

EFFECTO DE CATIONES SOBRE PROPIEDADES HIDROFISICAS DE SUELOS CON DIFERENTES MINERALES DE ARCILLA.

RS MARTINEZ¹, P ZALBA², MB VILLAMIL², N PEINEMANN²

¹EEA – INTA Valle Inferior del Rio Negro, 8500 Viedma, Argentina. ²Departamento de Agronomía, Universidad Nacional del Sur, 8000 Bahía Blanca, Argentina. E-mail: npeinema@criba.edu.ar

Recibido 23 de julio de 2001, aceptado 11 de octubre de 2001

EFFECT OF CATIONS ON HYDROPHYSICAL SOIL PROPERTIES IN RELATION TO CLAY MINERALS.

Soil physical properties depend on the composition of exchangeable cations, the concentration of electrolytes, and the kind of soluble salts. Laboratory experiments were conducted to study the variation of soil hydrophysical properties with the use of water solutions of different cationic composition. It was hypothesized that the deleterious effect of monovalent cations on soil hydrophysical properties mainly depends on the kind of divalent cations present in the soil solution and on clay mineralogy. Soil hydraulic conductivity was determined in two soils with illitic and smectitic clay minerals which were leached with solutions of different cationic composition. In these soils, cationic exchange experiments were also carried out. Results show relative hydraulic conductivity (K) in the illitic soil to be more negatively affected by Mg treatments. Soil K decreased further when Ca was replaced by monovalent cations in the smectitic soil. It was concluded that the smectitic soil exhibited the lowest affinity for Na^+ and therefore the hydrophysical soil properties were less affected in comparison with the illitic soil.

Key words: clay minerals, soil hydraulic conductivity, cation exchange, ion selectivity.

INTRODUCCION

En la Argentina la expansión agrícola hacia regiones marginales bajo condiciones de aridez y semiaridez ha sido posible gracias al desarrollo de distritos de riego en valles aluviales donde los suelos presentan gran variabilidad en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas. En décadas recientes el riego complementario fue incorporado a regiones más húmedas donde los suelos presentan mayor homogeneidad pero, en cambio, la calidad de las aguas subterráneas utilizadas para el riego presentan muy variada composición química.

Las propiedades físicas de los suelos dependen de la composición de los cationes intercambiables, de la concentración electrolítica y del tipo de sales presentes (Shainberg *et al.*, 1981), lo cual afecta la distribución de iones próximos a la superficie y, por ende, el acomodamiento de las partículas.

Los roles de Na^+ y Ca^{2+} en estos procesos fueron identificados y definidos hace ya varias décadas (Kelley 1927), pero contrariamente contrariamente, los roles ejercidos por K^+ y Mg^{2+} fueron motivo de numerosas controversias.

Mientras sodio y calcio son naturalmente abundantes como componentes de sales solubles y constituyentes de productos de meteorización en los suelos, en las regiones donde se desarrollaron los más importantes estudios de este tipo potasio y magnesio están menos presentes. Debido a ello, con frecuencia, estos últimos cationes han recibido menos atención en el tratamiento de estos temas.

En la República Argentina existen extensas áreas de suelos salinos con abundancia de K^+ como de Mg^{2+} (Cerana 1969, Scoppa, Di Giacomo 1985).

En los últimos años distintos autores coinciden en señalar aumentos en el PSI del suelo y disminuciones en la tasa de infiltración, como resultado de aplicar riego complementario a suelos pampeanos (Andriulo *et al.* 1998, Irurtia, Mon 1998, Peinemann *et al.* 1998). En las aguas subterráneas utilizadas para el riego fueron detectados elevados contenidos de Mg y K (Alconada, Minghinelli 1998). Este hecho puede influir sobre la cobertura catiónica de los suelos sobre los cuales son aplicadas estas aguas.

Faedo y Cerana (1980) comprobaron efectos negativos de K^+ sobre la permeabilidad de un suelo de la provincia de Córdoba. Comparando el efecto de diferentes sales de Na y K sobre las propiedades físicas de los suelos, Zalba *et al.* (1995), hallaron que las sales alcalinizantes producen serias alteraciones en propiedades hidrofísicas en presencia de ambos cationes monovalentes.

La selectividad de distintos minerales de arcilla por los diferentes cationes, permite prever la influencia de la composición de la solución del suelo sobre el complejo de intercambio, y a su vez, sobre las propiedades físicas del suelo. Puede hipotetizarse entonces, que la magnitud del deterioro de las propiedades físicas de los suelos causado por los cationes monovalentes depende de los cationes divalentes acompañantes y de los minerales de arcilla presentes. Los objetivos de este estudio fueron:

- a) determinar valores de conductividad hidráulica en suelos de diferente composición mineralógica utilizando soluciones con distinta composición catiónica; y

- b) determinar mediante isotermas de intercambio catiónico, la selectividad de los distintos cationes por los coloides predominantes que ayuden a explicar cambios de las propiedades hidrofísicas.

MATERIALES Y METODOS

Se tomaron muestras de horizontes superficiales de suelos representativos de dos regiones bajo riego de Argentina: a) un Haplustol

Entico del valle del río Dulce en Santiago del Estero, con material originario de tipo loésico e illita como arcilla predominante; b) un Haplacul Vértico del valle inferior del río Chubut, con gran predominio de esmectitas. En la Tabla 1 se presentan algunas propiedades distintivas de estos dos tipos de suelos.

Para mejorar las condiciones de precolación del agua se mezclaron los suelos con arena inerte – previamente lavada con HCl y agua destilada, hasta hallar reacción negativa a los cloruros. En ambos casos, una vez realizadas, las respectivas mezclas presentaron contenidos de arcilla de 200 $g\ Kg^{-1}$ y materia orgánica de 14 $g\ Kg^{-1}$. Se vertieron 200 g de suelo en columnas de acrílico de 7 cm de diámetro y 10 cm de altura, con una placa cribada en su parte inferior y un orificio central para la salida del líquido. Para lograr una mayor uniformidad de empaquetamiento del suelo en el interior de las columnas se dejó caer 20 veces cada columna sobre una superficie de madera desde una altura de 5 cm; posteriormente se cubrieron los suelos con un papel de filtro y se humedecieron con agua destilada por ascenso capilar. La conductividad hidráulica saturada fue determinada siguiendo la metodología descrita por Klute (1986). Los tratamientos efectuados fueron: Na^+-Ca^{2+} , K^+-Ca^{2+} , Na^+-Mg^{2+} y K^+-Mg^{2+} con relaciones entre cationes equivalentes a un $RAS = [Na^+] / \{0,5 ([Ca^{++}] + [Mg^{++}])\}^{1/2}$, o bien y $RAP = [K^+] / \{0,5 ([Ca^{++}] + [Mg^{++}])\}^{1/2} = 25$.

En la preparación de las soluciones se utilizaron sales cloruradas de los respectivos cationes, evitando de este modo posibles interferencias por efecto de los distintos aniones (Shanmuganathan, Oades 1983).

Para lograr un rápido equilibrio y una efectiva saturación de todos los sitios de intercambio con los respectivos cationes, se percolaron inicialmente en cada tratamiento un litro de solución de una concentración de 50 $cmol.L^{-1}$ y luego se aplicó

Tabla 1. Algunas propiedades de las muestras de suelos estudiadas.
Table 1. Some properties of the studied soil samples.

	Suelo	
	illítico	esmectítico
Materia orgánica ($g\ kg^{-1}$)	17	29
Arcilla ($< 2\mu m$) ($g\ kg^{-1}$)	250	429
Limo ($2-50\ \mu m$) ($g\ kg^{-1}$)	586	364
$CaCO_3$ ($g\ kg^{-1}$)	8	13
pH en agua (1:2.5)	8.1	8.2
CIC ($cmol\ kg^{-1}$)	24.0	46.0

sucesivamente 500 ml de solución de la misma relación catiónica pero con una concentración de sólo 1 cmol.L⁻¹. Finalmente se hizo percolar 500 ml de agua destilada para lavar el exceso de sales. Los tratamientos fueron realizados por triplicado.

Los valores de conductividad hidráulica (K) fueron calculados en base al tiempo transcurrido y a las mediciones de los volúmenes percolados (aproximadamente 100 ml) según:

$$K = Q \cdot \partial L \cdot A^{-1} \cdot t^{-1} \cdot \partial H^{-1} \quad [1]$$

donde Q es el volumen de agua que pasa por la columna de suelo en el tiempo t, A es el área de la columna, K es la conductividad hidráulica media en toda la profundidad, ∂L la altura del suelo dentro de la columna y ∂H la carga hidráulica. El valor de conductividad hidráulica obtenido con la solución de 50 cmol.L⁻¹ fue considerado un valor de referencia. Mientras que el cociente de la conductividad hidráulica obtenida con otras soluciones (1 cmol L⁻¹ y AD) y este valor de referencia fue considerado como conductividad hidráulica relativa.

La selectividad de los suelos para los distintos cationes se determinó sobre muestras homoiónicas preparadas por saturación de las cargas

con CaCl₂, MgCl₂, NaCl o KCl 1 N. Alícuotas de 1 g de estos suelos fueron tratadas con 20 ml de soluciones de 1, 2.5, 5 y 10 cmol L⁻¹, luego de 12 horas de equilibrio. En el líquido sobrenadante fueron determinados los cationes desplazados: Na⁺, K⁺ y Ca²⁺ por fotometría de llama y Mg²⁺ por espectrofotometría de absorción atómica.

En los líquidos percolados la presencia de sólidos en suspensión fue determinada a través de la absorbancia de las soluciones a 490 nm, asumiendo una relación directa entre concentración de sólidos y valores medidos (Amezquita, Araguez 1995).

RESULTADOS Y DISCUSION

La conductividad hidráulica relativa disminuyó más en los suelos saturados con Mg²⁺ (Na⁺ > K⁺), siendo este catión responsable del mayor deterioro físico en comparación con Ca²⁺ (Figura 1). En efecto, hubo también mayores valores de absorbancia en los percolados de los tratamientos con Mg, como consecuencia de una gran dispersión de coloides (Figura 1). Trabajando con similares

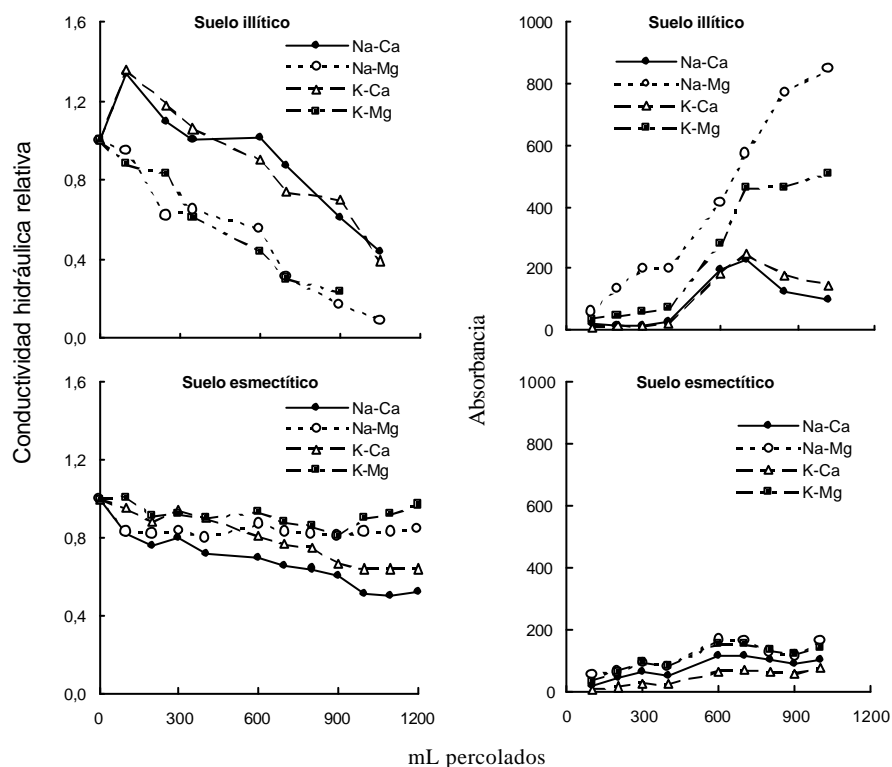


Figura 1. Conductividad hidráulica relativa y absorbancia en los percolados de las columnas de suelo durante la aplicación de distintas soluciones salinas (1cmol L⁻¹) y agua destilada.

Figure 1. Relative hydraulic conductivity and absorbancy of leaching solutions from soil columns after application of saline solutions (1 cmol L⁻¹) and distilled water.

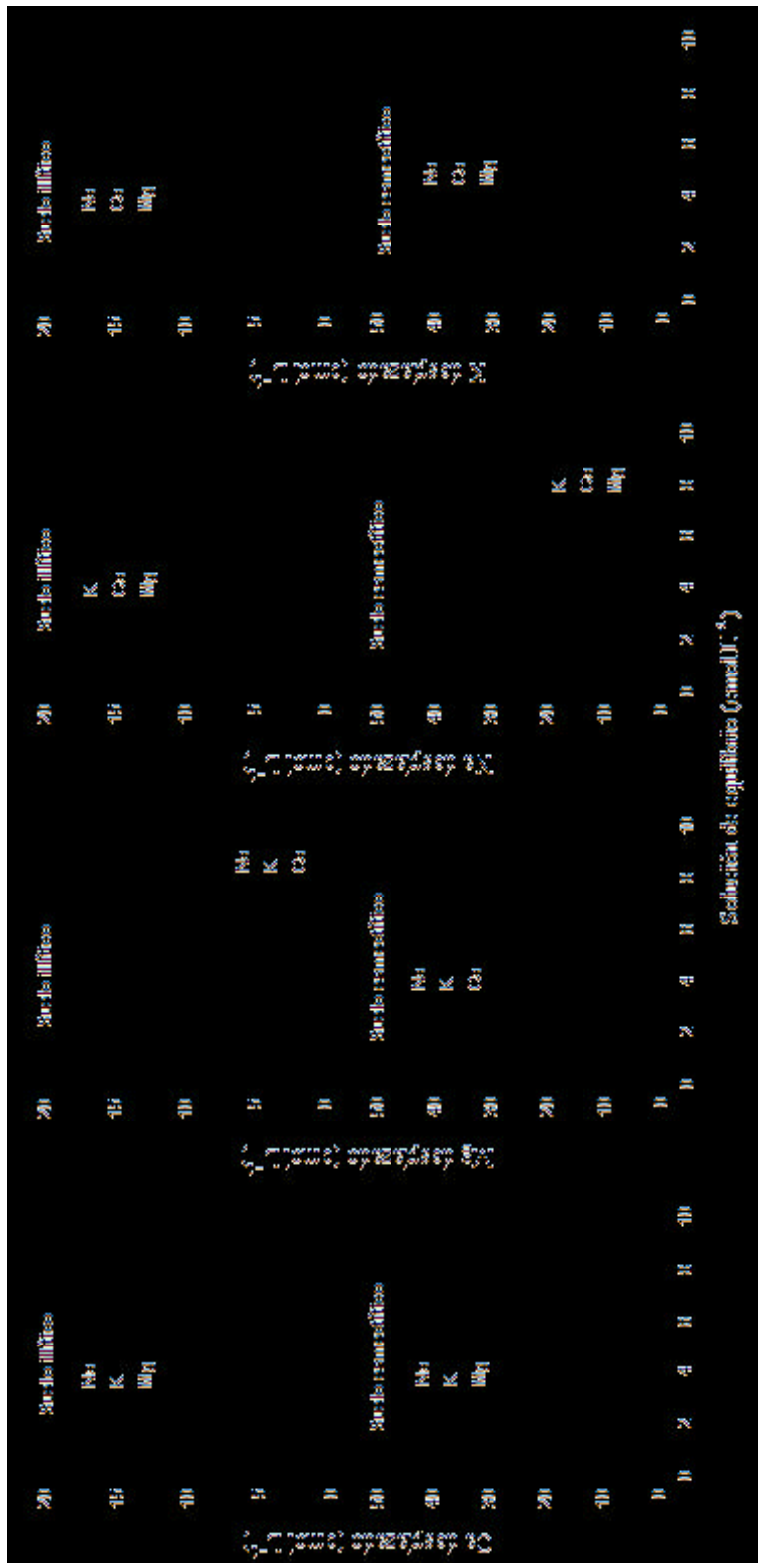


Figura 2. Cationes intercambiables adsorbidos sobre dos tipos de suelos y su desplazamiento por distintas soluciones de equilibrio.
 Figure 2. Adsorbed exchangeable cations on two soil and their replacement from different equilibrium solutions.

valores de PSI, Emerson y Chi (1977) y Curtin *et al.* (1994) también observaron mayor dispersión de coloides en suelos Na^+ - Mg^{2+} que en suelos Na^+ - Ca^{2+} . Emerson y Smith (1970) y más recientemente, Alperovich *et al.* (1981) observaron cierta dispersividad en presencia de Mg^{2+} a bajos tenores electrolíticos y en especial con predominio de vermiculita e illita.

Levy *et al.* (1988) también observaron bajos valores de conductividad hidráulica en sistemas Na^+ - Mg^{2+} . Este hecho fue atribuido a una distinta tasa de disolución mineral provocada por estos cationes (Alperovich *et al.* 1986).

En el caso del suelo illítico, las muestras saturadas con cationes monovalentes presentaron menor desplazamiento de los respectivos cationes adsorbidos. El desplazamiento de K^+ fue mayor cuando lo causaron Ca^{2+} y Mg^{2+} que Na^+ . En la muestra saturada con Na^+ , el desplazamiento por K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} fue similar (Figura 2 a hasta d). En el tratamiento saturado con K, ambos cationes divalentes desplazaron en forma similar cuando las concentraciones fueron bajas ($<0,004 \text{ cmol L}^{-1}$), mientras que Mg^{2+} tuvo mayor poder de reemplazo. En la muestra saturada con Mg^{2+} , este catión fue fácilmente desplazado por Ca^{2+} , mientras que en la muestra saturada con Ca^{2+} , el desplazamiento siguió el orden $\text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Se registró adsorción preferencial de Ca^{2+} sobre Mg^{2+} , hecho atribuible al menor desplazamiento de Ca^{2+} por Mg^{2+} y al mayor desplazamiento de Mg^{2+} por Ca^{2+} (10 cmol.kg^{-1} vs. 17 cmol kg^{-1} ; Figura 2). Se infiere así que la illita presenta menor afinidad Mg^{2+} , que éste fue el catión más fácilmente desplazado. Se observó también mayor adsorción de sodio y potasio en el suelo-Mg que en el suelo-Ca.

Puede entonces concluirse que en el suelo illítico los tratamientos con Mg^{2+} favorecieron una mayor adsorción de Na^+ y K^+ e, indirectamente, produjeron marcado deterioro de las propiedades físicas del suelo. Si bien ambos cationes monovalentes fueron responsables de mayor dispersión y marcada disminución de la conductividad hidráulica, no debe pensarse en un efecto específico de Mg^{2+} . Rengasamy (1983) encontró diferencias muy pequeñas entre entre Mg-illita y Ca-illita ($0,3 \text{ mol.m}^{-3}$ vs. $0,2 \text{ mol m}^{-3}$, respectivamente) frente

a Na-illita ($7,2 \text{ mol m}^{-3}$) sobre la concentración crítica de coagulación de la illita.

En el suelo esmectítico saturado con cationes divalentes se observó, en ambos casos, desplazamiento catiónico similar en orden de magnitud, algo inferior en el caso de Mg^{2+} (Figura 2). Las muestras saturadas con cationes monovalentes presentaron muy marcada diferenciación: la saturada con Na^+ presentó un desplazamiento superior al doble del tratamiento con K^+ . El mayor reemplazo catiónico fue producido por K^+ ; siendo éste el catión menos desplazado por las otras soluciones. Este hecho indica mayor afinidad de los coloides del suelo esmectítico por el potasio, según ya fue observado por Dhillon y Dhillon (1996), en suelos ricos en esmectita.

En el suelo esmectítico, K^+ fue adsorbido en mayor proporción que el Na^+ , y reemplazó en menor proporción a Ca^{2+} y Mg^{2+} que Na^+ . Se observó un fácil desplazamiento de Na^+ por el resto de los cationes, aún en bajas concentraciones.

De acuerdo con lo observado en los ensayos de conductividad hidráulica, en los tratamientos con Ca^{2+} hubo una mayor interacción de los cationes monovalentes y, en consecuencia, menor adsorción de Ca^{2+} , lo cual explica la disminución de la conductividad hidráulica (Figura 1). Esta observación se corrobora en la Figura 2 donde se observa que en el suelo smectítico el Ca^{2+} es más fácilmente desplazado por los cationes monovalentes que el Mg^{2+} .

Fletcher *et al.* (1984a) demostraron que los suelos montmorilloníticos tenían el siguiente orden de preferencia por los cationes: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$. Sin embargo Sposito *et al.* (1983) observaron que la montmorillonita pura no muestra preferencia entre estos tres cationes. Además Fletcher *et al.* (1984b) no encontraron efectos sobre el intercambio de Ca^{2+} y Mg^{2+} dentro de un rango de pH comprendido entre 5 y 7, y un rango de PSI entre 0 y 25.

De las isoterms de adsorción presentadas puede inferirse que, independientemente del mineral de arcilla predominante, el poder de desplazamiento fue: $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$. En general K^+ fue más fuertemente desplazado por Mg^{2+} que por Ca^{2+} ; mientras que Na^+ fue desplazado con la misma

intensidad por ambos cationes divalentes. Tanto en un suelo como en otro la adsorción de K^+ fue mayor que la de Na^+ . Se observó un menor poder de retención de cationes sobre la superficie de adsorción de la illita en comparación con la smectita.

La mayor disminución de la conductividad hidráulica relativa en el suelo con predominio de illita se produjo en los tratamientos Na^+-Mg^{2+} y K^+-Mg^{2+} . Este hecho fue confirmado por los mayores valores de absorbancia en los líquidos percolados. En los minerales de arcilla de este suelo Mg^{2+} fue desplazado con mayor facilidad que Ca^{2+} por los cationes monovalentes, presentando además la illita gran afinidad por el sodio.

En el suelo con esmectitas se produjo menor deterioro de las propiedades hidrofísicas que en aquel en el suelo con predominio de illita. En el caso de la esmectita los cationes monovalentes reemplazaron mayores cantidades de Ca^{2+} que de Mg^{2+} . Posiblemente, la mayor expansión de los espacios interlaminares de estas arcillas no constituyen un obstáculo al libre reemplazo de los cationes intercambiables entre sí.

Se puede concluir entonces que, en presencia de elevadas proporciones de cationes monovalentes, el empleo de aguas con predominio de Mg^{2+} afectará en mayor grado la conductividad hidráulica de los suelos illíticos que la de los suelos esmectíticos. Dado el predominio de illita en los suelos pampeanos donde se practica riego complementario, así como la composición mineral de las aguas subterráneas utilizadas, los resultados del presente trabajo aportan una posible explicación al deterioro hidrofísico informado por diversos autores.

REFERENCIAS

- Alconada M, Minghinelli F. 1998. Calidad del agua de riego según diferentes criterios: su influencia sobre la salinización-alcalinización de suelos con cultivos protegidos en el gran La Plata. XVI Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, Villa Carlos Paz.
- Alperovitch N, Shainberg I, Keren R. 1981. Specific effect of magnesium on the hydraulic conductivity of sodic soils. *J. Soil Sci.* 32: 543-554.
- Alperovitch N, Shainberg I, Rhoades JD. 1986. Effect of mineral weathering on the response of sodic soils to exchangeable magnesium. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 901-904.
- Amezquita E, Aragües R. 1995. Flocculation-dispersion behavior of arid-zone soil clays as affected by electrolyte concentration and composition. *Invest. Agr. Proc. Prot. Veg.* 10: 101-112.
- Andriulo A, Galetto ML, Ferreira C, Cordone G, Sasal C, Abrego F, Galina J, Rimatori F. 1998. Efecto de 11 años de riego complementario sobre algunas propiedades del suelo. I: Propiedades fisicoquímicas. XVI Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, Villa Carlos Paz.
- Cerana LA. 1969. El potasio y el magnesio intercambiables en relación con la morfología y las propiedades físicas de los suelos. *Actas V Reunión Argentina de la Ciencia del Suelo*, 52-53.
- Curtin D, Steppuhn H, Selles F. 1994. Clay dispersion in relation to sodicity, electrolyte concentration, and mechanical effects. *Soil Sci. Am. J.* 58: 955-962.
- Dhillon SK, Dhillon KS. 1996. Effects of total electrolyte concentration on K-Ca exchange in some Benchmark soils of India. *J. Potassium Res.* 12: 135-145.
- Emerson WW, Chi CL. 1977. Exchangeable calcium, magnesium and sodium and the dispersion of illites in water. *Aust. J. Soil. Res.* 15: 255-262.
- Emerson WW, Smith, BH. 1970. Magnesium, organic matter and soil structure. *Nature* 228: 453-454.
- Faedo S, Cerana LA. 1980. Efectos del potasio intercambiable sobre la permeabilidad de un suelo de Manfredi (provincia de Córdoba). *Rev. Cs. Agropec.* 1: 23-38.
- Fletcher P, Sposito G, Levesque, CS. 1984a. Sodium-calcium-magnesium exchange reactions on a montmorillonitic soil: I. Binary exchange reactions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 1016-1021.
- Fletcher P, Holtzclaw KM, Jouany C, Sposito G, Levesque CS. 1984b. Sodium-calcium-magnesium exchange reactions on a montmorillonitic soil: II. Ternary exchange reactions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 1022-1025.
- Irurtia CB, Mon R. 1998. Cambios en las propiedades físicas y químicas de los suelos de la región pampeana después de cinco años de riego suplementario. XVI Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, Villa Carlos Paz.
- Kelley WP. 1927. A general discussion of the chemical and physical properties of alkali soils. *Proc. First Int. Congr. Soil Sci.* 4: 483-489.
- Klute A (editor), 1986. *Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods.* Soil Sci. Soc. Am., Inc. Madison, Wisconsin, USA. 1188 pag.
- Levy JG, van der Watt HVH, Du Plessis HM. 1988. Effect of sodium-magnesium and sodium-calcium systems on soil hydraulic conductivity and

- infiltration. *Soil Sci.* 146: 303-310.
- Peinemann N, Diaz-Zorita M, Villamil MB, Lusarreta H, Grunewald D. 1998. Consecuencias del riego complementario sobre propiedades edáficas en la llanura pampeana. *Ciencia del Suelo* 16: 39-42.
- Rengasamy, P. 1983. Clay dispersion in relation to changes in the electrolyte composition of dialysed red-brown earth. *J. Soil Sci* 34: 723-732.
- Scoppa CO, Di Giacomo RM. 1985. Distribución y características de los suelos salinos y/o alcalinos en la Argentina. *IDIA N° 437-440*: 49-77.
- Shainberg I, Rhoades JD, Prather RJ. 1981. Effect of low electrolyte concentration on clay dispersion and hydraulic conductivity of a sodic soil. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 45: 273-277.
- Shanmuganathan RT, Oades JM. 1983. Influence of anions on dispersion and physical properties on the A horizon of a red brown earth. *Geoderma* 20: 257-277.
- Sposito G, Holtzclaw KM, Charlet L, Jouany C, Page AL. 1983. Sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on Wyoming bentonite in perchlorate and chloride background ionic media. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 51-56.
- Zalba P, Martínez RS, Peinemann N. 1995. Comparative effects of sodium and potassium salts on the physicochemical conditions of soils. *Comm. Soil Sci. Plant. Anal.* 26: 2629-2637.