

HETEROGENEIDAD SUPERFICIAL DE UN SUELO OSORNO¹

Surface heterogeneity in Osorno soil

Itilier Salazar Q.², Mauricio Escudey S.³ y Keith W.T. Goulding⁴

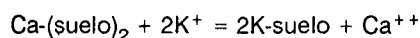
S U M M A R Y

The surface heterogeneity of Ca/K exchange in volcanic ash subsoil of Osorno, Chile, was studied by microcalorimetry and exchange isotherms. Three types of exchange sites were indicated by differential enthalpy, selectivity coefficients, differential free energy and differential entropy of Ca/K exchange. This shows the high surface heterogeneity of the Osorno soil. The soil exhibited Ca-selectivity as noted by the positive integral (overall) free energy (ΔG_o) values. Only at small K saturations in the $< 2 \mu\text{m}$ fraction ΔG_o was negative showing thus any K-preference. However, a negative differential enthalpy of exchange indicated very strong K-binding on some sites of both the $< 2 \mu\text{m}$ and $> 2 \mu\text{m}$ fraction of the soil. This will be elucidated by mineralogical analysis. The differential entropy of exchange was negative, indicating that the water/K/soil complex is better arranged than the water/Ca/soil system, which does not favour the exchange of Ca/K. It seems that the organic matter in the soil causes this phenomenon, thus blocking exchange sites.

Key words: soil, cation exchange, selectivity, thermodynamic differential parameters; adsorption sites.

INTRODUCCION

El equilibrio de intercambio iónico en suelos depende del tipo y cantidad de constituyentes orgánicos e inorgánicos (Sparks, 1989). La interacción de los iones en solución con los constituyentes del suelo tiene una gran importancia en la nutrición de plantas. La composición mineralógica, es la responsable de los variados grupos de sitios de intercambio homogéneos que presentan los suelos (Goulding y Talibudeen, 1984; Dufey y Delroux, 1989). Naylor y Overstreet (1989) y Jardine y Sparks (1984), investigaron el equilibrio de intercambio:



Encontraron una fuerte preferencia por Ca ($\Delta G > 0$) en suelos con un alto contenido de materia orgánica. La selectividad por K se incrementa con el

decrecimiento del tamaño de partícula (ΔG se hace más negativo) y decrece con el aumento de saturación en K (Schalscha, Pratt y Andrade, 1975).

Los objetivos de este trabajo fueron: caracterizar los sitios de intercambio por microcalorimetría; determinar los parámetros termodinámicos diferenciales para cada grupo de sitios y determinar su relación con la selectividad por K en un suelo derivado de ceniza volcánica del sur de Chile, Osorno.

MATERIALES Y METODOS

Suelos. Una muestra de subsuelo Osorno (15-30 cm) derivado de ceniza volcánica fue colectado en una parcela de la Estación Experimental Remehue perteneciente al Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA). Muestra A: la fracción arcilla ($< 2 \mu\text{m}$) fue extraída dispersando con ultrasonido y separando por sedimentación (Escudey y Galindo, 1983). Muestra B: la fracción arcilla $> 2 \mu\text{m}$ del mismo suelo. Ambas muestras fueron saturadas con Ca. Características relevantes de estas muestras son presentadas en el Cuadro 1.

Entalpía de adsorción por microcalorimetría. El intercambio Ca/K, fue estudiado por microcalorimetría a 30°C , usando un microcalorímetro LKB 2107 (modificado por adición de un sistema de inyección automática, Talibudeen y otros, 1977). La entalpía fue medida después de cada inyección de alícuotas de $5,29 \mu\text{l}$ de KCL 0,5M a una suspensión de suelo saturado en Ca y con una capacidad de

¹Recepción de originales: 24 de abril de 1991.

Trabajo presentado en el VI Congreso Nacional de las Ciencias del Suelo, Temuco, Chile, 14 al 16 de noviembre de 1990.

El autor agradece a la Dirección de Investigación de la Universidad de La Frontera, DIUFRO (Proyecto 08954 y 09253), Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT) (Proyecto 039/89) por el financiamiento otorgado para la realización de esta investigación y al British Council por financiar su estadía en Rothamsted Experimental Station, Harpenden, U.K.

²Departamento de Ciencias Químicas, Universidad de La Frontera, Casilla 54-D, Temuco, Chile.

³Departamento de Química, Universidad de Santiago de Chile, Casilla 5659, 2, Santiago, Chile.

⁴Soil Science Department, AFRC Institute of Arable Crops Researches, Rothamsted Experimental Station, Harpenden, Herts AL5 2JQ, U.K.

CUADRO 1. Propiedades físicas y químicas de los suelos

TABLE 1. Physical and chemical properties of the soil

| Suelo | Tamaño de partícula (μm) | pH | PIE ¹ | C.O. ² (%) | CIC (meq g ⁻¹) | s ³ (m ² g ⁻¹) | σ ⁴ (meq m ⁻²) |
|-------|--------------------------|-----|------------------|-----------------------|----------------------------|--|---------------------------------------|
| A | < 2 | 5,4 | 3,0 | 7,6 | 0,31 | 344 | 9,0 x 10 ⁴ |
| B | > 2 | 5,1 | 3,6 | 6,2 | 0,13 | 206 | 6,1 x 10 ⁴ |

¹Calculado desde medidas de migración electroforética en un Zeta-Metter.

²Determinado por el método Walkley-Black.

³Determinado por adsorción de etilen glicol monoetil éter (Carter, Heilman y González, 1965).

⁴Densidad de carga superficial.

intercambio de alrededor 50 μeq, en 2 a 4 ml de H₂O bidestilada. Las entalpías de mezcla y dilución fueron eliminadas por una reacción simultánea sin suelo en la celda referencia. La entalpía integral de intercambio (ΔH_x) fue obtenida sumando las entalpías medidas después de cada inyección. La velocidad de cambio de H_x con la saturación de K fue la entalpía diferencial de intercambio, d(ΔH_x)/dx (Figura 1). La extensión del cambio después de cada adición, fue obtenida desde isothermas de inter-

cambio, experimento realizado bajo las mismas condiciones que las medidas microcalorimétricas. El análisis de K y Ca fue hecho por Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. La fracción equivalente de K adsorbido, N_k y el coeficiente de selectividad, K_c, fue calculado desde las isothermas de intercambio (Gaines y Thomas, 1953) y la entropía diferencial de intercambio desde

$$\frac{d(\Delta G_x)}{dx} = \frac{d(\Delta H_x)}{dx} - T \frac{d(\Delta S_x)}{dx}$$

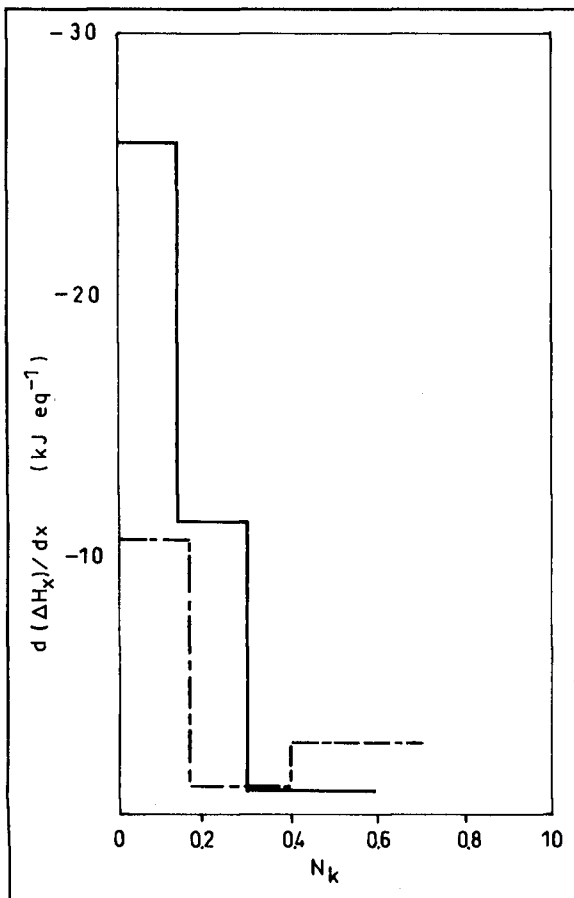


FIGURA 1. Entalpía diferencial de intercambio Ca/K, d(ΔH_x)/dx, como una función de la fracción equivalente de K sobre la fase intercambiadora, N_k, para el suelo A (—) y B (---).

FIGURE 1. Differential enthalpy Ca/K exchange, d(ΔH_x)/dx as a function of equivalent fraction of K on the exchangerphase, N_k for soil A (—) and B (---).

Suelo A (Figura 1A)

- 0-15% de saturación en K. Hay 210 μeq sitios g⁻¹ conteniendo el 68% de la carga. La densidad de sitios es 0,61 μeq m⁻² y d(ΔH_x)/dx = -25,8 kJ eq⁻¹.
- 15-32% de saturación en K. Hay 91 μeq sitios g⁻¹ (29% de la carga). La densidad de sitios es 0,26 μeq m⁻² y d(ΔH_x)/dx = -11,2 kJ eq⁻¹.
- 32-58%, el máximo de saturación alcanzada en el laboratorio. Hay 9 μeq sitios g⁻¹ (3% de la carga). La densidad de sitios es 0,026 μeq m⁻² y d(ΔH_x)/dx = -1,1 kJ eq⁻¹.

Suelo B (Figura 1B)

- 0-18% de saturación en K. Hay 65 μeq sitios g⁻¹ (52% de la carga). La densidad de sitios es 0,32 μeq m⁻² y d(ΔH_x)/dx = -10,6 kJ eq⁻¹.
- 18-38% saturación en K. Hay 11 μeq sitios g⁻¹ (9% de la carga). La densidad de sitios es 0,05 μeq m⁻² y d(ΔH_x)/dx = -1,1 kJ eq⁻¹.
- 38-70% saturación en K. Hay 49 μeq sitios g⁻¹ (39% de la carga). La densidad de sitios es 0,24 μeq m⁻² y d(ΔH_x)/dx = -2,8 kJ eq⁻¹.

donde:

- G = energía libre de Gibb, kilo Joule/equivalente.
 H = entalpía, kilo Joule/equivalente.
 T = temperatura absoluta, grados Kelvin.
 S = entropía, Joule/grados Kelvin x equivalente.

RESULTADOS Y DISCUSION

La fracción arcilla, $< 2 \mu\text{m}$, (A), tiene un mayor pH, contenido de carbono orgánico (C.O.), capacidad de intercambio catiónico (CIC), área superficial (s) y densidad de carga superficial (σ), que la fracción $> 2 \mu\text{m}$ (B). Estas propiedades están indicando la presencia de un mayor número de sitios de intercambio en la muestra A. Su mayor densidad de carga superficial (σ) y contenido de carbono orgánico, significa que podría tener mayor selectividad por Ca.

Entalpía diferencial de intercambio. Esta es una medida de la fuerza de enlace. Un cambio de entalpía positivo (endotérmico), para el sistema Ca/K, implica enlaces más fuertes en el complejo Ca-suelo que en el correspondiente K-suelo y viceversa. La entalpía diferencial de intercambio Ca/K, graficada contra la saturación en K, N_k , mostró las etapas características descritas en la literatura (Goulding y Talibudeen, 1980) (Figura 1, Cuadro 2). Cada etapa representa un grupo de sitios homoenergéticos en la superficie del suelo. Los suelos A y B presentan tres tipos de sitios.

En ambas fracciones de suelo, a bajas saturaciones en K, hay grupos de sitios con un alto valor de entalpía negativa (A: -25,8; B: -10,6 kJ eq⁻¹), mostrando fuertes enlaces con iones K. No obstante,

estos sitios no tienen selectividad por K por razones entrópicas (Cuadro 2, columna 4). Solamente aquellos sitios con muy fuertes enlaces con K tienen selectividad por K. El resto de sitios tienen una débil selectividad por Ca. Sin un completo análisis mineralógico de estos suelos, no es posible asignar los diferentes grupos de sitios a los componentes de éstos. Sin embargo, el grupo de sitios en suelo A con $d(\Delta H_x)/dx = -11,2 \text{ kJ eq}^{-1}$ y en suelo B con $d(\Delta H_x)/dx = -10,6 \text{ kJ eq}^{-1}$ corresponderían a aquellos encontrados en micas e ilitas en trabajos anteriores (Goulding y Talibudeen, 1980; Goulding 1983), pero parece improbable que éstos estén presentes en suelos derivados de cenizas volcánicas.

En la Figura 2 se presentan los coeficientes de selectividad (K_c), para el intercambio Ca/K en suelos A y B, ilustrando la preferencia por K a valores $< 20\%$ de N_k , y para Ca a mayores valores de N_k en suelo A y por K sólo a $N_k < 3\%$ en suelo B. En general, ambas fracciones (A y B) de este suelo son selectivos por Ca.

Energía libre diferencial. Siendo ésta una medida de la selectividad, un cambio de energía libre positivo para el sistema Ca/K implica selectividad por Ca. Ambos suelos exhiben selectividad por Ca en la mayor parte de su superficie (Cuadro 2). Los valores de energía libre diferencial y coeficientes de selectividad reflejan los cambios en la selectividad por K (figuras 2 y 3).

Entropía diferencial de intercambio. Siendo una medida del orden en el complejo de intercambio, un valor positivo de entropía, ΔS_x , en el intercambio Ca/K, implica un menor grado de orden en el complejo K-suelo. Pero, un valor positivo de ΔS_x

CUADRO 2. Parámetros termodinámicos diferenciales para el intercambio Ca/K, % de capacidad de intercambio ocupada por iones K en cada grupo de sitios y μeq de sitios por unidad de área

TABLE 2. Differential thermodynamic parameters for Ca/K exchange, % of exchange capacity occupied by potassium ions in each of sites and μeq of sites per area unit

| | $\frac{d(\Delta H_x)}{dx}$ | | $\frac{d(\Delta G_x)}{dx}$ | | CIC (% sitios) | $\mu\text{eq sitios}$ m^2 |
|---|----------------------------|----------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------|---------------------------------------|
| | kJ eq^{-1} | LnK_c | kJ eq^{-1} | $\text{JK}^{-1} \text{eq}^{-1}$ | | |
| A | -25,8 | 0,05 | -0,13 | -25,67 | 68 | 0,61 |
| | -11,2 | -0,03 | 0,08 | -11,28 | 29 | 0,26 |
| | -1,1 | -0,08 | 0,20 | -1,30 | 3 | 0,03 |
| B | -10,6 | -0,10 | 0,25 | -10,85 | 52 | 0,32 |
| | -1,1 | -0,30 | 0,76 | -1,86 | 9 | 0,05 |
| | -2,8 | -0,46 | 1,16 | -3,96 | 39 | 0,24 |

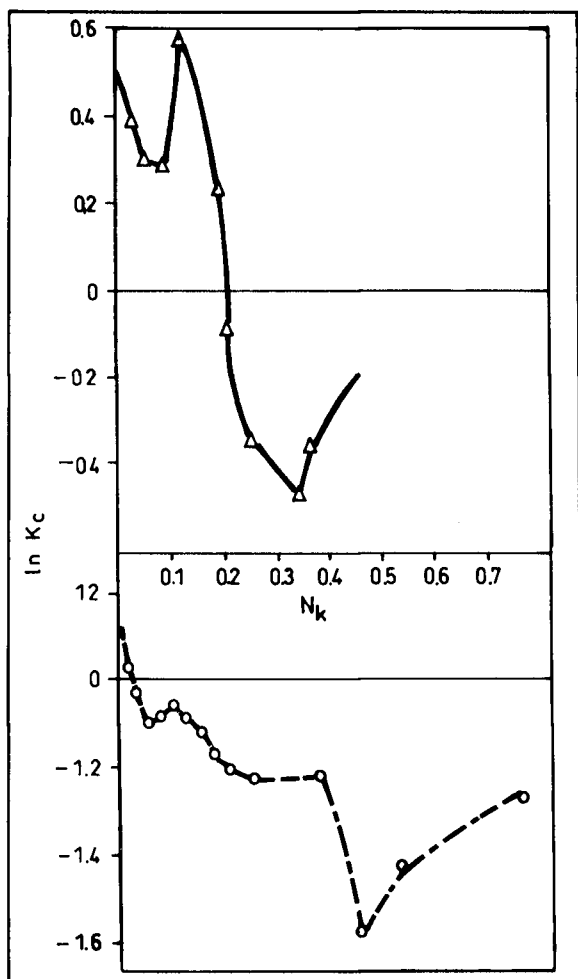


FIGURA 2. Curvas de selectividad para el intercambio Ca/K, $\ln K_c$, como una función de la fracción equivalente de K sobre la fase intercambiadora, N_k , para el suelo A (—) y B (---).

FIGURE 2. Selectivity curves for Ca/K, $\ln K_c$ exchange, as a function of equivalent fraction of K on the exchanger phase, N_k , for soil A (—) and B (---).

favorece un valor negativo de ΔG_x ; así, un cambio hacia un estado de mayor desorden, favorece el proceso Ca/K. Los valores de entropía diferencial de intercambio para estos suelos, fue negativa (Cuadro 2), indicando que el intercambio Ca/K producido hacia el complejo agua-sólido es más ordenado, favoreciendo al ión Ca. Resultados similares fueron encontrados por Jardine y Sparks, (1984), quienes lo atribuyeron a un decrecimiento en la entropía configuracional del suelo. La desorción de iones Ca hacia el seno de la solución, produciría un decrecimiento en la entropía de hidratación, ya que los iones Ca ordenan moléculas de agua (Hutcheon, 1966). Sin embargo, tal cambio podría también indicar el efecto de la materia orgánica sobre los procesos de intercambio.

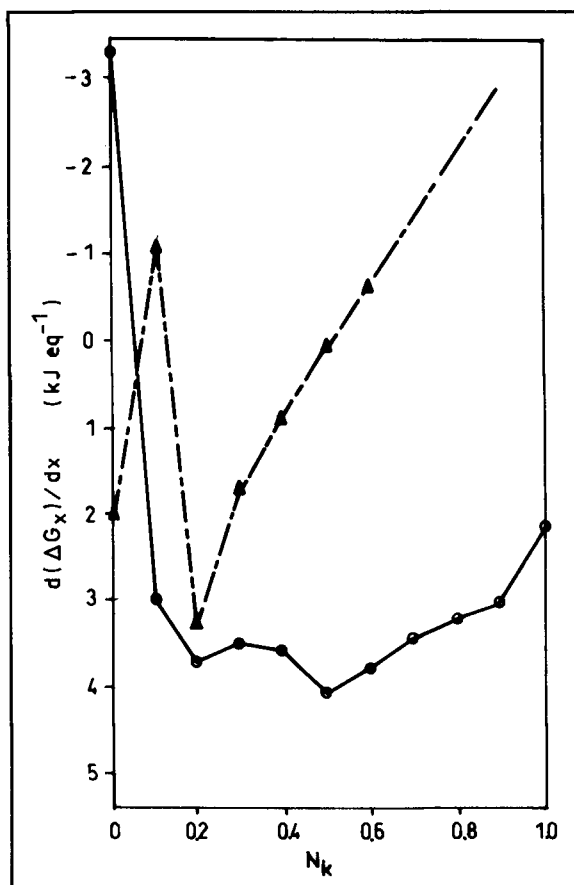


FIGURA 3. Energía libre diferencial de intercambio Ca/K, $d(\Delta G_x)/dx$ como una función de la fracción equivalente de K adsorbido sobre la fase intercambiadora, N_k , para el suelo A (—) y B (---).

FIGURE 3. Differential free energy of Ca/K, $d(\Delta G_x)/dx$ exchange as a function of equivalent fraction of K on the exchanger phase, N_k , for soils A (—) and B (---).

CONCLUSIONES

Las cantidades termodinámicas diferenciales pueden ser usadas para obtener alguna información del proceso de intercambio en sistemas heterogéneos. Las fracciones de suelo estudiados, tiene tres tipos de sitios diferenciados por los valores de $d(\Delta H_x)/dx$, K_c , $d(\Delta G_x)/dx$ y $d(\Delta S_x)/dx$, confirmando la heterogeneidad superficial de este suelo. En general, este tiene selectividad por Ca como lo indican los valores positivos de energía libre y tiene muy pocos sitios selectivos por K con una gran fuerza de enlace (entalpía negativa). Estos sitios selectivos por K pueden estar ubicados en la superficie interna de minerales tipo alofánicos.

La materia orgánica juega un muy importante papel en las propiedades de intercambio, pues bloquea sitios selectivos por K causando selectividad por Ca.

Un completo análisis mineralógico haría posible la identificación y la asignación de los sitios de inter-

cambio a los componentes mineralógicos del suelo, permitiendo así una mejor comparación con la literatura. Por otro lado, un mejor conocimiento de la materia orgánica ayudaría, en gran medida, a explicar la contribución de ésta a las propiedades de intercambio en este suelo.

RESUMEN

La heterogeneidad superficial de intercambio Ca/K en un subsuelo Osorno derivado de ceniza volcánica, fue estudiada por microcalorimetría e isotermas de adsorción. Se encontró tres tipos de sitios de intercambio como lo indican los valores de entalpía diferencial, coeficientes de selectividad, energía libre diferencial y entropía diferencial de intercambio Ca/K. Esto muestra la alta heterogeneidad superficial del subsuelo Osorno en estudio. El suelo exhibió selectividad por Ca como lo indican los valores positivos de energía libre (ΔG_0). Solamente a bajas saturaciones en K en la fracción de suelo < 2 μm el valor de ΔG_0 fue negativo y, por ende, presentó preferencia por K. Sin embargo, el

valor negativo de entalpía diferencial de intercambio indicó fuertes enlaces de K a algunos sitios de ambas fracciones de suelos, < 2 μm y > 2 μm . La entropía diferencial de intercambio fue negativa, indicando que el complejo agua/K/suelo es más ordenado que el sistema agua/Ca/suelo, no favoreciendo el intercambio Ca/K. Al parecer la materia orgánica en el suelo es la causa de este fenómeno, bloqueando sitios de intercambio.

Palabras claves: suelo, intercambio catiónico, selectividad, parámetros termodinámicos diferenciales, sitios de adsorción.

LITERATURA CITADA

- CARTER, D.L., HEILMAN, M.D. and GONZALEZ, C.L. 1965. Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerales. *Soil Sci.* 100: 356-360
- DUFEY, J.E. and DELROUX, B. 1989. Modeling potassium-calcium exchange isotherms in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 1.297-1.298.
- ESCUDEY, M. and GALINDO, G. 1983. Effect of iron oxide coatings on electroforetic mobility and dispersion of allophane. *J. Colloid Interface Sci.* 93: 78-83.
- GAINES, G.L., and THOMAS, H.C. 1953. Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange adsorption. *J. Chem. Phys.* 21: 714-718.
- GOULDING, K.W.T. 1983. Thermodynamics and potassium exchange in soils and clay minerals. In: N.C. Brady (ed.). *Advances in Agronomy. An. Soc. Agron.* 36: 215-264.
- GOULDING, K.W.T. and TALIBUDEEN, O. 1984. Microcalorimetric measurement of enthalpies of ion exchange in aluminosilicate minerales and soils. *Soil Sci.* 35: 397-408.
- GOULDING K.W.T. and TALIBUDEEN, O. 1980. Heterogeneity of cation-exchange sites for K-Ca exchange in aluminosilicates. *J. Colloid Interface Sci.* 78: 15-24.
- HUTCHEON, A.T. 1966. Thermodynamics of cation exchange on clay: K-Ca-Montmorillonite. *J. Soil Sci.* 17: 339-355.
- JARDINE, P.M., and SPARKS, D.L. 1984. Potassium-Calcium Exchange in a Multineactive Soil System: II. Thermodynamics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 45-50.
- NAYLOR, D.V., and OVERSTREET, R. 1989. Sodium-calcium exchange behavior in organic soils *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 33: 848-851.
- SCHALSCHA, E.B., PRATT, P.F. and ANDRADE, L. 1975. Potassium Calcium exchange equilibria in Volcanic ash soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39: 1.069-1.072.
- SPARKS, D.L. 1989. *Kinetic of Soil Chemical Processes.* Academic Press Inc.
- TALIBUDEEN, O., GOULDING, K.W.T., EDWARDS, B.S. and MINTER, B.S. 1977. An automatic micro-injection system and its use in the microcalorimetry of cation-exchange sorption. *Lab. Practice.* 26: 952-955.