



Cambiabilidad de cationes y eficacia de la fertilización potásica en suelos calizos

R. Madrid*, A. García-Pitarch, L. Almela* y A. Roig**

* Dpto. Química Agrícola. Facultad de Químicas y Matemáticas. Universidad de Murcia

** Centro Edafología y Biología Aplicada del Segura. C.S.I.C. Murcia

Recibido: 20-3-85

Aceptado: 8-11-85

Exchangeability of cations and efficiency of potassium fertilization in calcareous soils

Summary: The continuous ion exchange method was applied for the desorption of cations in a calcareous soil. The relation between the clay mineralogy and its response to the potassic fertilization was studied.

The exchangeable relations curves for each cation (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) throughout the exchange process were plotted with the concentration data of the different cations in the extract of soil and fertilized soil.

The results reflect that the exchangeable potassium level at the end of the fertilization is sufficient for the growth of plants, although the high release of potassium at the end of the experiment shows that are some difficulties in the immediate use of potassium.

INTRODUCCIÓN

La relevancia y significado de los fenómenos de cambio de iones en los suelos ha motivado la realización de una investigación sobre los procesos de intercambio iónico, método continuo más próximo a los procesos naturales, determinando los valores de los cationes de cambio, desplazados siguiendo el método C.I.C., WIKLANDER y GHOSH (7); MADRID y col. (6).

Se investiga la dinámica en la desorción de cationes en experimento continuo y los diversos estados de equilibrio, dado el papel jugado en las relaciones de fertilidad que gobiernan la capacidad del suelo para suplir nutrientes, caracterizado por la cantidad total de nutrientes presentes y por el nivel de energía o intensidad a la que son sustituidos, AGRAWAL (1).

PARTE EXPERIMENTAL

Se ha seleccionado un suelo Vertic-Calciorthidic Arent procedente de Ceutí (Murcia) de textura arcillo-limosa,

poder clorosante elevado, salinidad media y bajo contenido en materia orgánica, nitrógeno, sulfatos y cloruros, como muestra la tabla 1.

TABLA 1. Datos del análisis del horizonte antrópico del suelo

Arena gruesa (%)	3'0
Arena fina (%)	9'0
Limo (%)	45'9
Arcilla (%)	41'0
EC _s ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	780'0
pH (H_2O)	7'70
pH (ClK)	7'20
CO_3^{2-} total (%)	54'0
CO_3^{2-} activo (%)	21'1
Carbono total (%)	0'936
Materia orgánica (%)	1'61
N-total (%)	0'096
C/N	9'75
P asimilable (%)	0'0016
Cl^- (meq/100g)	0'92
SO_4^{2-} (meq/100g)	0'55



En la tabla 2 se muestran los valores de los cationes de cambio bajo condiciones de saturación muy próximas a las del riego de los cultivos, junto a la capacidad de cambio (T), suma de cationes (S) y % saturación (V).

La fracción arcilla está compuesta por montmorillonita e illita en menor proporción, también se observan mediante los análisis de difracción por rayos X y ATD indicios de clorita, MADRID y col. (6).

TABLA 2. Determinaciones analíticas del complejo de cambio (meq/100 g suelo).

Na ⁺	1'40
K ⁺	0'74
Ca ²⁺	5'15
Mg ²⁺	4'37
S	11'66
T	12'44
T-S	0'78
V	94'66

En orden a corregir la deficiencia de potasio del suelo en estudio (K⁺/Na⁺ baja), se somete a la fertilización con cloruro potásico, obteniéndose una nueva relación potasio/sodio del orden de 4, de conformidad con el tipo de arcilla dominante (mezcla montmorillonita-illita), y la eficacia y mejor aprovechamiento del potasio liberado, MADRID y col. (6); MADRID y GARCÍA (4); MADRID y LÓPEZ (5).

La desorción de cationes se realiza a 22°C, en las muestras de suelo original y fertilizado, según el método de cambio iónico continuo (C.I.C.) utilizando BaCl₂-TEA 0'02 M como agente reemplazante WIKLANDER y GHOSH (8); MADRID y col. (6). Los cationes desplazados a lo largo del proceso de intercambio se determinan mediante la técnica de espectrofotometría de emisión, los alcalinos, y por espectrofotometría de absorción atómica

los alcalinotérreos; ello una vez separados los iones Ba²⁺, por precipitación con (NH₄)₂SO₄ 1 N.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1, gráfico a, se muestran los valores obtenidos en la desorción de los cationes: K⁺, Na⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺ correspondientes al suelo en estudio, sin tratar; y en el gráfico b, se muestran las isotermas de desorción para los cationes del suelo una vez fertilizado, que se comentarán más adelante.

Para el suelo sin tratar, los valores correspondientes de potasio son bajos debido a que el suelo es deficiente en este elemento, apareciendo la curva de desorción correspondiente en la posición inferior. El hecho de que el suelo sea algo salino hace que los valores de desorción del sodio sean más elevados que los de potasio.

Los iones divalentes presentan valores más elevados que los monovalentes, evidenciándose de forma más acentuada para Ca²⁺ como consecuencia del carácter calizo del suelo, con elevada proporción en el complejo de cambio; la curva correspondiente a la liberación de calcio queda muy por encima de la de magnesio. Por otra parte, hay que señalar que al final de la curva de desorción de calcio, se presentan valores por encima de los correspondientes a los restantes cationes. Dado que este catión es típicamente de cambio y que en consecuencia, debiera alcanzarse su agotamiento con unos volúmenes de lixiviado del mismo orden que el de los otros cationes, esto se debe a aportaciones de calcio procedentes de la solubilización del carbonato cálcico.

Los valores de magnesio revelan, en parte, el carácter montmorillonítico de la fracción arcilla. Las montmorillonitas tienen magnesio en su estructura reticular y éste pasa de los lugares reticulares a los de cambio por acción de los

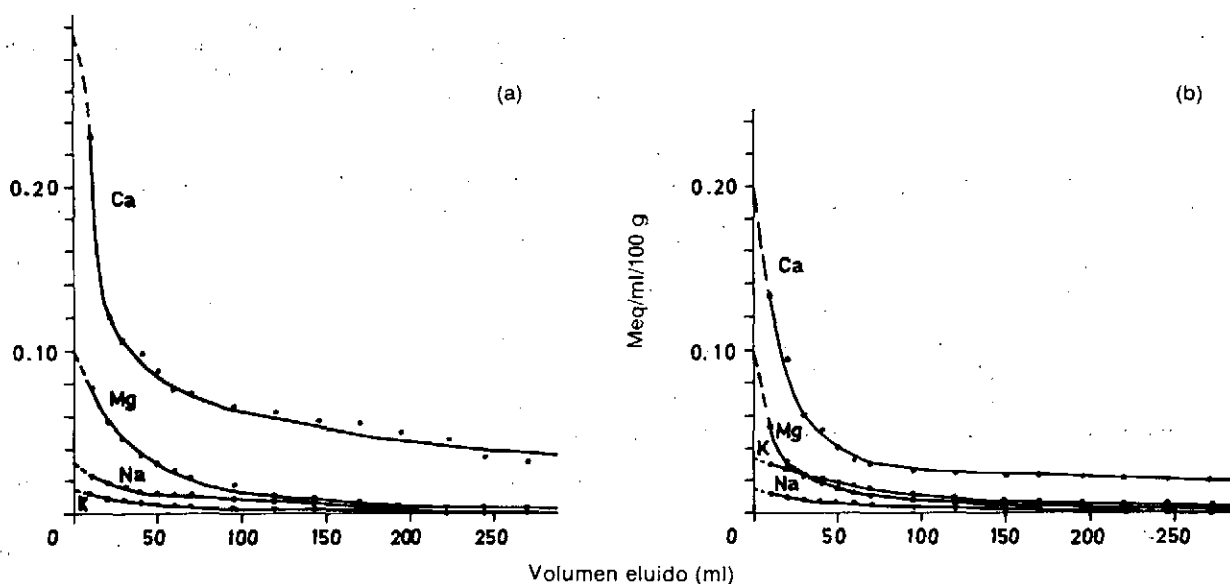


FIGURA 1. Curvas de desorción de cationes. a) suelo original, y b) suelo fertilizado.

H⁺, BARSHAD (3). La curva de desorción mantiene el nivel intermedio entre los iones monovalentes y el calcio, BARBER y MARSHALL (2).

Por otra parte, la diferencia de comportamiento entre monovalentes y divalentes, se aprecia en el suelo por la diferente forma de las curvas de desorción. Las isoterms de intercambio entre Ba²⁺ y cada uno de los cationes monovalentes presentan un decrecimiento uniforme, y las correspondientes a los divalentes un cambio de pendiente bien diferenciada.

Aunque este hecho afecta a todos los cationes presentes en el equilibrio, el conocimiento de la razón K⁺/Ca²⁺ es de gran importancia a fin de interpretar los procesos que tienen lugar durante la fertilización, riego, etc.; dado que, el K⁺ es de gran significación respecto a la fertilidad de un suelo y el Ca²⁺ por su abundancia en los suelos calizos ejerce una gran influencia frente al desplazamiento de los restantes cationes.

Las razones K⁺/Ca²⁺ presentan un valor máximo para un valor de lixiviado entre 30 y 40 ml, para el suelo original (tabla 3).

TABLA 3. Relaciones K⁺/Ca²⁺ en el suelo original y fertilizado

Volumen eluido (ml)	S. original K ⁺ /Ca ²⁺	S. fertilizado K ⁺ /Ca ²⁺
10	0'073	0'442
20	0'101	0'734
30	0'102	0'736
40	0'102	0'832
50	0'100	0'896
60	0'97	0'944
70	0'89	0'879
95	0'056	0'690
120	0'040	0'642
145	0'030	0'626
170	0'026	0'623
195	0'024	0'581
220	0'021	0'518
245	0'021	0'518
245	0'021	0'513
270	0'020	0'426

Una vez sometido el suelo, deficiente en potasio, a los tratamientos de fertilización con cloruro potásico, y posterior riego y secado, y alcanzada la relación K⁺/Na⁺ deseada, se procede a la desorción de los iones de cambio siguiendo el método continuo.

En la figura 1, gráfico b, se representan los valores obtenidos en el desplazamiento de los cationes para el suelo fertilizado, y en la tabla 3, las relaciones K⁺/Ca²⁺ correspondientes.

Los valores de desorción de K⁺ que eran los más bajos en el suelo original, una vez fertilizado, pasan a ser superiores a los de Na⁺ e incluso que los de Mg²⁺ a partir de los 30 ml de lixiviado; ello es debido por una parte, al lavado que experimentan los iones Na⁺ y Mg²⁺ con el riego y, por otra, al aumento del K⁺ por la fertilización. El lavado ha efectuado en mayor cuantía al Na⁺, con lo que resulta un aumento del K⁺ por encima del 30 %.

La evolución en la forma de las curvas del suelo tratado respecto al original, tiene un significado concreto, dado que las correspondientes a los cationes divalentes presentan dos zonas de inclinación claramente diferenciadas, mientras que los monovalentes muestran un decrecimiento más uniforme en cuanto a sus valores de desorción. Tal fenómeno está en relación con la tendencia a una mayor fijación de divalentes respecto a monovalentes al diluir la disolución exterior, comprobado al estudiar los equilibrios a diluciones crecientes.

Sin embargo, en este caso ocurre que al producirse aumentos de potasio en el suelo, las curvas de calcio y magnesio modifican en cierta medida su forma característica; este comportamiento parece obedecer no sólo a razones de heterovalencia, sino también a la proporción relativa de los cationes en el complejo de cambio.

Las razones K⁺/Ca²⁺ presentan un valor máximo para un volumen de lixiviado de 60 ml, no apareciendo apenas variación entre ellas al inicio y al final de la experiencia.

La experimentación realizada ha tenido como finalidad conocer la respuesta del suelo ante una fertilización potásica. Por ello, y a fin de establecer concretamente la relación entre los valores de desorción de potasio, se representan en la figura 2 los correspondientes al suelo original y al fertilizado.

Las curvas correspondientes al potasio desplazado del suelo original y del suelo fertilizado presentan formas semejantes. La del suelo original muestra una forma casi matemática, correspondiente a la proporcionalidad inversa, con un descenso asintótico perfectamente definido en los últimos puntos de la experiencia. La curva obtenida a partir de la fertilización potásica presenta inicialmente, una mayor pendiente, que significa una liberación de potasio más elevada que la correspondiente a la proporcionalidad inversa.

Un intento aproximado de conocer la curva verdadera de calcio cambiabile consistiría en restar a los valores obtenidos para calcio, los valores de la asíntota (que se supone

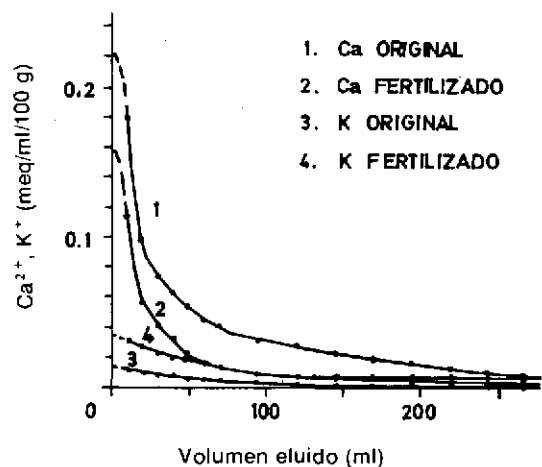


FIGURA 2. Curvas de desorción de los cationes K⁺ y Ca²⁺, para el suelo original y fertilizado.

procedentes de la lenta solubilización del carbonato cálcico); estas consideraciones se complican con la presencia de yeso, también de lenta solubilidad.

Las curvas de calcio muestran formas similares, típicas de los cationes divalentes, con un «hombro» inicial y una pendiente acentuada a continuación, y finalmente presentan un descenso sostenido y gradual.

En la figura 3 se muestra un histograma, en el que aparecen la suma en meq/100 g del suelo de los diversos cationes desplazados (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+}), tanto para el suelo original como para el fertilizado; al mismo tiempo se muestra la suma de Ca^{2+} corregido, teniendo presente la posible solubilización de los carbonatos.

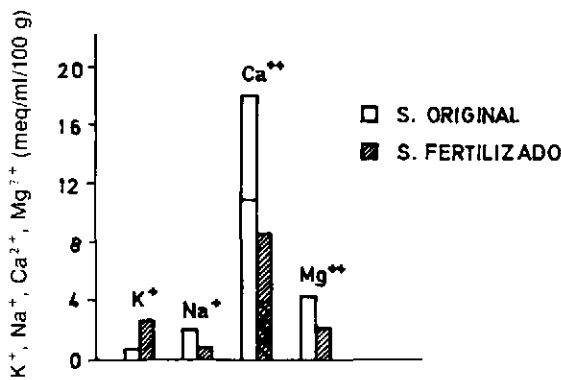


FIGURA 3. Concentración total de cationes desplazados.

En la figura 4 se representan las razones de los valores acumulados de K^+ y Ca^{2+} frente a los porcentajes de la suma de estos cationes liberados referidos al total, tanto para el suelo original como para el fertilizado.

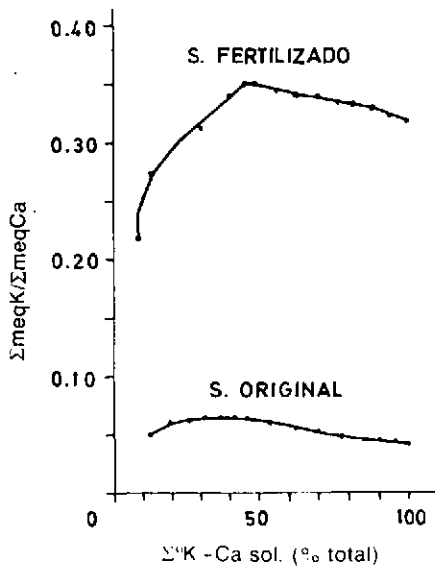


FIGURA 4. Relaciones potasio y calcio. Suelo original y fertilizado.

Los valores correspondientes al suelo original son bastante más bajos que los del fertilizado, presentando un máximo no muy definido para un valor de abscisa entre 30 y 40 por ciento, con un descenso suave. La curva correspondiente al suelo fertilizado muestra inicialmente una pendiente elevada, hasta alcanzar un máximo claramente marcado hacia el 45 % de la abscisa, y a continuación una pendiente negativa relativamente baja.

En la figura 5 se representan las razones correspondientes a los valores acumulados de potasio y la suma de los valores acumulados de los cationes divalentes (Ca^{2+} y Mg^{2+}) frente a los porcentajes de la suma acumulada de los tres cationes respecto al total (abscisa). La curva perteneciente al suelo original es prácticamente lineal, manteniendo un valor particularmente constante entre 0'05 y 0'04.

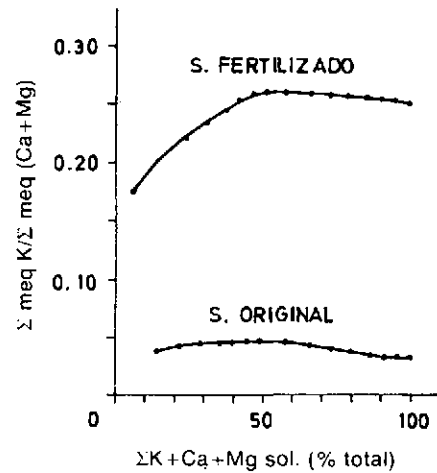


FIGURA 5. Relaciones potasio y calcio. Suelo original y fertilizado.

TABLA 4. Relaciones de los valores de desorción de potasio del suelo tratado respecto al original

Volumen eluido (ml)	1.ª Fertilización original	
	Parcial	Acumulado
10	2'52	2'52
20	2'96	2'71
30	2'82	2'74
40	2'78	2'75
50	2'98	2'79
60	3'07	2'82
70	3'15	2'85
95	3'55	2'93
120	4'76	3'05
145	6'22	3'19
170	6'86	3'34
195	7'18	3'45
220	8'09	3'56
245	8'31	3'66
270	7'12	3'73

La adsorción relativa de potasio es, lógicamente, mayor para el suelo fertilizado. Resultando un incremento sucesivo en la proporción de K cambiante con el progreso de la disolución hasta aproximadamente el 50 %.

Con la intención de obtener datos de interés práctico se ha elaborado la tabla 4 relacionando los valores de desorción de potasio del suelo fertilizado y sin tratar.

Inicialmente la liberación de potasio en el suelo tratado es 2'52 veces superior a la del suelo original. Se alcanza un máximo, en cuanto a la eficacia de la liberación de potasio, a los 245 ml de lixiviado; siendo de 8'31 respecto al original.

Respecto a la suma de valores desplazados hasta alcanzar cada punto (volumen total de potasio liberado en el volumen total lixiviado), la citada relación retrasa su punto próximo hasta los 270 ml, coincidente con el final de la experiencia.

En términos de eficacia en cuanto a la liberación de potasio, estos resultados presentan un significado claro. Con el tratamiento se consigue que tal liberación llegue a ser 3'73 veces superior a la del suelo sin tratar; pero teniendo en cuenta que tal tasa de liberación no se alcanza al principio de la experiencia, sino al final.

Es importante tener en cuenta la relación de los valores de potasio liberado con el adicionado, que se debe considerar como el rendimiento de la fertilización.

En una operación de intercambio continuo es evidente que mientras prosiga la liberación de potasio aumenta el rendimiento; se puede establecer el rendimiento verdadero al final de la experiencia, y los correspondientes a los puntos de liberación parcial y total de máxima eficacia. En la tabla 5 se muestran estos resultados.

TABLA 5. Rendimiento eficaz y verdadero en la fertilización potásica (%)

Liberación parcial máxima eficacia		Liberación total máxima eficacia		Rendimiento verdadero
Volumen eluido (ml)	Rendimiento	Volumen eluido (ml)	Rendimiento	
245	57	270	60	60

Aparecen las tasas de aprovechamiento del potasio adicionado al suelo y denotan una elevada utilización. Hay que tener presente que el nivel de potasio de cambio al final de la fertilización es suficiente para el desarrollo de cultivos normales y por tanto el empleo de cantidades mayores llevaría consigo un encarecimiento innecesario de la operación. Por otra parte, la liberación de potasio al final de la experiencia significa una alta eficacia en momentos lejanos a la adición del mismo y en consecuencia, dificultades de aprovechamiento en la práctica.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 AGRAWAL, R. P.: Cation exchange equilibrium studies in soil systems containing calcium, magnesium and sodium. *Indian Journal of Agricultural Research*, 7, 81 (1973).
- 2 BARBER, S.A.; MARSHALL, C. E.: Ionization of soils and soil colloids: II. Potassium-calcium relationships in montmorillonite group clays and in attapulgite. *Soil Sci.* 72, 373 (1951).
- 3 BARSHAD, I.: Significance of the presence of exchangeable magnesium ions in acidified clays. *Science*, 131, 988 (1960).
- 4 MADRID, R.; GARCÍA, A. L.: Reemplazamiento de iones en arcillas y suelos. I. Illita y suelo Calciorthid Móllico. *Agrochimica*, XXVI, 420 (1982).
- 5 MADRID, R.; LOPEZ, J. M.: Reemplazamiento de iones en arcillas y suelos. II. Montmorillonita y suelo calciorthid xérico. *Agrochimica*, XXVII, 1 (1983).
- 6 MADRID, R.; NAVARRO, S.; LAX, A.: Desorción de cationes en arcillas del tipo 2:1 por aplicación del método de cambio iónico continuo infinitesimal. *Anal. Univ. Murcia*, 35, 179 (1981).
- 7 WIKLANDER, L.; GHOSH, S. K.: Continuous ion exchange. I. Replacement of Mg and Ca in kaolin, illite and montmorillonite. *Acta. Agric. Scan.*, 20, 105 (1970).
- 8 WIKLANDER, L.; GHOSH, S. K.: Continuous ion exchange. II. The effect of Na^+ , NH_4^+ and Mg^{++} as complementary ions. *Acta. Agric. Scan.*, 27, 280 (1977).