

MEJORAS EN LA DETERMINACION DE CATIONES INTERCAMBIABLES, ACIDEZ INTERCAMBIABLE Y CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO EN SUELOS

M. Richter (1), Marta Conti (1) y G. Maccarini (2)

Recibido: 1/7/82
Aceptado: 6/8/82

RESUMEN

Se describe un equipo de percolación y procedimientos para la determinación de cationes intercambiables, acidez intercambiable y capacidad de intercambio en suelos, que permite obtener los extractos para la determinación de cationes intercambiables y acidez intercambiable (extracción mediante acetato de amonio 1N pH 7 o acetato de sodio 1N pH 7 o pH 8, según los casos) y el extracto del catión saturante para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (extracción mediante Na Cl acidificado o NH₄ OAc 1N, según los casos) para 20 muestras de suelo en el término de 1 hora.

Los factores clave para lograr este resultado son : a) el empleo de pequeñas cantidades de muestras (1 a 2 g) y b) el empleo de una bomba peristáltica de 20 canales, diseñada con ese fin.

IMPROVEMENT OF EXCHANGEABLE CATION, EXCHANGEABLE ACIDITY AND CATION EXCHANGE CAPACITY DETERMINATION IN SOILS

SUMMARY

A percolation equipment is described, as well as methods for the determination of exchangeable cation and exchangeable acidity (extraction with 1N ammonium acetate of pH 7 or 1N sodium acetate of pH 7 or 8, depending on the cases) and cation exchange capacity (subsequent extraction with acidified sodium chloride or ammonium acetate). Twenty soil samples can be processed in one hour. Key factors to obtain these results are: a) the use of small soil samples (1 - 2 g); b) employment of a specially designed peristaltic pump with 20 channels.

-
- (1) Cátedra de Edafología, Departamento de Suelos, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires e investigadores del CONICET, Av. San Martín 4453, (1417) Buenos Aires, Argentina.
 - (2) Cátedra de Edafología, Departamento de Suelos, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires, Av. San Martín 4453, (1417) Buenos Aires, Argentina.

INTRODUCCION

Numerosos métodos han sido propuestos para determinar las propiedades de intercambio catiónico en suelos (Commonwealth Bureau of soils, 1977). A los fines del presente trabajo, pueden señalarse fundamentalmente dos formas de extracción para la determinación de cationes intercambiables, acidez intercambiable y capacidad de intercambio catiónico (en lo sucesivo abreviados S, H y T respectivamente):

- a) Por agitación del suelo con un extractante y posterior separación de fases por decantación, filtración o centrifugación (Brown, 1943).
- b) Por percolación del suelo mediante el extractante (Jackson, 1964).

La utilidad de los procedimientos de tipo a) depende de los siguientes factores:

Número de extracciones

En general, se requiere un mínimo de dos extracciones (una para S y una para T), aunque recientemente se han propuesto extracciones únicas (Orsini y Remy, 1976; Pleyrier y Juo, 1980). Cuando el método contempla más de dos extracciones, es lento.

Objetivo de la determinación

En extracciones únicas, la extracción de cationes intercambiables generalmente no es completa. Ello puede no ser un inconveniente en determinaciones rutinarias de fertilidad, siempre que se cuente con correlaciones adecuadas; en cambio, los valores obtenidos no reflejan cabalmente los contenidos de ca-

tiones intercambiables, sobre todo teniendo en cuenta que la proporción de estos cationes extraída en una única extracción de equilibrio, no es constante sino que depende de la naturaleza del suelo.

Naturaleza del suelo

Diversos métodos son aplicables a cierto tipo de suelo solamente. Por ejemplo, soluciones de Ba^{++} son inadecuadas para la determinación de T en suelos alcalinos, con presencia de CO_3Ca y en suelos lateríticos; en suelos con un contenido significativo de illita, extractantes con NH_4^+ extraen más K^+ que otros extractantes de pH comparable, etc. Como en buena medida estos efectos se aplican por igual a las extracciones por agitación y por percolación, su tratamiento no interesa en primera instancia en una comparación de ambos procedimientos.

La utilidad de los procedimientos de tipo b) depende, esencialmente, de los siguientes factores:

Velocidad y uniformidad de las percolaciones

Usualmente suele haber problemas con suelos arcillosos por su escasa permeabilidad.

Número de canales para la percolación simultánea de muestras

Mientras la adquisición de agitadores con un número suficiente de plazas no suele presentar inconvenientes, el comercio no ofrece hasta ahora suficientes opciones que permitan extraer por percolación un número adecuado de muestras en forma simultánea*.

* Entre las bombas peristálticas ofrecidas en el mercado, las de mayor número de canales, según nuestro conocimiento, son las de Desaga, Gilson, Manostat y Masterflex (18, 16, 10 y 10 canales, respectivamente). Sin embargo, la duración de los tubos de siliconas no siempre es satisfactoria en los sistemas con rodillos.

Sencillez y rapidez en el cambio de los reactivos

Ya que el uso de distintos extractantes para la determinación de S, H y T es inevitable, es preciso reducir al mínimo las operaciones requeridas para cambiar los reactivos en el sistema.

Se presenta a continuación un equipo de extracción por percolación y se discute en qué medida cumple con las exigencias planteadas.

MATERIALES Y METODOS

Suelos

Las muestras utilizadas provienen de distintas regiones de la Argentina; sus características se resumen en el Cuadro 1.

Método

- Aparatos
- Equipo de percolación (Figura 1).

La bomba peristáltica se halla descrita en Richter, *et al.*, 1968. La versión actualmente en uso presenta algunas modificaciones: la acción de los excéntricos no separa los perfiles de los tubos, sino que los presiona sobre los mismos. En la fase de apertura, los tubos adoptan su forma normal por la elasticidad propia, empujando al perfil que no es presionado por el excéntrico. El caudal se regula mecánicamente restringiendo el recorrido del perfil central en la medida conveniente.

Este tipo de bomba peristáltica es adaptable al uso de 20 ó más canales, gracias a la facilidad con que se logra una construcción sumamente rígida.

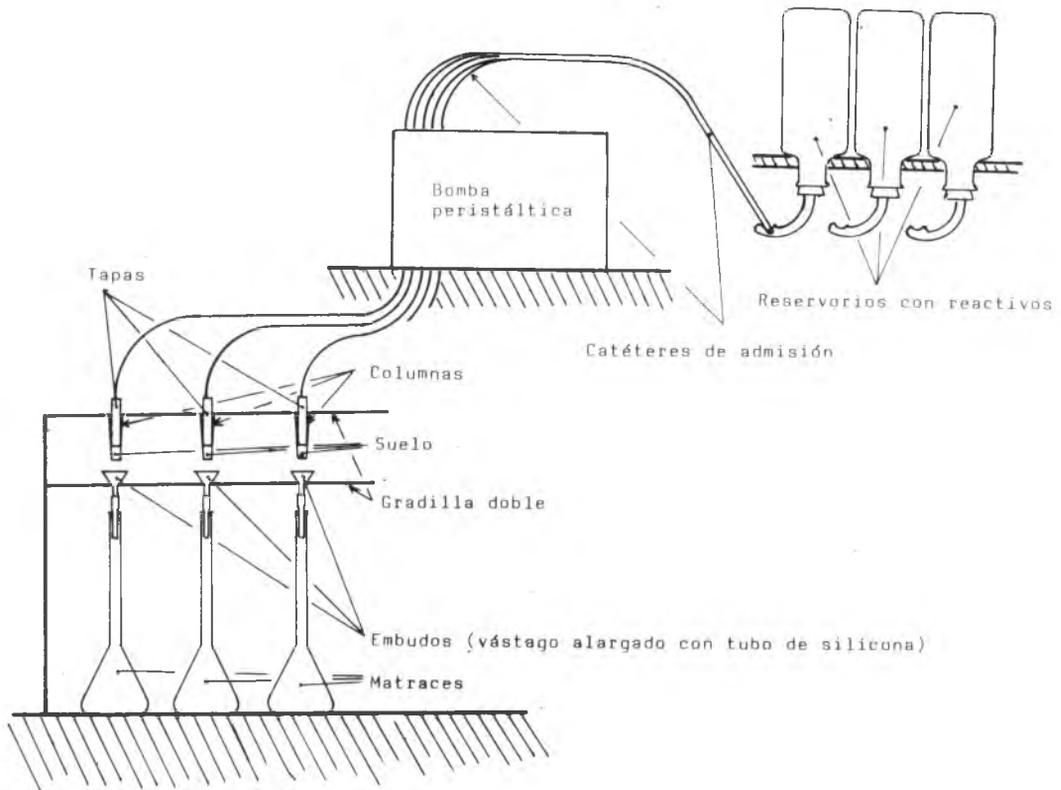


Figura 1: Equipo de percolación.

CUADRO 1: Suelos.

No	Ciudad/Pueblo	Provincia	Horizonte	Gran grupo
1	Paso de los Libres	Corrientes	A	Udipsamment
2	Paso de los Libres	Corrientes	A	Ocracualf
3	Paso de los Libres	Corrientes	A	Udipsamment
4	Paso de los Libres	Corrientes	A	Udipsamment
5	Paso de los Libres	Corrientes	A	Udipsamment
6	Paso de los Libres	Corrientes	A	Udipsamment
7	Rivadavia	Buenos Aires	Ap	Hapludol
8	Lincoln	Buenos Aires	Ap	Hapludol
9	Ameghino	Buenos Aires	B	Hapludol
10	Rivadavia	Buenos Aires	Ap	Hapludol
11	Carlos Casares	Buenos Aires	A2	Natrabol
12	Carlos Casares	Buenos Aires	A1	Hapludol
13	Carlos Casares	Buenos Aires	C1	Hapludol
14	Carlos Casares	Buenos Aires	II B3	Hapludol
15	Buenos Aires	Buenos Aires	Ap	Argiudol
16	Luján	Buenos Aires	Ap	Argiudol
17	Luján	Buenos Aires	Ap	Argiudol
18	Luján	Buenos Aires	Ap	Argiudol
19	Luján	Buenos Aires	A12	Argiudol
20	Paso de los Libres	Corrientes	A	Udipsamment
21	Luján	Buenos Aires	A12	Argiudol
22	Paso de los Libres	Corrientes	A	Ocracualf
23	Cañuelas	Buenos Aires	C	Natracuol
24	Cañuelas	Buenos Aires	C	Natracuol
25	J. V. González	Salta	II	Torrifluent
26	J. V. González	Salta	III	Torrifluent
27	J. V. González	Salta	IV	Torrifluent
28	J. V. González	Salta	C	Torrripsament
29	J. V. González	Salta	A1	Torrifluent
30	J. V. González	Salta	II	Torrifluent
31	J. V. González	Salta	IV	Ustifluent
32	J. V. González	Salta	AC1	Haplustol
33	J. V. González	Salta	III C3	Torrifluent
34	J. V. González	Salta	Ap + A2	Haplustol
35	J. V. González	Salta	C1	Torrifluent
36	J. V. González	Salta	IIIB2 b	Haplustol
37	J. V. González	Salta	C1	Ustifluent
38	J. V. González	Salta	B3	Haplustol
39	J. V. González	Salta	IIIA1 b	Torrifluent
40	J. V. González	Salta	IIIC b	Torrifluent
41	J. V. González	Salta	IIIC3	Torrifluent
42	J. V. González	Salta	C1	Haplustol
43	J. V. González	Salta	IIIA1	Haplustol
44	J. V. González	Salta	IIIC3	Torrifluent
45	J. V. González	Salta	AC	Haplustol
46	J. V. González	Salta	C	Haplustol

En la aplicación presente los catéteres de alimentación de la bomba (uno por cada canal) se reúnen, a partir de unos 20 cm de la bomba, en un atado compacto mediante pequeños anillos de tubo de goma látex.

Las columnas (envases plásticos de uso farmacéutico) se hallan descritas en Richter, *et al.*, 1978.

La Figura 2 presenta una versión mejorada de la tapa de la columna. Con esta tapa se logra un ajuste perfecto a cualquier altura de la columna (ligeramente cónica).

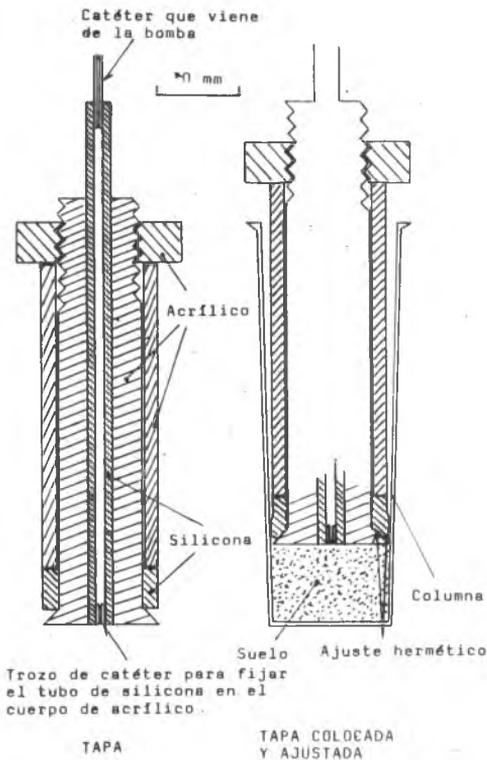


Figura 2: Versión mejorada de la tapa de la columna.

Potenciómetro de escala expandida (lectura al 0,01 pH).

Equipo para la destilación y titulación de amonio (Kjeldahl).

Equipos para la cuantificación de Ca, Mg, K y Na en solución (espectrofotometría de llama, electrodos específicos, etc.).

Reactivos

- 1) Acetato de amonio 1N pH 7,0.
- 2) Etanol 70 % en agua.
- 3) NaCl 10 % / HCl 0,1 %.
- 4) Acetato de sodio 1N pH 7,0 (eventualmente 8,0).
- 5) Acido acético 0,1 N valorado.

Procedimiento

Todas las percolaciones descritas a continuación se efectúan de modo de recoger 15 a 20 ml de extracto en unos 15 minutos de bombeo.

a) Suelos sin carbonato de calcio

Colocar en la columna un círculo de papel de filtro (S & S banda azul o similar) de 14 mm de diámetro. Transferir 2 g de muestra seca al aire y tamizada por tamiz de 2 mm (1 g para muestras con más de 30 % de arcilla y 0,5 g para muestras con más de 50 % de arcilla) a la columna de percolación. Las muestras arcillosas se pueden mezclar con arena de cuarzo (fracción 100-200 μ m) en proporción de hasta 1:1, aproximadamente, antes de transferirlas a las columnas; pero esto normalmente no es necesario. Tapar la columna, conectarla a la bomba y percolar con 1), recibiendo el percolado en un matraz aforado de 50 ml. Retirar los tubos de admisión de la bomba peristáltica del reactivo y continuar el bombeo hasta expulsar el resto del reactivo 1) presente en el sistema (1-2 minutos). Llevar a volumen con 1).

Medición de H

Ajustar la pendiente del potenciómetro con soluciones tampón de pH 6,00 y 7,00. Luego ajustar la lectura a 7,00 con el electrodo inmerso en la solución 1) sin usar. A continuación, medir el pH al 0,01 pH en una alícuota del percolado. Reservar el resto de

la solución para la cuantificación de Ca, Mg, K y Na.

Curva de calibración para H

Ajustar la pendiente del potenciómetro mediante soluciones tampón de pH 6,00 y 7,00. Ajustar la lectura a 7,00 con el electrodo inmerso en 50 ml de 1). Agregar 2 ml de 5) en porciones de $50 \pm 0,5 \mu\text{l}$ y anotar el pH al 0,01 pH después de cada agregado y agitación. Cada porción de $50 \mu\text{l}$ de 5) equivale a 0,25, 0,5 y 1,0 meq/100 g de H cuando se extraen 2, 1 y 0,5 g de suelo respectivamente.

Trazar una curva con el volumen acumulativo de 5) en la abscisa y el pH al 0,01 pH en la ordenada. Confeccionar esta curva cada vez que se prepara una nueva porción de 1).

Lavado y extracción de NH_4^+

Lavar por fuera los tubos de admisión con agua destilada. Percolar con 2) recibiendo el percolado en frasquitos plásticos para verificar que aproximadamente 15 ml del reactivo atravesaron cada columna de suelo. En caso de que en algún canal hayan percolado menos de 12-15 ml, se puede continuar el bombeo por algún tiempo adicional dejando sumergido en 2) solamente el tubo de admisión correspondiente a ese canal. La necesidad de recurrir a esta alternativa, que demora el análisis de toda la tanda, indica que no se ha estimado adecuadamente el contenido de arcilla; y se obvia reduciendo desde un principio la cantidad de suelo y/o mezclando el suelo con arena de cuarzo. Transferir los tubos de admisión a 3), recibiendo el extracto en matraces de 25 ml. Llevar a volumen con 3) y destilar y titular una alícuota en la forma habitual (Richter, 1980).

Con fines comparativos, H se midió también mediante el procedimiento de Melich, 1945.

b) Suelos con carbonato de calcio

Percolar con 1) recibiendo el extracto en matraces de 50 ml. Llevar a volumen con 1) y reservar para la determinación de Mg, K y Na. En el caso de que no sea necesaria la determinación de Na, percolar con 4). Recibir el percolado en matraces de 50 ml, llevar a volumen con 4) y reservar para la determinación de Mg y K. En caso contrario (habiendo hecho anteriormente la extracción con 1)) recibir en vasitos plásticos de 50 ml para verificar la corrección de la percolación. Desechar el percolado.

Eliminar el 4) remanente en el sistema, bombeando 1-2 minutos con los tubos de admisión fuera del reactivo. Lavar los tubos de admisión por fuera con agua destilada. Percolar 2) como en a). Percolar con 1) recibiendo el extracto en un matraz de 25 ó 50 ml (según se mida la concentración de Na con un electrodo o por fotometría de llama, respectivamente). Llevar a volumen con 1) y reservar para la determinación de Na.

Si el suelo contuviese sales solubles, medir la concentración de las mismas en el extracto de saturación (o doble saturación) y restar las concentraciones de cationes correspondientes, a las determinadas en los extractos con 1) ó 4). El equipo permite fácilmente efectuar un lavado inicial del suelo con H_2O (o etanol acuoso) para extraer (y eventualmente cuantificar) las sales solubles presentes; pero la hidrólisis (extracción parcial simultánea de cationes "intercambiables") es en general considerable, por lo cual este procedimiento, si bien muy sencillo, no es recomendable.

Determinación de pH

Medición potenciométrica en suspensiones 1: 2,5 en agua (pH actual) y KC1 1N (pH potencial).

Determinación de sales solubles

Cuantificación de los cationes en extractos de doble saturación por espectrofotometría de absorción atómica.

RESULTADOS

Los Cuadros 2 y 3 presentan resultados ilustrativos de los métodos descriptos para suelos sin y con carbonato de calcio, respectivamente.

El cuadro 4 presenta datos de las correlaciones entre pH, H y Na como también entre la capacidad de intercambio efectiva (Coleman y Thomas, 1967) $Ca + Mg + K + Na + H + T$.

El Cuadro 5 presenta datos referentes a la precisión de Hp y Hv, respectivamente.

Curva de calibración para Hp

Se obtuvo una función lineal entre el pH de 50 ml de 1) y los ml de 5) agregados, entre pH 7,00 y 6,50. Brown (1943) encontró

CUADRO 2: Datos analíticos - Suelos sin CO₃Ca.

No	Ca	Mg	K	Na	Hp	Hv	T	Δp	Δv	pHa	pHp	C
1	2,50	0,52	0,27	0,16	3,00	5,55	8,6	25,0	-4,7	4,5	4,0	1,17
2	9,37	4,28	0,10	0,05	9,70	10,40	23,2	-1,1	-4,1	4,5	3,5	0,75
3	4,37	0,83	0,63	0,13	3,90	1,95	10,1	2,4	21,7	4,8	4,3	1,60
4	4,00	0,87	0,53	0,15	1,70	4,65	11,5	37,0	11,3	4,8	4,1	4,00
5	1,50	0,25	0,24	0,18	5,08	4,58	8,4	13,7	19,6	4,5	4,0	1,08
6	5,75	1,46	0,94	0,93	4,83	4,13	15,9	12,5	16,9	5,3	4,2	4,41
7	5,25	0,62	1,28	0,28	1,10	6,23	10,4	18,0	-31,3	6,3	5,6	0,82
8	8,00	1,16	1,02	2,23	3,10	4,50	21,0	26,1	19,5	6,4	5,3	3,01
9	7,87	0,83	1,65	0,26	2,20	7,58	19,9	35,6	8,6	5,8	4,9	1,22
10	4,00	0,73	1,73	0,22	2,10	6,75	11,2	21,6	-19,9	5,8	5,0	0,81
11	9,00	7,11	2,35	0,61	1,45	5,18	21,6	5,0	-12,3	8,2	6,9	0,42
12	7,25	3,12	1,69	0,50	2,10	4,35	17,4	15,7	2,8	6,6	5,4	1,50
13	4,87	3,70	1,28	0,30	1,45	2,70	12,0	3,3	-7,1	7,3	5,5	0,18
14	3,25	3,41	2,35	5,32	0,35	1,95	13,4	-9,6	-21,5	9,6	7,7	0,12
15	12,40	2,95	2,41	0,51	0,88	1,16	21,3	10,1	8,8	7,7	6,5	2,13
16	10,00	1,86	1,83	0,21	2,33	4,95	15,6	-4,0	-20,8	5,6	4,8	1,65
17	9,50	1,85	1,29	0,27	2,70	4,80	17,8	12,3	0,0	5,5	4,7	1,76
18	10,30	1,73	1,72	0,31	3,15	6,60	18,4	6,5	-12,3	5,5	4,6	1,59
19	9,00	1,16	1,28	0,22	3,10	4,28	18,0	18,0	11,4	5,5	4,4	1,29
20	11,40	2,02	0,43	0,19	2,80	3,00	15,6	-7,9	-9,2	6,0	5,3	4,16

Aclaraciones:

Ca, Mg, K, Na: contenidos de calcio, magnesio, potasio y sodio intercambiable, respectivamente, en meq/100 g.

Hp, Hv: contenidos de acidez intercambiable según los métodos potencial y volumétrico, respectivamente, en meq/100 g.

T: capacidad de intercambio catiónico frente al acetato de amonio 1N pH 7,0, en meq/100 g.

Δp : diferencia entre la suma de cationes y acidez intercambiable por el método potenciométrico, y T, expresado en % de T. $\Delta p = \frac{T - Ca - Mg - K - Na - Hp}{T} 100$

Δv : como p, pero usando Hv. $\Delta v = \frac{T - Ca - Mg - K - Na - Hp}{T} 100$

pHa, pHp: pH en agua y en KCl 1N, respectivamente.

C: contenido de carbono orgánico en %.

CUADRO 3: Datos analíticos - Suelos con CO₃Ca.

No	Car	Con	Mg	K	Na	$\frac{Na}{T}$ %	T	pHa	pHp	Arc	C
23	0,27	-	10,8	2,10	17,9	83,0	21,5	9,6	8,2	26,6	-
24	5,50	-	9,3	2,50	13,4	57,0	23,7	9,1	7,9	20,3	-
25	3,60	2,2	6,2	1,10	0,60	2,5	24,1	8,4	7,6	40,0	0,60
26	4,90	2,2	8,9	0,93	1,5	5,3	28,2	8,5	7,4	59,2	0,50
27	4,90	-	6,8	0,61	1,6	5,7	16,4	8,6	7,9	34,3	0,45
28	0,37	-	0,50	0,20	0,1	15,0	2,0	8,1	7,7	4,0	0,13
29	2,90	22,0	3,3	0,70	12,1	56,0	21,7	9,3	8,6	36,4	1,51
30	3,10	7,7	1,0	0,46	9,6	62,0	15,4	10,1	9,3	21,5	0,14
31	3,00	4,5	7,1	0,67	1,3	6,3	20,5	8,3	7,3	58,1	0,52
32	2,60	-	2,6	1,30	0,1	11,0	10,9	8,3	7,8	10,3	0,60
33	1,13	-	1,1	0,25	0,32	10,3	3,1	8,4	7,4	2,6	0,05
34	6,00	-	2,9	0,61	0,1	11,0	11,9	8,3	7,8	14,0	0,63
35	4,50	-	5,0	1,20	1,5	7,7	19,6	8,0	7,1	45,2	0,61
36	1,20	-	4,9	0,70	2,4	9,2	26,0	8,4	6,9	60,9	0,68
37	2,60	-	4,1	0,60	0,25	1,5	16,9	7,8	7,0	41,6	0,58
38	5,70	-	6,5	2,40	0,1	0,5	27,0	7,5	6,6	63,5	0,20
39	0,15	-	1,7	1,20	0,99	8,4	11,8	7,6	7,0	25,8	0,39
40	3,10	-	3,1	0,82	1,9	18,6	10,2	8,0	7,1	18,1	0,21
41	2,00	-	6,7	0,67	1,6	6,9	23,2	7,9	7,0	48,2	0,91
42	2,20	-	**	1,40	2,9	13,3	21,8	7,8	7,1	53,9	1,39
43	0,15	-	**	0,90	1,7	17,9	9,5	7,9	6,9	38,6	0,56
44	2,60	-	**	0,28	0,73	8,2	8,9	8,0	7,7	6,0	0,08
45	2,60	-	**	0,50	0,1	11,5	7,0	8,2	7,6	9,2	0,36
46	3,70	-	**	1,90	0,59	2,6	23,0	8,0	7,2	44,5	0,47

Aclaraciones (ver también aclaraciones Cuadro 2):

Car: contenido de carbonato de calcio (o cálcico-magnésico) en % en peso como carbonato de calcio.

Con: conductividad del extracto de saturación en mmhos/cm. El signo - indica que este valor es $\leq 2,0$. En suelos con presencia de sales, los datos de cationes intercambiables se obtuvieron restando la fracción soluble en el extracto de doble saturación al total soluble + intercambiable.

Arc: contenido de arcilla en % en peso.

i: inferior a...

****:** presencia de carbonatos cálcico-magnésicos.

un rango de linealidad entre pH 7,00 y 6,65 en condiciones semejantes. La pendiente puede variar ligeramente en reactivos 1) preparados en distintas oportunidades; los valores se hallan alrededor de 0,227 pH/ml AcOH 0,1 N.

DISCUSION

Consistencia de los resultados

Del Cuadro 2, columna Δp y Cuadro 4,

funciones 5, 10 y 11 se desprende, en general, una buena concordancia entre T y S + Hp, por un lado, y una correlación estrecha entre pH e Ip, por el otro.

Las regresiones entre Hp e Ip por un lado y pHa y pHp por el otro (Cuadro 4, funciones 1, 3 y 5) presentan valores de r sensiblemente superiores a los de las regresiones correspondientes entre Hv e Iv por un lado y pHa y pHp por el otro (Cuadro 4, funciones 2, 4 y 6).

Los valores de Hv tienden a ser más elevados que los de Hp, registrándose solo tres

CUADRO 4: Correlaciones.

Función	a	b	r	Sig
1) pHa = a + b log Hp	7,33	- 3,66	- 0,8347	***
2) pHa = a + b log Hv	7,89	- 2,98	- 0,4996	*
3) pHp = a + b log Hp	6,11	- 2,97	- 0,8674	***
4) pHp = a + b log Hv	6,53	- 2,38	- 0,5095	*
5) pHp = a + b log Ip	8,47	- 2,89	- 0,9061	***
6) pHp = a + b Ip	6,09	- 0,531	- 0,7292	***
7) pHp = a + b log Iv	9,64	- 3,26	- 0,6023	**
8) pHp = a + b log % Na	7,21	0,371	0,4189	*
9) pHp = a + b % Na	7,22	0,0174	0,6618	***
10) pHa = a + b % Na	7,97	0,0225	0,8289	***
11) T = a + b Tep	3,38	0,886	0,8961	***
12) T = a + b Tev	2,28	0,849	0,8903	***

Aclaraciones (ver también aclaraciones Cuadro 2):

$$\text{Ip: } \frac{\text{Hp}}{\text{T}} 100$$

$$\text{Iv: } \frac{\text{Hv}}{\text{T}} 100$$

$$\% \text{Na: } \frac{\text{Na}}{\text{T}} 100$$

Tep: Ca + Mg + K + Na + Hp (CIC efectiva, empleándose Hp).

Tev: Ca + Mg + K + Na + Hp (CIC efectiva, empleándose Hv).

Sig: *, **, ***: significativa al nivel 5 %, 1 % y 0,1 % respectivamente.

CUADRO 5: Precisión de Hp y Hv.

Método	Hp			Hv		
	15	21	22	15	21	22
Valores	0,80	0,90	3,00	1,35	4,80	4,80
	0,80	1,00	3,20	1,20	4,20	3,30
	0,90	0,90	3,00	1,20	4,80	4,80
	0,90	0,90	2,60	1,20	4,80	3,90
	0,90	0,90	2,80	1,50	3,90	3,60
	0,90	1,00	3,00	1,05	4,20	3,30
	0,90	0,90	3,00	1,05	4,20	3,60
	0,90	1,00	3,20	1,20	3,60	3,00
	0,90	0,90	3,40	0,98	4,05	5,10
	1,00	0,90	3,00	0,90	4,20	3,60
\bar{x}	0,880	0,930	3,020	1,163	4,275	3,900
C. V. %	6,82	4,93	6,92	14,50	9,05	17,87

excepciones a esta tendencia entre los datos del Cuadro 2 (suelos 3, 5 y 6). En algunos casos, las diferencias entre Hp y Hv son considerables (suelos 4, 7, 9 10, 11, 14, y 18).

En los suelos 7, 10, 11, 14, 16 y 18 los Hv evidentemente presentan errores por exceso (Δv negativo). La tendencia $Hv > Hp$ se refleja también en las funciones 11 y 12 (Cua-

dro 4): a y b son menores para T_{ev} que para T_{ep} . En cambio, los valores de r de ambas regresiones son semejantes.

Además de los valores de r para regresiones logarítmicas (Cuadro 4, funciones 1, 2, 3, 4, 5 y 7) se determinaron los correspondientes a las regresiones lineales ($y = a + bx$), exponenciales ($y = ae^{bx}$) y potenciales ($y = ax^b$); los valores de r son en todo caso inferiores a los de las regresiones logarítmicas y no se incluyeron en el Cuadro 4 a excepción de la función 6 como ejemplo de la forma lineal. Llama la atención que para las regresiones entre pH y $\% Na$ en suelos alcalinos, el valor de r sea sensiblemente superior para la regresión lineal (Cuadro 4, función 9) que para la logarítmica (función 8). No es posible explicar aún esta circunstancia, que debería ser verificada eventualmente en un número mayor de muestras. En cambio, es en cierta medida comprensible que el valor de r sea superior para la regresión entre pH_a y $\% Na$ (función 10) que para la regresión entre pH_p y $\% Na$ (función 9): la alcalinidad debida a la saturación sódica de los coloides es tanto más manifiesta (y por lo tanto de mayor peso frente a otros factores que influyen sobre el pH) cuanto mayor sea la hidrólisis de los coloides sódicos. En el ámbito ácido, en cambio, la presencia de sales en la determinación de pH_p favorece la manifestación de la acidez intercambiable. La precisión de los resultados es sensiblemente mayor para H_p que para H_v (Cuadro 5).

Tiempos de análisis

Uno de los principales logros del método propuesto es su rapidez. Con una bomba de 20 canales se obtienen 20 extractos para la determinación de bases intercambiables y H , y 20 extractos para la determinación independiente de T , en una hora. En caso de estimarse el valor T mediante la aproximación $T_e = Ca + Mg + K + Na + H$, con lo cual este procedimiento sería directamente comparable al de Pleyrier y Juo (1980) de una

extracción única por agitación, se requiere solamente la primera extracción (con acetato de amonio, por ejemplo), con lo cual el tiempo para la obtención del extracto respectivo se reduce a 15 minutos. Pleyrier y Juo (1980) recomiendan 2 h de agitación para lograr el equilibrio del suelo con el extractante a base de Ag -tiourea. La rapidez del método propuesto se debe a que son satisfechas en forma óptima las exigencias planteadas en la introducción para extracciones por percolación, a saber:

- Elevado número de canales.
- Percolaciones uniformes, aún en suelos arcillosos.
- Rápido cambio de reactivos.

Versatilidad

El procedimiento de percolación no presenta limitaciones con respecto al tipo de suelo a analizar (predominio de cargas variables o permanentes, presencia de sesquióxidos, carbonatos insolubles, sales, etc), debido a que se adapta a cualquier reactivo de extracción. En extracciones por agitación, se debe optar por alguna de las siguientes variantes: 1) reactivos con cationes con especial afinidad para los sitios de intercambio (por ejemplo Ag^+), 2) realizar varias extracciones para lograr el desplazamiento completo de las bases, 3) renunciar a un desplazamiento completo. Ninguna de estas variantes es universalmente aplicable (ver introducción).

Otras aplicaciones

El equipo de percolación puede ser usado, en principio, para cualquier tipo de extracción. Por ejemplo, ha sido aplicado para la extracción de materia orgánica de los suelos (Richter, M. y Wistinghausen, 1981), para la decalcificación de suelos destinados al análisis mecánico (Richter, M., datos no publi-

cados) y para determinaciones de humedad equivalente por el método del goteo (Mizuno *et al.*, 1978), dejando gotear agua directamente de los catéteres provenientes de la bomba, sobre 20 porciones de suelo.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Black, C. A. et al., ed. 1965. Methods of Soil Analysis, part 2. American Society of Agronomy, Inc., Madison, Wisconsin. Agronomy Series No 9: 894-899.
- 2) Brown, I. C., 1943. A rapid method of determining exchangeable hydrogen and total exchangeable bases of soils. *Soil Science* 56: 353-357.
- 3) Commonwealth Bureau of Soils, 1977. Extraction methods in soil analysis. 1973-1976. Annotated bibliography, Commonwealth Bureau of Soils, 16 páginas.
- 4) Coleman, N. T. and G. W. Thomas, 1967. The basic chemistry of soil acidity. En Soil acidity and liming, de R. W. Pearson y F. Adams (editores). Agronomy 12. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin.
- 5) Jackson, M. L., 1964. Análisis químico de suelos. Ediciones Omega, Barcelona, pág. 96.
- 6) Melich, A., 1945. Effect of type of soil colloid and cation. Adsorption capacity and on exchangeable hydrogen and calcium as measured by different methods. *Soil Science*, 60: 286-303.
- 7) Mizuno, I.; N. Arrigo y H. Svartz, 1978. Método rápido para la determinación de humedad equivalente. VIII Reunión Argentina de la Ciencia del Suelo, Buenos Aires, septiembre de 1978.
- 8) Orsini, L. et J. C. Remy, 1976. Utilisation du chlorure de cobaltihexammine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Science du Sol*, 4: 269-275.
- 9) Pleysier, J. L. and A. S. R. Juo, 1980. A single extraction method using silver-thiourea for measuring exchangeable cations and effective CEC in soils with variable charges. *Soil Science* 129 (4): 205-211.
- 10) Richter, M.; W. Wilms and F. Scheffer, 1968. Determination of root exudates in a sterile continuous flow culture. I. The culture method. *Plant Physiology* 43 (11): 1741-1746.
- 11) Richter, M.; I. Mizuno y H. Svartz, 1978. Un método rápido y preciso para la determinación de ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas en suelos. *Revista de Investigaciones Agropecuarias INTA Serie 3, Clima y Suelo*. 14 (2): 25-36.
- 12) Richter, M., 1980. Mejoras en la determinación de amonio por destilación. *Revista de la Facultad de Agronomía*, 1 (2): 1-9.
- 13) Richter, M. und E. v. Wistinghausen, 1981. Unterscheidbarkeit von Humusfraktionen in Böden bei unterschiedlicher Bewirtschaftung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 144 (4): 395-406.