

INTERCAMBIO CATIONICO CALCIO-MAGNESIO-SODIO EN ALGUNOS SUELOS DEL VALLE DEL CAUCA

Jorge Ilian Torres M.*

Alvaro García O**

COMPENDIO

Para estudiar la influencia de diferentes cantidades de Ca, Mg y Na en las aguas de riego sobre las propiedades químicas y físicas de los suelos, se caracterizó el intercambio Ca-Mg en presencia de diferentes saturaciones de Na en la solución de equilibrio en términos de las isotermas de intercambio de 4 suelos pertenecientes a los tres principales ordenes predominantes en el Valle del Cauca. En general hubo ligera preferencia por Ca sobre Mg en los suelos; pero a bajas concentraciones de Mg en la solución el suelo Doronzoro mostró preferencia por Mg y el suelo Crucero una tendencia hacia mayor afinidad por el Mg^{+2} a altos valores de Mg y de la RAS en la solución. Las preferencias de los suelos por Mg parecen estar asociadas en parte con la presencia de carbonatos y materia orgánica. Con excepción del suelo Crucero, las isotermas no mostraron influencia de la RAS o del PSI resultante sobre la selectividad por Ca^{+2} o Mg^{+2} . Las altas saturaciones de Mg^{+2} encontradas en muchos suelos del Valle del Cauca se deben a la presencia de altas cantidades de este ión en las aguas de riego en las aguas freáticas y no a preferencia de los suelos por el mismo.

ABSTRACT

To study the influence of different amounts of Ca, Mg and Na in the irrigation water on chemical and physical properties of soils, four soils from the Cauca Valley were used to characterize their cation distribution and the Ca-Mg exchange in presence of different concentrations of Na in the equilibrium solution. A general preference for Ca over Mg was found; however, the Doronzoro soil isotherms showed that at low ion concentrations of Mg in the solutions there is a preference for Mg^{2+} relative to Ca^{2+} and Crucero soil showed an increasing affinity to Mg^{2+} as its concentration and SAR increase in the solution. Soil preferences for magnesium seem to be related to the presence of organic matter or to the presence of carbonates. Excluding the Crucero soil the isotherms did not show influence of SAR or PSI on the soil selectivity for Ca^{2+} or Mg^{2+} . High Mg^{2+} saturations found in Cauca Valley soils are due to the high concentration of this ion in the irrigation waters or in the water table and no to soil Mg-selectivity.

* Estudiante de post-grado. Universidad Nacional de Colombia. Palmira

** Instituto Colombiano Agropecuario - ICA. A.A. 233, Palmira.

1. INTRODUCCION

El Mg puede reducir el crecimiento de las plantas debido a un efecto tóxico del ión o a través del deterioro de las propiedades físicas del suelo. El grado de dispersión de los suelos aumenta al aumentar la relación Mg: Ca en las aguas de riego o en la solución del suelo (Girdhar y Yadav, 1981). También se ha informado mayor grado de deterioro de las propiedades físicas de muchos suelos, en especial una mayor dispersión asociada con mayor nivel de Na intercambiable en los suelos saturados con Mg, por lo que se ha sugerido que este ión tiene la capacidad de ayudar a construir mayores niveles de Na intercambiable en arcillas y en suelos (Bresler *et al*, 1982; Rhaman y Rowell, 1979; Sposito *et al*, 1983). Sposito y Fletcher (1985) trabajando con suelos y arcillas montmorilloníticas encontraron que para una distribución dada de Na y un catión bivalente en la fase acuosa, el porcentaje de saturación de sodio resultante es algo mayor si el intercambio es Na - Mg que Na - Ca.

Algunas investigaciones han indicado la existencia de algún grado de preferencia de algunas arcillas por Ca o por Mg (Levy *et al*, 1972; Peterson *et al*, 1965; Sposito *et al*, 1983). Otras, por el contrario, han mostrado que los procesos de intercambio Na - Ca, Na - Mg y Ca - Mg están de acuerdo con el criterio termodinámico de no preferencia por especímenes puros de montmorillonita; pero si muestran preferencia de algunos suelos, entre ellos de algunos montmorilloníticos, por cationes bivalentes sobre Na y de Ca sobre Mg (García, 1986; Fletcher *et al*, 1984a; Sposito *et al*, 1983).

García (1986), trabajando con suelos del delta del río Sacramento en California, en un intercambio homovalente con varias relaciones Mg: Ca en el complejo de cambio y considerando el efecto de propiedades como contenido de materia orgánica, contenido de carbonatos, cantidad y tipo de arcillas y relación Mg: Ca en la fase soluble, encontró que todos los suelos exhibieron preferencia general por Ca sobre Mg independientemente de

estos factores. El uso de isotermas de intercambio permitió concluir que una pequeña fracción de la capacidad de intercambio catiónico tiene alta afinidad por Ca^{+2} o por Mg^{+2} a bajas concentraciones del correspondiente catión en la solución de equilibrio.

Debido a que pocos trabajos de intercambio se han realizado en suelos y, particularmente, ningún estudio involucrando el intercambio ternario Ca - Mg - Na se ha efectuado en suelos del Valle del Cauca, en donde hay áreas considerables de suelos con predominancia del Mg intercambiable en el complejo de cambio, se planeó el presente trabajo cuyo objetivo general fue estudiar la química de los suelos con alta saturación de Mg. Los objetivos específicos fueron determinar la distribución de los cationes intercambiables en suelos de tres de los principales órdenes existentes en el Valle del Cauca y caracterizar el intercambio y si existe preferencia o selectividad de los mismos suelos por alguno de los cationes involucrados que permita explicar la acumulación de los mismos en el complejo de cambio.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se colectaron muestras de los horizontes superficiales de cuatro suelos pertenecientes a tres de los grandes órdenes predominantes en el Valle Geográfico del río Cauca, representando suelos con amplia variación en sus condiciones físicas y químicas, especialmente en las proporciones de Ca y Mg intercambiables (Cuadro 1).

Se equilibraron muestras de 5 g de cada suelo (< 2 mm) con 25 ml de soluciones preparadas con base en mezcla de $CaCl_2$, $MgCl_2$ y NaCl para producir valores de la relación de adsorción de sodio (RAS) de 5, 15, 30 y 60. Se usaron cinco tratamientos de acuerdo con la relación Ca: Mg en las soluciones (0:4, 1:3, 2:2, 3:1 y 4:0). Las suspensiones suelo: solución se agitaron durante 15 minutos y luego se separaron las soluciones de los suelos por centrifugación a 3000 rpm durante 10 minutos. El proceso se repitió 10 ve-

Cuadro 1
Características químicas de los suelos estudiados

Suelo	pH	MO o/o	ClC	ClC	Ca			Mg			K			PSI (o/o)	CE (dS/m)	Ca	Mg (mc/l)	Na	K	R.A.S.
					(mc/100 g)															
ICA (Pachic Haplustoll)	6.88	3.5	25.60	26.08	17.71	7.71	0.16	0.50	29.56	0.61	0.92	3.64	3.81	1.05	0.22	0.54				
Roldanillo (Vertic Ustropept)	8.56	2.0	35.09	40.17	10.65	15.63	13.50	0.39	38.90	33.60	1.94	0.50	0.69	19.0	0.06	24.63				
Doronzoro (Typic Chromustert)	8.93	2.2	24.22	29.73	8.80	2.52	17.69	0.52	8.47	60.17	8.13	1.13	0.84	60.1	0.25	60.55				
Crucero (Vertic Ustropept)	7.66	3.4	26.32	27.49	15.08	9.23	2.20	0.98	33.57	8.00	4.81	20.3	22.02	36.5	0.86	7.93				

ces. Finalizando este proceso se recolectó la solución supernadante considerada como la fase soluble. Los suelos se lavaron 4 veces con porciones de 25 ml de solución 1 M de NH_4NO_3 a pH 8.2. Las concentraciones de cationes se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica. Para efectuar la corrección por cationes solubles se determinaron los cloruros por titulación con AgNO_3 0.005 N y la corrección se hizo con base en el peso de la solución saturante remanente en el suelo. El experimento se repitió después de remover los carbonatos mediante tratamientos con HCl 0.01N y la materia orgánica por tratamiento con H_2O_2 al 30 o/o.

Los resultados de los experimentos de intercambio se usaron para obtener las isotermas de adsorción del sistema Mg: Ca en presencia de Na considerando que las concentraciones de los diferentes cationes están expresadas en términos de fracciones iónicas equivalentes (E_i). La expresión general es:

$$E_i = C_i / \sum_{i=1}^n C_i$$

en donde C_i = concentración de un catión en me/l o me/100 g

E_i = no tiene unidades

N = número total de especies iónicas

Puesto que las isotermas incluyen solamente un par de cationes el denominador del lado derecho de la ecuación incluye dos términos: C_{Mg} y C_{Ca} . Para la fase adsorbida la fracción iónica equivalente o concentración adsorbida reducida se calculó mediante una ecuación similar.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de los experimentos de intercambio Ca- Mg en presencia de Na se presentan en las Figuras 1 a 4. Las isotermas de intercambio se obtuvieron graficando la fracción equivalente en la fase de intercambio co-

mo función de la fracción equivalente correspondiente de la fase en solución. Se graficaron para distintos valores de la RAS lo cual permitió determinar el efecto de la concentración de sodio en la fase soluble sobre el intercambio Ca- Mg.

Es de esperarse la formación de complejos de la forma MCl^+ en donde $M = \text{Mg}^{+2}$ o Ca^{+2} ; por haberse realizado el intercambio en un medio clorado (Sposito y Colaboradores, 1981). Sin embargo, debido a las dificultades existentes en el país para determinar las especies libres realmente (corrección por especiación de iones y formación de complejos) fue necesario suponer que estos no se formaron o que su concentración fue despreciable.

Si se considera este intercambio como un intercambio homovalente entre dos cationes divalentes en presencia de un tercer catión, en este caso monovalente, la fracción equivalente de los cationes en la fase intercambiable es independiente de la fuerza iónica y de los efectos de valencia, y así las líneas diagonales se pueden considerar como isotermas de adsorción de no preferencia (Jensen y Babcock, 1973).

Las curvas de adsorción presentan una forma S típica para la mayor parte de los suelos en todos los valores de la RAS indicando la existencia de ligera preferencia por Ca sobre Mg, la cual permaneció igual al removerse los carbonatos y la materia orgánica. Según Sposito (1981), la forma S de una isoterma indica que la afinidad del ión intercambiable por el intercambiador no es muy grande, lo cual puede deberse a la presencia de una competencia muy fuerte por parte de otros iones o a la agrupación del mismo con otros iones similares en vez de mezclarse aleatoriamente.

En términos generales, las isotermas están de acuerdo con investigaciones adelantadas por Hunsaker y Pratt (1971), quienes demostraron en un intercambio heterovalente que la montmorillonita o suelos montmorilloníticos tienen preferencia por Ca en suelos mezclados con Ca- Mg- Na.

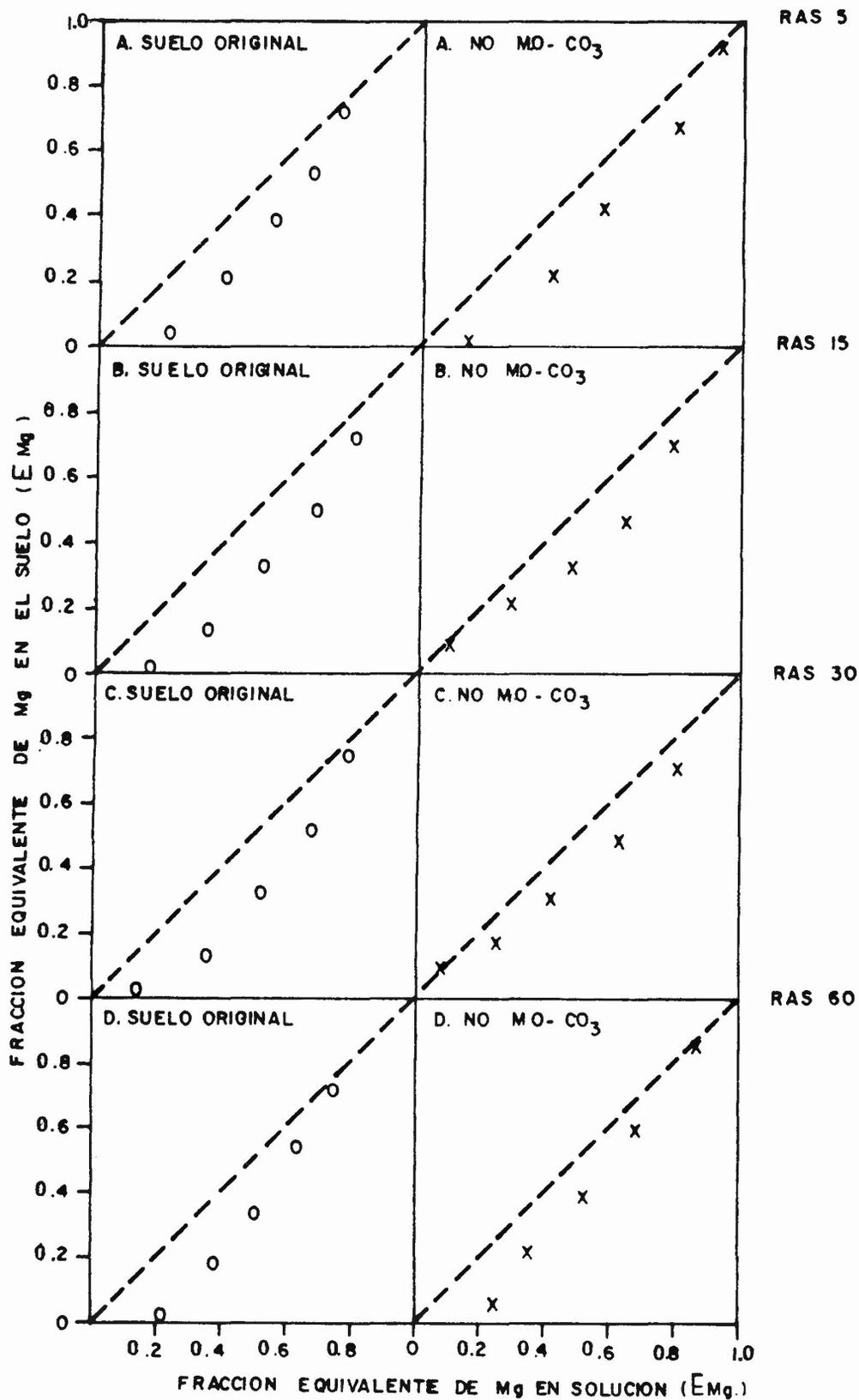


FIG. 1 — Isothermas de adsorcion de Mg para el suelo ICA, expresadas como fracciones equivalentes de Mg.

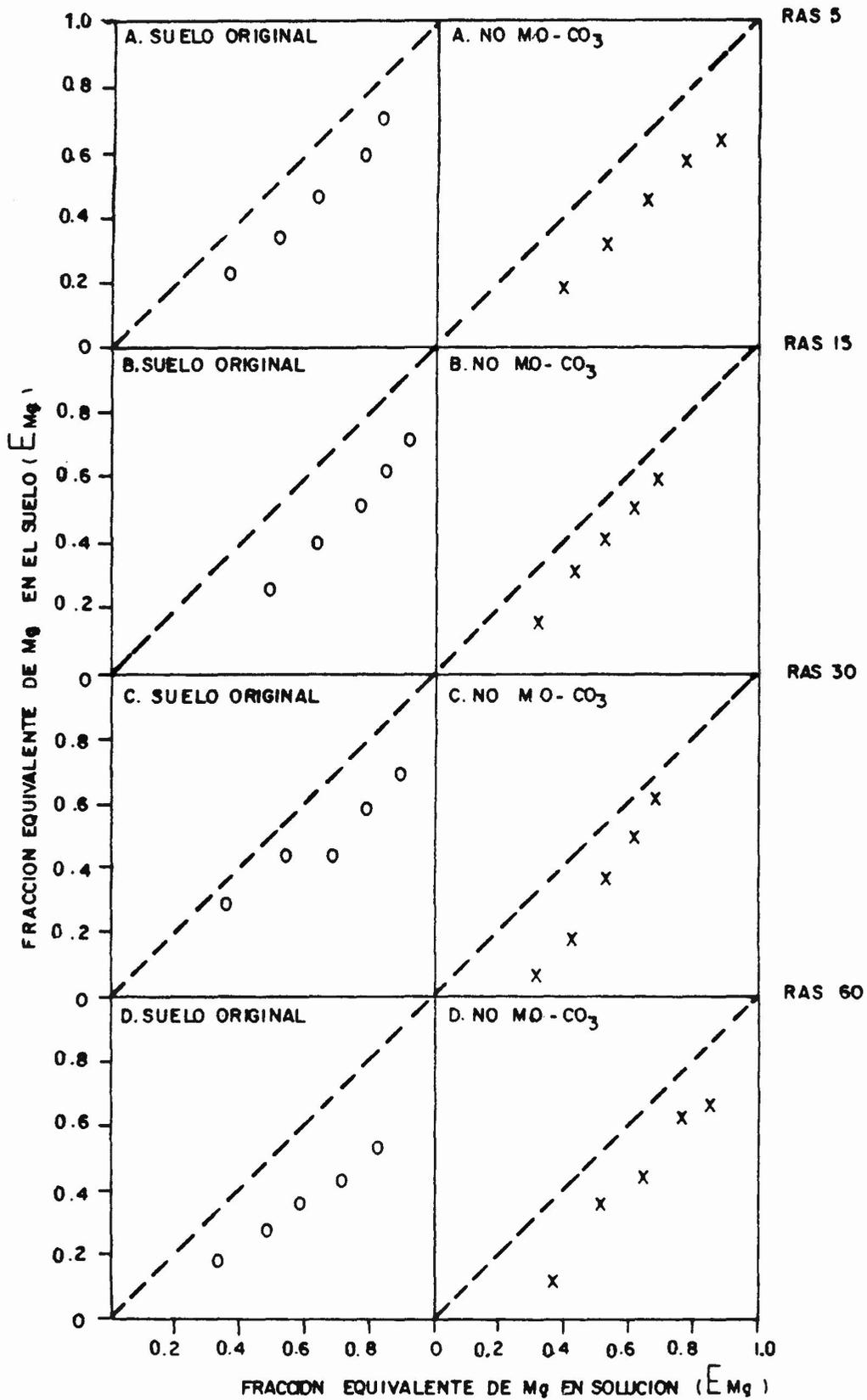


FIG. 2 — Isotermas de adsorción de Mg para el suelo ROL DANILLO, expresadas como fracciones equivalentes de Mg.

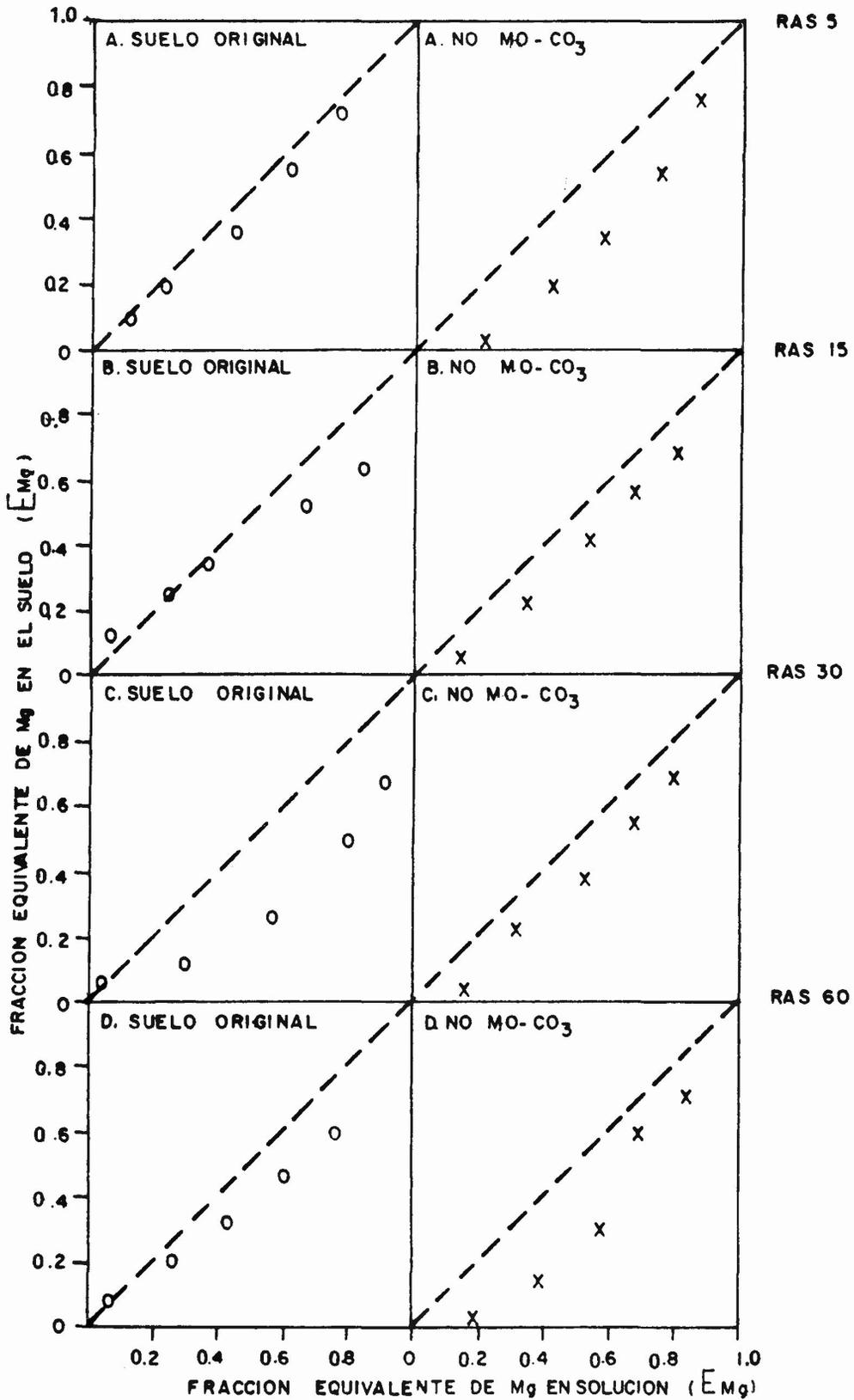


FIG. 3 — Isothermas de adsorción de Mg para el suelo DORONZORO, expresadas como fracciones equivalentes de Mg.

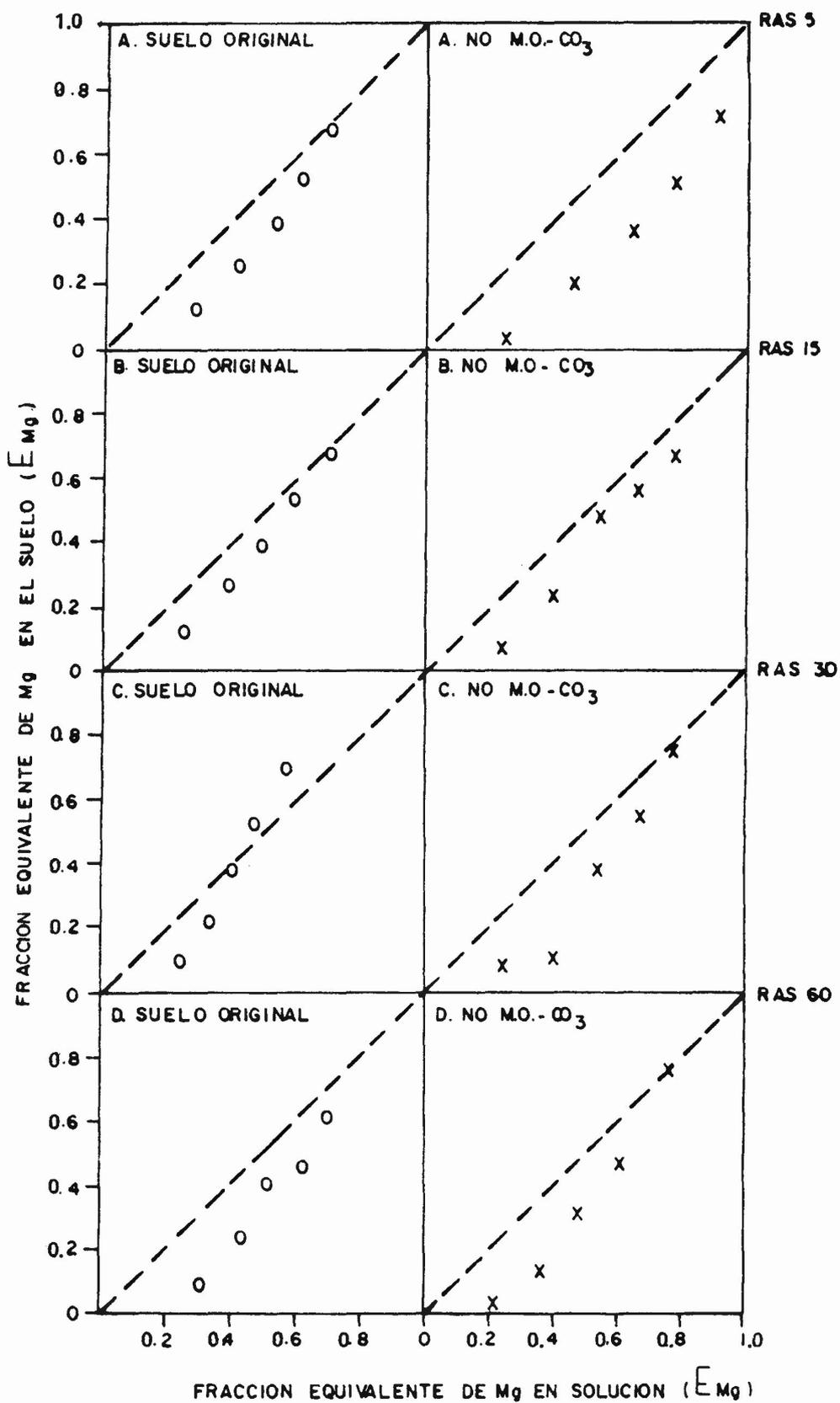


FIG. 4 .- Isotermas de adsorción de Mg para el suelo CRUCERO, expresadas como fracciones equivalentes de Mg.

Del comportamiento anterior se exceptúa el suelo Roldanillo, cuya fracción arcilla está constituida principalmente por montmorillonita, tratado para remover los carbonatos y la materia orgánica, a valores de la RAS 5 y 60, los cuales presentaron una variación que reflejó una tendencia a mayor selectividad por Ca^{+2} la cual se incrementó a medida que se hizo mayor la concentración de Mg^{+2} en la solución. Al contrario, para el suelo Doronzoro (montmorillonítico) se observó preferencia por Mg^{+2} a bajos valores de este en la solución (baja E_{Mg}), en todos los valores de la RAS, cuando no se removieron los carbonatos y la materia orgánica.

El suelo Crucero, con un contenido de montmorillonita superior al 50 o/o en la fracción menor de 2 μm , presentó una tendencia hacia mayor afinidad por el Mg^{+2} a altos valores de la E_{Mg} alejándose, por consiguiente, de la curva S característica y tendiendo hacia una curva de tipo L que corresponde a un caso de mayor afinidad del catión Mg por el intercambiador.

Algunos investigadores han informado influencia de la materia orgánica y los carbonatos en las relaciones de intercambio de los suelos (Fletcher y Colaboradores, 1984; Hunsaker y Pratt, 1971; García, 1986). La selectividad por Ca^{+2} encontrada en los suelos ICA, Roldanillo y Doronzoro coincide en parte con los resultados de Fletcher y colaboradores (1984), quienes trabajando en reacciones de intercambio Na - Ca - Mg en un suelo montmorillonítico indicaron alguna preferencia por el Ca sobre el Mg. Esta preferencia se atribuyó primariamente a la presencia de materia orgánica asociada con el separado del suelo. La remoción de carbonatos y materia orgánica no cambió las relaciones de equilibrio en el suelo ICA, dominado por micas y feldspatos, mientras que en el suelo Roldanillo los resultados no fueron consistentes. Para el suelo Doronzoro la eliminación de carbonatos y materia orgánica causó la desaparición de la ligera preferencia por Mg encontrada a bajos valores de E_{Mg} en la solución pa-

ra el suelo sin tratamiento, lo cual indica que la misma se debía a esas fracciones del suelo.

Igualmente, para el suelo Crucero dicho tratamiento disminuyó la preferencia por Mg, aunque no su desaparición completa a valores de la RAS de 30 y 60, indicando algún grado de selectividad por Mg a valores altos de la RAS y de saturación de Mg.

Las isotermas no mostraron influencia de la RAS o del PSI resultante sobre la selectividad de los suelos ICA, Roldanillo y Doronzoro. Algunos investigadores atribuyen al Mg la capacidad de ayudar a la construcción de niveles altos de Na en el suelo (Bresler y colaboradores, 1982), lo que podría explicar el comportamiento del intercambio en este caso.

La ausencia de efecto de la saturación de sodio sobre las isotermas de intercambio Ca-Mg para los suelos ICA, Roldanillo y Doronzoro coincidió parcialmente con los resultados de Fletcher y colaboradores (1984), quienes trabajando en un suelo montmorillonítico no encontraron efecto del PSI en un rango de 0 a 25 o/o, pero se apartaron de los resultados de dichos investigadores para el intercambio Ca-Mg en presencia de sodio adsorbido, en los cuales las isotermas normalizadas mostraron sensibilidad a los mismos. La diferencia en los resultados entre esa investigación y la presente puede atribuirse a varios factores entre los que se pueden mencionar diferencia en la cantidad de arcilla, la concentración total de las soluciones de equilibrio, el tipo y cantidad de arcillas acompañantes, el tipo y cantidad de otros compuestos en el suelo, etc.

Según Clark (1966) las diferencias en el comportamiento de los materiales intercambiadores, en las técnicas para determinar los cationes intercambiables y las condiciones en las cuales se realizan los estudios de intercambio, podrían ser las causas principales para que se presenten diferentes tipos de comportamiento en el intercambio catiónico.

Los resultados anteriores no permiten atribuir la acumulación de Mg en el complejo de cambio de muchos suelos del Valle del Cauca a selectividad por este ión, sino que parece estar relacionada con la presencia de altas concentraciones de Mg en solución favorecidas por materiales parentales con altos contenidos de dicho ión y por aguas freáticas o de riego con altas concentraciones del mismo.

4. BIBLIOGRAFIA

1. BRESLER, E.; McNEAL, G. L. and CARTER, D. L. Saline and sodic soils. New York, Springer-Verlag, 1982. 236 pp.
2. CLARK, J. S. The distribution constant for exchange of Calcium and Magnesium in Wyoming bentonite. Can J. Soil Sci. Vol. 46, p. 271 - 80. 1966.
3. FLETCHER, P.; HOPTZCLAW, K. M.; JOUANY, C. SPOSITO G. and LEVESQUE, C. S. Sodium-Calcium-Magnesium exchange reaction on a montmorillonitic soil: II. Ternary exchange reaction. Soil Sci. Soc. Am. J. vol. 48. p. 1022- 25. 1984.
4. GARCIA, A. Cation exchange on some soils of Northern California. Riverside, University of California, 1986. 133 p. (Thesis Ph. D.).
5. GIRDHAR, J. K. and YADAV, J. S. P. Role of magnesium in varying quality irrigation waters influencing soil properties and wheat crop. Agrokem. Talajtan. vol. 30. p. 148-57. 1981.
6. HUNSAKER, V. E. and PRATT, P. F. Calcium -Magnesium exchange equilibria in soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc. vol. 35. p. 151 - 52. 1971.
7. JENSEN, H. E. and BABCOCK, K. L. Cation exchange equilibria on a Yolo Loam. Hilgardia. vol. 41. p. 475 - 88. 1973.
8. LEVY, R.; SHAINBERG, I; SHALHEVET, J. and ALPEROVITCH, N. Selectivity coefficients of Ca-Mg exchange for three montmorillonite soils. Geoderma. vol. 8, p. 133 - 38. 1972.
9. PETERSON, F. F.; RHOADES, J.; ARCA, J. and COLEMAN, N. T. Selective adsorption of magnesium ions by vermiculite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. vol. 29, p. 327-28. 1965.
10. RHAMAN, W. A. and ROWELL, D. L. The influence of magnesium in saline and sodic soils. A specific effect or a problem of cation exchange. J. Soil Sci. vol. 30. p. 535 - 46. 1979.
11. SPOSITO, G. The thermodynamics of soil solutions Oxford, Clarendon Press, 1981. 233 p.
12. SPOSITO, G.; HOLTZCLAW, K. M.; JOHNSTON, C. T. and LEVESQUE, C. S. Thermodynamics of sodium-copper exchange on Wyoming bentonite and 298° K. Soil Sci. Soc. Am. J. Vol. 45. p. 1079-84. 1981.
13. SPOSITO, G.; HOLTZCLAW, K. M.; JOUANY, C. and CHARLET, L. Cation selectivity in sodium-calcium, sodium-magnesium and calcium-magnesium exchange on Wyoming bentonite and 298° K. 1983.
14. SPOSITO, G. and FLETCHER, P. Sodium-calcium-magnesium exchange reactions on a montmorillonite soil: III-Ca-Mg exchange selectivity. Soil Sci. Soc. Am. J. vol. 49. p. 1160-63. 1985.