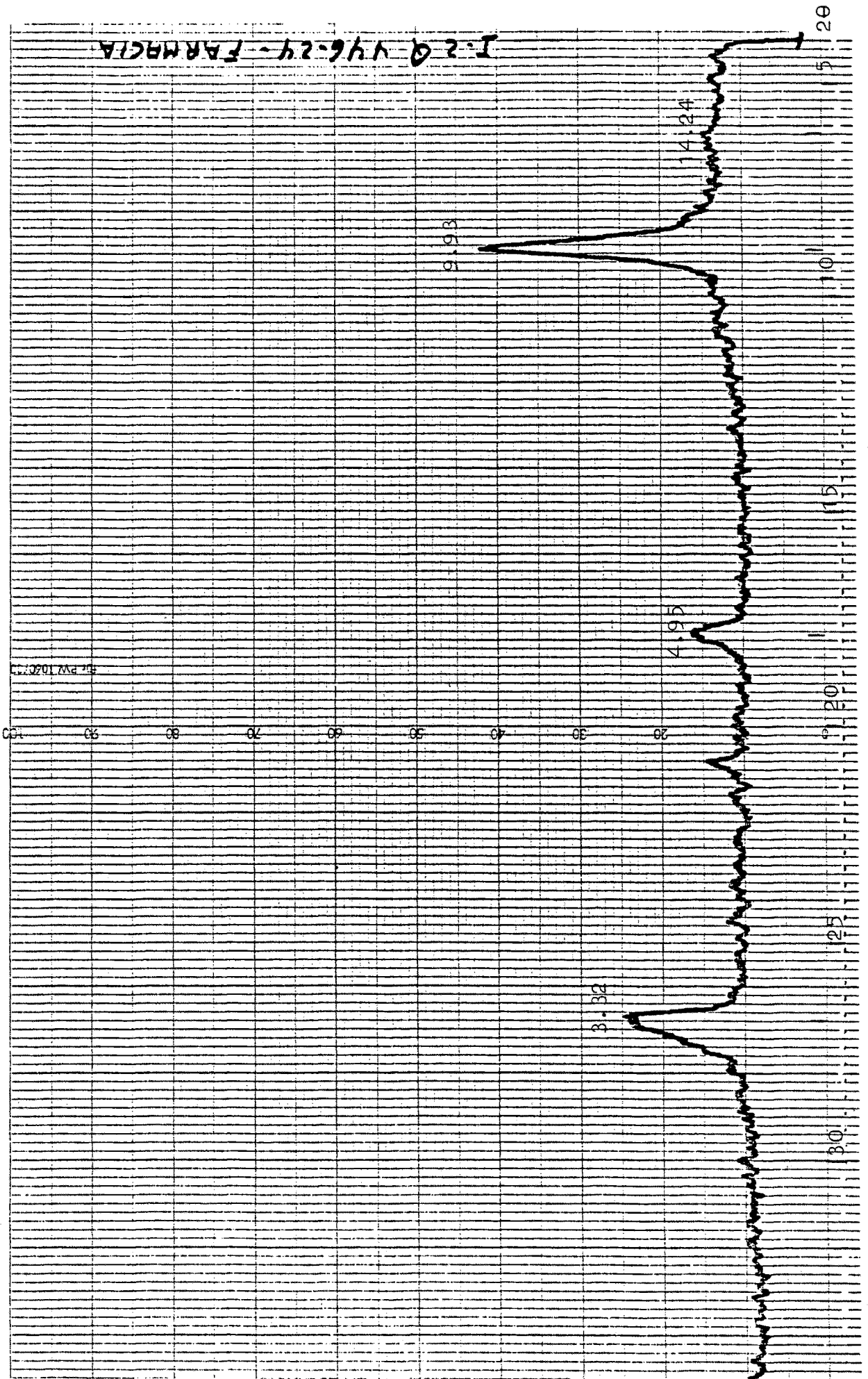


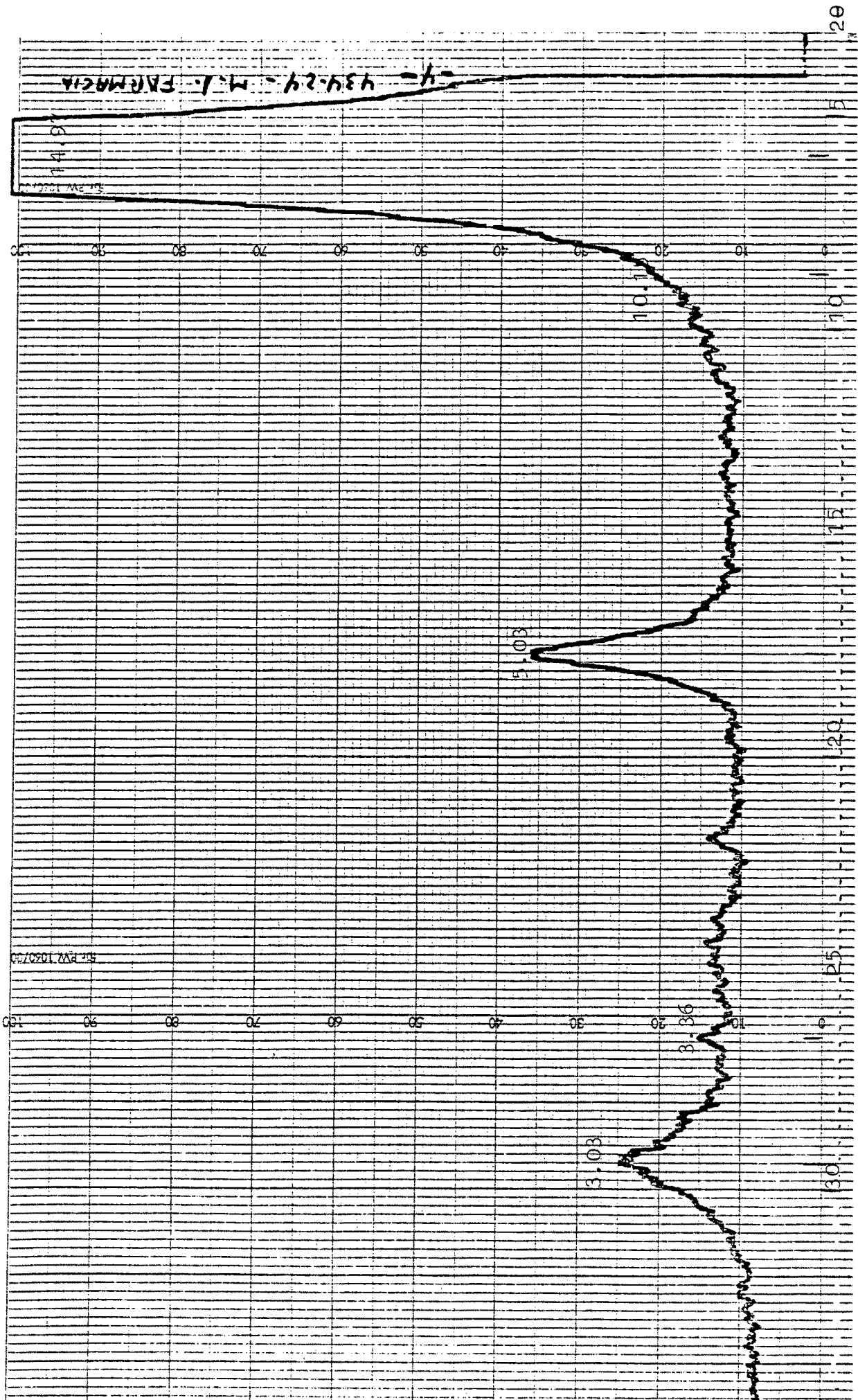


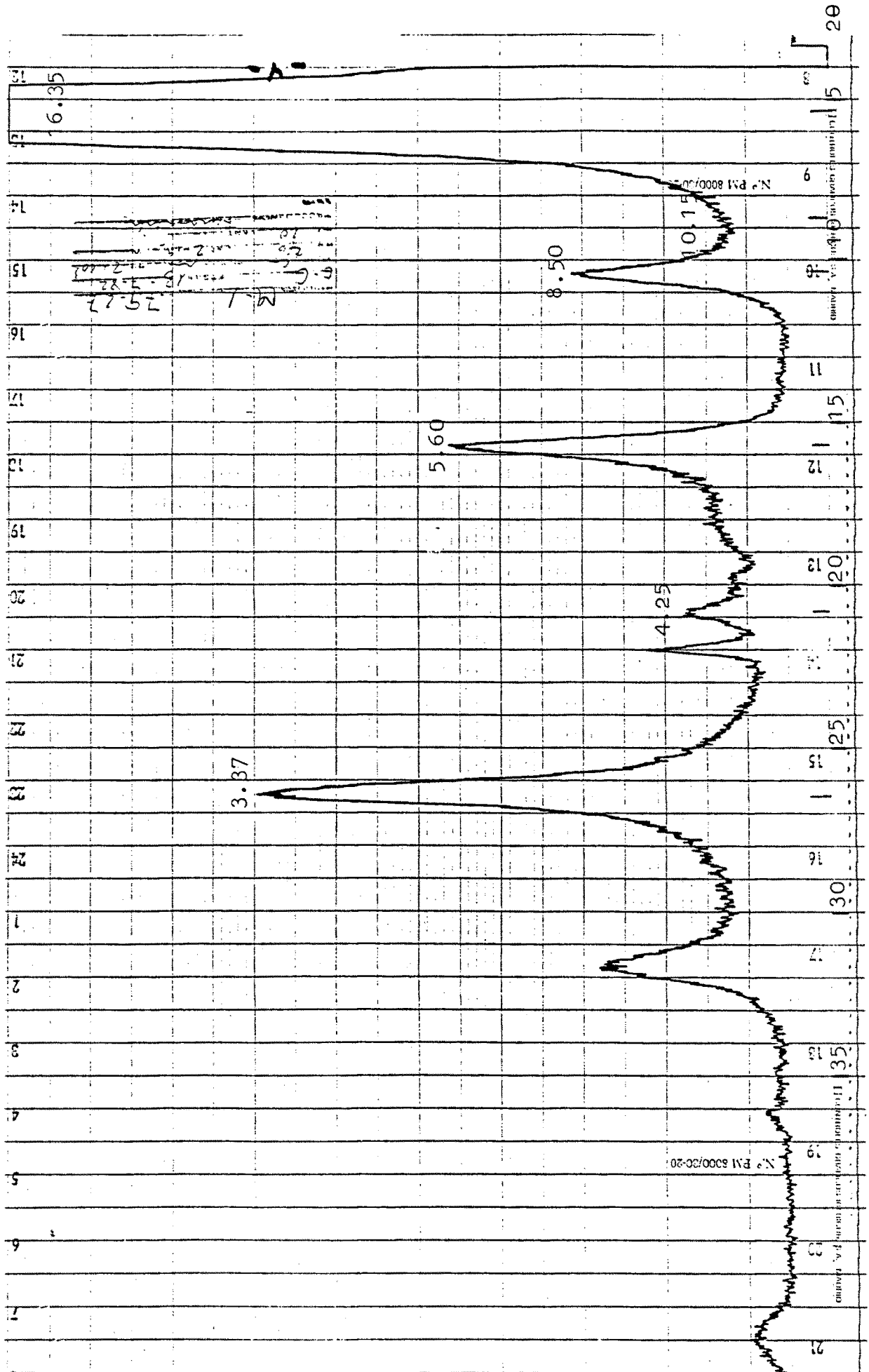


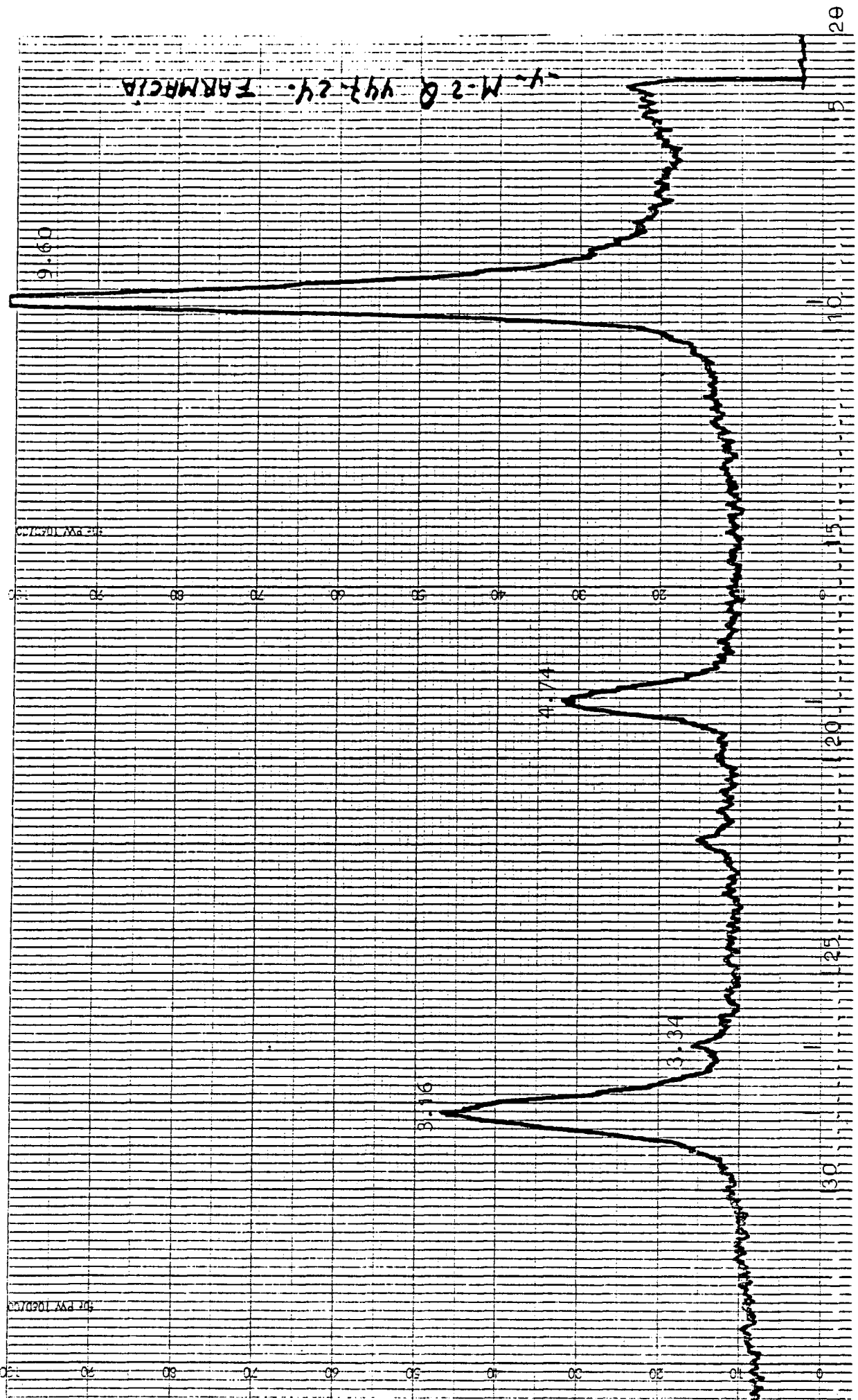


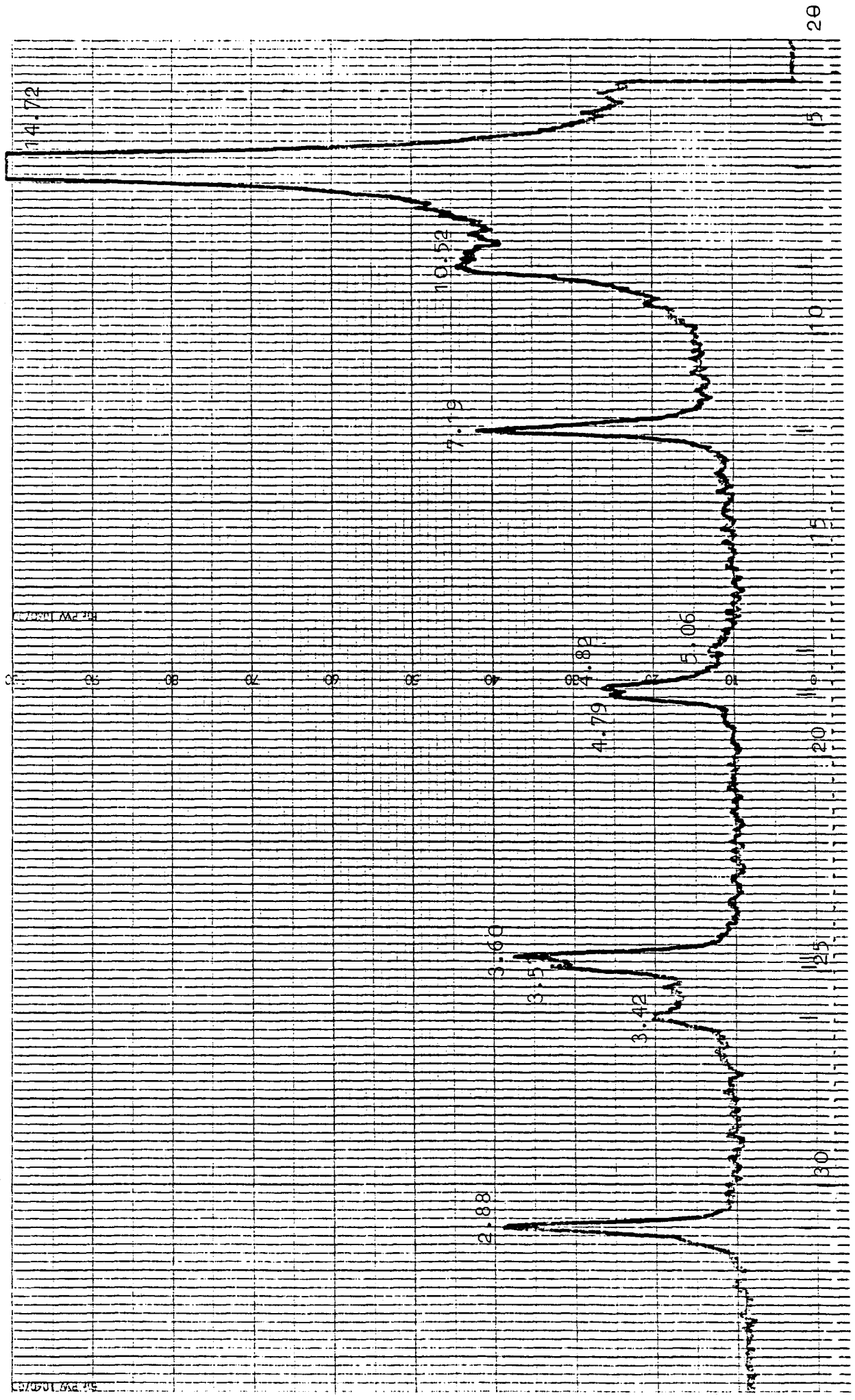


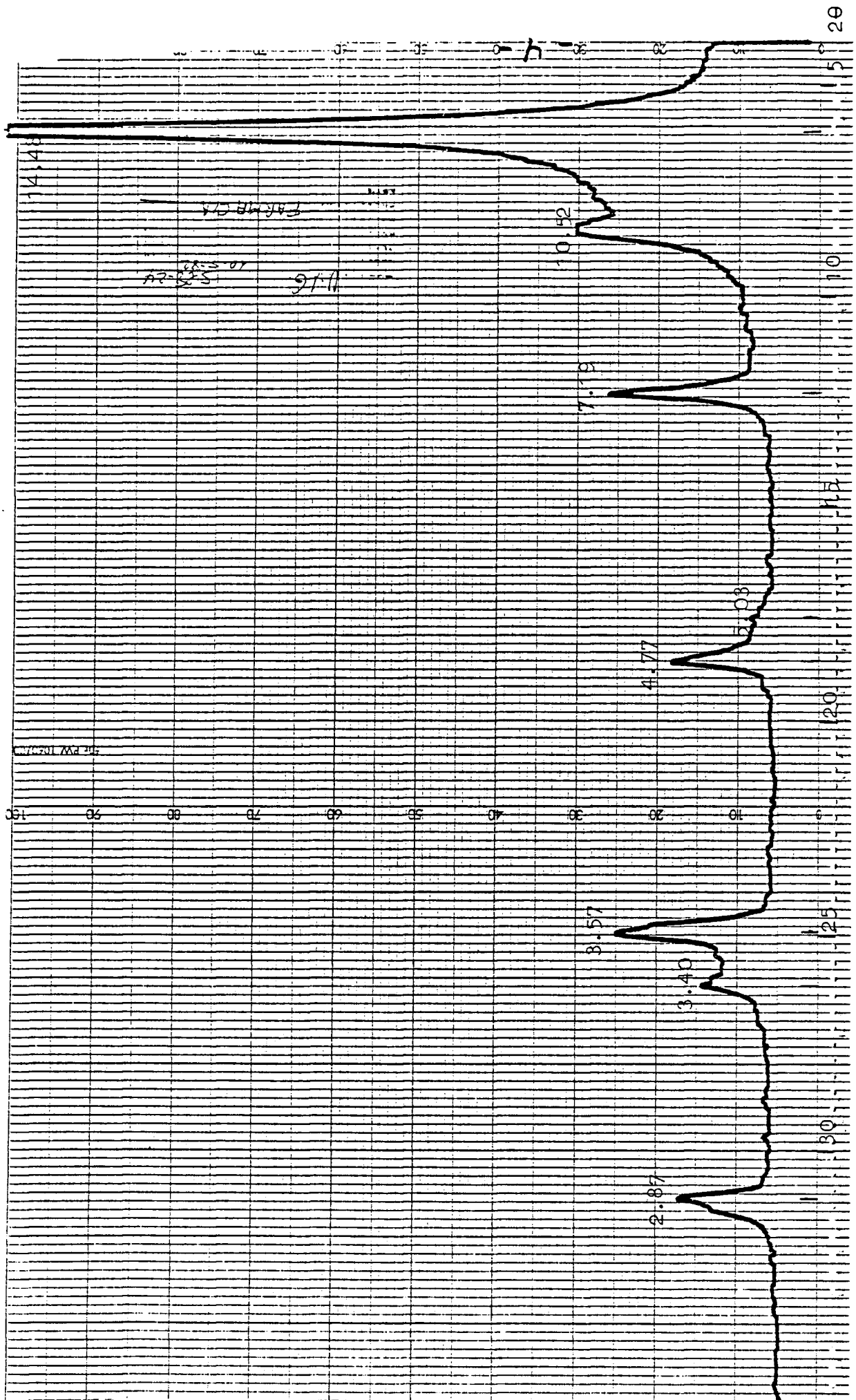


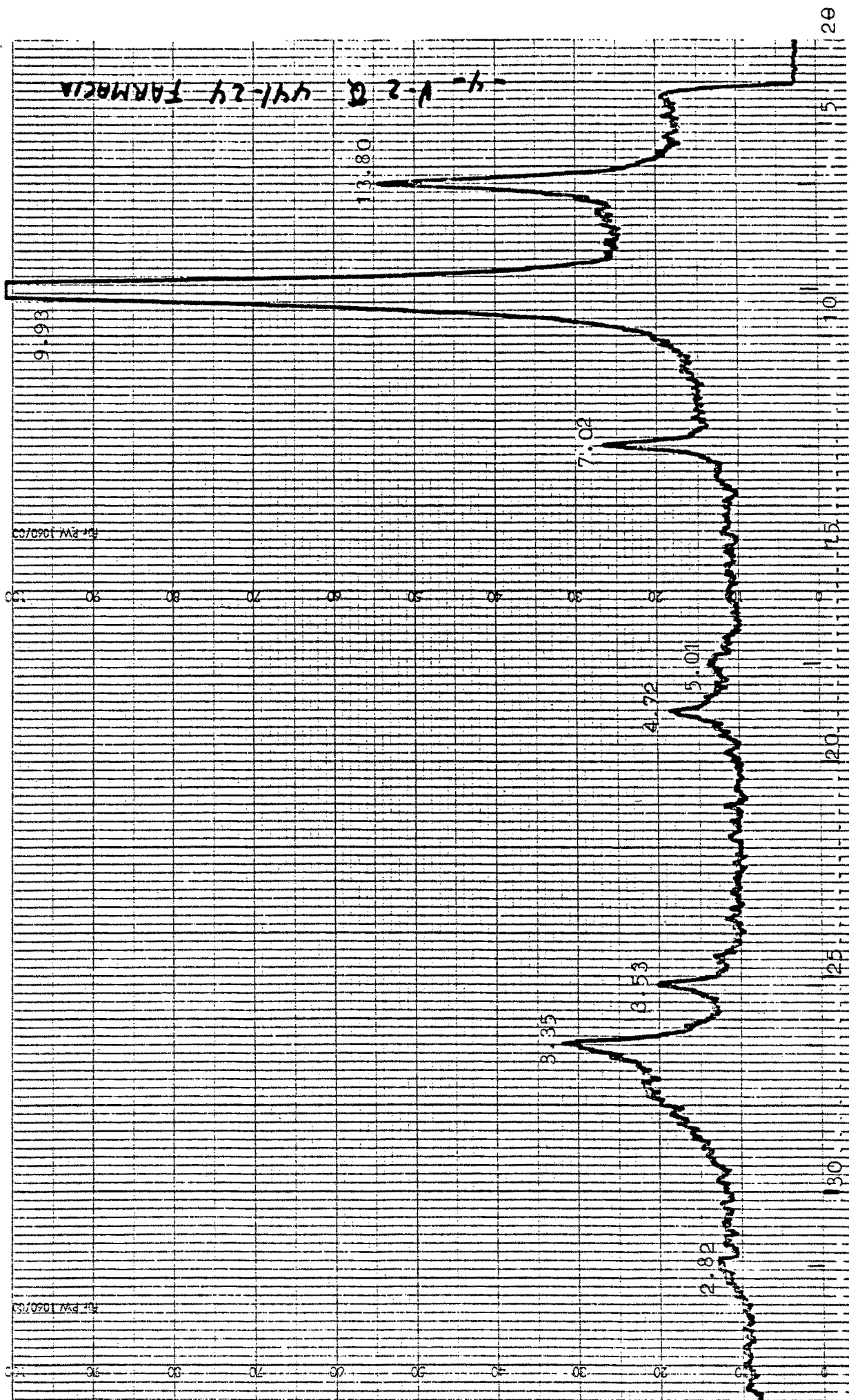


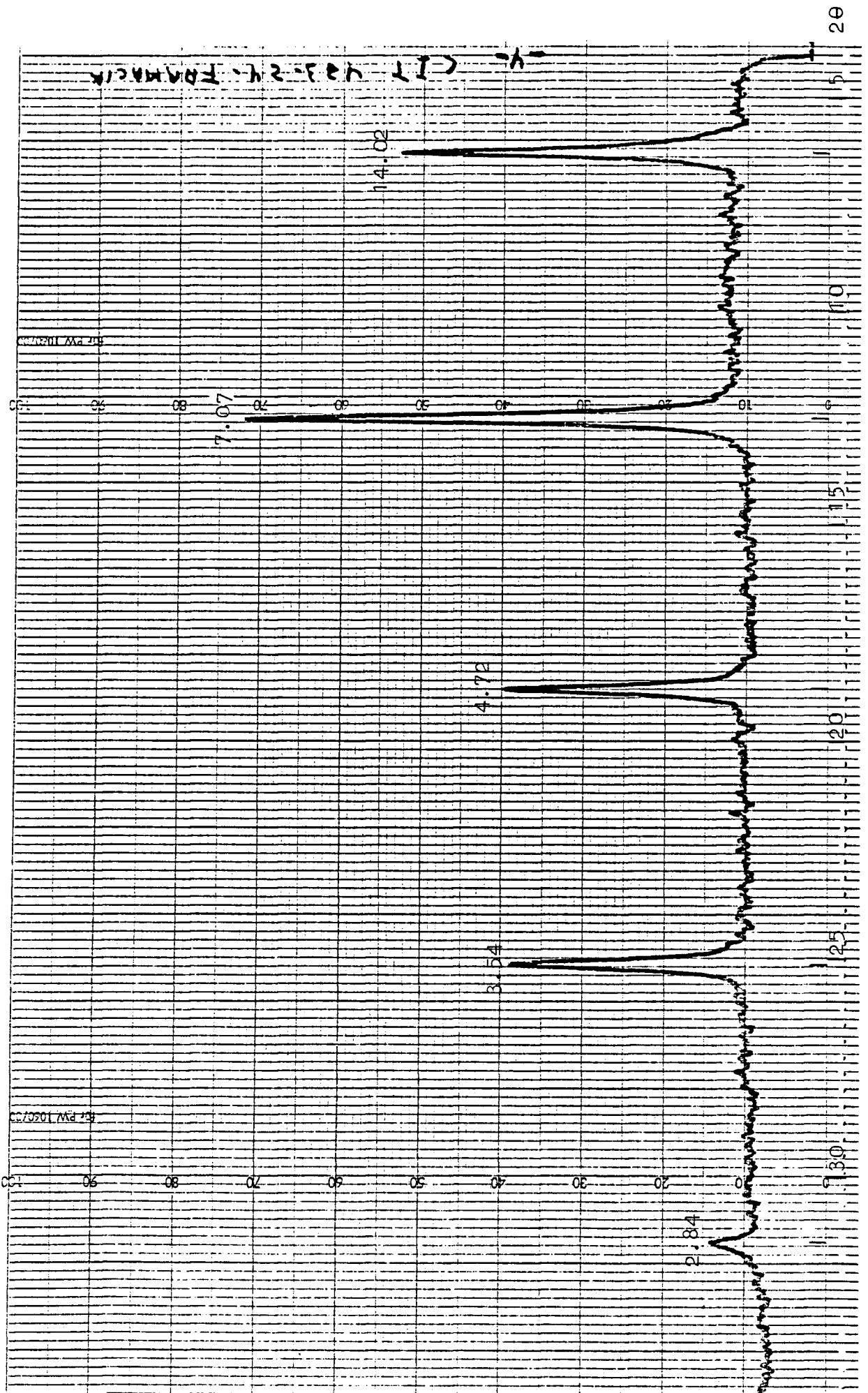


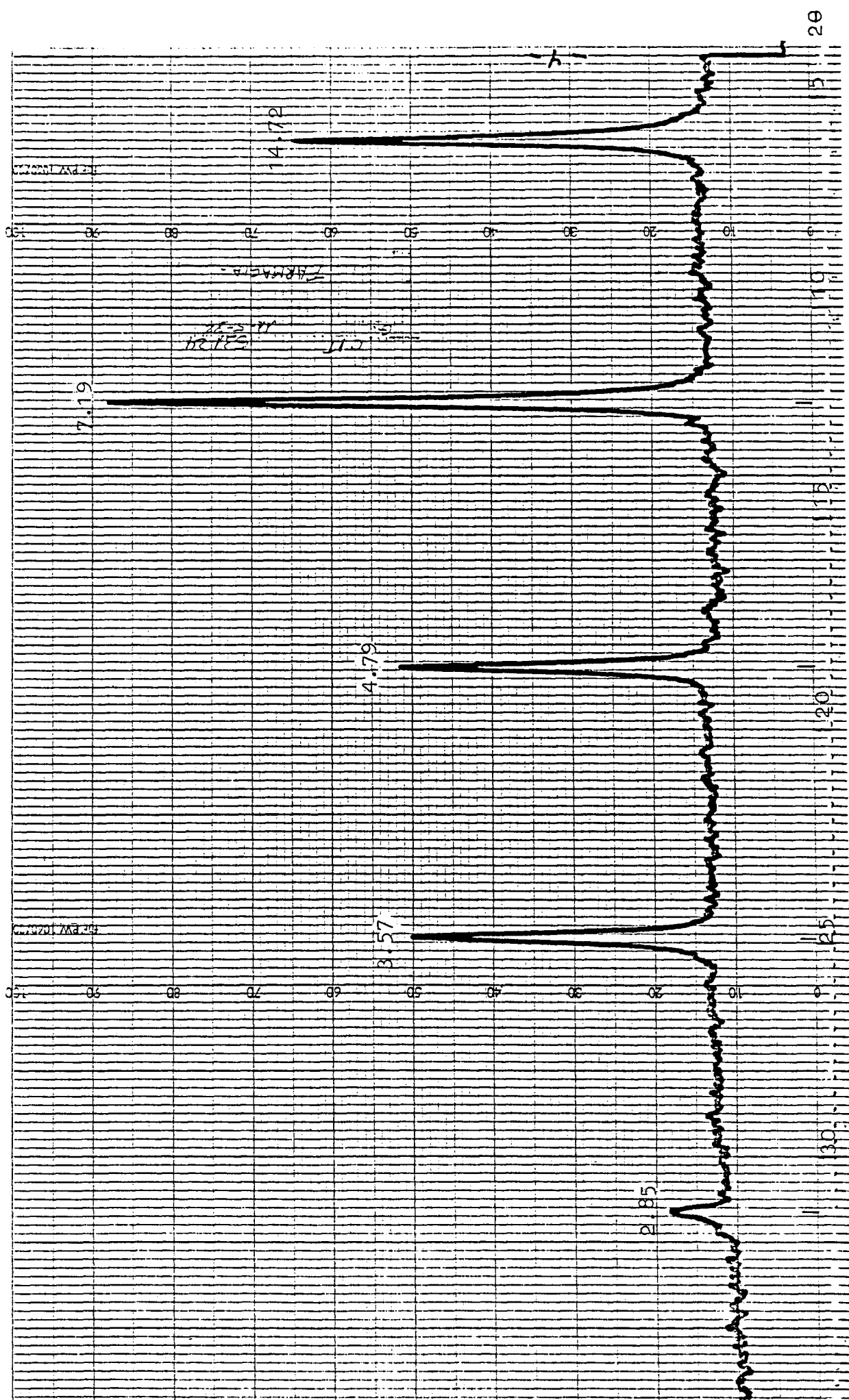


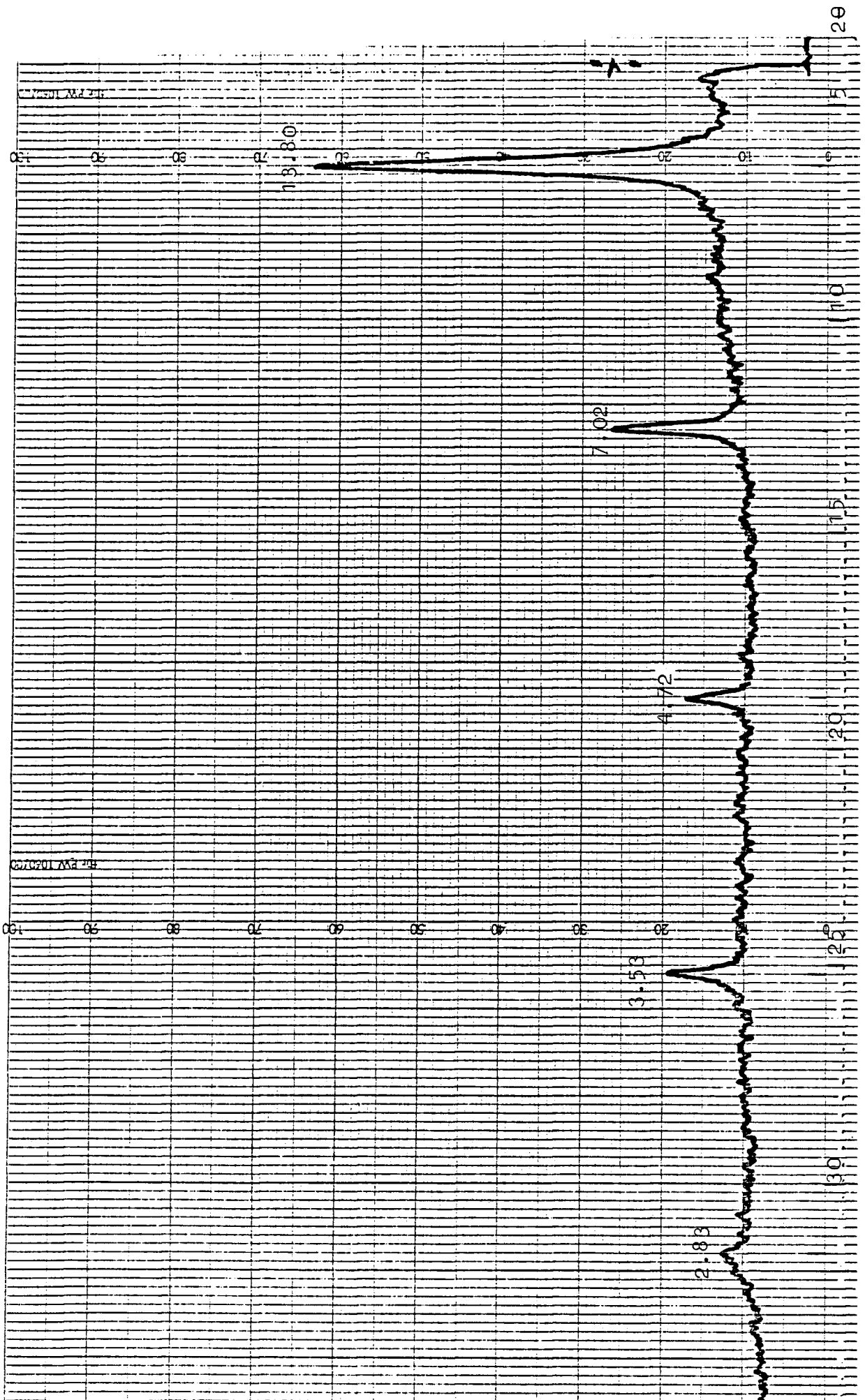


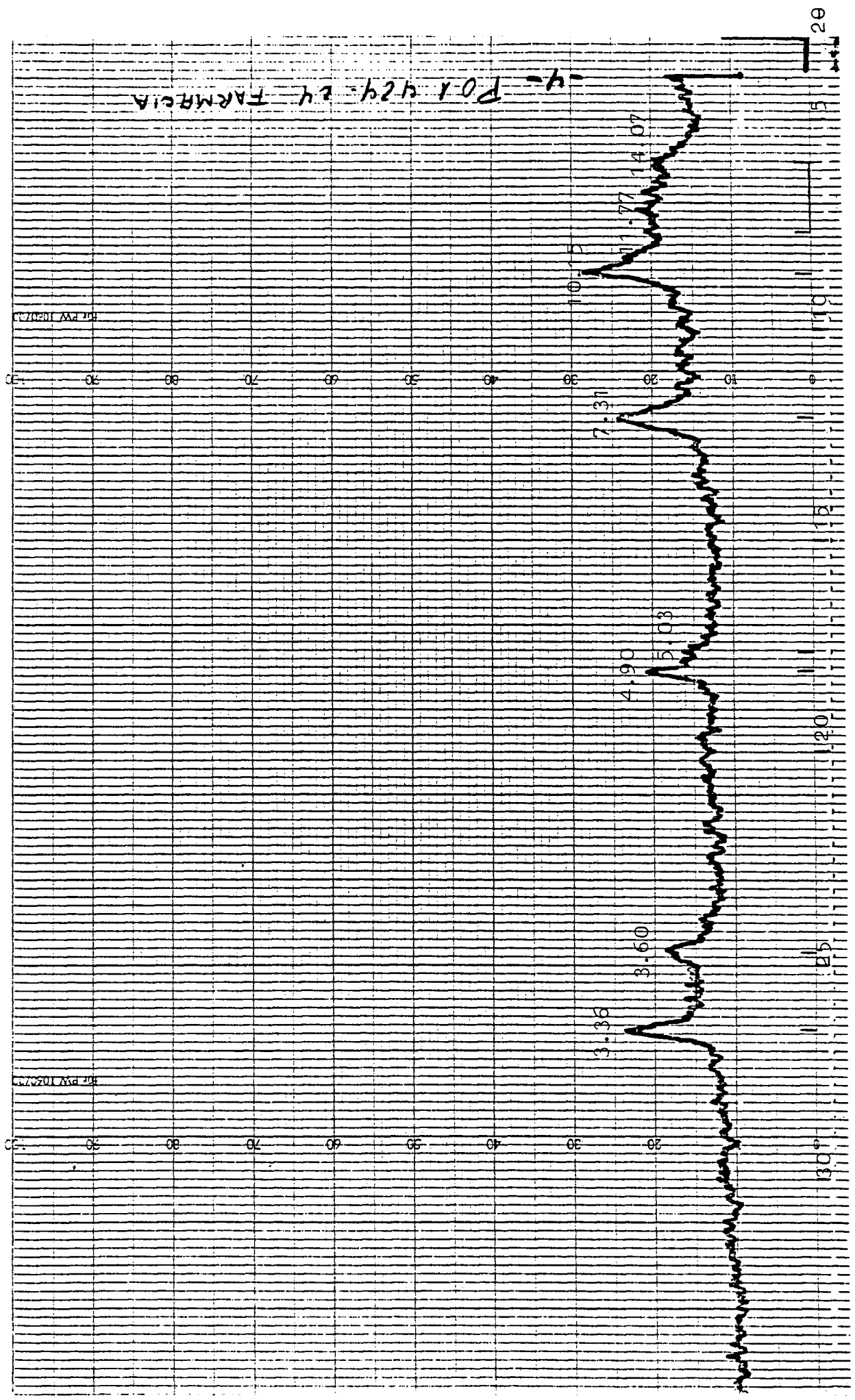


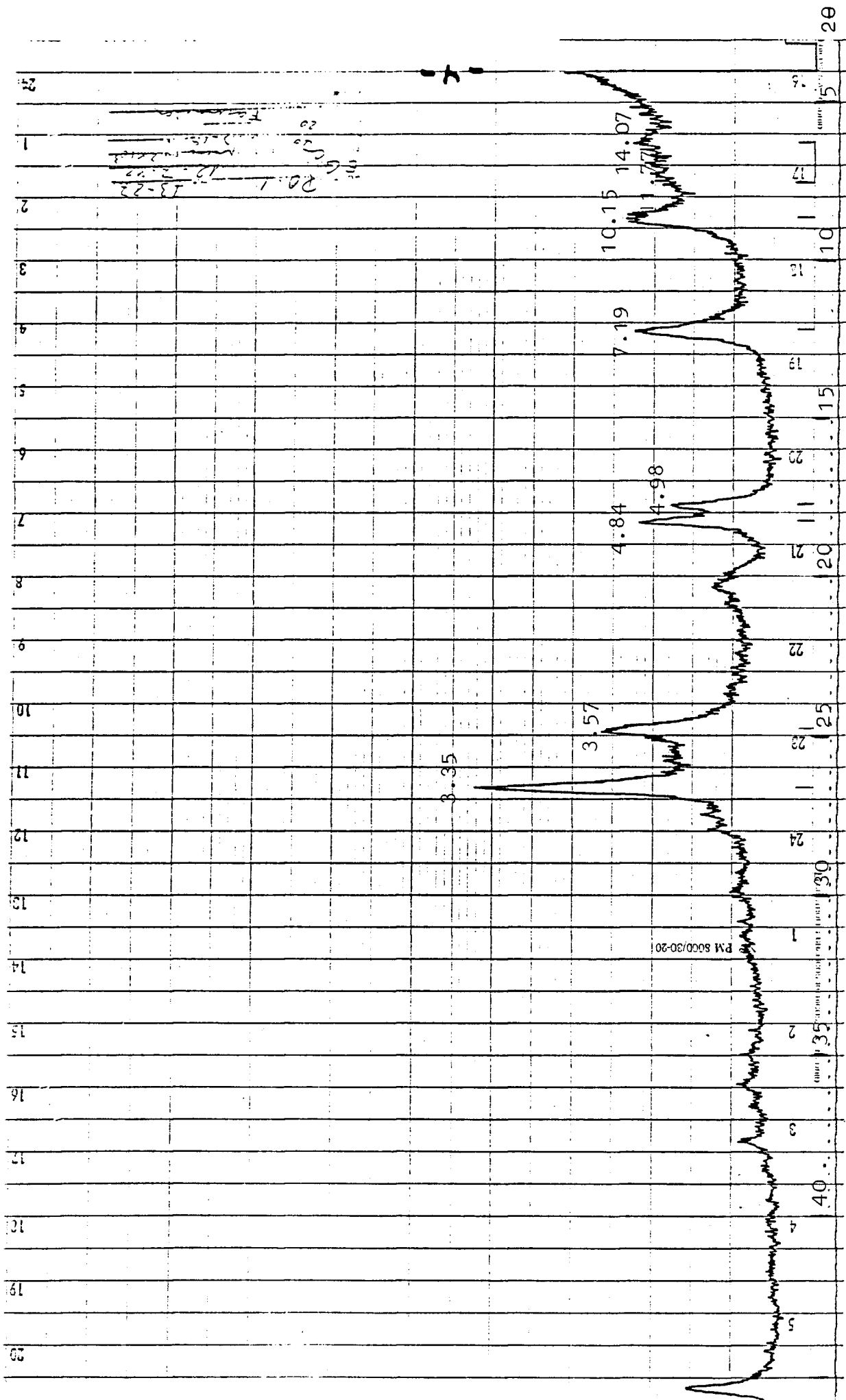


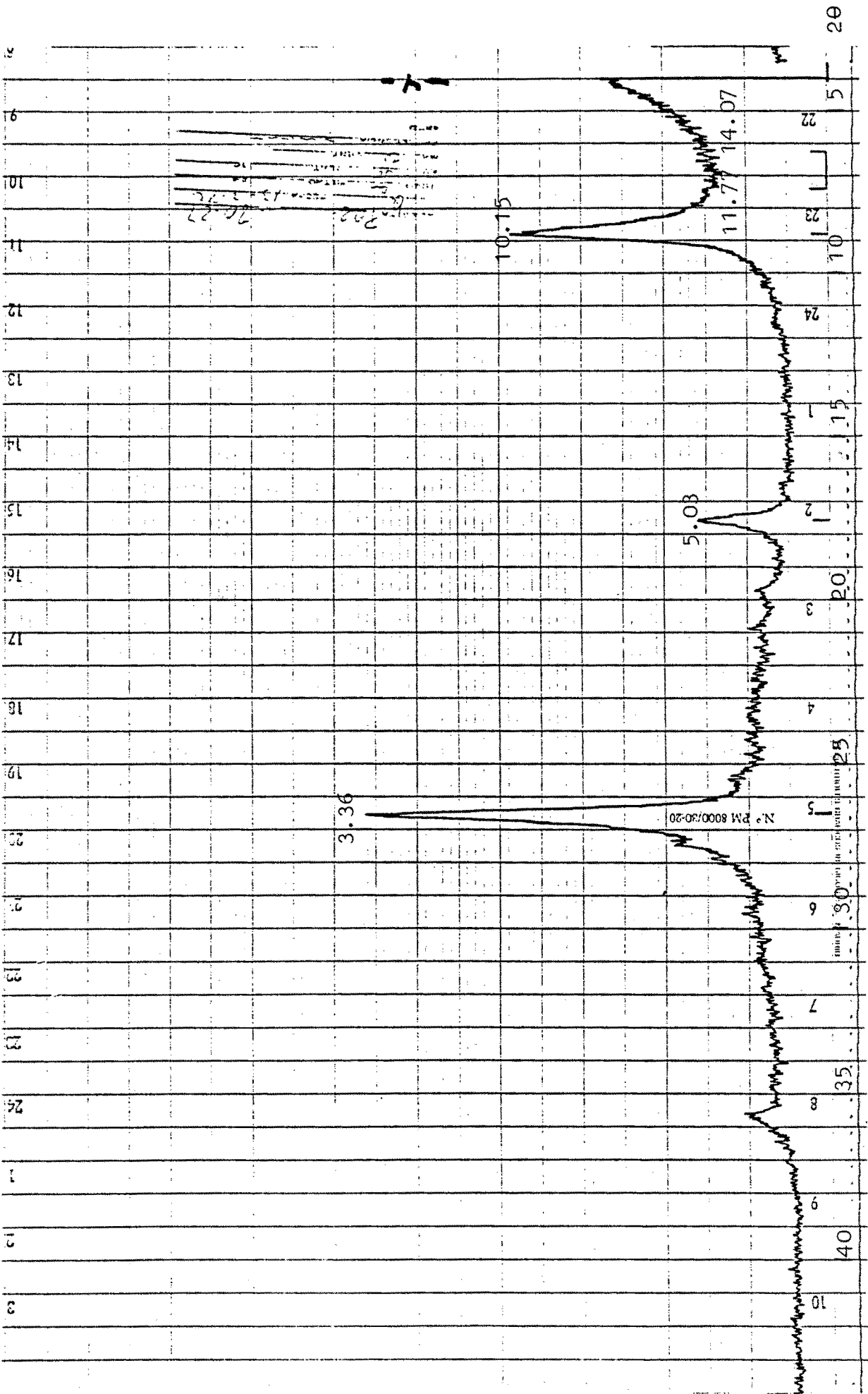


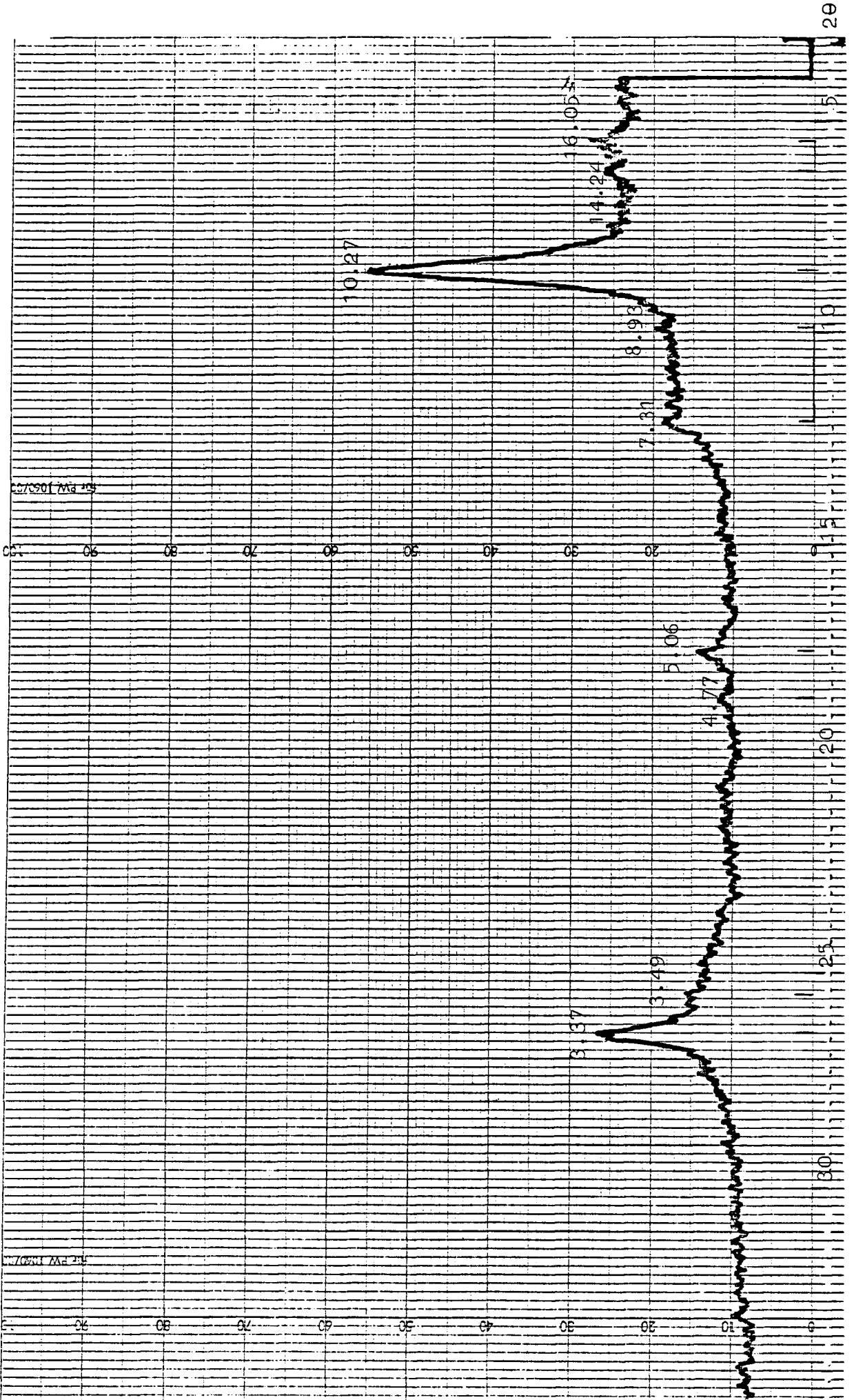


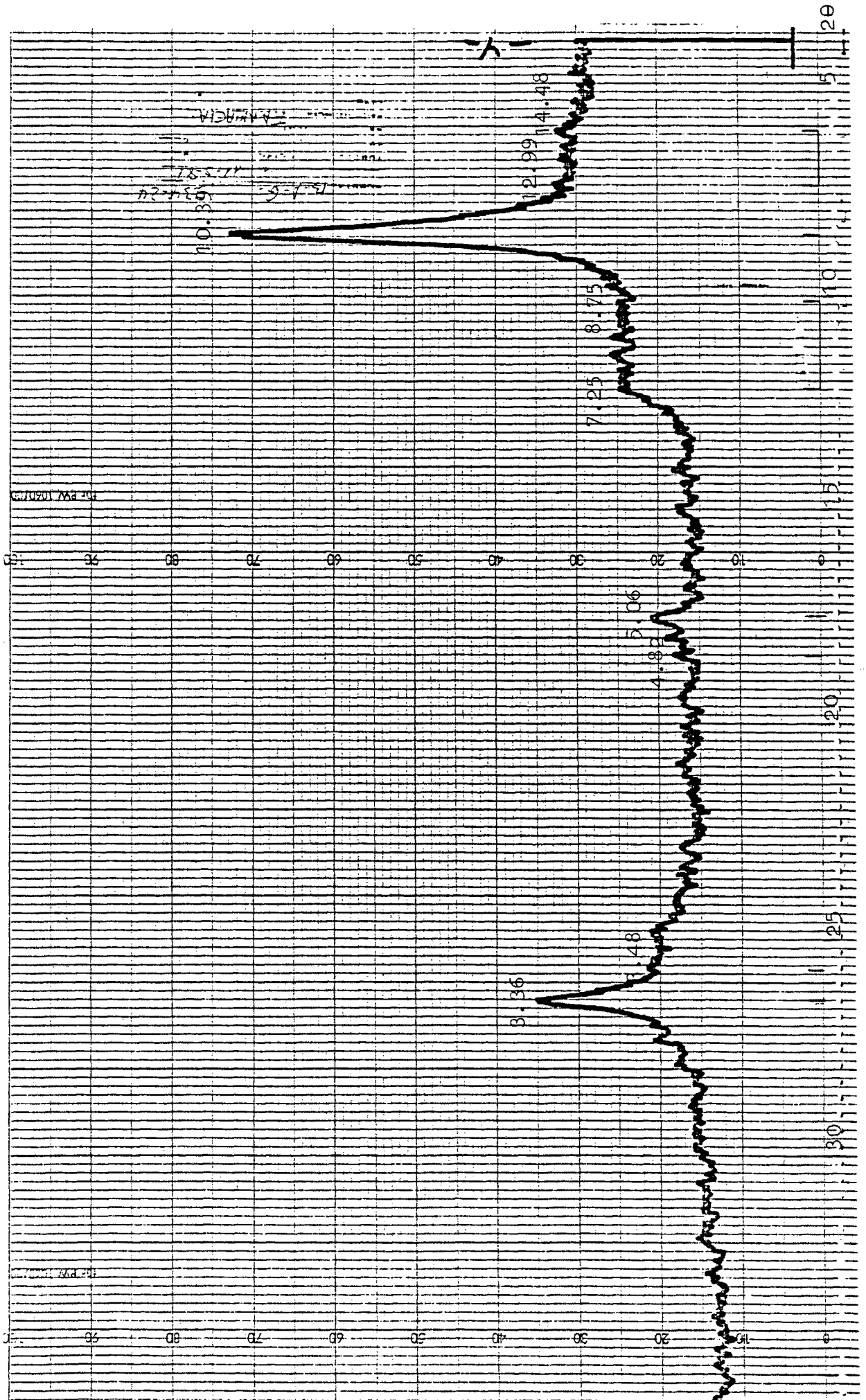


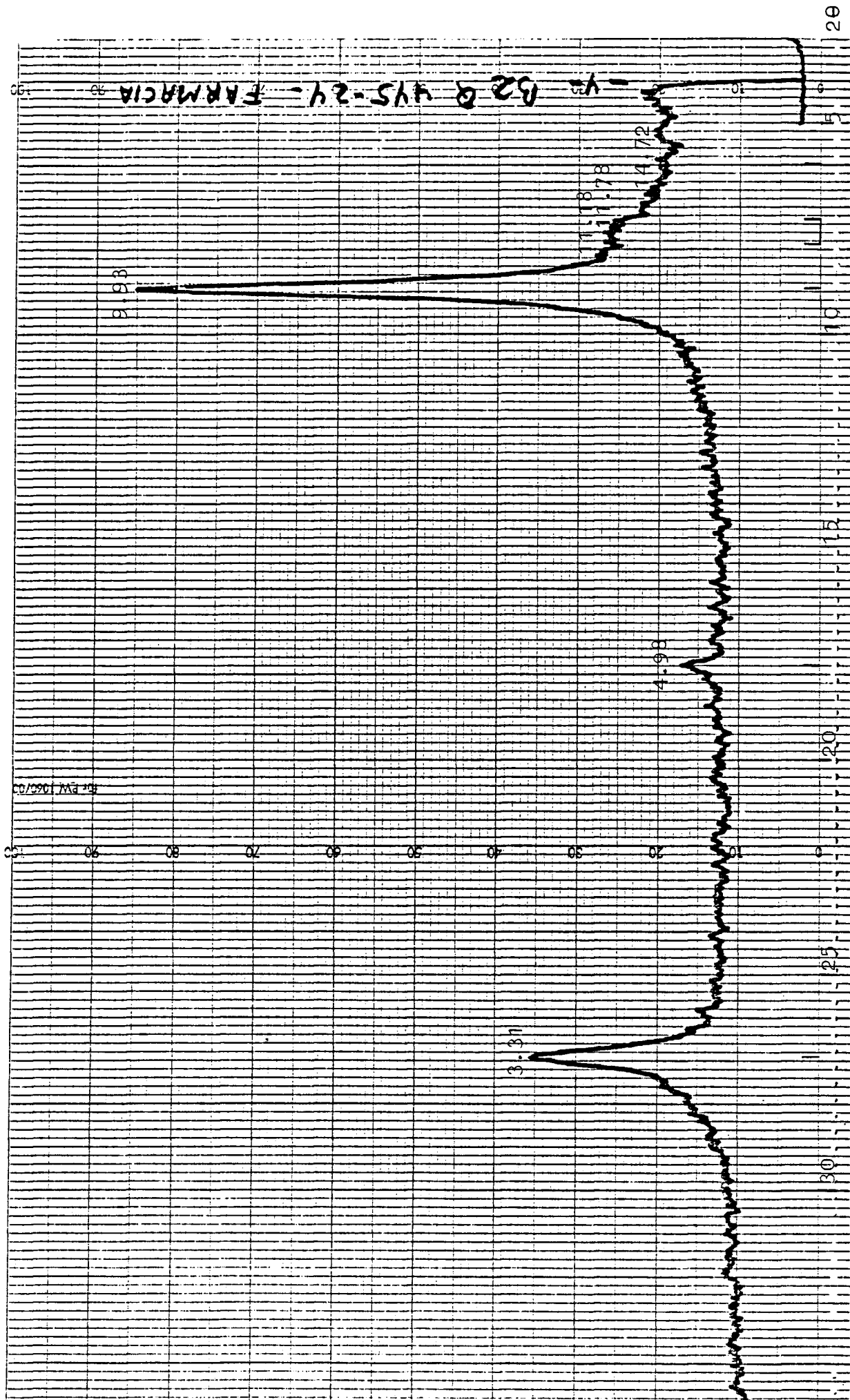


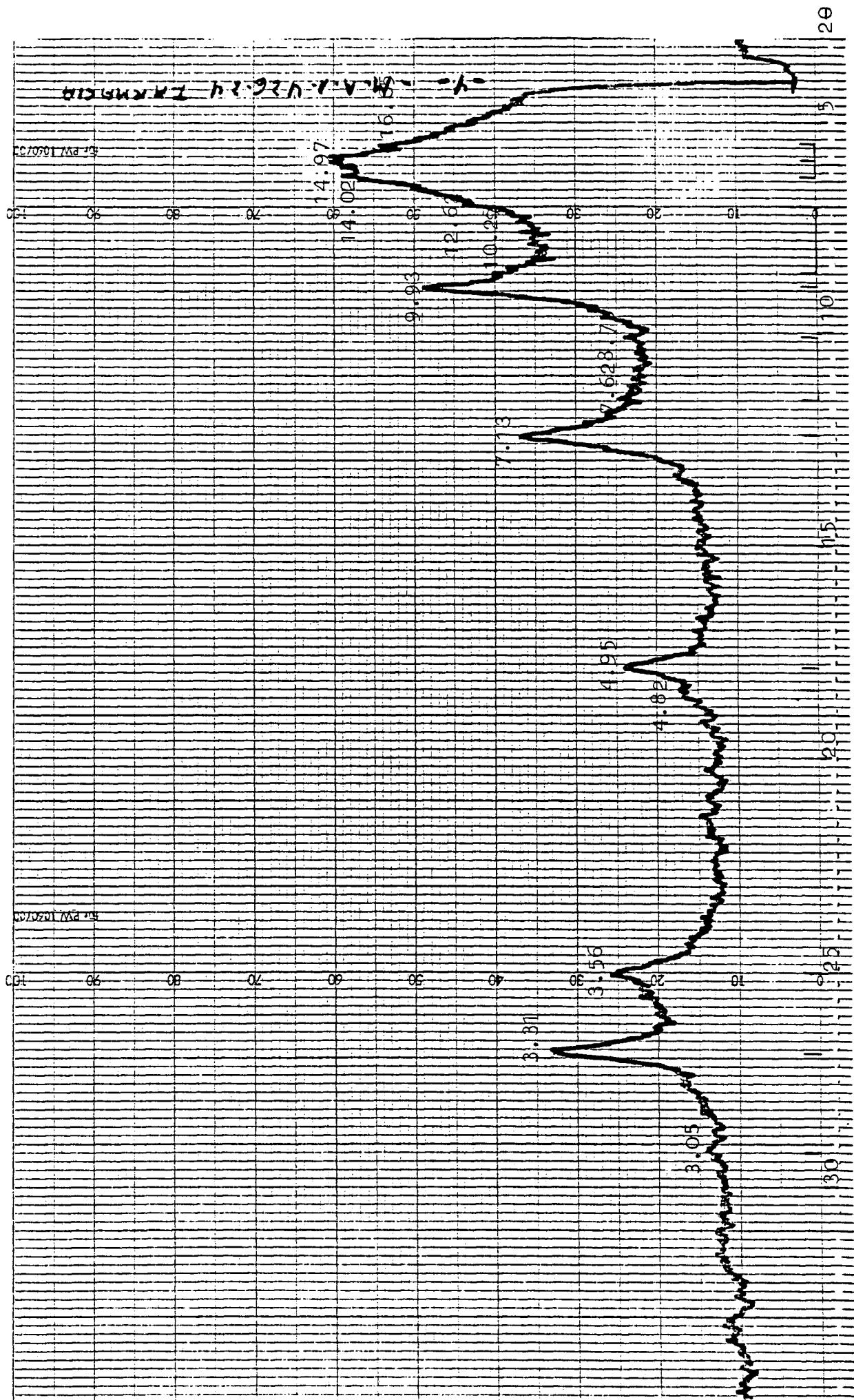


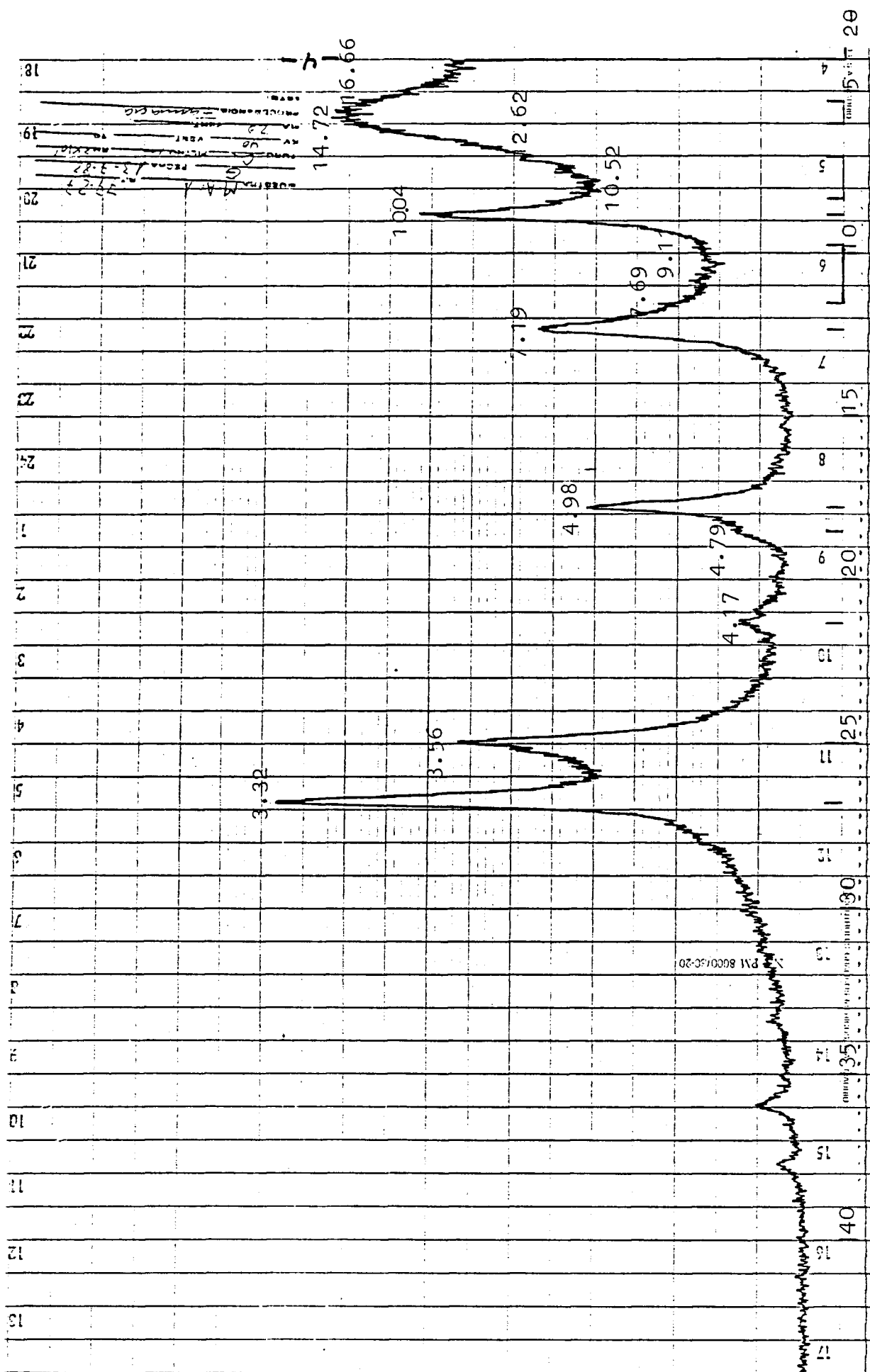


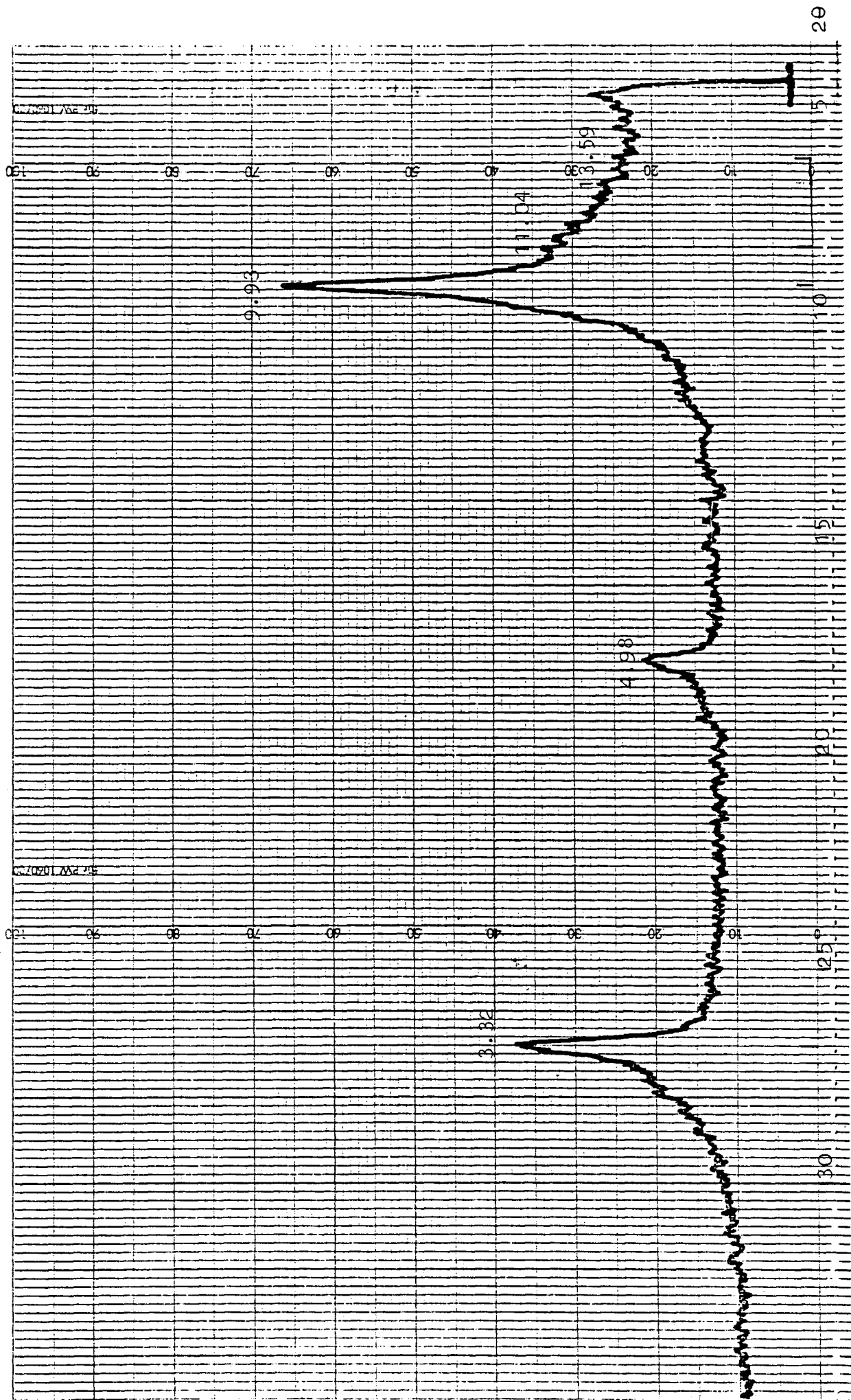


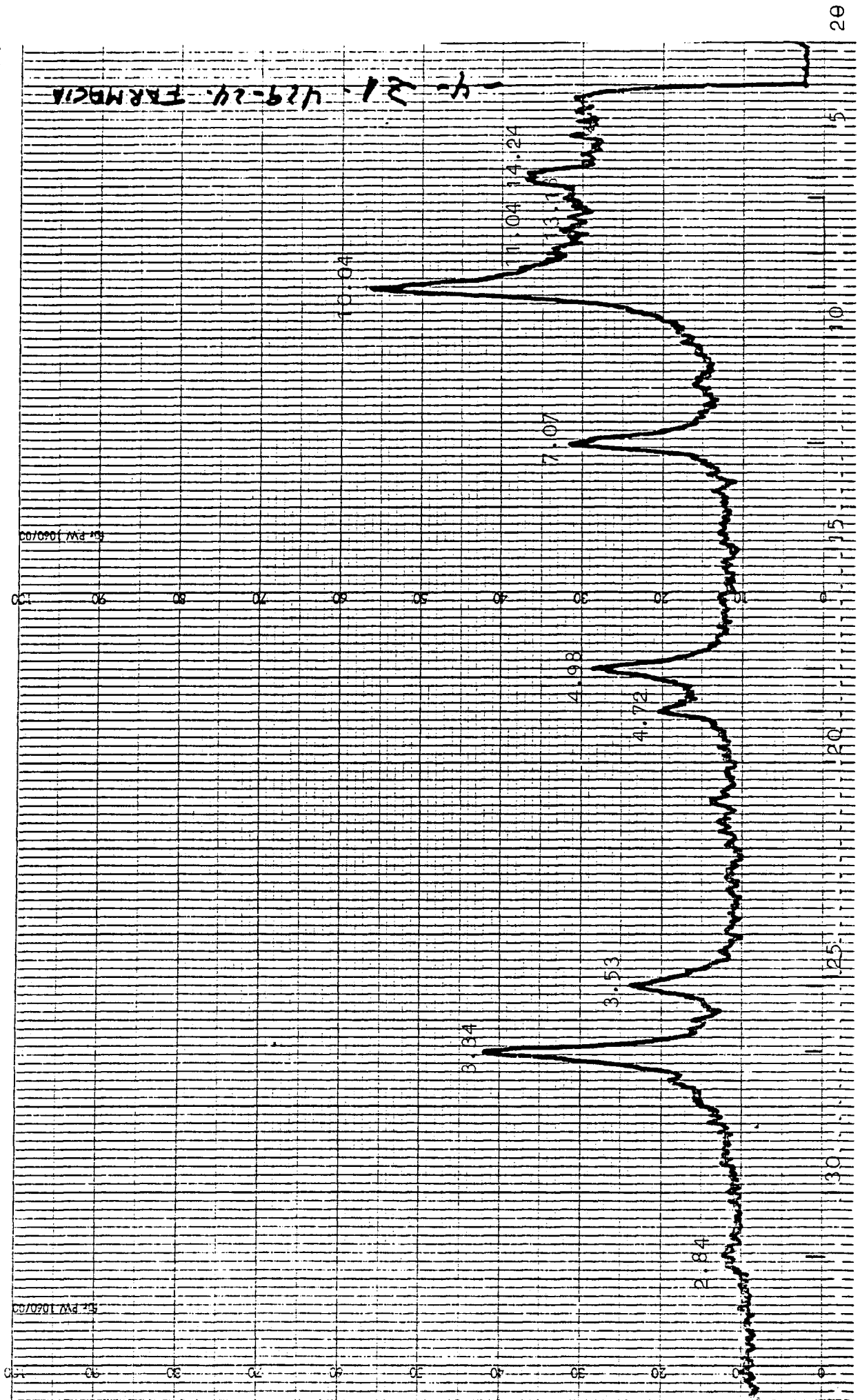


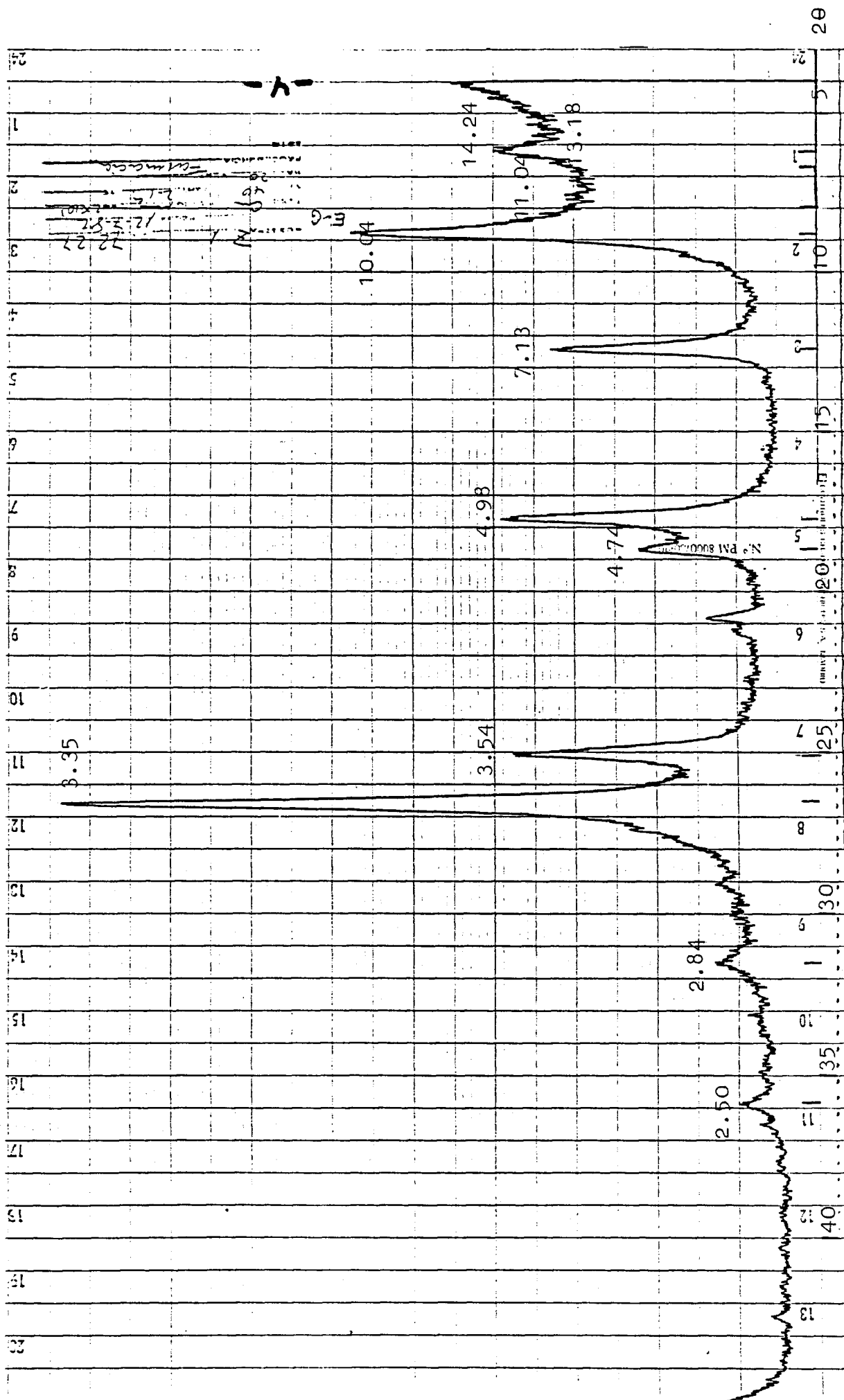


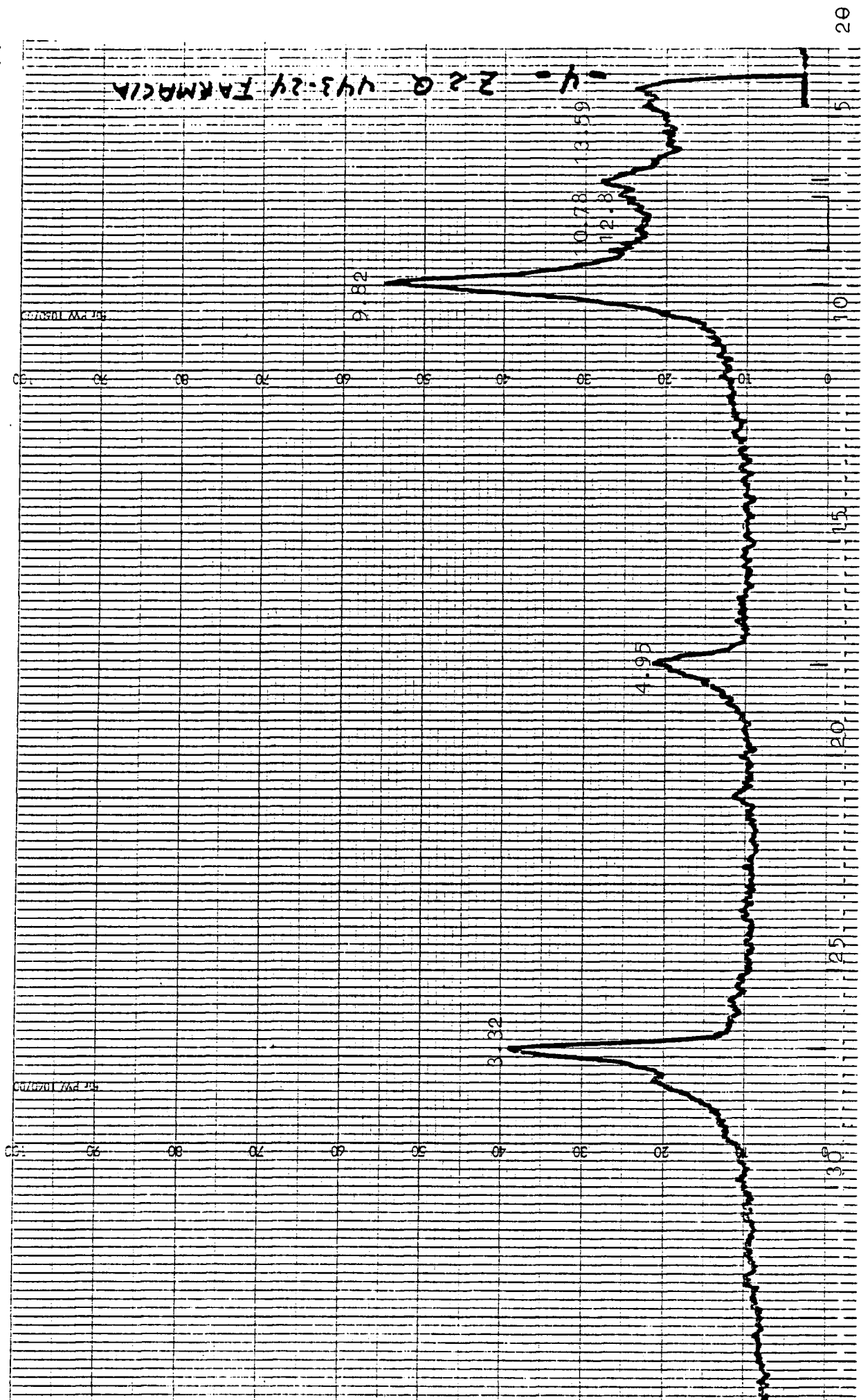


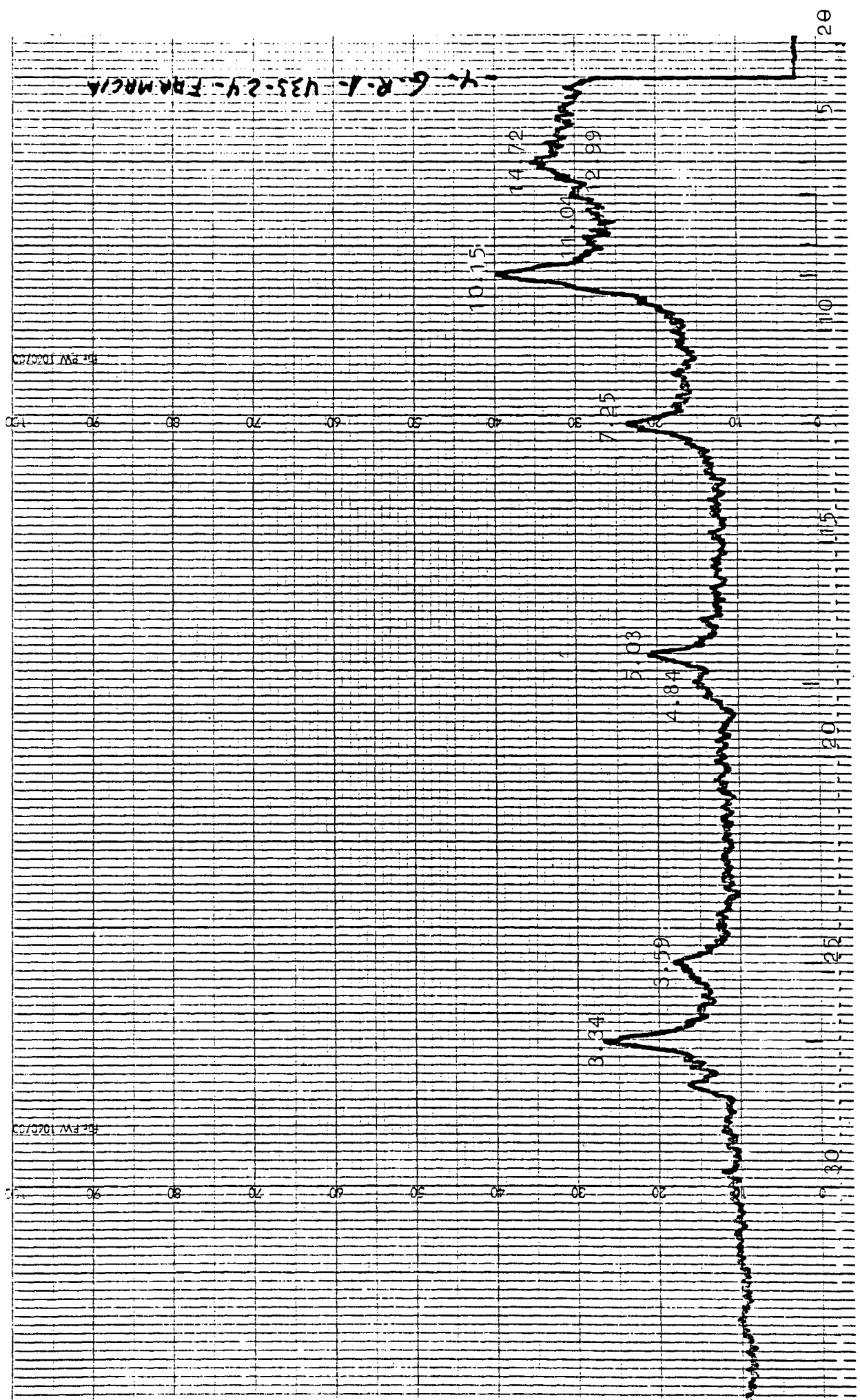








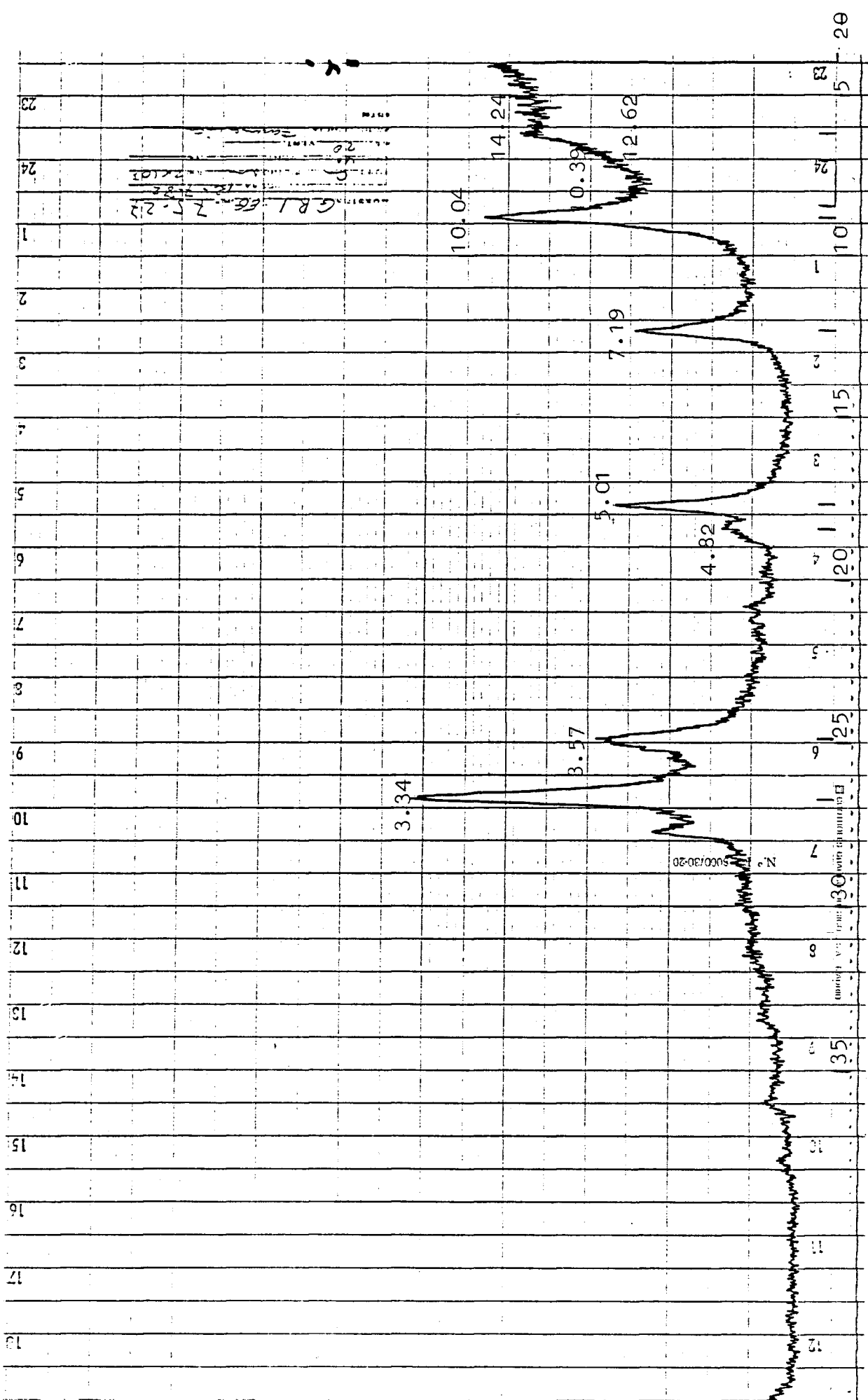




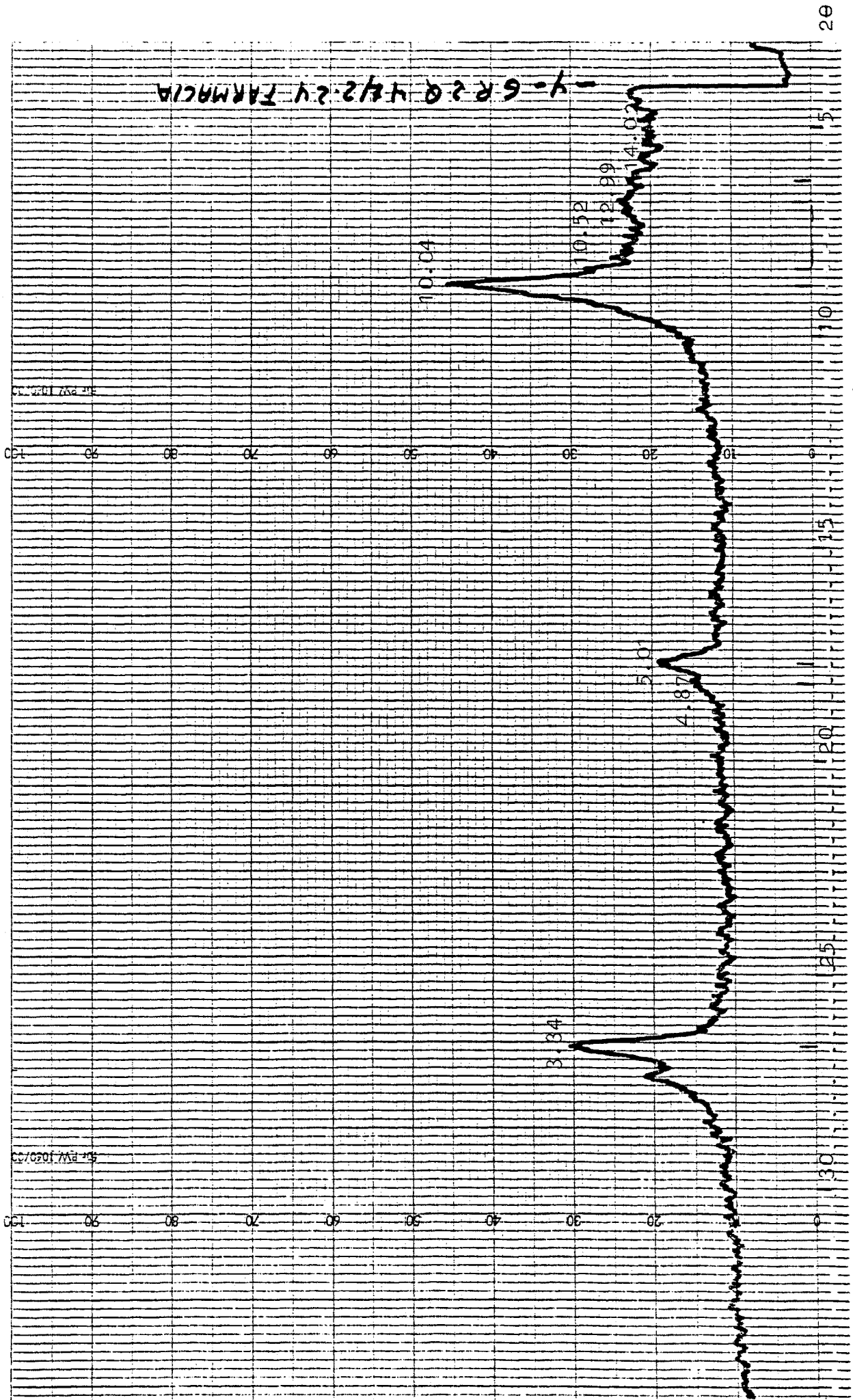
6-R-1-435-24-FARMACIA

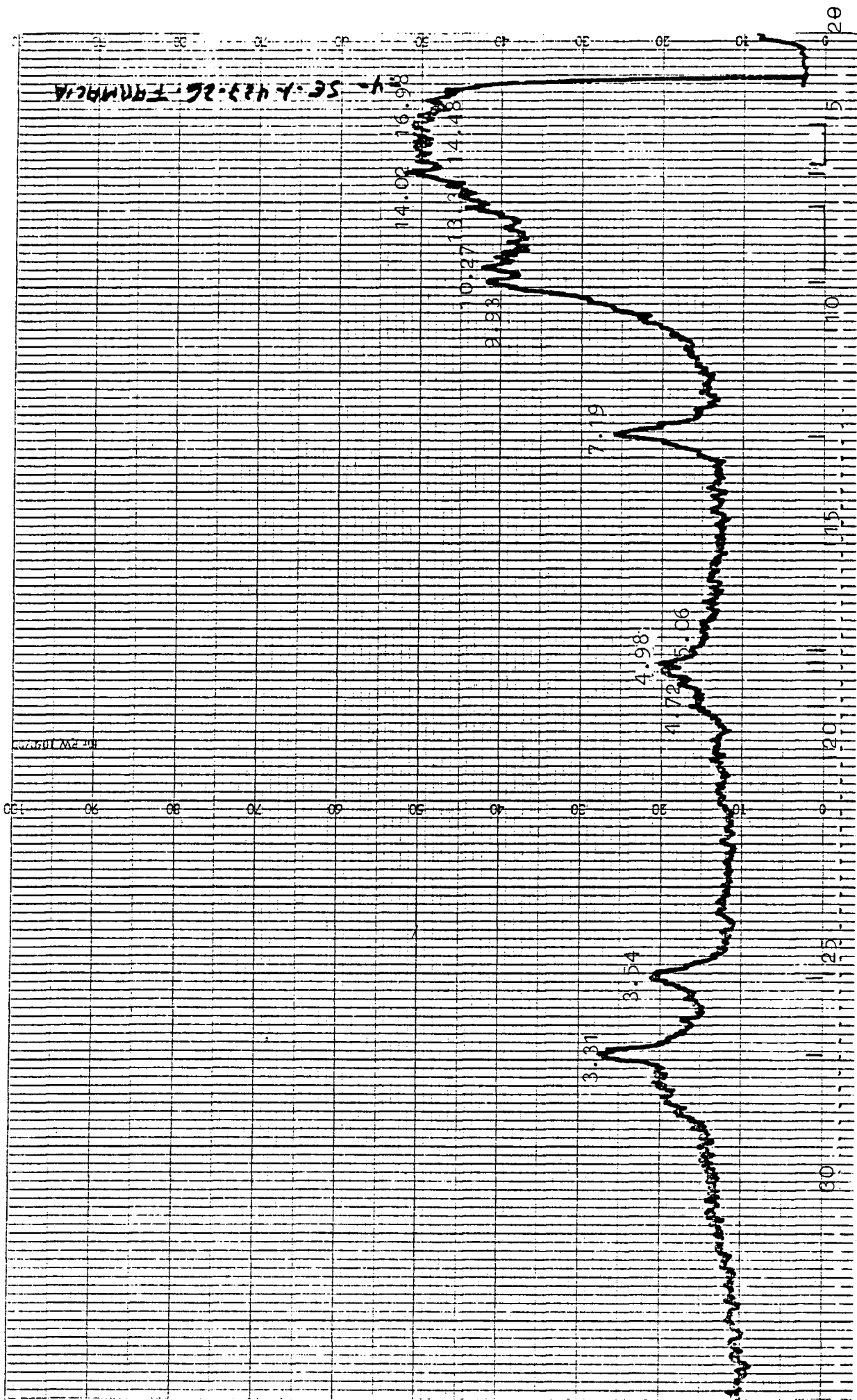
5. PW 102713

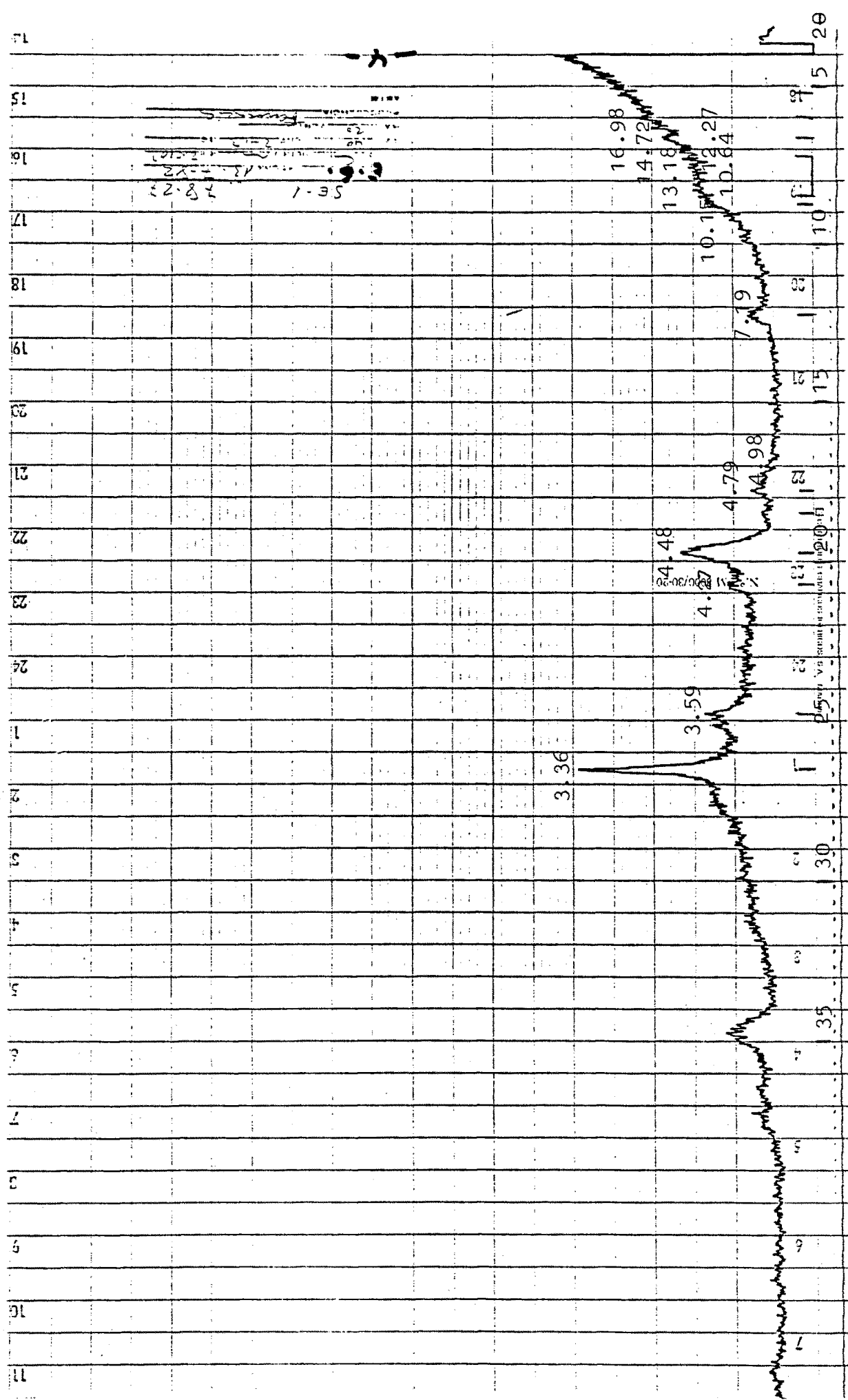
5. PW 102713



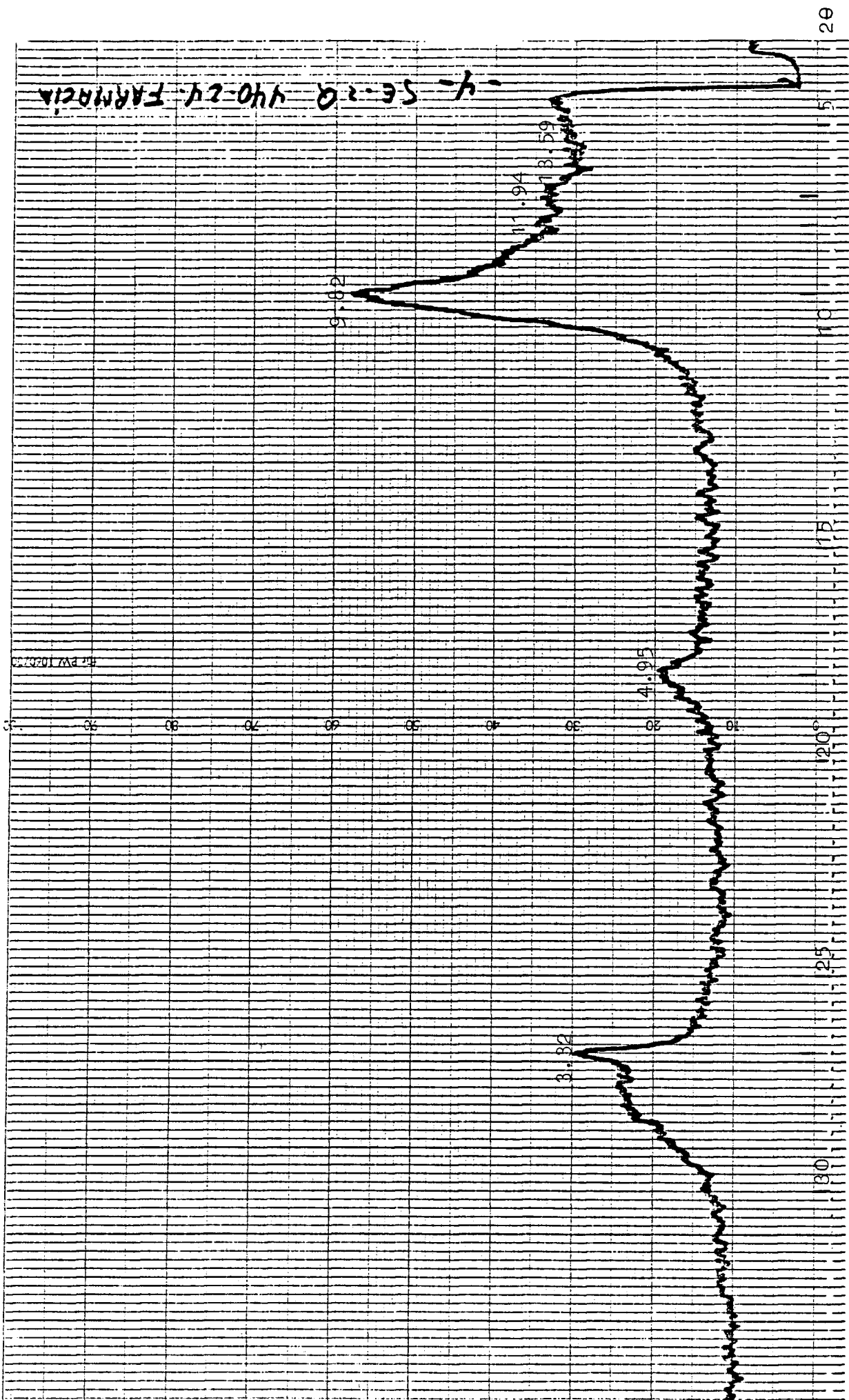
GR / EG

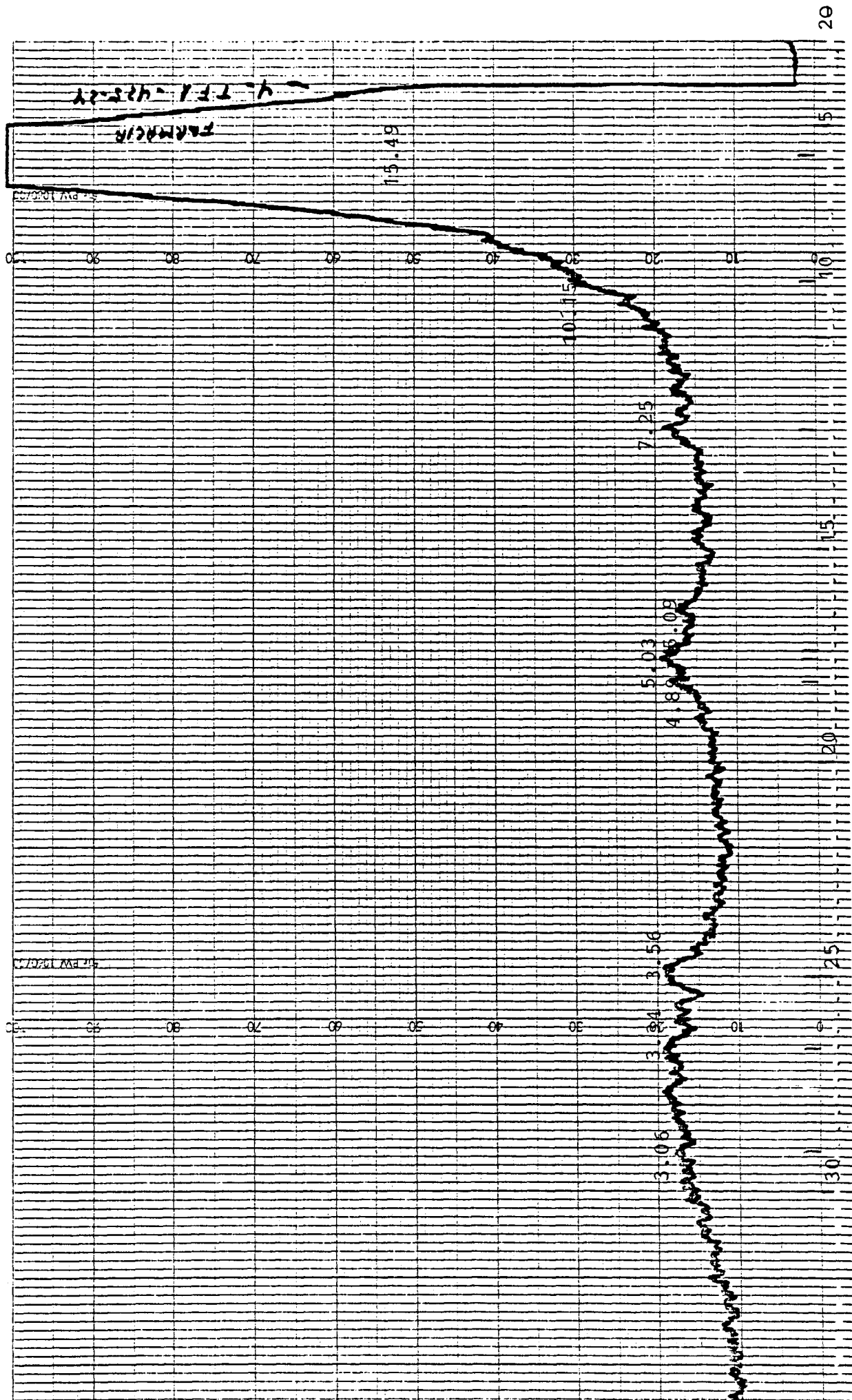


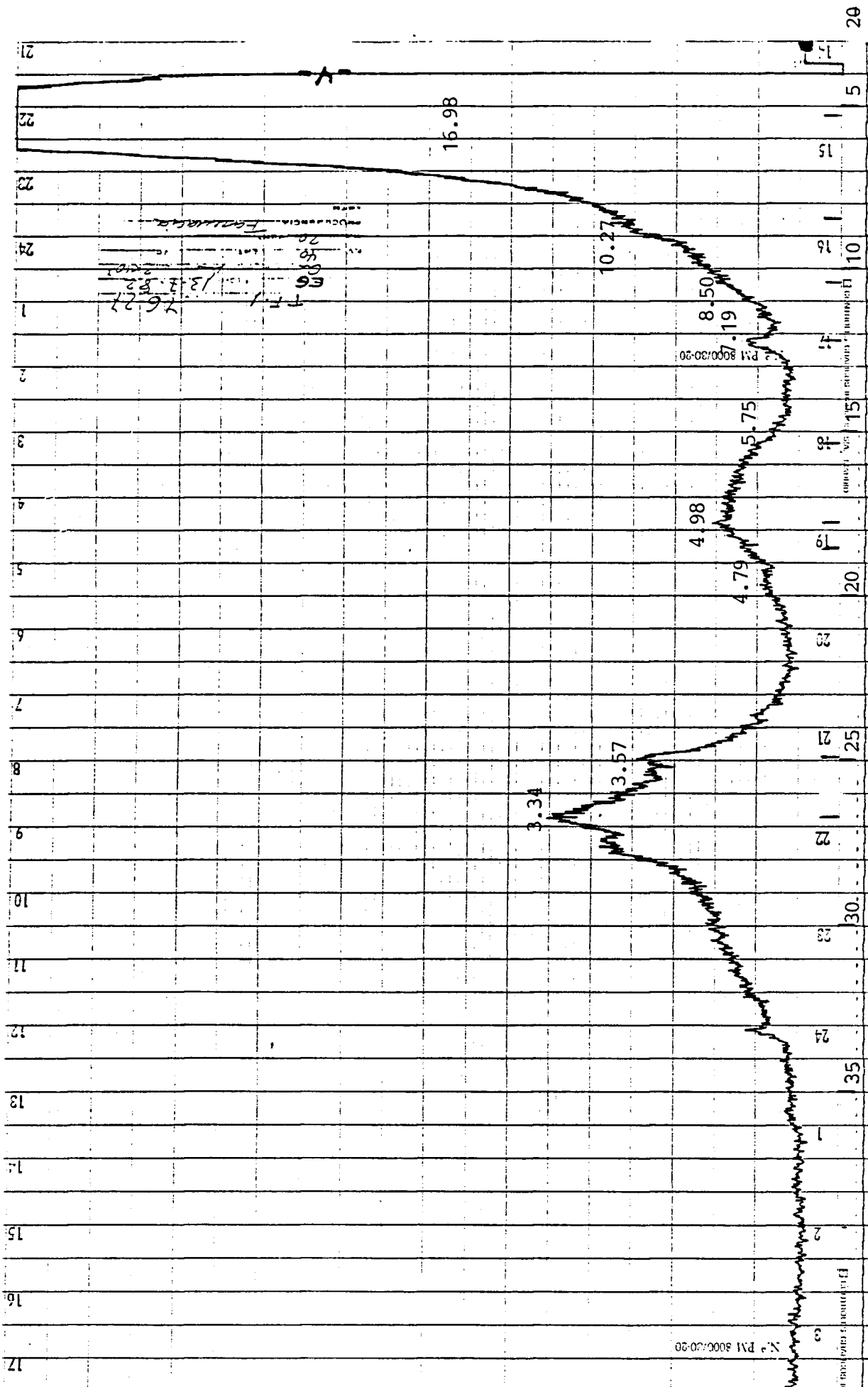




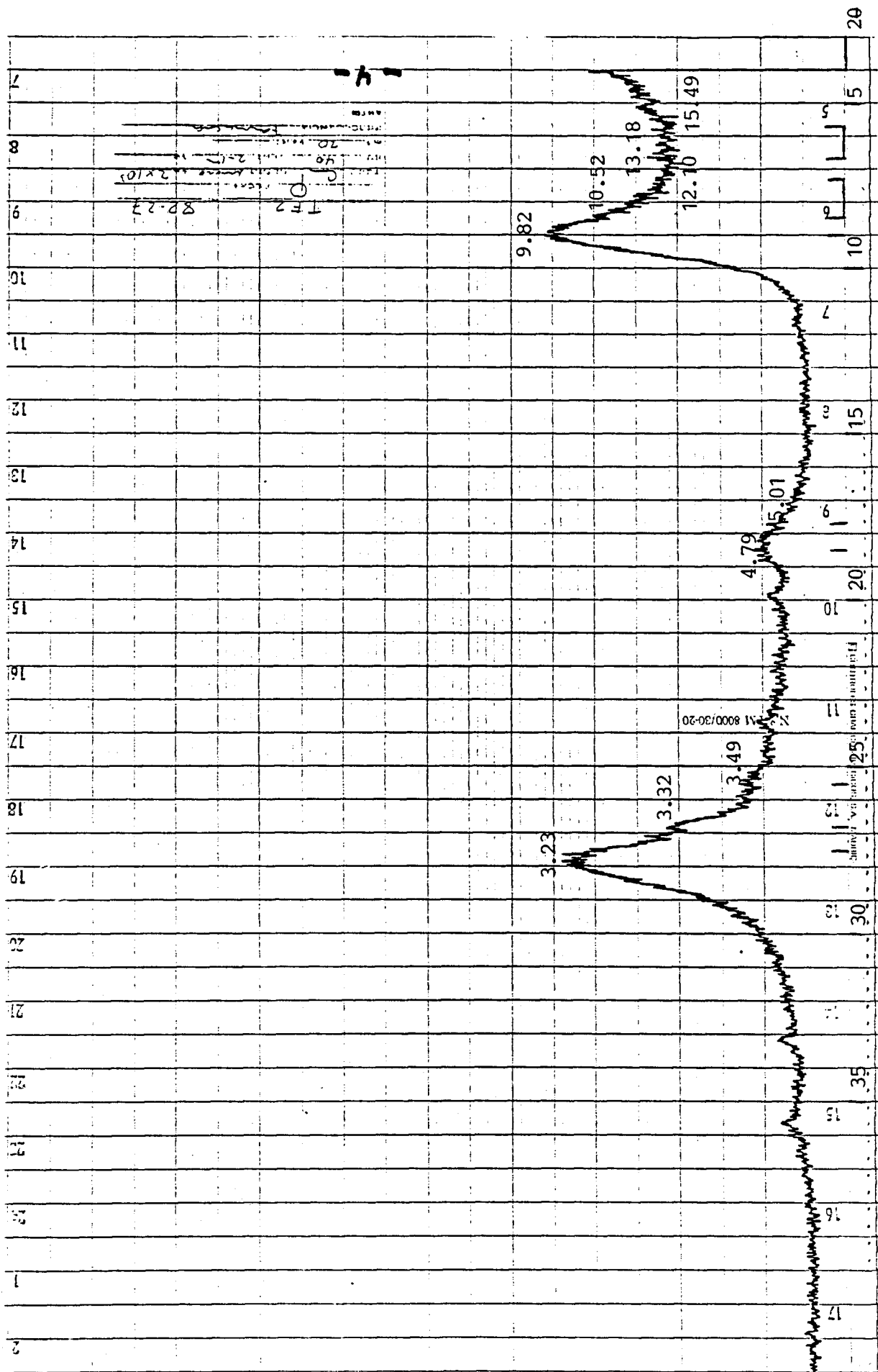
SE / EG

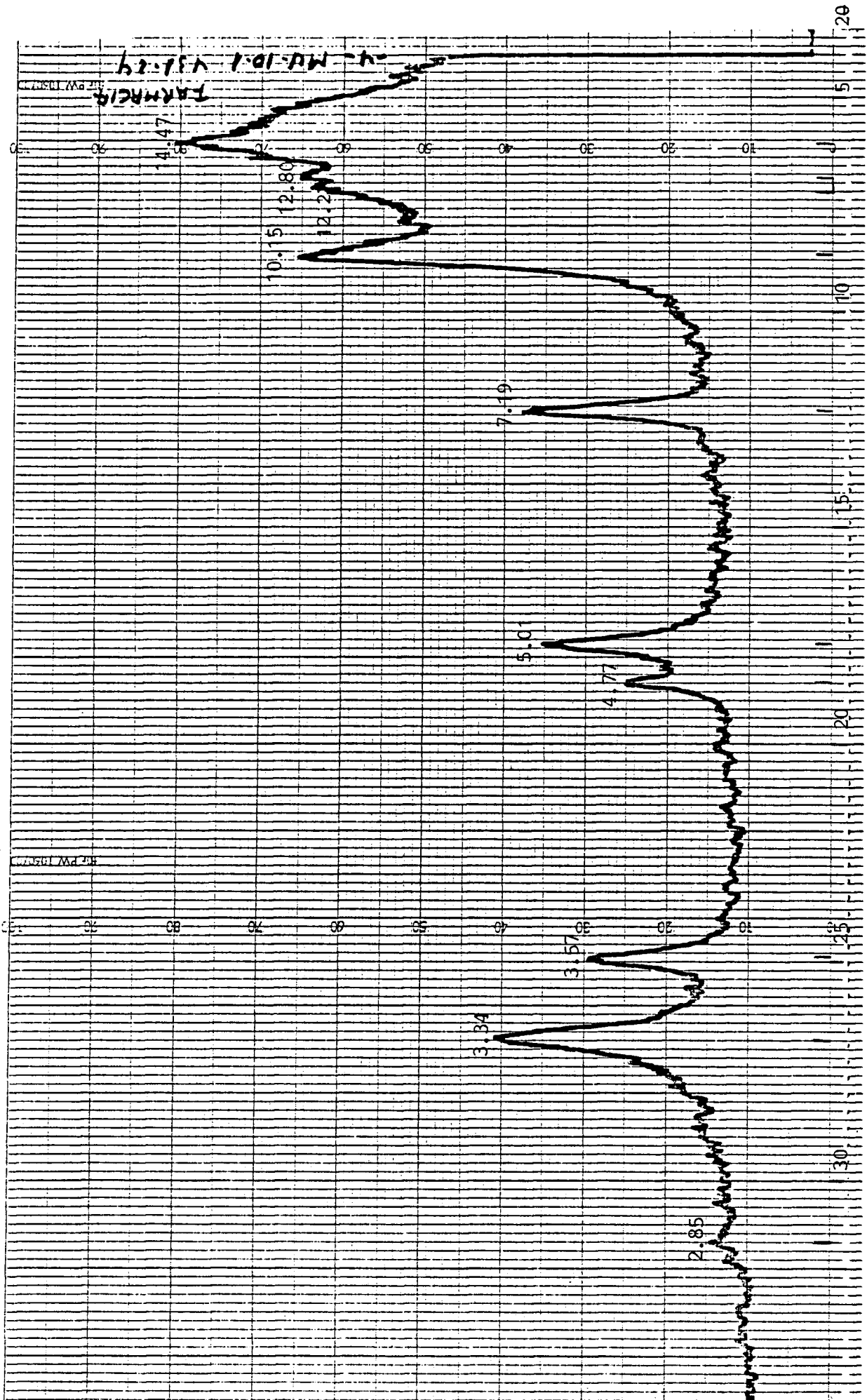


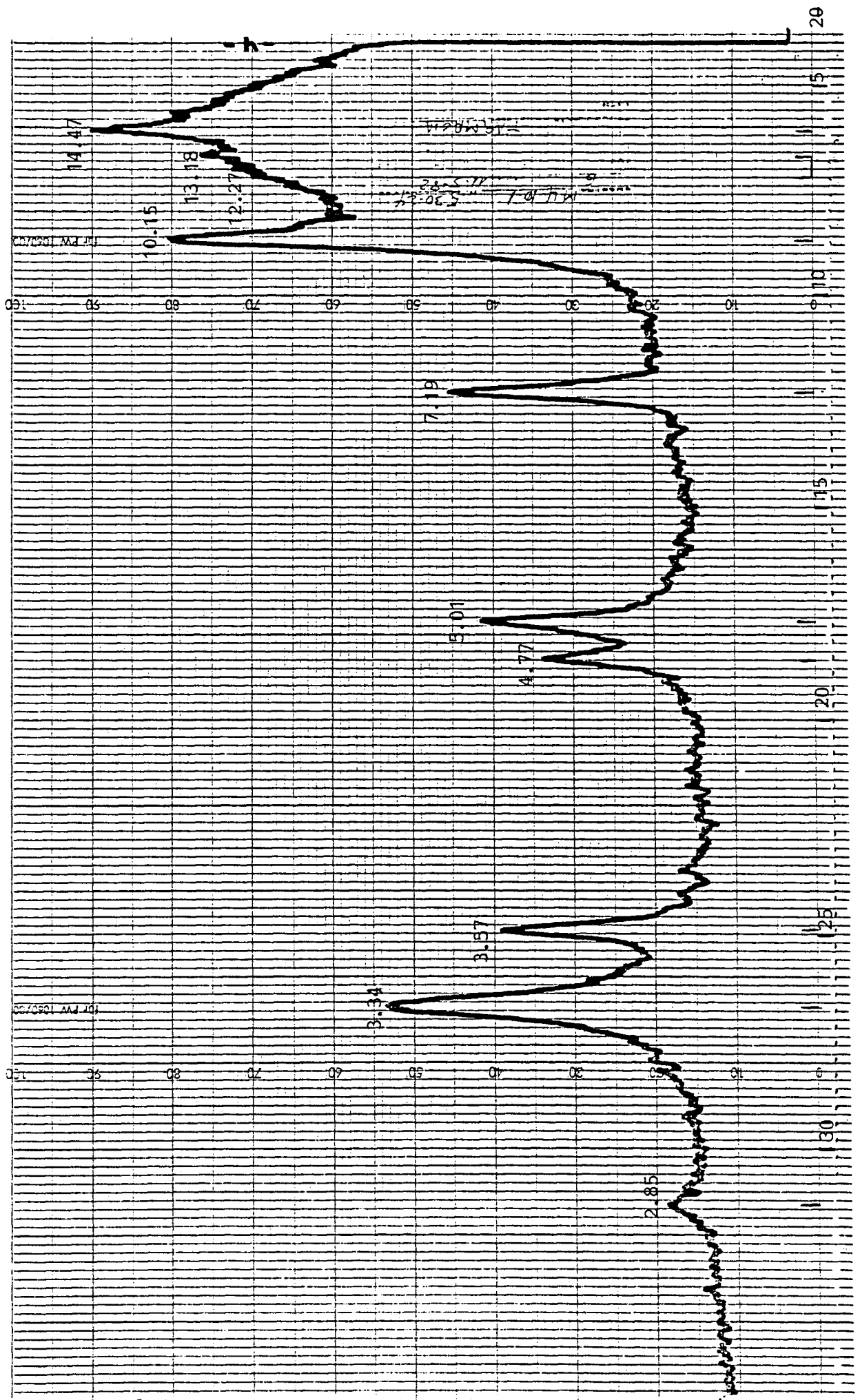


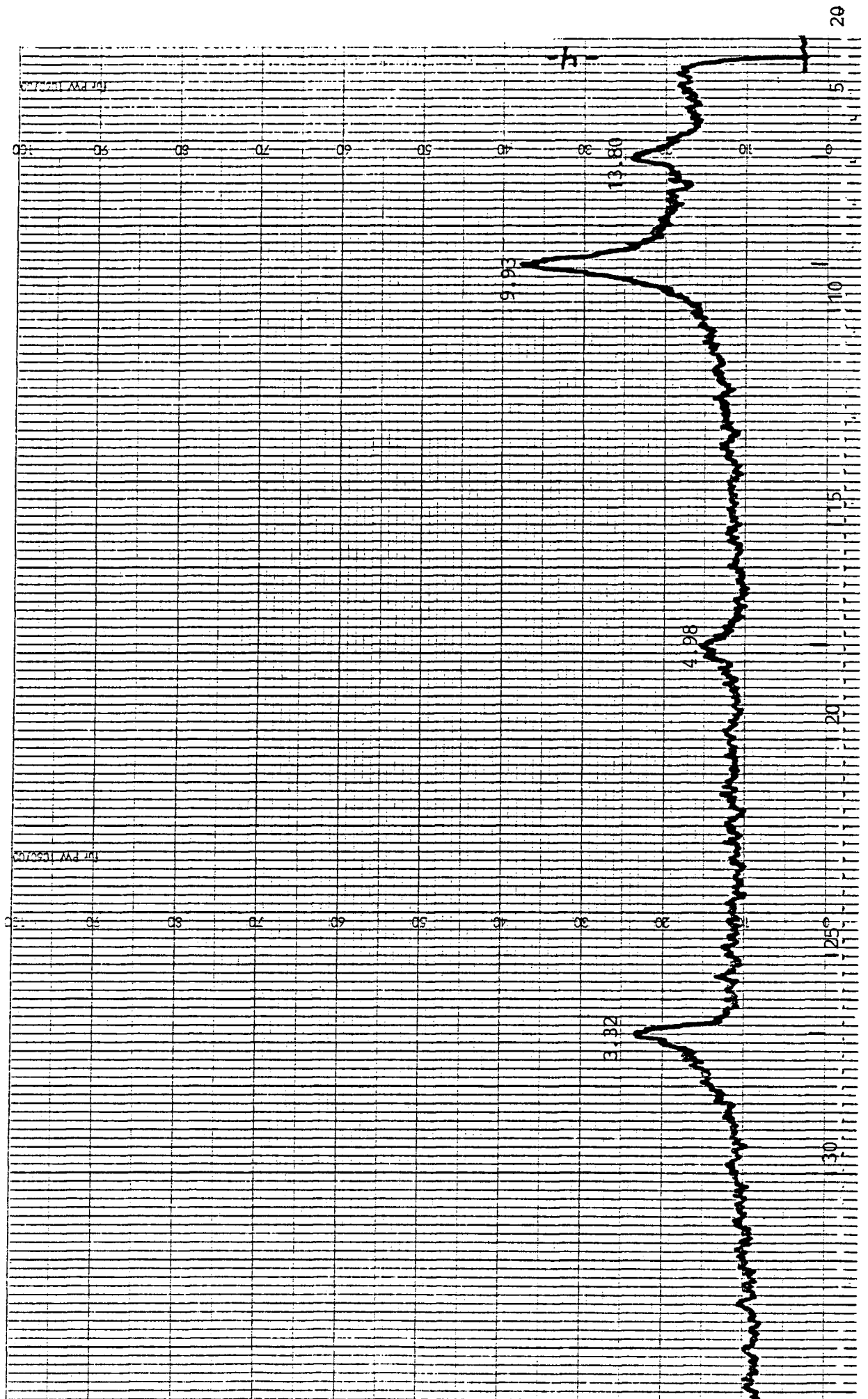


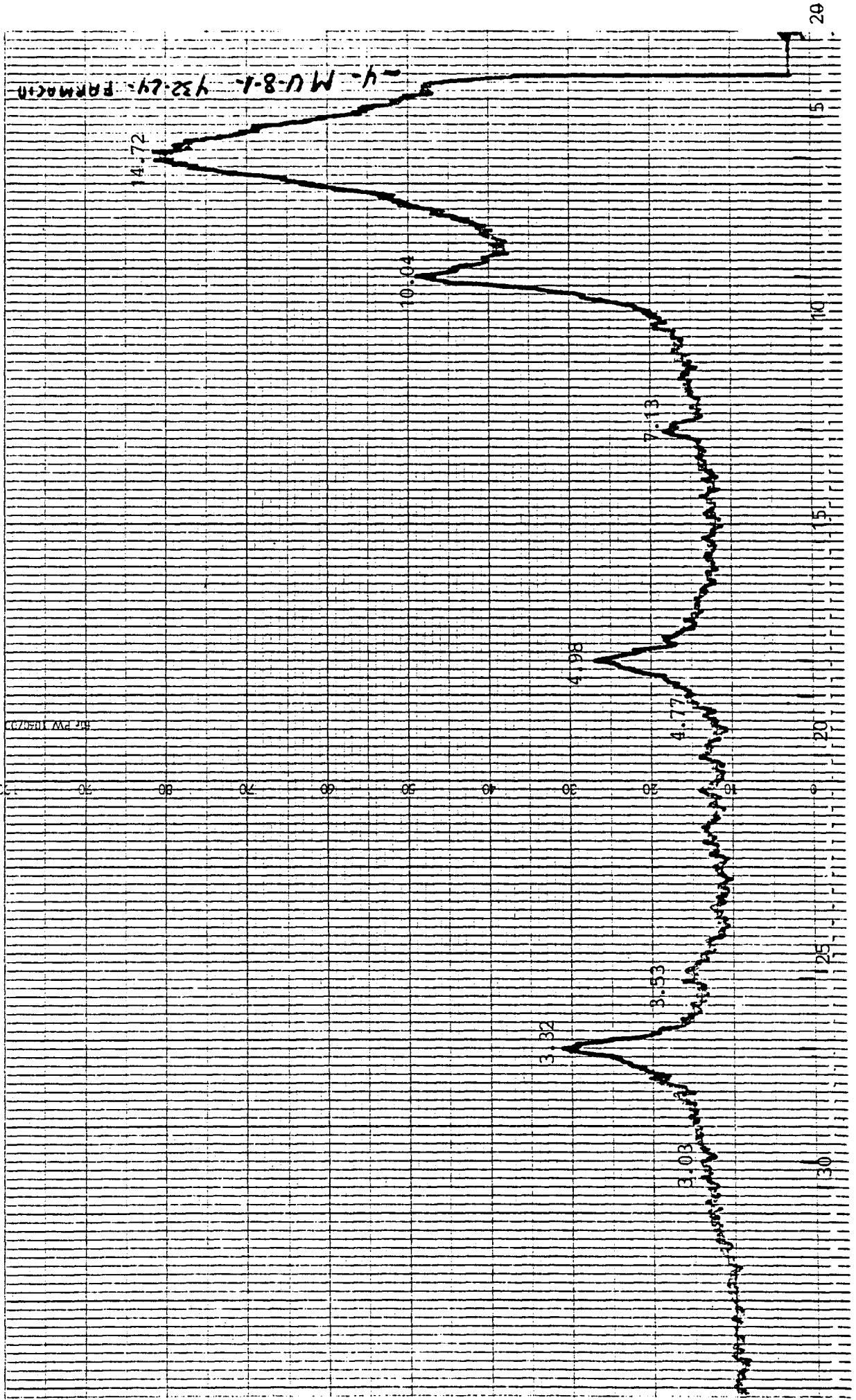
TF / EG

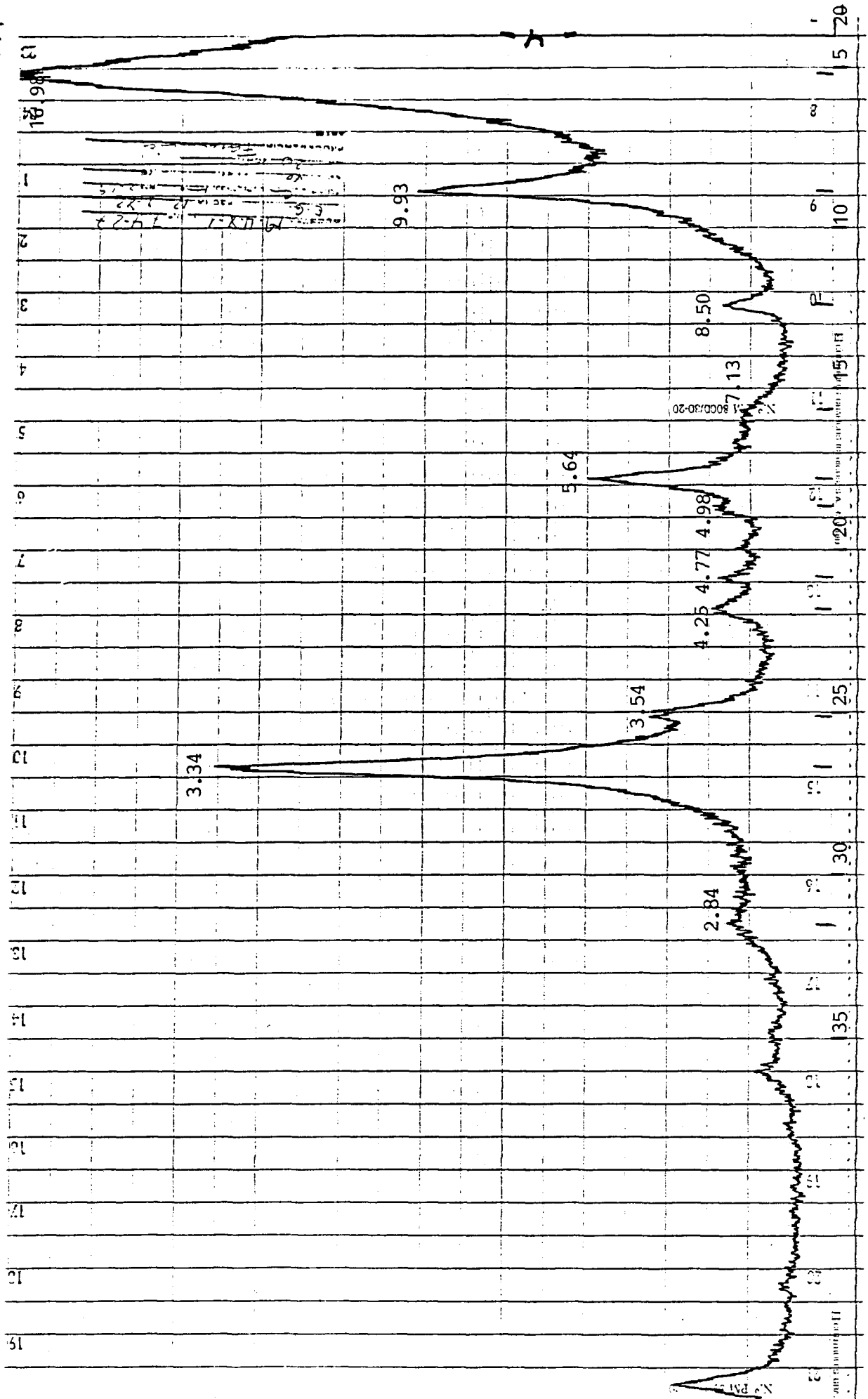


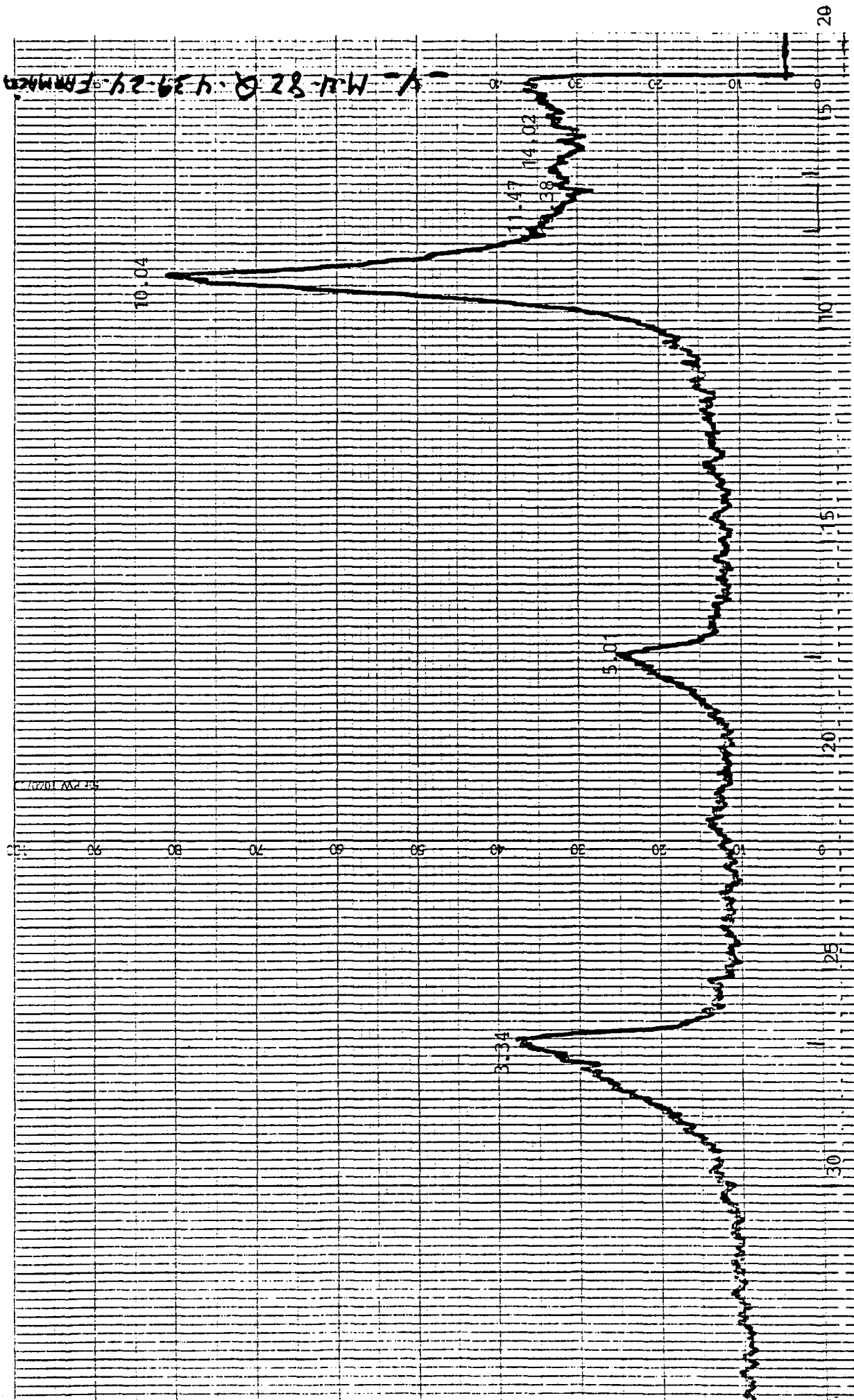












V. M. 82 Q. 4. 29. 24. 9. F. M. M. A. K. A. N.