

Curso 1993/94  
**CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS**

**MARÍA DOLORES DEL CASTILLO RODRÍGUEZ**

**Zeolitas en suelos pumíticos  
del sur de Tenerife**

**Directores**

**FRANCISCO GUTIÉRREZ JEREZ  
ISABEL TRUJILLO JACINTO DEL CASTILLO**



**SOPORTES AUDIOVISUALES E INFORMÁTICOS**  
**Serie Tesis Doctorales**

## **Dedicatoria**

A la memoria de los que ya no están: mi Padre y mi hermana Charo.

A Alberto, Idafe, Isora, mi Madre, y mi hermano José. Gracias por estar conmigo todo este tiempo.

---

## Agradecimientos

Esta Tesis se ha podido hacer gracias a mi cabezonería y a muchísima gente que me ha ayudado y aguantado mi constante coñazo. Agradezco a Conchita y Bebi Roca por sus estudios de los minerales y tantas cosas que me mediste, Bebi, ahora últimamente le doy el coñazo a Andrés Hernández, gracias. A Antonio Padrón y Antonio Rodríguez, por aquellas interminables sesiones de SEM y por tu inestimable ayuda en el estudio de los minerales, Antoñito. A Antonio Medina por aquel Agosto que te pasaste haciéndome los DRX. A Conchi por tu considerable ayuda con los DXR y tu amistad, a Calochina, gracias por tus aportaciones, a Montse, gracias. A Pili por tu aliento siempre, a mis chicos nuevos Dolores y Carmelo para que no se desanimen. A Julia, te agradezco que me ayudaras, a Miguel Angel y Carmelo gracias chicos, por aquellos TG que nos volvieron locos. A Emeterio gracias, a Marino, Andrés Borges, Rive, Raquel, Solana. Gracias. A José Manuel, muchas gracias por oírme siempre. A mis Tías Antonia y Julia, gracias por el luck. A mi primo Sensi que ha tenido mucha paciencia y es el artífice del diseño de la Tesis. Y aunque la tesis esté dedicada a él, gracias a mi marido, por aguantar doce años este martirio, te quiero. Si se me olvida alguien, que no se mosquee.

# Indice

<b>INTRODUCCION</b> .....	1
I. SODICIDAD Y COMPORTAMIENTO DE CAMBIO .....	4
II. ZEOLITAS .....	7
A. DEFINICION .....	7
B. PROPIEDADES .....	9
1. Adsorción y Tamiz Molecular .....	9
2. Intercambio Catiónico .....	10
C. CONDICIONES DE FORMACION .....	12
D. ZEOLITAS EN MEDIOS EDAFICOS .....	14
1. Zeolitas pedogénicas en suelos afectados por sales, que no tienen origen volcánico. ....	15
2. Zeolitas pedogénicas en suelos afectados por sales de origen volcánico .....	16
3. Zeolitas litogénicas heredadas de material de origen volcánico. ....	17
4. Zeolitas litogénicas agregadas a los suelos a causa de deposiciones eólicas y fluviales. ....	18
5. Zeolitas en otros medios edáficos .....	20
E. APLICACIONES AGRONOMICAS .....	20
III. SUELOS DESARROLLADOS SOBRE DEPOSITOS PUMITICOS .....	25
A. GEOLOGIA .....	27
B. CLIMA .....	28
C. RIEGO .....	28
D. FERTILIZACION .....	28
E. CLASIFICACION .....	28
F. ANALOGIAS CON OTROS SUELOS DEL MUNDO .....	29
G. ANTECEDENTES DEL ESTUDIO .....	29
<b>CAPITULO 1.</b> .....	31
OBJETIVOS .....	33
MATERIAL Y METODOS .....	35
I. MATERIAL .....	37
II. METODOS .....	38
A. Propiedades Físicas .....	38
B. Propiedades Químicas .....	38
C. Caracterización Mineralógica .....	42
D. Tratamiento Estadístico .....	43

RESULTADOS Y DISCUSION .....	45
<b>I. CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS GENERALES .....</b>	<b>47</b>
A. Análisis de la Distribución de la Muestra. ....	51
1. Propiedades Físicas.....	53
a. Granulometría .....	53
2. Propiedades Químicas .....	56
a. pH(H <sub>2</sub> O) .....	56
b. pH(KCl).....	57
c. Materia orgánica.....	58
d. Fósforo asimilable(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) .....	59
Solución del suelo: Extractos 1:5. ....	60
e. Conductividad eléctrica. ....	60
f. Calcio. ....	61
g. Magnesio. ....	61
h. Sodio. ....	62
i. Potasio. ....	62
j. Sulfatos. ....	63
k. Bicarbonatos. ....	63
l. Cloruros. ....	64
Iones solubles (extracto saturado) .....	64
ll. Conductividad eléctrica. ....	64
m. Calcio. ....	65
n. Magnesio. ....	66
ñ. Sodio. ....	66
o. Potasio. ....	67
p. Sulfatos. ....	67
q. Bicarbonatos. ....	68
r. Cloruros. ....	68
<b>II. CARACTERIZACION DE LA SALINIDAD-SODICIDAD .....</b>	<b>70</b>
A. Salinidad .....	70
1. Relación entre los parametros del extracto saturado .....	70
2. Relación Extracto Saturado - Extracto 1:5.....	71
B. Clasificación. ....	74
C. Sodicidad .....	78
D. Análisis multivariable: Componentes Principales. ....	81
<b>III. COMPLEJO DE CAMBIO CON AMONIO .....</b>	<b>86</b>
A. Cationes de Cambio .....	89
1. Análisis de la Distribución de la muestra. ....	89
a. Calcio. ....	89
b. Magnesio.....	90
c. Potasio. ....	90

d. Sodio .....	91
2. Análisis multivariable: Componentes Principales .....	92
3. Diferencias entre los dos Grupos de Suelos: (n=14 y n=42) .....	95
B. Capacidad de Cambio Catiónico .....	98
C. Relación de la C.C.C. y el Na y K de Cambio .....	99
D. Análisis multivariable: Componentes principales .....	101
E. Saturación del Complejo de Cambio .....	104
1. Diferencias entre los dos grupos: "zeolita" y "pumita" .....	106
F. Relaciones de Cambio .....	108
<b>IV. COMPLEJO DE CAMBIO CON BARIO .....</b>	<b>110</b>
A. Análisis de la Distribución de la Muestra .....	112
1. Ca .....	113
2. Mg .....	113
3. K .....	114
4. Na .....	115
5. C.C.C. ....	115
B. Diferencias entre el Intercambio Realizado con Amonio y con Bario .....	117
C. Diferencias entre los grupos "zeolita" y "pumita" .....	118
D. Análisis Multivariable: Componentes Principales .....	120
<b>V. ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE CAMBIO CATIONICO EN LA FRACCION ARENA .....</b>	<b>127</b>
A. Diferencias entre la C.C.C. Realizada con Amonio y con Bario .....	127
B. Diferencias entre los dos grupos de muestras .....	127
C. Diferencias entre un mismo grupo con los diferentes extractantes .....	128
<b>VI. CARACTERISTICAS MINERALOGICAS DE LA FRACCION ARENA .....</b>	<b>130</b>
A. Descripción de los minerales .....	135
1. Minerales de la fracción ligera .....	135
2. Minerales pesados .....	137
B. Interpretación de los Análisis .....	139
C. Estudio Estadístico .....	141
<b>CAPITULO 2. ....</b>	<b>149</b>
<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>151</b>
<b>MATERIAL Y METODOS .....</b>	<b>153</b>
<b>I. MATERIAL .....</b>	<b>155</b>
<b>II. METODOS .....</b>	<b>156</b>
A. Análisis Químico Total .....	156
B. Caracterización Mineralógica .....	156
C. Caracterización del Complejo de Cambio y Comportamiento de Intercambio .....	157

RESULTADOS Y DISCUSION .....	161
I. CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS DE LOS SUELOS.....	163
A. Enclave de las muestras en el estudio anterior .....	165
II. CARACTERISTICAS MINERALOGICAS .....	166
A. Estudio al microscopio electrónico de barrido (SEM) .....	166
1. Morfología de las zeolitas. ....	168
2. Morfología de los agregados de las muestras no zeolíticas .....	172
B. Estudio del análisis de DRX.....	173
1. Suelo total. ....	174
2. Fracción arena. ....	177
3. Fracción limo. ....	179
4. Fracción arcilla. ....	182
C. Estudio de la Fracción Arcilla al TEM.....	186
D. Análisis Termogravimétrico. ....	190
III. COMPORTAMIENTO DE INTERCAMBIO CATIONICO. ....	194
A. Cationes Cambiables. ....	194
1. Estudio Estadístico. ....	196
a. Calcio de cambio. ....	197
b. Magnesio de cambio. ....	197
c. Potasio de cambio. ....	198
d. Sodio de cambio.....	201
B. Capacidad de Cambio Catiónico. ....	203
1. C.C.C. de los suelos saturados con Na. ....	204
2. C.C.C. de los suelos saturados con K. ....	205
C. Estudio Estadístico.....	208
<b>CAPITULO 3. SEMICUANTIFICACION DE LA PHILLIPSITA EN LOS SUELOS</b> .....	215
<b>CAPITULO 4. ....</b>	233
<b>OBJETIVOS</b> .....	235
<b>MATERIAL Y METODOS</b> .....	237
<b>I. MATERIAL</b> .....	239
<b>II. METODOS</b> .....	239
A. Separación y Purificación.....	239
B. Identificación .....	240
C. Composición Química .....	241
<b>RESULTADOS Y DISCUSION</b> .....	243
<b>I. SEPARACION Y PURIFICACION.</b> .....	245

---

II. CARACTERIZACION DE LA PHILLIPSITA .....	247
A. Morfología de la Phillipsita. Estudios al SEM.....	247
B. Análisis de DRX.....	249
C. Comportamiento termico de la phillipsitas. Análisis termogravimétricos .....	252
III. COMPOSICION QUIMICA DE LAS PHILLIPSITAS SEPARADAS DE LOS SUELOS .....	257
<b>CONCLUSIONES</b> .....	265
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	271
<b>FÉ DE ERRATAS</b> .....	287

# **INTRODUCCION**



---

La presencia de zeolitas en los suelos, no es muy conocida y solo recientemente han sido acogidas con interés por los científicos del suelo. Estos minerales “únicos” han ganado popularidad debido a sus recientes descubrimientos en los suelos y a sus atractivas propiedades de intercambio catiónico, hidratación-deshidratación y adsorción, que han propiciado su uso en una gran variedad de prácticas agrícolas.

Los primeros descubrimientos de las zeolitas en este medio, fueron a causa de un comportamiento inusual de las propiedades de cambio, que eran una manifestación de su presencia, unas anormalmente elevadas capacidades de cambio catiónico (C.C.C.) y altos contenidos en Na y en algunos casos de K de cambio. Esta aparente sodicidad no se manifestaba en los cultivos, por lo que en principio se atribuyó a errores experimentales, hasta que fueron detectadas en los análisis de DRX. Posteriormente se han encontrado en una gran variedad de suelos.

Generalmente las zeolitas presentes en los suelos corresponden a una fase residual que queda tras la alteración del material de origen rico en zeolitas (normalmente de origen volcánico), sin embargo, en otros casos han sido formadas por cristalización “in situ”, condiciones alcalinas son necesarias para esta formación, cuando los suelos no son derivados de material de origen volcánico. Su persistencia en los suelos, se ha debido en parte a la poca alteración del medio en que se encuentran.

Como hemos señalado, la presencia de zeolitas en los suelos puede inducir a la sodicidad de éstos, por lo que en esta introducción, en primer lugar consideraremos la determinación de este parámetro, a continuación haremos referencia al inusual comportamiento de cambio que manifiestan estos suelos, posteriormente y dado que estos minerales son poco conocidos, nos hemos permitido añadir un resumen de las propiedades más importantes de estos minerales así como sus aplicaciones agronómicas, por último presentaremos una revisión de las zeolitas en estos medios.

## I. SODICIDAD Y COMPORTAMIENTO INUSUAL DE CAMBIO.

El riesgo de sodificación o de sodicidad en los suelos, se asocia a elevados porcentajes de Na en las posiciones de intercambio, superiores al 15%, dicho porcentaje de Na de cambio (ESP), es el criterio de diagnóstico utilizado por la clasificación tradicional de suelos afectados por sales, para definir los suelos sódicos. Estas elevadas cantidades de Na, en base a una larga experiencia, son consideradas como suficientes para desarrollar una serie de propiedades físicas y químicas desfavorables, restringiendo así el normal crecimiento de las plantas.

Sin embargo, la determinación del ESP, es tediosa y está sujeta a errores, ya que para ésta se requiere la determinación del Na cambiante que precisa la extracción de todo el Na soluble y cambiante del suelo con una apropiada solución de sal y la posterior substracción del Na soluble que haya sido determinado en el extracto de saturación del suelo, además de la determinación de la capacidad de cambio catiónico (C.C.C.) (BOWER et al, 1952). El origen de estos errores han sido discutidos ampliamente por BOWER y HATCHER (1962) y por OKAZAKI et al (1962, 1963, 1964).

Un problema particular en la determinación de la C.C.C. y el ESP se manifiesta en suelos en que se presentan minerales zeolíticos, ya que muestran una sodicidad inducida por la presencia de estos minerales.

A pesar de que los diferentes métodos de determinación de la C.C.C. y del Na extraíble, generalmente dan lugar a distintos resultados (BABCOCK, 1960; BOWER y HATCHER, 1962), es muy corriente encontrar en los suelos afectados por sales, valores de Na cambiante que exceden a la C.C.C. medida por los métodos convencionales (BOWER et al, 1952), este anómalo comportamiento ha sido señalado en numerosos trabajos (KELLEY, 1948; OVERSTREET et al, 1951; KELLEY, 1957; OVERSTREET et al, 1958; BABCOCK, 1960; BOWER y HATCHER, 1962; SCHULZ et al, 1964; BALDAR y WHITTIG, 1968; RHOADES y KRUEGER, 1968; EL-NAHAL y WHITTIG, 1973; POLEMIO y RHOADES, 1977; GUPTA et al, 1985).

OVERSTREET y SCHULZ (1958) realizaron unas experiencias en el campo en suelos afectados por sales de California, comparando los métodos habituales de laboratorio para la determinación del ESP en los suelos (BOWER, et al 1952), encontraron que excelentes cosechas de arroz eran obtenidas en suelos que tenían un porcentaje de Na aparente (ESP), en muchos casos superior al 75% e incluso superiores al 100%. La razón de estas experimentales anomalías fue un misterio durante muchos años.

Algunos autores han atribuido este comportamiento anómalo a errores experimentales (OVERSTREET et al, 1951; KELLEY, 1957); otros lo atribuyeron a la presencia de ciertos compuestos de Na que serían insolubles en agua pero solubles en soluciones normales de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (KELLEY, 1948), mientras que otros lo atribuyeron a la presencia de una "fijación" de Na en el suelo (BABCOCK, 1960).

Dándose algo de luz a este problema, cuando se realizaron experimentos con dilución isotópica con  $\text{Na}_{22}$  (BABCOCK, 1960; SCHULZ et al, 1964), con dicha técnica se encontró una forma de sodio adsorbida que era rápidamente cambiada por el isótopo de Na ( $\text{Na}^{22}$ ), moderadamente cambiante con otros cationes monovalentes pero solo ligeramente cambiante con cationes divalentes. Lo que hizo suponer que esta forma de Na era probablemente no disponible para las plantas. Por lo que de este modo, en las experiencias anteriormente citadas con arroz, había un tipo de Na adsorbido que era cambiante con  $\text{NH}_4^+$  pero que no afectaba a las plantas, por lo que al determinar el ESP por este método ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ) daba valores extraordinariamente altos, que indicaban erróneamente una elevada sodicidad.

En este sentido BOWER y HATCHER (1962) encontraron que el SAR era un buen indicador del grado relativo en que el Na se encuentra en el suelo, al encontrar grandes desviaciones entre los ESP medidos según BOWER et al (1952) y los predichos a partir de la relación SAR/ESP, resolviendo que la estimación del ESP a través del SAR del extracto de saturación, en este tipo de suelos, era más exacto que la medida del ESP directamente, ya que estos suelos contenían cantidades de Na que no eran realmente solubles en agua o cambiables, pero si eran extraídas con el  $\text{NH}_4\text{OAc}$ .

Por último SCHULZ et al (1964) mediante análisis DRX en estos suelos encontraron analcima, sugiriendo que este compuesto es el responsable del inusual comportamiento de cambio y por tanto de esta sodicidad inducida. Verificando en la analcima pura que los

mismos métodos de extracción que se aplicaban a los suelos, daban similares resultados en ésta, es decir, los cationes monovalentes extraen más Na que los divalentes, comprobando que exhibe una "fijación" de Na, y obteniendo similares resultados a BARRER (1950) en una analcima sintética, resultados que están de acuerdo a los de BOWER y HATCHER (1962) que encontraron que en una analcima natural el  $\text{NH}_4^+$  puede extraer mucho más  $\text{Na}^+$  que el  $\text{Mg}^{2+}$ .

Posteriormente este mineral ha sido encontrado con bastante frecuencia en suelos afectados por sales de California (BALDAR y WITTIG, 1968; EL-NAHAL y WITTIG, 1973).

Por otra parte, SOUTHARD y KOLESAR (1978) encontraron altos valores de K extraíble y en la C.C.C. de unos suelos en el norte de UTAH. La clinoptilolita era identificada por análisis de DRX, siendo ésta, aparentemente, el origen de ese alto K extraíble en el suelo. Comparando las extracciones de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  con  $\text{NaOAc}$ , más del doble de K extraíble era liberado por el primer extractante. La selectividad catiónica de la clinoptilolita era evidente en estos suelos, ya que esta zeolita tiene una marcada selectividad por  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{K}^+$  (AMES, 1960). En un suelo en Inglaterra, ocurría un caso similar de presencia de clinoptilolita, que era responsable de un alto poder suministrador de K en los suelos (BROWN et al, 1969; TALIBUDEEN y WEIR, 1972).

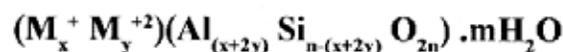
## II. ZEOLITAS

### A. DEFINICION

Por definición las zeolitas son aluminosilicatos hidratados cristalinos de cationes alcalino y alcalino-térreos que poseen una estructura tridimensional característica con un complejo sistema interior de canales o poros. Las principales propiedades, derivadas de su esta particular estructura son su habilidad para hidratarse y deshidratarse reversiblemente y de intercambiar algunos de sus cationes constitutivos, sin sufrir cambios importantes en su estructura.

Estructuralmente, son tectosilicatos, constituidos por armazones tridimensionales de tetraedros de  $\text{SiO}_4^{+}$ , en donde todos los iones de oxígeno de cada tetraedro, son compartidos con los tetraedros adyacentes. Esta colocación reduce la totalidad de la proporción O:Si a 2:1. Parte de este Si tetravalente es reemplazado por el Al trivalente, creándose una deficiencia de carga positiva, en el armazón, que es compensada por los cationes mono y divalentes, principalmente  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

La fórmula empírica de una zeolita, propuesta por GOTTARDI (1978) es la siguiente:



Donde  $\text{M}^+$  y  $\text{M}^{2+}$  son cationes mono y divalentes respectivamente y constituyen los "cationes cambiables"; el segundo paréntesis constituye los llamados "cationes estructurales" que con el oxígeno dan lugar al esqueleto de la estructura.

Los cationes no forman parte del armazón, por lo que bajo condiciones adecuadas pueden sustituirse unos por otros libremente en los sitios de intercambio catiónico de las zeolitas, sin afectar a la estructura cristalina, la única restricción está en no sobrepasar el balance de carga.

La composición química de la zeolita afecta directamente a las propiedades de éstas. Por ejemplo las zeolitas ricas en Si son mucho más termalmente estables y ácido resistentes que las pobres en Si, la composición de los cationes “cambiables” puede afectar al comportamiento de cambio, así como a las propiedades de habilidad de adsorción de gas dependen en parte de la naturaleza de estos cationes.

En cuanto a su estructura cristalina, el armazón tridimensional de las zeolitas, se encuentra en forma de un paquete, dando lugar a estructuras extraordinariamente abiertas ( $d=2.1-2.2 \text{ Mg m}^{-3}$ ), tal que en algunas, tienen hasta un 50% de volumen en espacio libre.

La estructura de las zeolitas puede visualizarse como tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  (llamados unidades primarias) unidos en simples formas geométricas y que conforman las unidades secundarias, las cuales presentan un rango en complejidad, que va desde anillos simples de 4 a 6 tetraedros (4-anillos ó 6-anillos) a cubo-octaedros (unidad Sodalita). Los canales están limitados por los iones oxígeno de la unión de los tetraedros, y su tamaño dependerá del número de anillos (4, 5, 6, 8, 10 ó 12), y de la orientación de dichos anillos. Los canales con aberturas tan grandes como 8 - 10 Å de diámetro dan lugar a mayores cavidades del armazón llamadas jaulas, dando lugar así a la naturaleza porosa de las zeolitas.

El  $\text{H}_2\text{O}$  molecular de hidratación se encuentra débilmente retenida dentro de los poros y canales del armazón, rodeando a los cationes “cambiables”. Esta  $\text{H}_2\text{O}$  puede ser extraída de una forma más o menos continua, al calentar la zeolita desde la temperatura ambiente hasta  $350^\circ\text{C}$ , esta última temperatura varía según el tipo de zeolita. El contenido de agua de una zeolita está en función de la temperatura y presión parcial de agua en la atmósfera que rodea a la zeolita; si esta agua es extraída, los cationes retroceden desde sus posiciones a la superficie interior de los poros y canales próxima a los sitios de carga.

Las unidades secundarias, pueden enlazarse de varias formas, dando cada una lugar a una estructura diferente del cristal con sus únicas propiedades físicas y químicas, de la disposición específica de las unidades secundarias dependerán las conexiones de los canales y la formación de poros internos ó jaulas.

El sistema de canales puede ser unidimensional (p.e. canales paralelos no conectados en una sola dirección), bidimensional (p.e. canales conectados en un solo plano), o tridimensional y el ritmo de difusión para la adsorción e intercambio iónico son función de la distribución espacial de los canales.

Las jaulas permiten el movimiento de numerosos cationes y moléculas. Aunque el  $H_2O$  y varios cationes inorgánicos son capaces de moverse libremente a través de una gran parte del armazón de una zeolita, los canales que conducen a las jaulas poliédricas simples son demasiado pequeños, por lo que solo las moléculas más pequeñas pueden pasar.

El sistema de canales y jaulas es diferente en cada estructura de zeolita, dando lugar a una gran variedad de materiales, cada uno es capaz de actuar de pantalla de moléculas o cationes como un tamiz molecular iónico de formas ligeramente diferentes.

## B. PROPIEDADES.

Las zeolitas en suspensión acuosa dan un elevado pH dependiendo del catión cambiante presente. Aunque la mayoría de las zeolitas silíceas de bajo y moderado Si (Si/Al= 1- 1.5 y 1.5-2.0, respectivamente) se descomponen en soluciones ácidas de pH 3, algunas especies con alto Si, como la clinoptilolita o mordenita, son estables en pH cerca de 2, e incluso pH más bajos durante un período corto de tiempo. La descomposición ácida de las zeolitas como un gel aluminosilicatado ha sido muy usada por los mineralogistas como una prueba definitiva para este grupo de minerales.

### 1. ADSORCION Y TAMIZ MOLECULAR.

Las zeolitas cristalinas son materiales adsorbentes únicos, y se caracterizan por poseer un volumen de espacio libre de un 20% y un área de superficie interna de varios cientos de metros cuadrados. La estructura deshidratada de los materiales zeolíticos es indudablemente hidrofílica, y la mayoría de las aplicaciones de adsorción requiere que las zeolitas sean deshidratadas por calentamiento. Las moléculas gaseosas y líquidas con diámetros efectivos de sección suficientemente pequeños para pasar a través de los canales de entrada (3-10Å) son fácilmente adsorbidos en los canales y redes de la estructura deshidratada.

Las moléculas demasiado grandes para pasar a través de los canales de entrada son excluidas, dando lugar a la propiedad conocida como "tamiz molecular" de la mayoría de las zeolitas. Por ejemplo, los hidrocarburos normales, tales como pentano y octano

(diámetro efectivo de sección de cerca de  $4.3\text{\AA}$ ), son fácilmente adsorbidos por la Zeolita-A sintética (diámetro de los canales de entrada cerca de  $4.5\text{\AA}$ ); sin embargo, los hidrocarburos ramificados, tales como iso-pentano e iso-octano (con diámetros de cerca de  $5\text{\AA}$ ), no son esencialmente adsorbidos por este material.

La selectividad de adsorción depende de la polaridad de la molécula a adsorber. En general, las zeolitas, son adsorbentes efectivos para el  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , siendo el  $\text{H}_2\text{O}$  la que adsorbe preferentemente

## 2. INTERCAMBIO CATIONICO.

Los cationes cambiables de una zeolita están débilmente retenidos en el armazón y en primera aproximación, pueden ser intercambiados por lavados con una solución fuerte de otro catión. Las zeolitas son los más efectivos intercambiadores, normalmente tienen una capacidad de intercambio catiónico (C.C.C.) de 200-300 meq/100 g ó bien tres veces superior a la esmectita y vermiculita.

La C.C.C. de una zeolita es en primer lugar función del grado de sustitución del  $\text{Al}^{+3}$  (y  $\text{Fe}^{+3}$ ) por Si en su armazón tetraédrico a mayor grado de sustitución, más cationes alcalinos y alcalino-térreos necesitará para mantener su neutralidad eléctrica, y de ahí la mayor capacidad de intercambio catiónico.

En la práctica, el comportamiento del intercambio iónico también depende de otros factores : (1) la topología del armazón: configuración de los canales y dimensiones, (2) tamaño y forma (polarización) de los iones, (3) densidad de carga en los canales o red, (4) valencia y densidad de carga del ión y (5) composición del electrolito y concentración de la solución externa (BARRER, 1978).

El número de canales y su disposición espacial determina el carácter de difusión de una zeolita determinada. Permaneciendo todos los otros factores iguales, los cationes se difundirán mucha más rápido a través de las zeolitas que tengan un sistema de canales tridimensional que en aquellas con un sistema uni o bidimensional.

El tamaño del ión y las dimensiones de los canales de la zeolita determina si un catión dado encaja o no en su estructura. Por ejemplo, la analcima tiene un diámetro de canal efectivo alrededor de  $2.8\text{\AA}$  y cambiará casi totalmente todo el  $\text{Na}^+$  por  $\text{Rb}^+$  (radio iónico

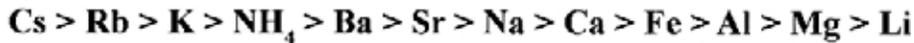
= 1.49 Å), pero no así con el Cs<sup>+</sup> (radio iónico = 1.65 Å) (BRECK, 1974), el ión Cs<sup>+</sup> es demasiado grande para pasar a través de los canales de la estructura.

En otras zeolitas, no todos los cationes “cambiables” son reemplazables usando un procedimiento de intercambio ordinario. Por ejemplo, dos de los ocho cationes “cambiables” (generalmente K) de la celda unidad en la erionita, están localizados dentro de jaulas cuyos canales de entrada, son demasiado pequeños para facilitar su difusión, por lo que no pueden ser cambiados fácilmente, reduciendo así su capacidad efectiva de intercambio catiónico y de aquí que dicha medida en esta especie sea solo el 75 % de su valor teórico, confirmando los descubrimientos de muchos investigadores, de que no todo el K en la erionita es cambiable. De forma similar, el K en la clinoptilolita se intercambia con gran dificultad, a menos que se use un catión con bajo campo de fuerza (p.e. Cs<sup>+</sup>); sin embargo, este fenómeno no puede ser solamente debido al hecho de que el K esté “atrapado” en las jaulas pequeñas, sino también a la alta selectividad de la estructura por dicho catión, en primer lugar y a su localización en partes relativamente inaccesibles de ciertas jaulas.

Las zeolitas muestran selectividades significativas con los iones que compiten en el intercambio. Las esferas de hidratación de los cationes con campo de fuerzas alto impiden que dichos cationes puedan acercarse a los sitios de carga en las jaulas (p.e. en el tetraedro donde el Al<sup>3+</sup> reemplaza al Si<sup>4+</sup>); por tanto, la zeolita presenta una baja selectividad por tales iones. Recíprocamente, los cationes con campo de fuerza s bajo son selectivamente extraídos de la solución por la mayoría de las zeolitas.

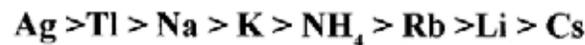
Las zeolitas con una alta proporción Si/Al (p.e. 3-5), en donde existen pocos sitios de carga en las jaulas, presentan una marcada selectividad por los cationes monovalentes sobre los divalentes, mientras que, las que tienen una baja proporción Si:Al de ( 1, 1.2 y 2.4 respectivamente) y por tanto más sitios de carga, son altamente selectivas para los cationes divalentes sobre los monovalentes. Se han encontrado selectividades significativas para cationes trivalentes solamente para ciertas zeolitas sintéticas que tienen una baja proporción Si/Al. Por otra parte, por su propia naturaleza, las zeolitas no poseen capacidad de intercambio aniónico importante.

En el caso de la clinoptilolita que tiene una proporción Si/Al alrededor de 4.5 - 5.0 y una capacidad de intercambio catiónica teórica de 225 meq/100 g, su selectividad para iferentes cationes encontrada por AMES (1960) es:



Esta pronunciada selectividad por el  $\text{Cs}^+$  y  $\text{NH}_4^+$  fue utilizada por AMES (1967) y MERCER et al (1970) en el desarrollo de los procesos para la extracción de Cs radiactivo de aguas residuales de centrales nucleares y de  $\text{NH}_4^+$  de los lodos municipales.

Para otras zeolitas naturales como la chabazita, phillipsita, mordenita y erionita, se han encontrado selectividades catiónicas similares a la de la clinoptilolita. Por otra parte, la zeolita-A sintética, tiene una proporción Si/Al de 1.0, presenta un tipo de selectividad catiónica bastante diferente (BRECK, 1974), tal y como indican las secuencias para los cationes mono y divalentes:



También se ha encontrado que la zeolita-A sintética (preparada con  $\text{Na}^+$  como catión intercambiable), es significativamente más selectiva para el  $\text{Ca}^{2+}$  que para el  $\text{Na}^+$ ; de aquí, que recientemente se haya introducido en los detergentes de lavadoras como ablandadores del agua, sustituyendo a los fosfatos.

El intercambio iónico en las zeolitas ha sido ampliamente revisado por BARRER (1950, 1978) y SHERRY (1969, 1971).

### C. CONDICIONES DE FORMACION

La mayoría de las investigaciones sobre la génesis y estabilidad de las zeolitas han sido dirigidas a su presencia en depósitos sedimentarios, y poco se sabe sobre su formación en las condiciones del suelo. Por ejemplo, el origen de las zeolitas en depósitos de lagos alcalinos es bastante bien conocido. En dichos sistemas hidrológicos cerrados, las cenizas o vidrios volcánicos altamente reactivos se transforman a través de un mecanismo de disolución - precipitación formando agregados de granos finos de zeolitas. Las reacciones específicas, no obstante, están gobernadas por variables, tales como la actividad del Si, Al,  $\text{H}_2\text{O}$  y varios cationes, pH, relación Si/Al, y la salinidad del sistema (SURDAM y SHEPPARD, 1978). Las altas concentraciones de Si y Al junto con pH elevados, son condiciones aparentemente esenciales para la formación de zeolitas.

MARINER y SURDAM (1970) sugirieron que bajo ciertas circunstancias las

zeolitas son formadas en lagos salinos a partir de geles aluminosilicatados, su relación Si/Al dependerá de dicha relación en las aguas del lago.

La mayoría de las zeolitas de los depósitos sedimentarios se han formado por reacción de cenizas volcánicas (vidrio) con aguas procedente de lagos o del mar, sin embargo existen otros materiales (aluminosilicatos) que han servido como reactivos. Teniendo tiempo suficiente y un medio químico apropiado, la mayoría de los reactivos ricos en sílice se pueden transformar en zeolitas cristalinas. Por ejemplo, las conchas silíceas de pequeños organismos marinos pueden haber sido el origen de las zeolitas encontradas en los depósitos abisales marinos (BOLES, 1977).

Las zeolitas se forman muy fácilmente en medios alcalinos ( $\text{pH} > 8$ ) a causa de que la solubilidad de la sílice es mayor a estos pH, siendo mayor el suministro de los mas esenciales reactivos. Así mismo como el Ca, Na y K son necesarios en su estructura, las zeolitas tienden a formarse en los medios en que tales elementos son abundantes.

El efecto del tiempo, en muchos casos puede ser considerado de igual manera que la temperatura. En sistemas hidrotermales sobre los que actúa la presión y en donde la temperatura excede los  $100^{\circ}\text{C}$ , las zeolitas pueden ser sintetizadas a partir de materiales vítricos en solo pocas horas, principalmente a causa de que al incrementarse la temperatura, aumenta la solubilidad del Si y de los otros reactivos, incrementándose como consecuencia de ésto las proporciones entre la disolución de los reactivos y la formación de zeolitas (HAWKINS, 1981).

El tiempo que requiere la formación de las zeolitas en un sistema natural probablemente varía de pocas horas a más de  $100^{\circ}\text{C}$ , a varios millones de años a las bajas temperaturas encontradas en muchos sistemas sedimentarios.

A pesar de que la laumontita está presente en viejas rocas del paleozoico (240-570 m.a.) la mayoría de los sedimentos ricos en zeolitas son, hablando en términos geológicos, jóvenes, se encuentran en sedimentos desde el cretáceo (63-96 m.a.) hasta el holoceno ( $< 10.000$  m.a.) esta distribución en el tiempo refleja el hecho de que la mayoría de las zeolitas no son termodinámicamente estables, pero a la larga, son metastables con respecto a los feldspatos y a las arcillas.

La ausencia de zeolitas en rocas antiguas, no es debido probablemente a que no se pudieran formar en aquellos tiempos, sino debido a su fracaso a persistir, pues existe una tendencia a transformarse en respuesta a los cambios en las condiciones físico-químicas,

como se ha observado en los estratos minerales de la mayoría de los depósitos de las zeolitas naturales. A pesar del hecho de que las zeolitas aparecen solo en fases transitorias en un tiempo geológico, su razón de transformación a minerales más estables es muy lenta generalmente en las condiciones cerca de la superficie, esos materiales pueden persistir indefinidamente.

#### **D. ZEOLITAS EN MEDIOS EDAFICOS**

Este apartado ha sido entresacado en su mayor parte de los trabajos de MING y DIXON (1987) y MING y MUMPTON (1989). En los últimos 30 años, los minerales zeolíticos han sido identificados con creciente regularidad como un constituyente común de las rocas sedimentarias de origen volcánico del Cenozoico y en rocas piroclásticas alteradas (HAY, 1966; MUMPTON, 1973; MUNSON y SHEPPARD, 1974). Su presencia en suelos, sin embargo, es poco conocida y solo recientemente han ganado popularidad con el descubrimiento de estos minerales en los suelos y por sus atractivas propiedades que propician su uso en una gran variedad de prácticas agrícolas.

En la bibliografía existen numerosos trabajos, en los que se describe su presencia en estos medios, que comprenden todo tipo de suelos, desde Mollisoles de Tejas a suelos fríos y áridos de la Antártida.

En todos estos trabajos, las zeolitas han sido señaladas como (1) se presentan en suelos salinos, alcalinos, donde se han formado "in situ"; (2) se presentan como fases residuales en suelos con material de origen ricos en zeolitas; y (3) se presentan como fases introducidas en el suelo por adiciones eólicas o deposiciones fluviales.

En la mayoría de las ocasiones, la presencia de las zeolitas en el suelo ha estado influenciada por una actividad volcánica previa, sin embargo este volcanismo previo no es necesario. En la naturaleza hay más de 40 zeolitas, pero solo 9 de ellas, se han encontrado en esos medios. La clinoptilolita es la zeolita más abundante encontrada en el suelo.

La persistencia de zeolitas en los suelos, es debido en parte a la baja intensidad de alteración en los medios en que ellas se presentan.

Las zeolitas en el suelo están asociadas con sistemas complejos de minerales heterogéneos como pueden ser el cuarzo, feldespatos, calcita y smectita. También

aparecen en estos suelos, materiales poco cristalinos como los óxidos de Fe y Mn y fases no minerales como la materia orgánica.

### **Clasificación.**

Recientemente MING y MUMPTON (1989) han propuesto un sistema de clasificación basado en el origen de las zeolitas, según estos autores las zeolitas pueden tener un origen **pedogénico** cuando se han formado "in situ" en los suelos, es decir que han cristalizado durante la formación del suelo. O bien un origen **litogénico** si han sido "heredadas" en suelos con material de origen rico en zeolitas, o por aportes eólicos o fluviales de otros lugares.

Los distintos tipos de presencia en el suelo son según esta clasificación: (1) zeolitas pedogénicas en suelos salino, alcalinos que no tienen origen volcánico; (2) zeolitas pedogénicas en suelos salinos, alcalinos de origen volcánico; (3) zeolitas litogénicas en suelos con material de origen volcánico residual; (4) zeolitas litogénicas en suelos por adición eólica o deposición fluvial (5) zeolitas en otros medios edáficos.

#### **1. Zeolitas pedogénicas en suelos afectados por sales, que no tienen origen volcánico.**

Condiciones alcalinas (pH superiores a 9 y altos contenidos de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) son necesarias para la formación "in situ" de zeolitas en suelos sin la influencia previa de actividad volcánica. Varias zeolitas se han encontrado en este tipo de suelos como son la analcima, phillipsita y clinoptilolita. De las tres citadas, la analcima parece ser la zeolita pedogénica más abundante. Esta se ha encontrado en suelos fuertemente alcalinos en regiones semiáridas (BALDAR y WHITTIG, 1968; HAY, 1970; FRANKART, et al, 1970; TRAVNIKOVA, et al, 1973). La persistencia de estas zeolitas en estos medios es probablemente debido a la baja intensidad de alteración o régimen de lavados combinado con las condiciones químicas de esos suelos.

La analcima parece estar restringida a suelos con alto  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y con pH 9 o superior. Esas condiciones favorecen la disolución de aluminosilicatos (p.e. esmectita) suministrando Al y Si a la solución del suelo (MARINER y SURDAM, 1970). La evaporación de dicha solución durante los períodos de calor da lugar a que los constituyentes solubles se

concentren en la solución, que se encuentra saturada con respecto a la zeolita (primeramente la analcima) produciéndose la cristalización de ésta.

En suelos sódicos del Valle de S. Joaquín, California, ha sido encontrado un 22% de analcima, dicha zeolita se concentra cerca de la superficie y decrece con la profundidad del perfil (EL-NAHAL y WHITTIG, 1973).

Otras referencias de analcima en los suelos, incluyen suelos sódicos de Rusizi Plain, Burundi (FRANKART y HERBILLON, 1970), y de la antigua Unión Soviética (TRAVNIKOVA et al, 1973) y en suelos fluviales no tobáceos cerca de Olduvai Gorge, Tanzania (HAY, 1970).

Menores cantidades de phillipsita, chabazita y natrolita han sido señaladas en suelos alcalinos (HAY, 1970; TRAVNIKOVA, et al 1973).

La clinoptilolita ha sido identificada por SPIERS et al (1984), en suelos sódicos ligeramente alterados de Canadá que no han tenido aparentemente influencia volcánica. Los autores sugieren que la desilificación de las esmectitas puede haber sido el origen del Si para la cristalización de la clinoptilolita directamente a partir de la solución del suelo. La clinoptilolita era originada en una zona de activa solodización (zona a partir de la cual el Na y la sales eran lavadas) a 40 cm (horizonte A) de la superficie del suelo, sin embargo, no fueron detectadas zeolitas por debajo de esta profundidad (en los horizontes B y C). La zeolita se concentra en la fracción arcilla gruesa (0.002-0.001 mm) y en la fracción limo fino y medio (0.02-0.002 mm). En la fracción arcilla del horizonte a 40 cm del suelo había un 10% de clinoptilolita (SPIERS et al, 1984).

## **2. Zeolitas pedogénicas en suelos afectados por sales de origen volcánico**

Los depósitos de lagos salinos, alcalinos de sedimentos volcánicos han sido reconocidos como los medios ideales para la formación de zeolitas. Bajo condiciones alcalinas, el vidrio altamente reactivo sufre la disolución y liberación de Si y Al dentro de la solución. Los factores químicos que controlan la formación de zeolitas en estos medios son: la proporción de cationes, pH, proporción Si/Al, actividad de Si, actividad del agua, y salinidad (SURDAM y SHEPPARD, 1978). Aparentemente, altas concentraciones en la solución de Si y Al y altos pH son necesarios para la formación de zeolitas.

La formación de zeolitas en los depósitos de lagos salinos, alcalinos ha sido estudiada

por SURDAM y SHEPPARD (1978) y por MARINER y SURDAM (1970).

Las zeolitas originadas en los suelos afectados por sales generalmente tienen altos contenidos de Na y son la analcima, phillipsita, natrolita y chabazita, que se encuentran de forma abundante en suelos de Olduvai Gorge, Tanzania (HAY, 1963; 1970; 1978).

Si bien la mayoría de las zeolitas se han originado en regiones cálidas y áridas, es posible que también estén presentes en suelos de regiones frías. GIBSON et al (1983) detectaron chabazita en un suelo salino desértico frío de Wright Valley, Antártida. Esta área es conocida por haber tenido actividad volcánica en períodos recientes. Las zeolitas eran frágiles, euhedrales y no estaban fracturadas por lo que sugieren que su formación ha sido "in situ".

### 3. Zeolitas litogénicas heredadas de material de origen volcánico.

La alteración zeolítica del vidrio volcánico en sistemas hidrológicos abiertos es muy común bajo específicas condiciones fisicoquímicas (HAY, 1963). Las aguas de infiltración que atraviesan los depósitos de materiales volcánicos o de vidrios volcánicos resultan enriquecidas por la disolución de Si y Al así como en cationes alcalinos y alcalino-térreos. Cuando la solubilidad de la zeolita es sobrepasada, éstas precipitan en la solución donde el vidrio volcánico ha sido disuelto.

Tales zeolitas permanecen como un residuo del material de origen durante la formación del suelo y son de este modo heredadas en suelos desarrollados sobre este tipo de depósitos, con tal que los medios químicos del suelo permitan a las zeolitas ser conservadas. Varias zeolitas litogénicas pueden haber sido heredadas a partir de material de origen tobáceo como por ejemplo clinoptilolita, mordenita, analcima, chabazita y gismondina.

La principal zeolita en tales suelos es la clinoptilolita que ha sido señalada en suelos salino-sódicos de la antigua URSS que contienen cantidades apreciables de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$  (TRAVNIKOVA et al, 1973), en suelos desarrollados sobre sedimentos tobáceos de la Formación del Salt Lake en Utah (SOUTHARD y KOLESAR, 1978), en Rumania suelos desarrollados sobre sedimentos tobáceos (ASDUROV et al, 1978), en suelos cubiertos de tobas zeolíticas de la Formación de Tascotal en el área de Big Ben del suroeste de Texas

(JACOB y ALLEN, 1990), y en suelos calcáreos derivados de sedimentos tobáceos ricos en clinoptilolita de la Formación Catahoula en el sur de Texas (MING y DIXON, 1986). En este último trabajo, alrededor 2-5% de esta zeolita era cuantificada en el horizonte A, aumentando progresivamente la concentración con la profundidad del perfil, hasta llegar a un 20%. La mayoría de la zeolita estaba concentrada en la fracción limo (0.02-0.002 mm)(MING y DIXON, 1986).

La chabazita cálcica y gismondina han sido reseñadas en suelos calcáreos desarrollados sobre sedimentos lacustres alterados de depósitos volcánicos en el sur de la Italia central (PORTEGIES ZWART et al, 1975).

Debido a la relativa baja estabilidad de la mayoría de las zeolitas en medios ácidos, es posible considerar su ausencia en suelos ácidos, sin embargo BROCKHEIM y BALLARD (1975) encontraron analcima en un suelo hidrotermal de pH=2 del Mt Baker, Washington. En una formación similar KIRKMAN (1976) encuentra mordenita en la fracción arcilla de un horizonte superficial (pH=5.7) de Rotomahana, Nueva Zelanda. La actividad hidrotermal es común en el área, sugiriendo la preexistencia de vidrios volcánicos hidrotermalmente alterados a mordenita siendo luego estas zeolitas incorporadas al suelo.

#### **4. Zeolitas litogénicas agregadas a los suelos a causa de deposiciones eólicas y fluviales.**

Debido al bajo peso específico de estos minerales (1.9-2.2 p.e.) superficies erosionadas ricas en zeolitas como pueden ser las tobas volcánicas, pueden ser transportadas y llevadas a considerables distancias por el viento o por las aguas y ser depositadas en la superficie del suelo. Puesto que la adición de zeolitas ocurre sobre la superficie del suelo, grandes cantidades de ellas (clinoptilolita, phillipsita, estilbita, chabazita) se pueden esperar en el horizonte A. Por ejemplo, dos suelos un vertisol y un mollisol asociado sobre una arenisca tobácea en las tobas de Norwood del Oligoceno en el Norte de Utah contienen sustanciales cantidades de zeolitas que decrecen con la profundidad (GRAHAM y SOUTHARD, 1983). La clinoptilolita y heulandita están ausentes o casi ausentes en el horizonte C, en ambos suelos. La baja densidad aparente de las tobas zeolíticas y la distribución de las

zeolitas en estos suelos sugieren que este material era probablemente depositado por procesos eólicos. Los altos contenidos en la fracción limo y la presencia de ciertos minerales no originados en el subsuelo apoyan la evidencia de adiciones eólicas. GRAHAM y SOUTHARD (1983) indicaron como el área de origen de esos sedimentos eólicos, al Snake River Plain en Idaho a unos 250 km al noroeste, sin embargo, es posible que el origen pueda estar próximo a los afloramientos de tobas ricas en clinoptilolita de la formación del Lago Salado en Utah (SOUTHARD y KOLESAR, 1978).

Las zeolitas en sedimentos tobáceos pueden haber sido transportadas a considerables distancias por el agua siendo depositadas en suelos aluviales (GORBUNOV y BOBROVITSKIY, 1973; MING y DIXON, 1986). En suelos aluviales es común la presencia de clinoptilolita a menos de 200 Km de Río Grande en las llanuras de inundación en el sur de Texas. Esas zeolitas pueden representar a los materiales detríticos de tobas zeolíticas y suelos de Catahoula y la de la formación Jackson y lechos tobáceos de Trans-Pecos Texas que han sido transportados por el río. Las zeolitas se encuentran fundamentalmente en la fracción limo y constituyen poco más del 5% del total del suelo.

Una presencia similar de clinoptilolita y heulandita es común en suelos aluviales a lo largo de las regiones bajas del Río Rioni en la antigua Unión Soviética, dichas zeolitas disminuyen con la profundidad del suelo y coexisten con caolinita, "hidromica", clorita, vermiculita, esmectita, e interestratificados al azar mica/esmectita, por lo que se sostiene que la mayoría de esos sedimentos proceden de una toba zeolítica silícea que ha sido transportada río abajo por un afluente del Río Rioni (GORBUNOV y BOBROVITSKIY, 1973).

### **5. Zeolitas en otros medios edáficos**

Existen algunas referencias de zeolitas en suelos que no pueden ser explicadas por las anteriores categorías, porejemplo (BROWN et al, 1969) señalan la presencia de clinoptilolita y/o heulandita en un suelo calcáreo sobre rocas silíceas de las series Harvell en el suroeste de Inglaterra en el que no existe aparente evidencia de la presencia de materiales volcánicos. El alto  $K^+$  de cambio en estos suelos ha sido atribuido a la presencia de minerales zeolíticos (TALIBUDEEN y WEIR, 1972). Por otra parte, BROGOWSKI et

al. (1980,1983) sugieren la posibilidad de que se encuentren zeolitas en suelos aluviales de Polonia en base al SEM, sin embargo no fueron identificados de forma definitiva por análisis de DRX.

### **E. APLICACIONES AGRONOMICAS.**

Las aplicaciones de las zeolitas en agronomía y horticultura se podrían denominar bajo el título genérico de "zeoagricultura", nombre de una conferencia celebrada en 1982 sobre dicho tema, las diversas ponencias de dicha conferencia han sido recogidas en un libro editado por POND y MUMPTON (1984).

Continuando la línea seguida por los primeros trabajos realizados fundamentalmente en Japón, donde han sido usadas durante años como acondicionadores del suelo, en los últimos años numerosos estudios han sido conducidos en EEUU al uso potencial de los minerales zeolíticos en la agricultura. Basados en sus atractivas propiedades de intercambio catiónico, adsorción e hidratación las zeolitas naturales parecen actuar como fertilizantes de liberación lenta proporcionando K y nitrógeno a los suelos agrícolas, como soporte de herbicidas, fungicidas e insecticidas, como posible trampa para los metales pesados contaminantes en suelos acondicionados con lodos de depuradoras y como agentes ablandadores para fertilizantes y piensos almacenados. Su adición a la dieta normal de cerdos, gallinas y rumiantes ha dado como resultado un incremento en el peso y mayor eficiencia en la alimentación, con un simultáneo decrecimiento en la incidencia de enfermedades intestinales, especialmente común en animales jóvenes (MUMPTON y FISHMAN, 1977).

Las zeolitas también han demostrado eliminar el olor e incrementar el contenido de nutrientes de los excrementos de animales, por tanto mejorando el valor fertilizante del estiércol

(ONAGI, 1965; KONDO y WAGAI, 1968; KOELLIKER et al., 1980; MINER, 1984; MUMPTON, 1984).

#### **Fertilizantes y acondicionadores del suelo.**

Debido a su alta capacidad de intercambio catiónico y su retención de agua, las zeolitas han sido usadas intensivamente en Japón como acondicionadores de suelos de

texturas gruesas (HSU, et al 1967; MINATO, 1968). Diversos trabajos japoneses han señalado incrementos significativos en la producción de los cultivos cuando las zeolitas eran añadidas a suelos de textura gruesa. En EEUU la mayoría de los estudios se han realizado en invernaderos y laboratorios, proporcionando resultados variados en el uso de las zeolitas en la mejora de los cultivos

Varias zeolitas naturales tales como la clinoptilolita, phillipsita y erionita pueden ser utilizadas como acondicionadores del suelo y potencialmente reducir las pérdidas de nitrógeno de los fertilizantes amoniacales, restringiendo la volatilización de amonio o las pérdidas por lavado de nitratos. En última instancia, estos minerales pueden proveer de nutrientes tales como  $K^+$  para el incremento de los cultivos (McCASLIN y BOYLE, 1980). BARBARICK y PIRELA (1984) en una revisión han tratado ampliamente el uso de las zeolitas en agronomía y horticultura.

La pronunciada selectividad de la clinoptilolita para los grandes cationes, tales como el  $NH_4^+$  y  $K^+$ , ha sido también explotada en este campo para la preparación de fertilizantes químicos, éstos presentan una lenta liberación de esos elementos al suelo y así son más eficientes su disposición para las plantas (PIRELA et al, 1984). Una gran proporción de sitios de intercambio de algunas zeolitas están ocupados con  $K^+$  y por lo tanto pueden servir como fertilizantes-K de liberación lenta (HERSHEY et al, 1980). Además puesto que la clinoptilolita es usada para eliminar  $NH_4^+$  de las aguas residuales (MERCER et al, 1970) los subproductos saturados en amonio pueden ser utilizados como fertilizantes nitrogenados.

Por otro lado, debido a su alta capacidad de retener amonio en sus canales que son inaccesibles a las bacterias Nitrosomonas y Nitrobacter pueden retardar la nitrificación bacteriana del  $NH_4^+$  y reducir las pérdidas por lavado de los fertilizantes del tipo amoniacales. Actuando como un reservorio de  $NH_4^+$  pueden también reducir la toxicidad de amonio que resulta de la sobreaplicación de fertilizantes basados en urea (LEWIS et al., 1984).

La selectividad para el amonio de las zeolitas era también explotada por VARRO (1977) en la formulación de un fertilizante consistente en una mezcla 1:1 de lodos de depuradoras, en donde la zeolita aparentemente controla la liberación de nitrógeno en el suelo de los componentes orgánicos del lodo.

Una aplicación especial desarrollada en Bulgaria y practicada intensamente en Cuba es el empleo de zeolitas como substratos artificiales, tales substratos son una mezcla de turba, vermiculita y zeolitas, esta práctica recibe el nombre de Zeoponía, los resultados del empleo de estos substratos han demostrado una alta eficacia en los enraizamientos de los esquejes

#### **Agentes ablandadores.**

La habilidad de la clinoptilolita para absorber el exceso de humedad, junto con las valiosas propiedades de intercambio catiónico que permiten una controlada liberación de micronutrientes tales como Fe, Zn, Cu, Mn y Co, ha creado un nuevo campo en la química de los fertilizantes en la prevención del endurecimiento y apelmazamiento de estos durante el almacenamiento así como en los piensos de los animales inhibiendo el desarrollo de moho (TORII, 1978, NAKAMURA y SHIMIZU, 1978).

#### **Portadores de pesticidas.**

De forma similar a las zeolitas sintéticas, las naturales tienen altas capacidades de adsorción en estado de deshidratación y altas C.C.C., lo que contribuyen a su capacidad como efectivos portadores de herbicidas, fungicidas e insecticidas. YOSHINAGA et al (1973) encuentra que la clinoptilolita es un substrato excelente para el bencil fosforotioato que controla el marchitamiento del tallo en el arroz. HAGIWARA (1980) ha desarrollado un insecticida, que presenta una mezcla de aceite de menta, aceite de alcanfor y cumarina en una zeolita deshidratada, siendo posteriormente liberada al exponerla en una atmósfera de humedad. Usando como base zeolitas naturales HAYASHIZAKI y TSUNEJI (1973) encuentran que la clinoptilolita es el doble más efectiva que un portador de herbicidas común.

### **Trampa para los metales pesados**

Debido a las propiedades de intercambio catiónico, ciertas zeolitas pueden ser usadas no solo como portadores de elementos nutrientes en los fertilizantes, sino también pueden ser explotadas como trampa para los metales indeseables inhibiendo su disposición en la cadena alimentaria. FUGII (1974) encuentra que con zeolitas naturales pulverizadas, reduce de forma eficaz la transferencia desde los suelos a las plantas de metales pesados añadidos a los fertilizantes, tales como Cu, Cd, Pb y Zn.

Dado el alto contenido de metales pesados en compost urbanos y en lodos residuales de estaciones de depuración que son actualmente utilizados en la agricultura como fertilizantes, en este campo se ha investigado, empleando clinoptilolita que presenta una marcada selectividad para los metales pesados (WEBER et al., 1984).

NISHITA et al., (1968) y NISHITA y HAUG (1972) encuentran que la adición de clinoptilolita a suelos contaminados con estroncio radioactivo ( $Sr^{90}$ ) da lugar a un marcado descenso del Sr disponible para las plantas, esta observación tiene una enorme importancia en el potencial tratamiento de la lluvia radioactiva que contamina muchos suelos.

Los estudios referidos a las aplicaciones de las zeolitas en agricultura, generalmente han sido conducidos a investigar dos aspectos referentes, a la zeolita como receptora por un lado y a las zeolitas que han sido pretratadas con elementos nutrientes, tales como potasio, amonio y varios metales traza, por otro lado. En ambos casos, la zeolita parece actuar como un reservorio, reteniendo tales elementos en su estructura para su lenta liberación a la solución del suelo y de ahí a las plantas, con lo cual se incrementa en su conjunto la eficiencia de tales aditivos, reduciéndose el coste total de la fertilización.

Los mayores resultados han sido logrados con cultivos tales como rábanos, zanahorias y remolacha, en donde el nitrógeno es un nutriente vital. Para cultivos en el campo tales como trigo, sorgo y maíz, los resultados han sido variados, algunos investigadores han logrado incrementar las cosechas mientras que otros no encuentran diferencias debido a la adición de zeolitas.

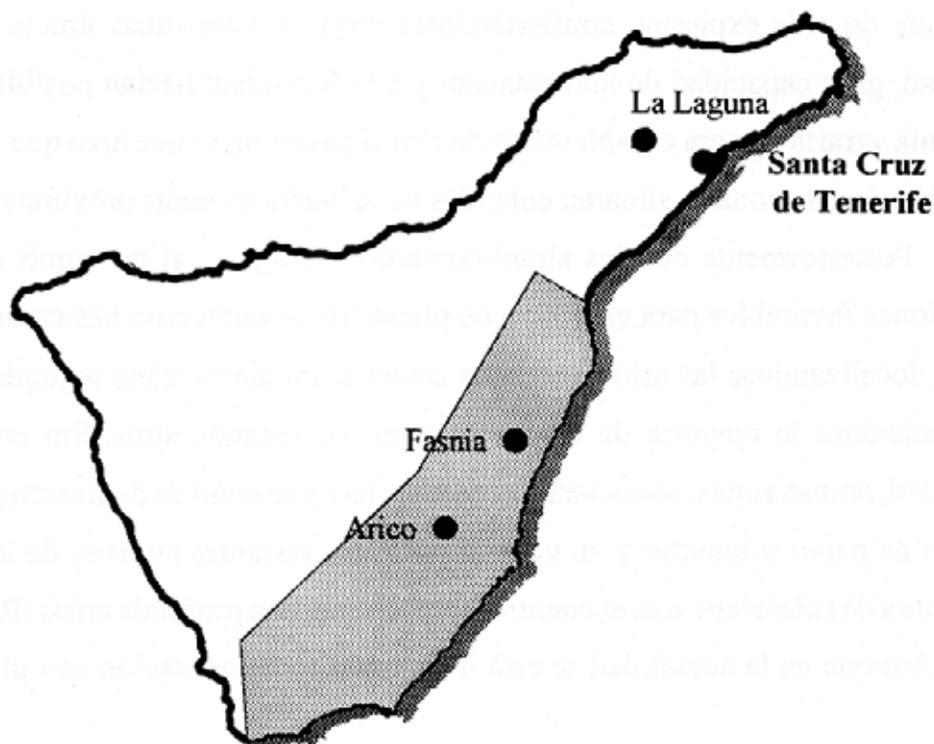
*Por tanto las zeolitas pueden ser añadidas al suelo directamente como aditivos (fertilizantes, acondicionadores) o indirectamente a través del sistema digestivo de los animales excretadas en la superficie del suelo. Sin embargo es poco conocida la estabilidad y los efectos a largo plazo de esas zeolitas adicionadas al suelo.*

*Por otra parte las zeolitas en los suelos, han sido poco estudiadas. Por lo que el estudio de su presencia y comportamiento en estos medios, es de gran ayuda a su utilización en las prácticas agrícolas.*

### III. SUELOS DESARROLLADOS SOBRE DEPOSITOS PUMITICOS

A pesar de la existencia de numerosos trabajos sobre los suelos de cultivo de Tenerife, son escasos los que hacen referencia a los suelos desarrollados sobre los depósitos pumíticos de Sur de la Isla (FERNANDEZ-CALDAS, 1981; CURBELO MUJICA, 1982; ESPINO-MESA, 1990) poniéndose de manifiesto en todos ellos unas características diferentes al resto de los suelos cultivados de la Isla y que comentaremos más adelante.

Estos depósitos pumíticos alcanzan un amplio desarrollo en el Sur y S.E. de la Isla, zona a la que se denomina Bandas del Sur, son una serie de depósitos piroclásticos de carácter sálico que comprenden puzzolanas, aglomerados de lapilli y tobas pumíticas, extendiéndose desde Guimar, Fasnia, Arico, Granadilla y Valle San Lorenzo. En la figura siguiente aparece marcada la zona donde se encuentran las Bandas del Sur.



En esta zona del Sur donde los suelos son escasos y de mala calidad, se ha creado un paisaje agrario original que ha logrado el más importante de los cambios agrarios que se

ha dado en las Islas en los últimos años, ya que el agricultor ha aprovechado la abundancia de estos depósitos bien cultivando directamente sobre ellos o bien, cultivando en “jable” (RODRIGUEZ, 1986).

El primero de ellos es al que nos vamos a referir en este estudio, se practica fundamentalmente en los municipios de Arico y Fasnía, como norma general el agricultor canario al realizar las labores de preparación de la tierra rompe parte del material tobáceo que con el tiempo se va transformando, mezclándose los elementos finos procedentes de esta fractura con los más gruesos que aún no han sufrido alteración, formándose de este modo el suelo donde se cultiva, por lo que no es un suelo propiamente dicho; sin embargo, en este estudio lo vamos a tratar como tal. Estos suelos se han utilizado intensivamente para el cultivo de papas, llegándose a obtener hasta cuatro cosechas al año con una alta productividad.

Las pumitas posibilitaban un cultivo de secano en una zona donde la aridez es manifiesta, sobre todo en las zonas altas, en cotas próximas a los 100 metros, pues las características térmicas de la zona, unido a las peculiaridades de las pumitas, fundamentalmente la naturaleza porosa de las partículas que hace que tengan una elevada superficie de área expuesta, confiriéndoles unas características únicas respecto a la humedad, gran capacidad de humectación y a la fertilidad, hacían posible una precaria economía agraria que era complementaria con el pastoreo, lo que hizo que los núcleos de población de esta zona se situaran colgados de la ladera en cotas próximas a los 700-900 metros. Posteriormente con los alumbramientos de aguas, al no reunir estos terrenos condiciones favorables para el cultivo de platanera, se dedicaron básicamente a papas y tomate, localizándose las primeras en las zonas de medianía y los segundos en la costa, abandonándose la mayoría de las pumitas en los secanos altos. Sin embargo, en la actualidad, ambas zonas, se encuentran en una clara situación de depresión puesto que los cultivos de papas y tomates y en general todos los restantes cultivos de la denominada agricultura de subsistencia se encuentran inmersos en una profunda crisis (RODRIGUEZ, 1986). Aunque en la actualidad se está intentando su recuperación con plantaciones de viñas.

Mientras que el segundo sistema, el “jable” es utilizado ampliamente en esta zona y consiste en recubrir el terreno que ha sido previamente sorribado, con aporte de suelos

de otros lugares de la Isla, con una delgada capa de estos materiales pumíticos, cumpliendo dos funciones de gran importancia en la agricultura de zonas áridas por un lado condensan la humedad ambiental y por otro actúan como "mulching", evitando fenómenos de evapotranspiración potencial.

Dado que estos suelos han sido poco estudiados, nos hemos permitido añadir unas consideraciones sobre la geología, clima, riego, fertilización y clasificación de estos suelos por otros autores.

### A. GEOLOGIA.

Existen algunos estudios sobre estos depósitos pumíticos (HAUSEN, 1955; FUSTER et al, 1968; BOOTH, 1973; ALONSO, 1989; etc), sin embargo los últimos trabajos (ALONSO, 1989) nos han resultado más interesantes para nuestro estudio.

Los depósitos pumíticos del sur consisten en piroclastos sálicos que se apoyan directamente sobre coladas fonolíticas de la serie II (serie Cañadas). La sucesión está cubierta en algunos puntos por coladas basálticas de la serie III, con las cuales se interstratifican parte de estos depósitos especialmente hacia el NE (zona de Fasnía).

Estas rocas son fundamentalmente fonolitas con alguna tendencia a los términos traquíticos. Tienen un carácter marcadamente perialcalino.

Se considera el área de las Cañadas como la principal zona de emisión de estos materiales, si bien es posible que algunos de los depósitos proceda de otros edificios sálicos situados a media altura en la ladera sur del edificio Cañadas.

El régimen de vientos en altura en dirección NO es una de las causas principales que originaron la dispersión (elíptica hacia el SE), de aquí su escasez en la zona norte.

Desde el punto de vista eruptivo, se han originado como consecuencia de erupciones de tipo pliniano.

Según CARRACEDO (1979) la edad paleomagnética de estos materiales piroclásticos sálicos se sitúa entre las épocas Matuyama post Jaramillo (0.69 m.a.-0.89 m.a) y Brunhes (0-0.69 m.a.). Coincidiendo otros autores que han datado al depósito más antiguo en 0.65 m.a. (ANCOECHEA et al, 1989) (ALONSO, 1989).

## **B. CLIMA.**

Es bien conocido que la climatografía árida y seca de esta vertiente Sur de la Isla se debe a la existencia de las barreras montañosas de la cordillera dorsal, que se extienden en dirección SO-NO, desde el Pico del Teide al Mazizo de Anaga y actúa como una pantalla, impidiendo el paso de los vientos alisios cargados de humedad.

No existen estaciones termopluviométricas completas en la zona, tan solo existen 5 estaciones pluviométricas y 3 estaciones termométricas en funcionamiento desde hace pocos años. En general puede decirse que la pluviometría no sobrepasa los 400 mm anuales, siendo los meses de enero y febrero los más lluviosos, mientras que julio y agosto son los más secos. El clima por tanto debe considerarse como árido, con gran falta de agua.

## **C. RIEGO.**

En esta zona de la Isla y debido a la comentada escasez de precipitaciones existe poca disponibilidad de aguas de buena calidad para el riego. Este se efectúa con aguas de galerías, que en general son bicarbonatadas, ya que las de pozo son aguas malas, muy cloruradas, en ocasiones se riega con mezcla de ambas.

## **D. FERTILIZACION.**

Como norma general, el agricultor canario en estos suelos procede a una excesiva fertilización empleando fundamentalmente:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y superfosfatos, ocasionando grandes desequilibrios tanto del complejo de cambio del suelo como nutricionales (acidificación, salinidad, etc).

## **E. CLASIFICACION.**

Estos suelos se podrían clasificar como vitrandic torriortens . Aunque algunos autores los han clasificado como camborthids xerollicos (DEL CASTILLO, et al 1991).

## **F. ANALOGIA CON OTROS SUELOS DEL MUNDO**

Los suelos desarrollados sobre pumitas, son abundantes en Oregon y otras partes del Oeste de EEUU, también abundan en Nueva Zelanda soportando muchos de ellos una vegetación forestal. Estos suelos son de texturas gruesas, a menudo con gran proporción de gravas. Con propiedades físicas (COCHRAN et al 1967) y químicas (CHICHESTER et al, 1969) peculiares derivadas en su mayoría de la estructura vesicular de sus partículas.

## **G. ANTECEDENTES DEL ESTUDIO**

Los resultados obtenidos en el proyecto de investigación sobre los suelos agrícolas de Tenerife (FERNANDEZ-CALDAS, 1981), en los municipios de Arico y Fasnia aparecen unas altas concentraciones de Na y K de cambio, presentando un valor medio de 25 meq/100 g para la suma de Na y K, valor éste muy superior al resto de las zonas de la Isla estudiadas, dando lugar a una serie de desequilibrios en las relaciones:  $K \times 100 / (Ca+Mg)$  y  $Mg/K$ .

Dado estas características, nos planteamos un estudio más profundo de estos suelos en cuanto a las propiedades físico-químicas, con especial atención al carácter sódico y a su complejo de cambio, teniendo como precedente que el origen de estas anomalías y esta sodicidad puede ser inducido por la presencia de zeolitas en estos suelos.



**CAPITULO 1**  
**ESTUDIO DE LOS SUELOS PUMITICOS**



## **OBJETIVOS**

Dados los antecedentes de este estudio, en primer lugar vamos a estudiar el nivel y tipo de salinidad en estos suelos. En una segunda parte estudiaremos su complejo de cambio por los métodos convencionales (BOWER et al 1952) y en último lugar estudiaremos la C.C.C. y los cationes extraíbles por el método seguido por BALDAR y WHITTIG (1968).



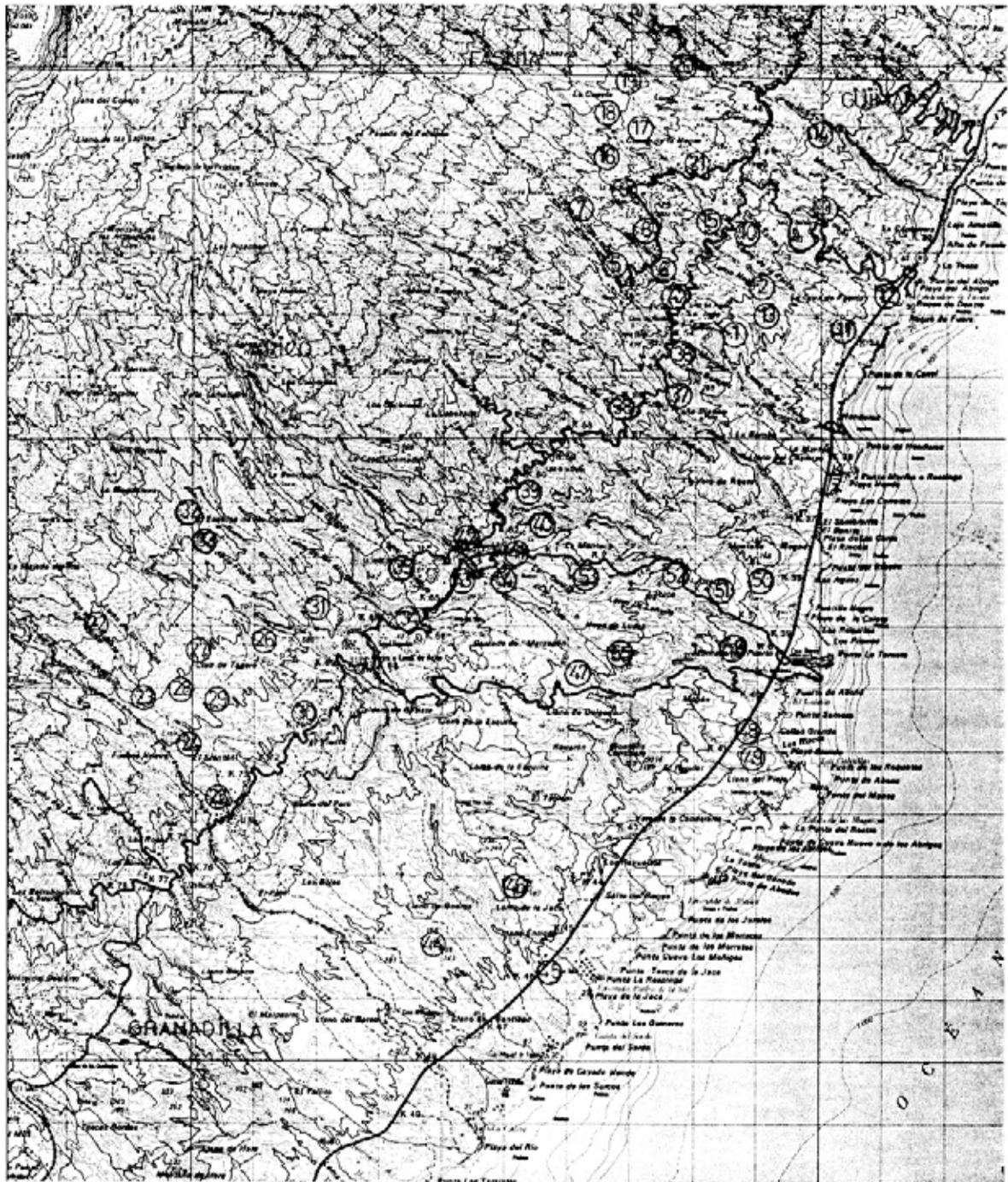
## **MATERIAL Y METODOS**



## I. MATERIAL

Los suelos elegidos para este estudio, son los suelos pumíticos que se encuentran situados en el Sur de la Isla de Tenerife, en la introducción ya hemos dedicado un amplio apartado a la descripción de dichos suelos así como a las condiciones en que se encuentran.

Se realizó un estudio general de reconocimiento de 56 muestras de suelos tomadas al azar y a distintas altitudes en los municipios de Arico y Fasnia, como aparece en la fig. 1, en donde fue recogida la capa arable (0-30 cm de profundidad), todos ellos desarrollados sobre tobas pumíticas y en los que no se había practicado la sorriba.



## **II. METODOS**

### **A. Propiedades Físicas**

#### **1. Análisis Granulométrico.**

Ha sido utilizado el método de la Pipeta (KILMER et al, 1949); previa eliminación de la materia orgánica, dispersando el suelo con hexametáfosfato sódico.

### **B. Propiedades Químicas**

#### **1. pH.**

Se determinó en un pH-metro digital CRISON 501 con electrodo de vidrio, en suspensión acuosa (relación 1:2.5) y en KCl 1N (relación 1:2.5).

#### **2. Materia Orgánica.**

El contenido de materia orgánica se realizó por el método de WALKLEY y BLACK (1935), mediante oxidación de ésta, con el calor de la reacción que se genera al mezclar el ácido sulfúrico concentrado y la solución diluida de dicromato potásico.

#### **3. Fósforo Asimilable.**

Mediante extracción por el método Olsen (OLSEN et al, 1954) determinándose el extracto por espectrofotetría UV-VIS de acuerdo con el método de MURPHY y RILEY

(1962) adaptado por WATANABE y OLSEN (1965): con la reducción del complejo molibdifosfato amónico por el ácido ascórbico en presencia de antimonio.

#### 4. Caracterización del Estado de Salinidad.

##### a. Pasta saturada y extractos.

El extracto de saturación del suelo fue realizado por el método de Richards (U.S. Salinity laboratory Staff, 1954).

Se prepara añadiendo a 300 gr. de suelo agua destilada, agitando hasta que se alcanza el punto de saturación.

La mezcla se deja en reposo una hora o más, al cabo de la misma debe comprobarse la saturación y rectificar si es preciso y se deja reposar 24 horas de equilibrio. El extracto se recoge por succión a vacío en un embudo Büchner.

Se realizó a su vez el extracto 1:5, según el método recomendado por el USSL (U.S. Salinity Laboratory Staff, 1954). Se pesan 10 gr de muestra y se añaden 50 ml de agua destilada. Se agita durante 30 minutos y se centrifuga y se recoge el sobrenadante, una vez filtrado.

En ambos extractos se determinaron, la conductividad eléctrica (C.E.), y los cationes y aniones solubles ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  se midieron por complexometría, mientras que  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  se midieron por emisión en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 2380. En cuanto a los aniones,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$  fueron medidos por valoración volumétrica, los  $\text{Cl}^-$  por volumetría siguiendo el método de Mohr y los  $\text{SO}_4^{2-}$  por turbidimetría, siguiendo los métodos tanto en los aniones como en los cationes señalados por BLACK, et al (1965).

La conductividad eléctrica se determinó en la solución del suelo en el extracto de saturación y en el extracto 1:5, en un conductímetro CRISON 522 a 25° C.

**b. Relación de adsorción de sodio (SAR), Porcentaje de sodio intercambiable (PSI), Relación de sodio intercambiable (RSI) y Porcentaje de sodio de cambio (ESP).**

Los valores del SAR se calcularon a partir de la relación:

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{\frac{Ca+Mg}{2}}}$$

Donde el Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> son las concentraciones de los cationes solubles del extracto de pasta saturada, expresadas en meq/l.

El PSI se estimó a través de la ecuación encontrada por el U. S. Salinity Laboratory (1954)

$$PSI = 100 (-0.0126 + 0.01475 SAR) / [1 + (-0.0126 + 0.01475 SAR)]$$

El RSI se calculó a través de la fórmula:

$$Na / (C.C.C. - Na)$$

Donde Na es el Na cambiabile y C.C.C. la capacidad de cambio catiónica expresados en meq/100 g.

El ESP se calculó mediante la expresión:

$$(Na / C.C.C.) \times 100$$

## **5. Caracterización del Complejo de Cambio.**

### **a. Cationes cambiabiles.**

Se determinaron tanto en el suelo total (fracción < 2 mm) como en la fracción arena dado su elevado contenido, por dos métodos:

i) método del acetato amónico:

A una muestra de 5 g. de suelo se añaden 33 ml. de la solución de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1N pH 7 y se agita durante 5 minutos. Se centrifuga a 4500 r.p.m. durante 5 minutos filtrando a continuación el sobrenadante y recogiénose en un matraz aforado de 100 ml. Esta operación se repite 3 veces enrasando a 100 ml. A partir de esta solución se determinaron los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  por absorción atómica,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  por emisión en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 2380.

Dado que la extracción con acetato amónico extrae junto a los cationes considerados como cambiables, los correspondientes a los cationes solubles en agua, a los valores de los cationes "extraíbles" con  $\text{NH}_4\text{OAc}$  se les restaron los cationes del extracto de saturación.

ii) método de EL-NAHAL y WHITTIG (1973) que es exactamente igual al anterior pero con la salvedad de que la solución extractante es  $\text{BaCl}_2$  0.2 N (tamponado a pH 8.2 con trietanolamina).

**b. Capacidad de cambio catiónica (C.C.C.).**

Para la determinación de la capacidad de cambio catiónica, tanto del suelo total como en la fracción arena se ensayaron dos métodos: el método de BOWER et al (1952) y una modificación de éste hecha por BALDAR y WHITTIG (1968); en ambos, el tiempo de agitación de la muestra en lugar de ser de 5 minutos como indica este método, es de 30 minutos, para que el proceso de cambio sea virtualmente completo (SCHULZ et al, 1964).

i) Método de BOWER et al (1952): Saturación con una solución de  $\text{NaOAc}$  1N a pH 8.2 y desplazamiento de este  $\text{Na}^+$  por una solución de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1N a pH 7.

Se pesan 5 g. de suelo en tubos de centrifuga de 50 ml., se añaden 33 ml de  $\text{NaOAc}$  1N pH 8.2, se agita durante 30 minutos y se centrifuga a 4500 r.p.m. filtrando el

sobrenadante. Se repite esta operación 3 veces, a continuación se añade a la muestra 33 ml. de etanol (95%), se agita 5 minutos y se centrifuga hasta que el sobrenadante esté claro. Esta operación se repite tantas veces como sea necesario hasta que la conductividad del sobrenadante sea inferior a 40 mmhos/cm. Posteriormente se añaden 33 ml. de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1N pH 7, se agita 30 minutos, se centrifuga y se recoge el sobrenadante en un matraz aforado de 100 ml. Se efectúa esta operación 3 veces, enrasando finalmente a 100 ml.

ii) Se ha seguido la técnica de BALDAR y WHITTIG (1968).

Al igual que el método anterior, se satura con  $\text{NaOAc}$  1N pH 7, el exceso de sal se lava con etanol al 95% pero en este caso el  $\text{Na}^+$  es desplazado con  $\text{BaCl}_2$  0.2 N (tamponado a pH 8.2 con Trietanolamina).

El  $\text{Na}^+$  desplazado en ambos casos se determinó por emisión en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 2380.

### C. Caracterización Mineralógica.

Análisis mineralógico de la fracción arena.

Se realizó por el método indicado por PEREZ MATEOS (1965) para el análisis mineralógico de la fracción arena.

Una vez separada la fracción arena del suelo, se seleccionaron aquellas partículas de diámetro comprendido entre 0.5 y 0.05 mm., pasándolas por un tamiz de 0.05 mm, a esta fracción resultante se le sometió a la acción del HCl en frío para destruir los carbonatos, también fue tratada con ditionito sódico en caliente, con el fin de eliminar los óxidos de hierro que puedan recubrir los granos.

Posteriormente, se somete a la acción del bromoformo de densidad 2.9 en embudos de decantación, para separar dos fracciones, una densa (p.e.>2.9) y una fracción ligera (p.e.<2.9).

La fracción densa fue montada utilizando como medio de inmersión Bálsamo de Canadá, para su estudio al microscopio óptico, mientras que para la observación de la fracción ligera al microscopio, fue por inclusión de los granos minerales en una mezcla de nitrobenzol y clorobenzol.

### **D. Tratamiento Estadístico**

Fue realizada por un sistema estadístico gráfico "STATGRAPHICS" versión 5.

En las tablas correspondientes al estudio estadístico del contraste de hipótesis en la columna de los parámetros de valores medios corresponde siempre a valores medios de la muestra. Y el parámetro  $\mu$  de la columna hipótesis aceptada corresponde al valor medio de la población.



## **RESULTADOS Y DISCUSION**



## **I. CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS GENERALES**

En las tablas 1, 2 y 3 aparecen las características físico-químicas más importantes de estos suelos. Los valores de las distintas propiedades que aparecen en dichas tablas fueron tipificados previamente, detectando en algunos de ellos valores atípicos que se alejan de la distribución normal por diferentes causas, en ocasiones desconocidas, dichos valores atípicos son marcados con un asterisco (\*) en las tablas y han sido eliminados en el estudio estadístico posterior.

La discusión de los valores obtenidos en el complejo de cambio se hará en los apartados correspondientes de este capítulo.

TABLA 1

Muestra	Arcilla	Limo	Arena	pH(H <sub>2</sub> O)	pH(KCl)	M.O.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	%					%	ppm
1	9.00	10.00	81.00	5.04	4.35	0.89	300
2	11.00	22.00	67.00	9.25	7.78	3.07 *	320
3	12.00	13.00	75.00	6.91	5.99	1.52	155
4	11.00	8.00	81.00	8.48	7.35	1.76	191
5	15.00	13.00	72.00	7.82	7.02	2.48	258
6	11.00	7.00	82.00	7.10	6.48	0.83	29
7	19.00	29.00 *	52.00	7.02	6.40	3.51 *	203
8	12.00	16.00	72.00	8.21	7.06	1.79	103
9	16.00	19.00	65.00	6.13	5.33	2.14	289
10	12.00	16.00	72.00	4.60	3.80	2.79	361
11	12.00	18.00	70.00	7.52	6.91	1.52	140
12	16.00	14.00	70.00	5.48	4.55	1.17	137
13	13.00	19.00	68.00	9.29	7.84	3.10 *	80
14	13.00	18.00	69.00	6.53	6.04	3.10 *	229
15	21.00	19.00	60.00	5.79	5.19	2.48	229
16	13.00	11.00	76.00	6.05	4.97	1.65	94
17	11.00	8.00	81.00	7.96	6.22	0.62	31
18	17.00	18.00	65.00	4.08	3.43	1.10	114
19	12.00	14.00	74.00	5.35	4.40	1.86	74
20	14.00	10.00	76.00	6.94	5.56	0.96	44
21	16.00	20.00	64.00	4.52	3.50	1.93	212
22	14.00	11.00	74.00	4.08	3.12	1.38	275
23	21.00	26.00	53.00	7.24	6.08	2.42	40
24	21.00	19.00	60.00	8.01	7.23	1.58	143
25	19.00	21.00	60.00	7.78	6.80	2.18	366
26	19.00	19.00	62.00	4.16	3.28	1.65	455 *
27	19.00	17.00	64.00	5.58	4.68	1.17	168
28	17.00	15.00	68.00	7.22	5.30	0.70	28
29	12.00	12.00	76.00	5.61	4.50	0.55 *	69
30	20.00	19.00	61.00	4.28	3.48	2.73	424 *
31	12.00	15.00	73.00	6.62	5.77	1.25	74
32	22.00	20.00	58.00	5.96	5.08	1.65	46
33	13.00	13.00	74.00	8.92	7.20	1.56	69
34	17.00	17.00	66.00	5.72	4.44	1.56	72
35	21.00	36.00 *	43.00 *	7.85	6.93	2.27	77
36	14.00	12.00	74.00	4.68	3.72	0.89	183
37	14.00	19.00	67.00	5.78	4.90	0.93	149
38	16.00	13.00	71.00	7.86	7.00	2.55	86
39	18.00	17.00	65.00	6.75	6.21	1.39	177
40	16.00	14.00	70.00	6.11	5.42	2.57	189
41	24.00	15.00	61.00	7.61	6.97	0.68	278
42	24.00	20.00	56.00	7.75	7.08	1.18	68
43	15.00	23.00	62.00	4.49	3.91	2.95 *	206
44	14.00	8.00	78.00	6.98	5.81	1.47	74
45	14.00	9.00	77.00	7.37	6.53	0.83	148
46	13.00	12.00	75.00	8.41	7.48	1.57	395
47	25.00	19.00	56.00	5.84	4.96	1.51	195
48	22.00	18.00	62.00	5.61	4.30	1.41	366
49	30.00 *	18.00	52.00	5.04	4.44	1.77	361
50	12.00	8.00	80.00	8.81	7.40	0.77	34
51	15.00	15.00	70.00	8.60	6.94	1.57	92
52	14.00	14.00	72.00	8.99	7.63	2.08	11
53	21.00	26.00	53.00	6.92	5.97	2.75	355
54	18.00	26.00	56.00	8.91	7.68	1.10	4
55	12.00	15.00	73.00	8.72	7.44	1.95	38
56	21.00	14.00	65.00	4.77	3.92	1.13	361

TABLA 2 EXTRACTO 1:5

Muestra	C.E.	Ca	Mg	Na	K	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
	mmhos/cm	meq/l						
1	1.25	5.40 *	5.60	2.43	1.38 *	9.30	0.50	0.80
2	0.45	0.40	0.20	13.65	0.17	2.35	2.70	0.80
3	0.22	0.60	0.60	1.22	0.22	1.60	0.80	0.80
4	0.15	0.40	0.60	0.87	0.40	1.20	1.40	0.80
5	0.36	0.80	0.40	1.52	0.46	1.90	1.50	0.60
6	0.47	0.80	2.00	1.83	0.23	3.00	0.80	0.80
7	0.49	1.40	1.60	1.74	0.43	2.50	1.50	0.80
8	0.20	0.80	0.20	1.22	0.20	1.20	1.80	0.80
9	0.38	0.80	0.60	1.48	0.92	2.50	0.80	0.80
10	0.85	3.00	3.40	3.04	0.56	8.10	0.30	0.40
11	0.80	0.80	3.00	3.91	0.43	5.70	1.10	0.80
12	1.25	3.40	5.20	6.30 *	0.54	11.50 *	0.30	0.60
13	0.55	1.00	0.20	4.17	0.22	1.93	4.50 *	2.00 *
14	0.70	3.20	2.20	1.91	0.41	4.24	1.30	0.80
15	1.00	3.60	4.40	2.70	0.87	7.83	0.70	0.60
16	0.21	0.60	0.20	0.83	0.56	2.20	0.70	0.60
17	0.07	0.40	0.20	0.35	0.12	1.00	0.80	1.40
18	0.38	1.10	0.70	1.13	0.54	2.30	0.40	0.80
19	0.45	2.00	0.80	3.04	0.40	3.50	0.50	0.60
20	0.11	0.60	0.00	0.78	0.15	5.00	0.70	0.80
21	0.43	1.40	1.00	1.39	0.64	4.10	0.30	0.40
22	0.43	0.60	1.40	1.04	1.13	4.30	0.00	0.80
23	0.19	0.60	1.40	1.13	0.36	1.00	3.50 *	1.40
24	0.95	1.60	2.60	5.22	0.79	5.70	0.90	0.80
25	0.44	0.80	0.20	3.39	0.46	3.50	0.70	0.40
26	0.65	1.80	1.20	2.91	0.66	7.50	0.40	0.80
27	1.20	3.80	5.20	3.91	1.02	9.50	1.30	1.80 *
28	0.08	1.00	0.40	0.70	0.16	1.00	1.10	0.60
29	0.36	1.00	0.40	2.09	0.38	2.50	1.30	1.20 *
30	0.80	2.60	2.20	2.61	1.18	6.70	2.00	1.00
31	0.65	2.00	2.00	3.04	0.59	2.25	1.30	1.40 *
32	0.95	2.00	4.80	3.65	0.61	5.75	0.50	0.60
33	0.27	0.60	0.20	2.30	0.31	3.00	2.10	0.80
34	0.33	1.60	0.00	2.09	0.38	2.70	0.80	0.80
35	0.65	1.00	1.00	2.96	0.74	2.10	2.80 *	1.40 *
36	0.60	1.20	1.80	2.74	0.54	3.10	1.80	0.80
37	0.40	1.00	2.00	2.13	0.36	3.20	1.50	0.60
38	0.60	1.00	1.00	3.30	0.66	2.90	2.50	1.40 *
39	0.85	1.60	3.40	2.96	0.90	4.70	1.50	1.00
40	1.25	3.00	7.40 *	3.57	1.02	9.90	0.80	1.00
41	0.75	1.00	2.60	13.13	0.87	5.00	1.20	1.00
42	0.75	1.40	5.40	2.87	0.56	7.10	0.90	0.80
43	1.85 *	11.00 *	8.20 *	3.74	0.66	10.30	0.50	1.00
44	0.43	0.80	0.20	13.39	0.17	3.70	0.80	0.80
45	0.36	1.00	0.40	2.48	0.61	2.40	1.40	0.80
46	0.43	1.00	1.40	1.74	0.66	2.70	1.50	0.60
47	0.90	2.00	3.00	3.70	1.07	9.50	0.70	0.60
48	0.35	0.80	0.20	2.35	0.51	3.50	0.70	0.40
49	2.15 *	10.80 *	10.40 *	5.11	3.07 *	11.90 *	0.40	1.60 *
50	0.34	0.40	0.20	2.96	0.17	2.70	1.50	0.80
51	0.20	0.40	0.20	1.91	0.24	1.40	1.70	0.80
52	0.20	1.00	0.80	1.09	0.28	1.00	2.50	0.80
53	0.24	0.400	2.00	1.22	0.31	2.10	1.10	0.80
54	0.22	0.40	0.40	1.65	0.35	1.40	1.00	0.80
55	0.16	0.40	0.40	1.09	0.24	1.20	1.00	0.80
56	1.30	4.20 *	4.60	5.54	0.14	10.90	0.70	1.00

TABLA 3 EXTRACTO SATURADO

Muestra	C.E.	Ca	Mg	Na	K	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl
	mmhos/cm	meq/l						
1	7.70	37.00	58.80 *	14.78	5.63	87.00	1.20	3.20
2	1.90	2.60	2.60	15.65	0.90	9.30	5.70	2.20
3	1.40	5.20	7.80	5.00	0.90	3.70	4.10	3.20
4	0.80	2.80	3.60	3.48	1.20	1.00	5.50	2.20
5	2.20	6.20	8.60	7.39	3.84	16.04	4.50	2.20
6	3.55	11.80	23.20	10.00	2.05	24.30	2.30	5.20
7	2.85	11.00	14.00	6.96	2.56	17.30	4.20	3.60
8	0.95	3.20	4.20	3.91	0.68	2.30	4.10	1.80
9	2.40	8.20	10.40	6.09	3.20	13.10	1.50	1.00
10	5.05	29.60	24.60	14.35	2.05	55.50	0.70	4.00
11	4.45	22.20	29.20	22.61	1.79	45.50	5.40	5.40
12	5.65	23.00	46.60	26.09	1.98	69.00	1.60	2.00
13	2.00	3.20	1.60	36.52 *	0.77	6.60	8.30	11.60 *
14	3.35	24.00	11.00	6.96	1.28	22.30	5.70	2.50
15	5.15	27.60	39.40	13.91	5.50	51.00	2.50	4.00
16	1.50	4.20	8.20	4.13	2.11	7.73	5.30	2.50
17	0.50	2.20	2.40	1.96	0.46	2.50	3.70	2.00
18	2.55	10.80	7.50	7.39	2.30	21.00	0.70	2.50
19	3.05	18.00	17.20	7.83	0.28	22.50	2.50	5.00
20	0.70	3.40	1.60	2.39	0.46	1.40	3.30	1.00
21	2.55	12.80	13.60	2.17	6.30 *	22.20	0.90	1.80
22	3.10	18.20	10.40	5.43	4.60	34.50	1.30	2.00
23	1.05	2.60	5.80	5.43	1.15	1.90	6.90	2.00
24	5.65	19.40	33.60	27.83	3.20	50.50	7.50	8.00
25	2.20	5.00	5.80	16.52	1.47	11.60	8.70	4.00
26	3.50	22.20	8.40	14.35	2.43	40.50	0.80	3.60
27	6.75	30.40	44.40	20.43	3.84	73.00	2.50	12.40 *
28	0.55	2.00	2.00	3.15	0.50	2.30	2.20	1.60
29	2.85	10.00	12.40	13.26	1.53	32.00	2.30	4.20
30	4.85	26.00	13.00	14.13	4.41	44.50	2.70	5.00
31	5.10	26.00	16.20	15.87	2.30	40.50	3.50	5.00
32	7.00	25.00	37.80	18.70	2.30	58.80	3.00	6.50
33	1.90	3.00	3.00	13.48	1.28	18.50	1.08	3.60
34	2.40	7.80	16.42	8.59	1.28	13.50	3.80	3.20
35	3.25	10.60	14.40	11.70	2.37	24.20	0.80	5.80
36	4.25	11.60	12.00	13.91	2.30	31.40	1.40	3.50
37	2.25	5.00	13.60	7.50	1.02	15.40	4.60	2.50
38	4.05	10.00	18.80	16.96	2.75	29.00	9.30	3.00
39	5.35	14.60	43.00	13.48	3.39	25.00	8.10	4.00
40	6.85	27.40	61.80 *	16.09	3.32	54.80	2.50	4.20
41	4.00	13.80	23.00	15.43	2.49	35.50	2.00	4.40
42	5.20	16.40	40.40	16.30	1.79	48.00	2.50	4.20
43	6.20	33.80	43.80	16.52	1.66	54.20	4.50	4.60
44	3.10	7.00	15.20	16.30	0.59	22.60	4.70	2.80
45	3.05	7.80	15.40	13.91	2.37	23.60	5.50	5.60
46	1.50	6.40	5.60	5.22	1.92	4.70	5.30	2.00
47	4.35	17.40	26.80	17.83	3.20	49.50	2.80	1.20
48	2.85	4.00	14.60	12.17	2.17	18.00	3.20	2.50
49	7.25	23.00	56.80 *	23.48	8.44 *	64.00	3.50	13.00 *
50	2.35	2.40	3.00	17.61	0.77	15.00	4.70	2.40
51	1.10	1.60	0.40	10.00	0.87	3.70	6.70	1.00
52	0.65	2.80	1.60	3.15	0.54	2.50	5.00	1.60
53	1.25	2.80	7.60	4.13	0.90	6.10	4.00	2.00
54	1.40	2.00	3.40	7.83	1.00	2.90	4.50	3.00
55	0.80	2.00	3.00	4.24	0.72	3.10	5.50	2.00
56	5.30	21.20	33.40	19.13	4.09	54.00	1.00	5.00

## A. Análisis de la Distribución de la Muestra

En las tablas 4, 5 y 6 aparecen los valores de las medidas de tendencia central como son: el valor medio, mediana, moda, valor mínimo y máximo. Los valores de las medidas de dispersión o concentración: rango o recorrido, desviación standard, error standar y el coeficiente de variación de Pearson. Y los valores de las medidas de asimetría: coeficiente de asimetría de Pearson y de las medidas de apuntamiento: el coeficiente de apuntamiento o curtosis de todas las propiedades estudiadas. Que serán discutidos con posterioridad a dichas tablas, a esta discusión se añadirán los histogramas de frecuencias relativas, correspondientes a cada propiedad.

TABLA 4

Variable	Arcilla	Limo	Arena	pH(H <sub>2</sub> O)	pH(KCl)	M.O.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Tamaño de la muestra	n=55	n=53	n=54	n=56	n=56	n=50	n=54
Media	16.00	16.00	68.00	6.70	5.70	1.60	163.00
Mediana	15.00	16.00	68.50	6.91	5.89	1.56	145.50
Moda	12.00	19.00	65.00	6.52	4.44	1.65	74.00
Desviación standard	3.99	4.71	8.03	1.52	1.39	0.60	113.00
Error standard	0.54	0.65	1.09	0.20	0.19	0.08	15.37
Mínimo	9.00	7.00	52.00	4.08	3.12	0.62	4.00
Máximo	25.00	26.00	82.00	9.29	7.84	2.80	395.00
Rango	16.00	19.00	30.00	5.21	4.72	2.18	391.00
Curtosis	-0.74	-0.28	-0.73	-1.08	-1.21	-0.73	-0.85
Coef. de variación de Pearson	25.12	29.86	11.86	23.00	24.40	37.70	69.00
Coef. de asimetría de Pearson	0.98	-0.68	0.34	1.72	0.91	-0.09	0.78

TABLA 5

Variable (1:5)	C.E.	Ca	Mg	Na	K	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Tamaño de la muestra	n=54	n=52	n=53	n=55	n=54	n=54	n=54	n=49
Media	0.54	1.28	1.62	2.45	0.51	3.97	1.08	0.74
Mediana	0.44	1.00	1.00	2.43	0.46	3.00	0.95	0.80
Moda	0.43	1.00	0.20	2.96	0.66	1.00	0.80	0.80
Desviación standard	0.33	0.91	1.63	1.21	0.28	2.80	0.61	0.16
Error standard	0.04	0.13	0.22	0.16	0.04	0.38	0.08	0.02
Mínimo	0.07	0.40	0.00	0.35	0.12	1.00	0.00	0.40
Máximo	1.30	3.80	5.60	5.54	1.18	10.90	2.70	1.00
Rango	1.23	3.40	5.60	5.19	1.06	9.90	2.70	0.60
Curtosis	-0.24	1.04	0.22	-0.21	-0.33	0.08	0.51	-0.02
Coef. de variación de Pearson	62.00	71.00	100.60	49.40	55.10	70.30	56.38	22.24
Coef. de asimetría de Pearson	0.32	0.31	0.87	1.02	-0.53	1.06	0.46	-0.37

TABLA 6

Variable (e.s.)	C.E.	Ca	Mg	Na	K	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Tamaño de la muestra	n=56	n=56	n=53	n=55	n=54	n=56	n=56	n=53
Media	3.30	12.68	15.60	11.70	2.04	26.97	3.78	3.00
Mediana	2.95	10.30	12.40	13.26	1.95	22.40	3.60	2.00
Moda	2.85	2.80	3.00	13.91	2.30	2.30	2.50	2.00
Desviación standard	1.95	9.89	13.28	6.50	1.30	21.84	2.19	1.53
Error standard	0.26	1.32	1.82	0.87	0.17	2.92	0.29	0.21
Mínimo	0.50	1.60	0.40	1.96	0.28	1.00	0.70	1.00
Máximo	7.70	37.00	46.60	27.83	5.63	87.00	9.30	8.00
Rango	7.20	35.40	46.20	25.87	5.35	86.00	8.60	7.00
Curtosis	-0.66	-0.72	-0.07	-0.53	0.43	-0.29	-0.18	0.40
Coef. de variación de Pearson	60.00	78.00	85.30	55.50	63.70	80.98	58.00	46.75
Coef. de asimetría de Pearson	0.22	0.99	0.95	-0.34	-0.19	1.13	0.59	0.83

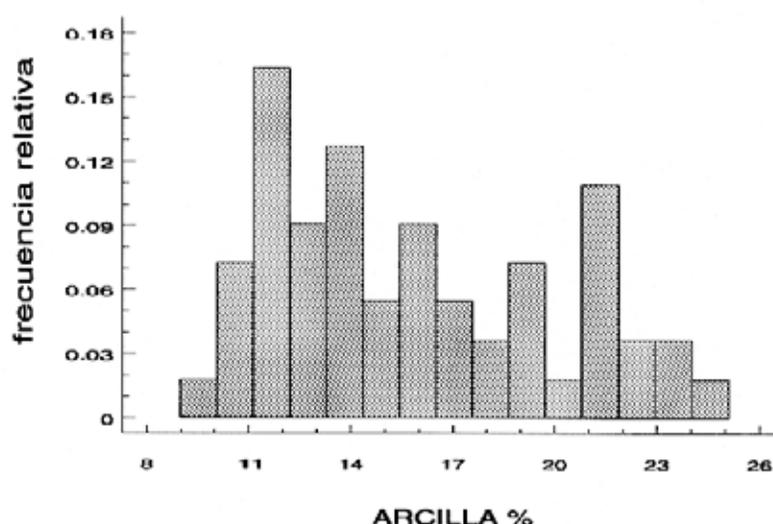
## 1. Propiedades Físicas

### a. Granulometría.

#### i) Fracción arcilla.

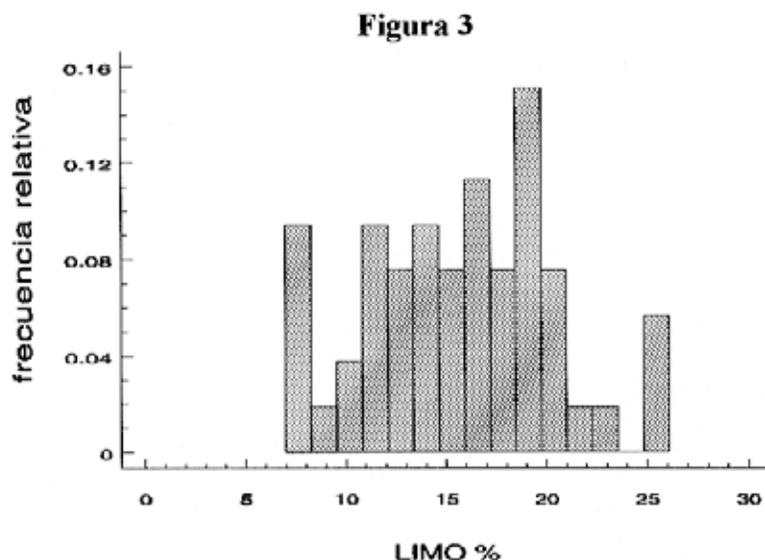
Los valores oscilan entre 9 y 25% con un rango de 16, un valor medio de 16%, una desviación standard de 3.99 y un error standard de 0.54. Su curtosis es de -0.74 que revela un apuntamiento en la distribución de tipo platicúrtica. Presenta asimetría a la derecha o positiva ya que la media es superior a la moda (12) y el coeficiente de asimetría de Pearson es de 0.98. El coeficiente de variación de Pearson es de 25.12. En la Fig. 2 se presenta el histograma de frecuencias relativas de esta fracción.

Figura 2



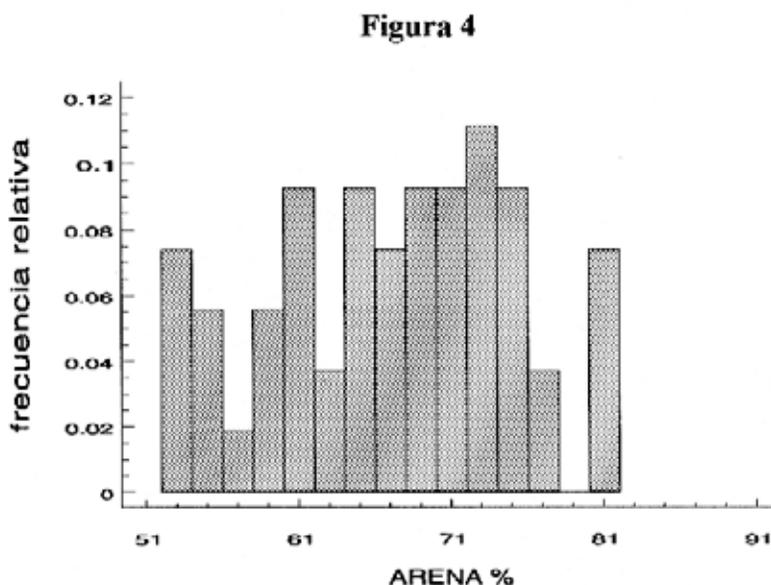
#### ii) Fracción Limo.

Los valores oscilan entre 7 y 26% con un recorrido de 19, un valor medio de 16%, una desviación standard de 4.71 y un error standard de 0.65. El coeficiente de variación de Pearson es de 29.86, lo que supone una dispersión superior a la presentada por la fracción arcilla. Posee una asimetría a la izquierda o negativa por ser la media inferior a la moda (19) y ser el coeficiente de asimetría de Pearson de -0.68 inferior a 0. La curtosis es de -0.28, por tanto de tipo platicúrtica. En la Fig 3 se presenta el histograma de frecuencias relativas de esta fracción.



### iii) Fracción Arena.

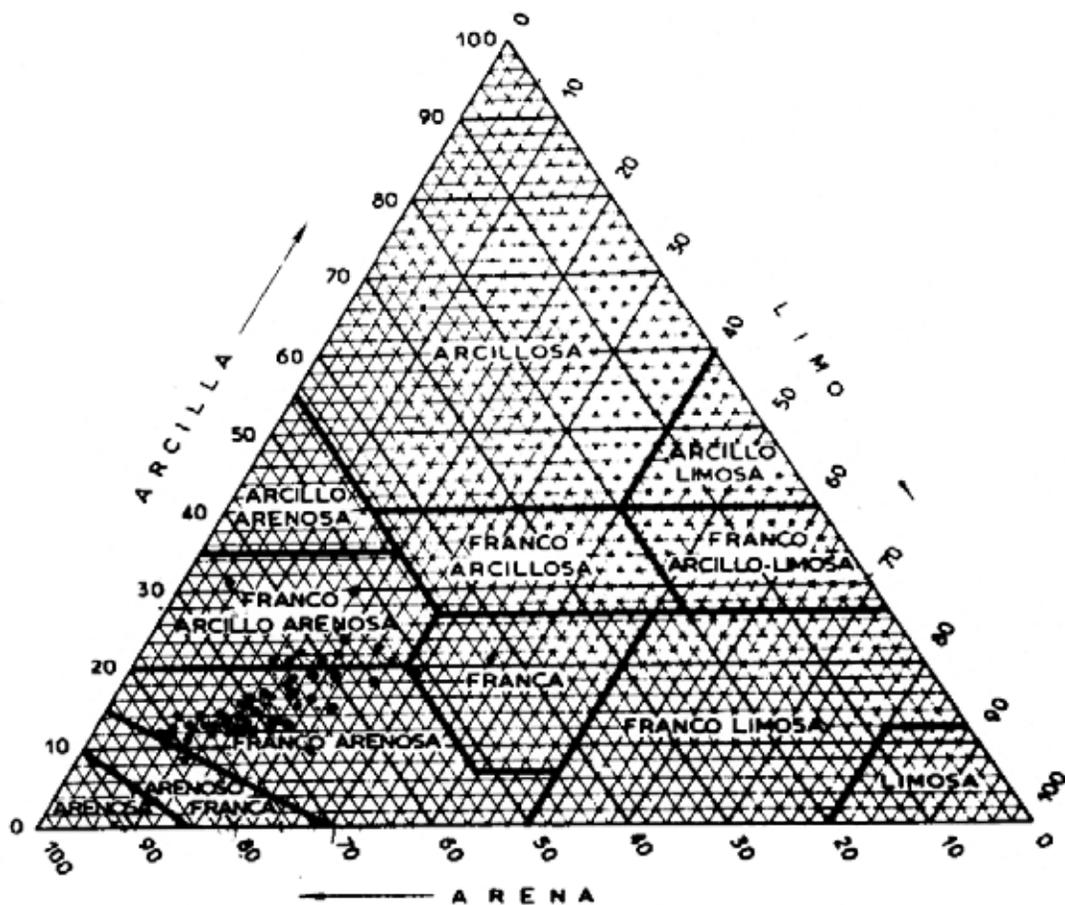
Los valores oscilan entre 52 y 82% con un recorrido de 30, un valor medio de 68%, una desviación standard de 8.03 y un error standard de 1.09. El coeficiente de variación de Pearson es de 11.86, presentando una asimetría a la derecha o positiva como lo indican el que la media sea superior a la moda (65) y el coeficiente de asimetría de Pearson es de 0.34. La curtosis es  $-0.73$  por tanto el apuntamiento es de tipo platicúrtica. Fig. 4 se presenta el histograma de frecuencias relativas de esta fracción.



La determinación de la clase textural según la USDA (1975) aparece en la fig.5, donde se representa el diagrama triangular según los porcentajes de arena, arcilla y limo, en donde vemos que la mayoría de las muestras pertenecen a la clase textural franco-arenosa, la distribución de las muestras según esta clasificación es la siguiente :

69.6 %	Franco - arenosa
21.4 %	Franco - arcillo - arenosa
7.2 %	Arenosa - franca
1.8 %	Franca

Figura 5



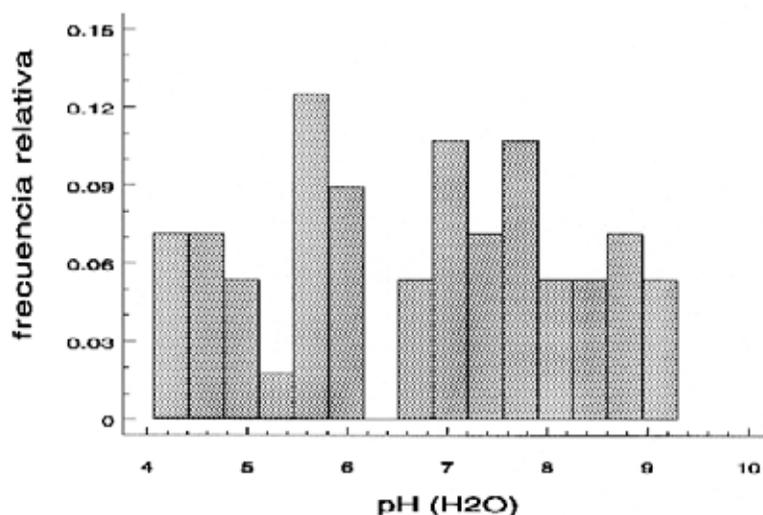
Si siguiendo criterios más prácticos tenemos que un 92.9% tienen una textura equilibrada (E) y un 7.1% tienen una textura arenosa (S).

## 2. Propiedades Químicas.

### a. pH (H<sub>2</sub>O).

Sus valores oscilan entre 4.08 y 9.29 con un recorrido de 5.21, un valor medio de 6.7 y una desviación standard de 1.52 y un error standard de 0.2. Presenta una asimetría a la derecha o positiva como lo indica la fig.6 del histograma de frecuencias, siendo confirmado al ser el valor medio mayor que la moda (6.52) y además su coeficiente de asimetría de Pearson es de 1.72, mayor que cero por lo que presenta un sesgo a la derecha. Su curtosis es de -1.08 lo que supone un apuntamiento platocúrtica. Su coeficiente de variación de Pearson es de 23.

Figura 6



Según los rangos de pH establecidos, las muestras estudiadas presentan la siguiente distribución: un 42% se encuentran clasificadas entre ligeramente y extremadamente ácidas, un 20% como neutras y un 38% entre medianamente básicas y alcalinas. Es de destacar que un 28% de las muestras presentan un pH > 8.5. Esta distribución aparece a su vez en la tabla 7, donde se dan los porcentajes de muestras pertenecientes a los distintos rangos.

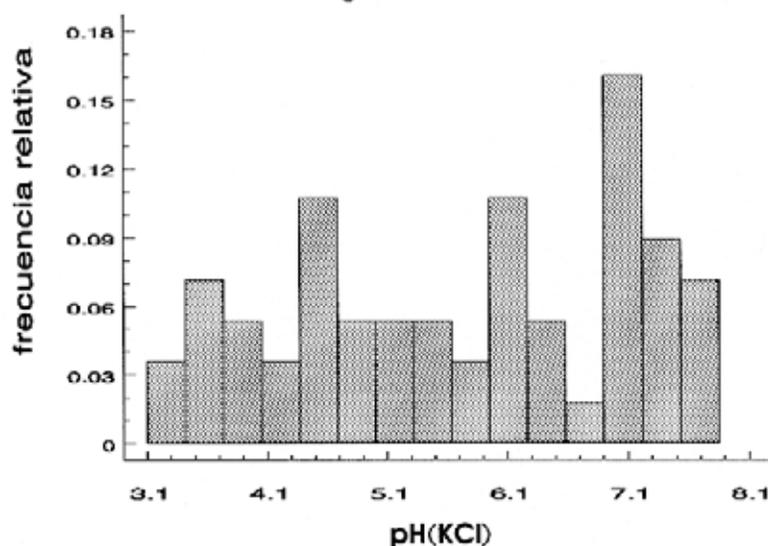
TABLA 7

pH	rango	porcentaje
< 4.5	extremadamente ácidos	9
4.5 - 5.0	muy fuertemente ácidos	7
5.1 - 5.5	fuertemente ácidos	7
5.6 - 6.0	medianamente ácidos	14
6.1 - 6.5	ligeramente ácidos	5
6.6 - 7.3	neutros	20
7.4 - 7.8	medianamente básicos	9
7.9 - 8.4	moderadamente básicos	11
8.5 - 9.0	ligeramente alcalinos	14
9.1 - 10.0	alcalinos	4

### b. pH (KCl).

Sus valores van desde 3.12 a 7.84, con un recorrido de 4.72, un valor medio de 5.7, una desviación standard de 1.39 y un error standard de 0.19. La distribución presenta una asimetría a la derecha como aparece en la fig 7 del histograma de frecuencias relativas, ya que la media es superior a la moda (4.44) y su coeficiente de asimetría de Pearson es 0.91. Presenta una curtosis de -1.21 lo que supone un apuntamiento platicúrtica. El coeficiente de variación de Pearson es 24.4.

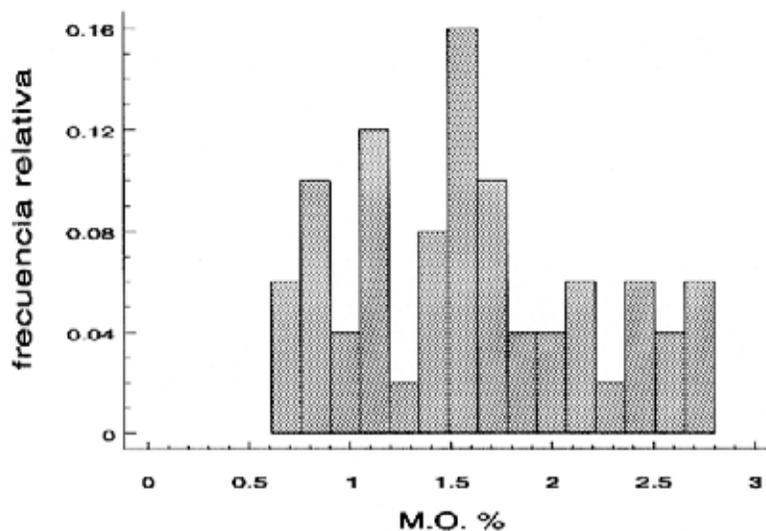
Figura 7



### c. Materia orgánica.

Los valores van desde 0.62 a 2.80% con un recorrido de 2.18, un valor medio de 1.60%, una desviación standard de 0.6 y un error standard de 0.08. Presentando una asimetría a la izquierda o negativa ya que la media es menor que la moda (1.65) y el coeficiente de asimetría de Pearson es de -0.09 menor a 0. Su curtosis es de -0.73, menor que 3, por lo que presenta un apuntamiento platicúrtica. El coeficiente de variación de Pearson es de 37.7. Esta distribución nos está indicando la existencia de un alto porcentaje de muestras con bajos contenidos en M.O., aunque el mayor porcentaje de ellos se encuentran dentro del intervalo 1.5-1.6. Fig.8

Figura 8



Teniendo en cuenta los valores sobre los que nos movemos en el ámbito agrícola de Canarias, podemos establecer que un contenido superior al 4% de materia orgánica se puede considerar como alto, por lo que hemos aplicado la siguiente clasificación:

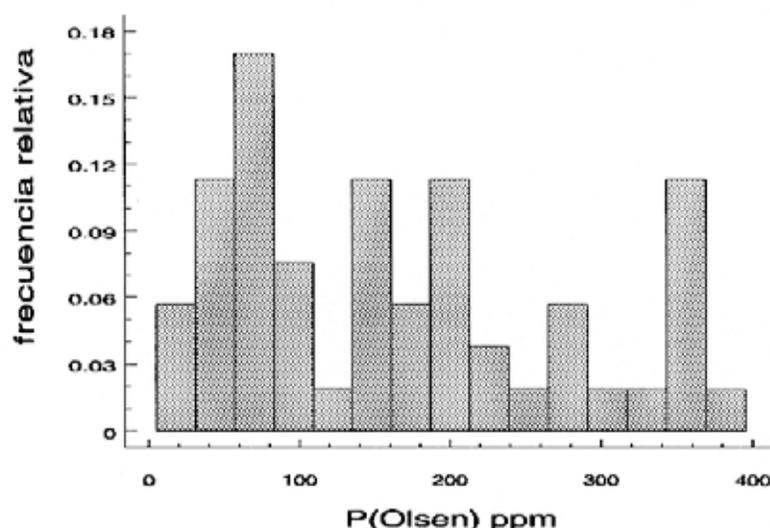
Rango M.O.	Nivel
> 4	Alto
2 - 4	Medio
< 2	Bajo

Por consiguiente, los suelos pumíticos estudiados presentan la siguiente distribución porcentual: 69.6% de muestras de bajo contenido, un 30.4% de contenido medio, no existiendo muestras con alto contenido.

#### d. Fósforo asimilable ( $P_2O_5$ ).

Sus valores van desde 4 a 395 ppm con un recorrido de 391, un valor medio de 163 ppm, una desviación standard de 113 y un error standard de 15.37. El coeficiente de variación de Pearson es de 69. Presenta una asimetría a la derecha o positiva pues la media es mayor a la moda (74) y el coeficiente de asimetría de Pearson es 0.78 mayor que 0. Su curtosis es -0.85 menor que 3, luego presenta un apuntamiento de tipo platicúrtica. Fig.9

Figura 9



Teniendo en cuenta que el método utilizado es el de Olsen según la bibliografía consultada, FAO, se establecen los siguientes niveles:

Rango de $P_2O_5$ (ppm)	Nivel
> 90	muy alto
65-90	alto
36-64	medio
18-35	bajo
< 18	muy bajo

Luego, teniendo en cuenta los valores dados anteriormente, tenemos la siguiente distribución :

64.3%	muy alto
17.9%	alto
7.1%	medio
7.1%	bajo
3.6%	muy bajo

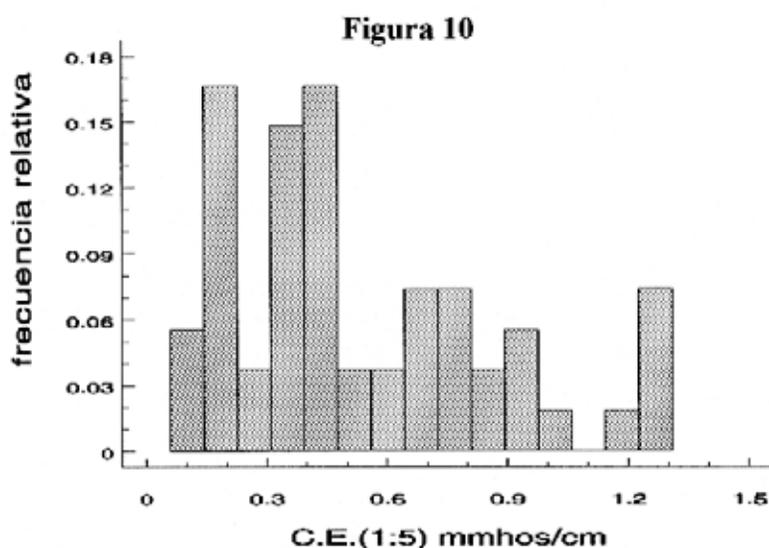
Esta distribución puede observarse en la fig. 9, donde se aprecia que más de un 80% de las muestras presentan valores superiores a los 60 ppm, por lo que estos suelos pumíticos parecen estar bien provistos de fósforo asimilable para futuros cultivos.

### Solución del suelo

#### Extractos 1:5.

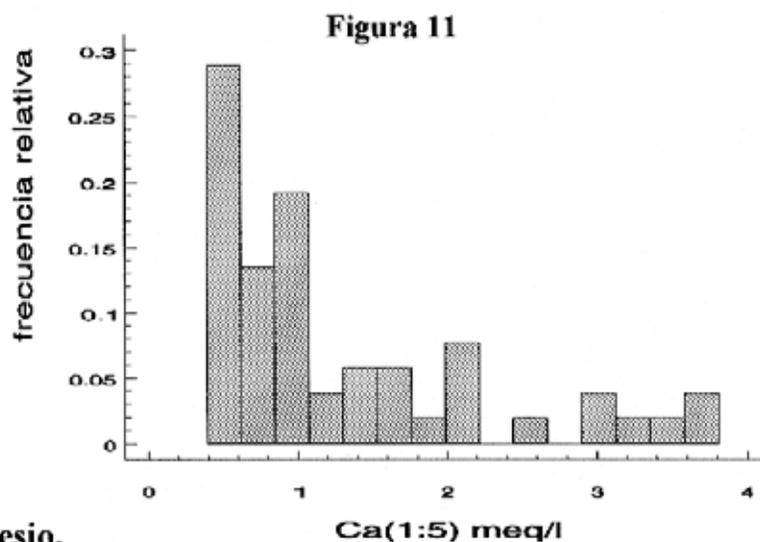
##### e. Conductividad eléctrica.

Los valores van desde 0.07 a 1.30 mmhos/cm, con un rango de 1.23, un valor medio de 0.54 mmhos/cm, una desviación standard de 0.33 y un error standard de 0.04. Presenta una asimetría a la derecha pues la media es superior a la moda (0.43) y el coeficiente de asimetría de Pearson es 0.32. Su curtosis es -0.24, apuntamiento de tipo platicúrtica. El coeficiente de variación de Pearson es 62. Fig.10.



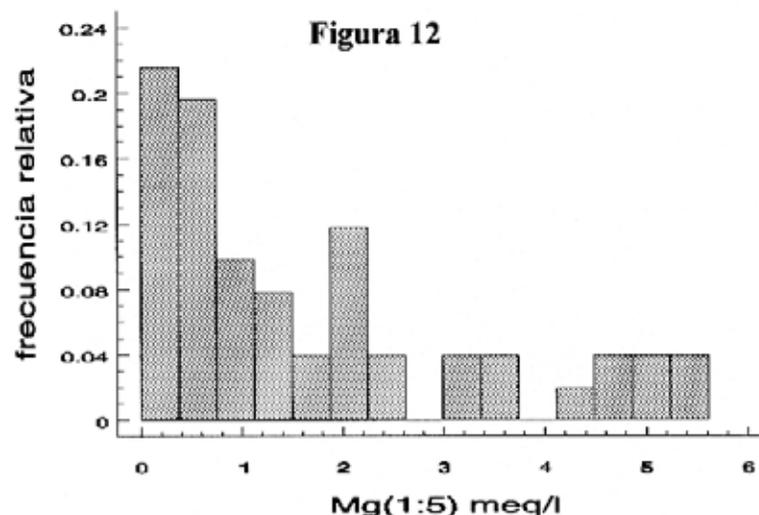
### f. Calcio.

Sus valores van desde 0.4 hasta 3.8 meq/l, con un rango de 3.40, un valor medio de 1.28 meq/l, una desviación standard de 0.91 y un error standard de 0.13. Presenta una asimetría positiva o a la derecha ya que la media es superior a la moda (1) y el coeficiente de asimetría de Pearson es 0.31. Su curtosis es 1.04, presenta un apuntamiento de tipo platicúrtica. El coeficiente de variación de Pearson es 71. Fig.11.



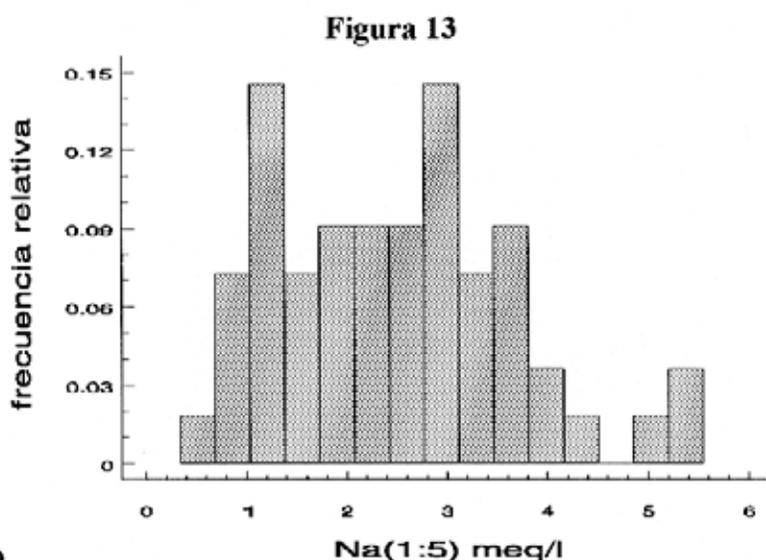
### g. Magnesio.

Sus valores oscilan entre 0 y 5.6 meq/l, con un rango de 5.6, un valor medio de 1.62, una desviación standard de 1.63 y un error standard de 0.22. Presenta una asimetría a la derecha pues la media es superior a la moda (0.2) y el coeficiente de asimetría de Pearson es 0.87. Su curtosis es 0.22, presentando un apuntamiento de tipo platicúrtica. El coeficiente de variación de Pearson es 100.6. Fig.12.



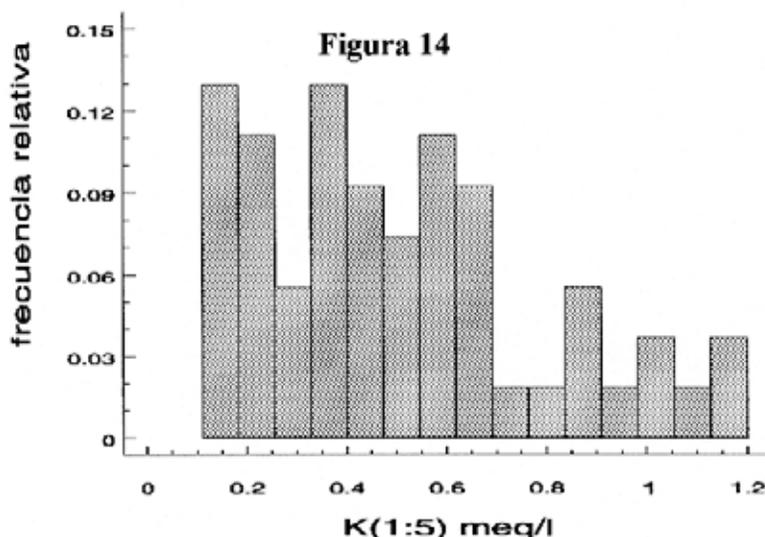
### h. Sodio.

Sus valores van desde 0.35 hasta 5.54 meq/l, con un rango de 5.19, un valor medio de 2.45 meq/l, una desviación standard de 1.21 y un error standard de 0.16. Presenta una asimetría a la izquierda, pues la media es inferior a la moda (2.96) y el coeficiente de asimetría de Pearson es 1.02. Su curtosis es -0.21, presentando un apuntamiento de tipo platicúrtica. El coeficiente de variación de Pearson es 49.4. Fig.13.



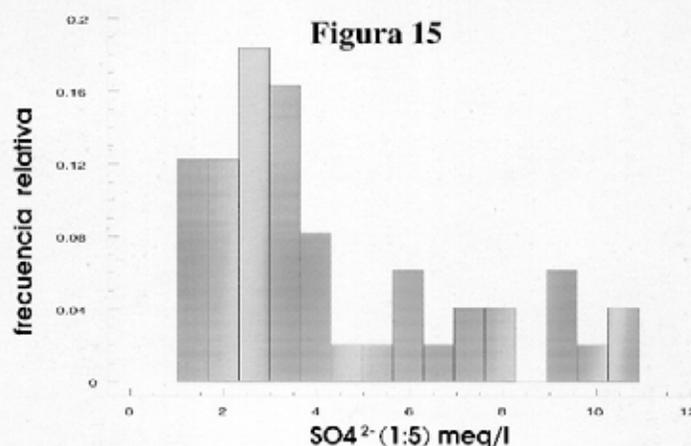
### i. Potasio.

Sus valores van desde 0.12 a 1.18 meq/l, con un rango de 1.06, un valor medio de 0.51 meq/l, una desviación standard de 0.28 y un error standard de 0.04. Presenta una asimetría negativa o a la izquierda ya que la media es inferior a la moda (0.66) y el coeficiente de asimetría de Pearson es -0.53. Su curtosis es -0.33, de tipo platicúrtica. El coeficiente de variación de Pearson es 55.1. Fig.14.



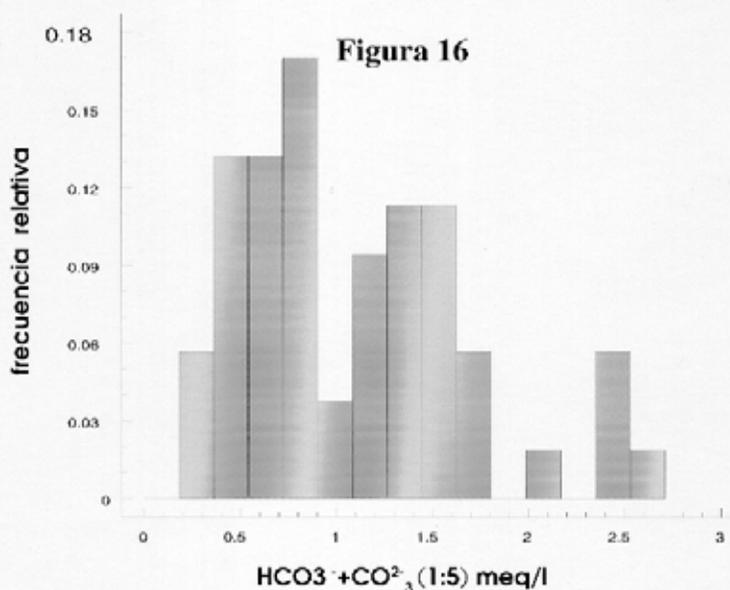
### j. Sulfatos.

Sus valores van desde 1 hasta 10.9 meq/l, con un rango de 9.9, un valor medio de 3.97 meq/l, una desviación standard de 2.80 y un error standard de 0.38. Presenta una asimetría a la derecha pues la media es superior a la moda (1.0) y el coeficiente de asimetría de Pearson es 1.06. Su curtosis es 0.08, presentando un apuntamiento de tipo platicúrtica. El coeficiente de variación de Pearson es 70.38. Fig.15.



### k. Carbonatos y Bicarbonatos.

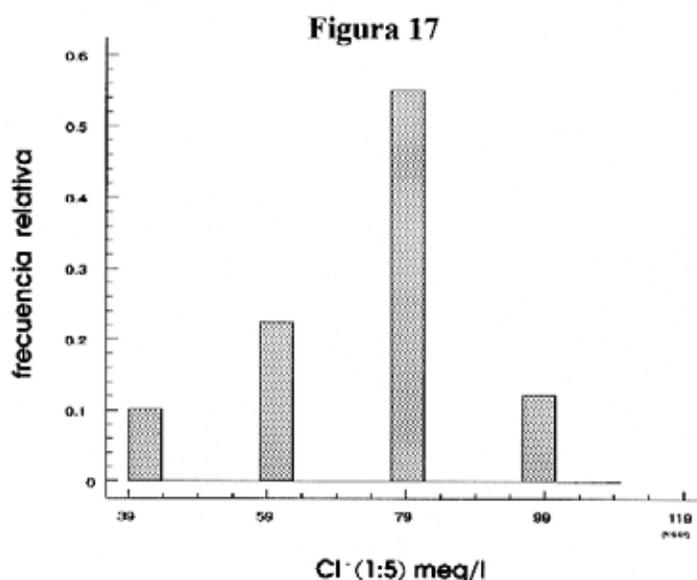
Sus valores van desde 0 hasta 2.7 meq/l, con un rango de 2.7, un valor medio de 1.08 meq/l, una desviación standard de 0.61 y un error standard de 0.08. Presenta un asimetría a la derecha pues la media es superior a la moda (0.8) y el coeficiente de asimetría de Pearson es 0.46. Su curtosis es 0.51, presentando un apuntamiento de tipo platicúrtica. El coeficiente de variación de Pearson es 56.38. Fig.16.



### I. Cloruros.

Sus valores van desde 0.4 hasta 1.0 meq/l con un rango de 0.6, un valor medio de 0.74 meq/l, una desviación standard de 0.16 y un error standard de 0.02. Presenta una asimetría a la izquierda pues la media es inferior a la moda (0.8) y el coeficiente de asimetría de Pearson es -0.37. Su curtosis es 0.02, presentando un apuntamiento de tipo platicúrtica. El coeficiente de variación de Pearson es 22.24. Fig.17.

En la pag.67 se modifican los apartados: p, q, r por



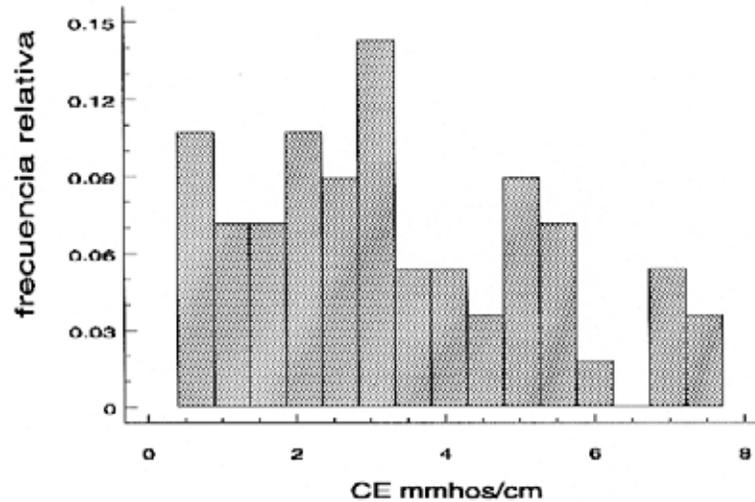
### Iones solubles.- (extracto saturado)

### II. Conductividad eléctrica.

Los valores van desde 0.5 a 7.7 mmhos/cm, con un rango de 7.2, un valor medio de 3.3 mmhos/cm, una desviación standard de 1.95 y un error standard de 0.26. El coeficiente de variación de pearson es de 60. Presenta una asimetría a la derecha pues la media es

superior a la moda (2.85) y el coeficiente de asimetría de Pearson es de 0.22. Su curtosis es -0.66, apuntamiento de tipo platicúrtica. Fig. 18

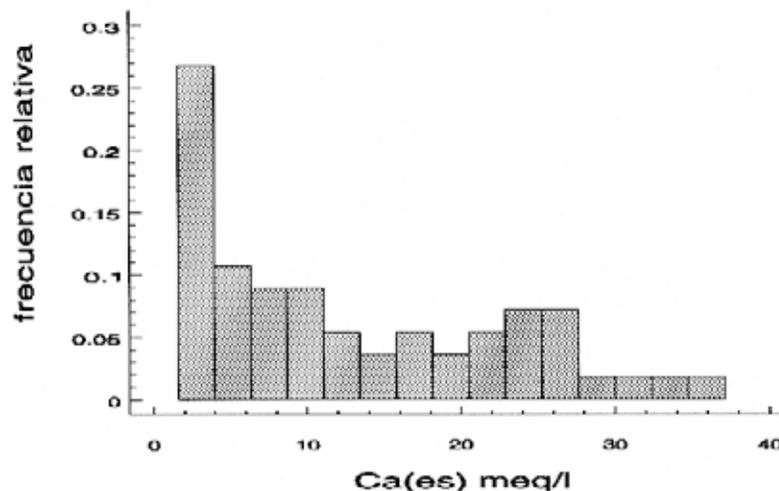
Figura 18



### m. Calcio.

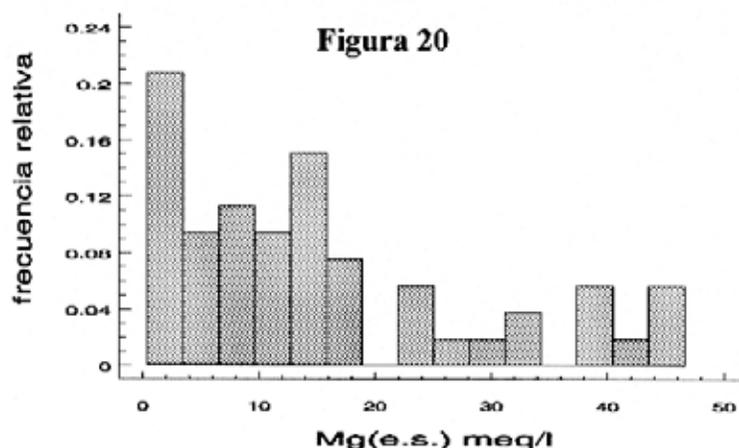
Los valores van desde 1.6 a 37 meq/l, con un rango o recorrido de 35.4, una media de 12.68 meq/l, una desviación standard de 9.89 y un error standard de 1.32. Presenta una asimetría a la derecha, puesto que la media es superior a la moda (2.8) y el coeficiente de asimetría de Pearson es de 0.99. El coeficiente de variación de Pearson es de 78. Su curtosis de -0.72, apuntamiento de tipo platicúrtica. Fig 19

Figura 19



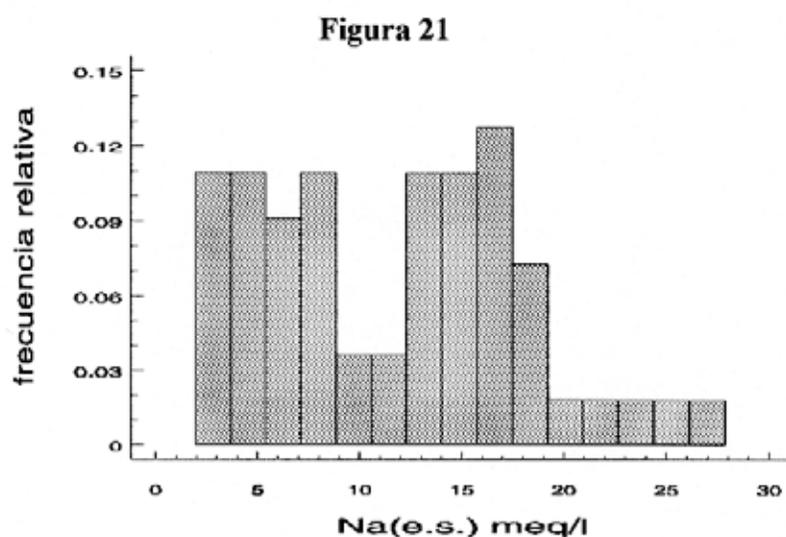
### n. Magnesio.

Los valores van desde 0.4 a 46.6 meq/l, con un rango de 46.2, un valor medio de 15.6 meq/l, una desviación standard de 13.28 y un error standard de 1.82. El coeficiente de variación de Pearson es de 85.3. Presenta una asimetría a la derecha pues la media es superior a la moda (3) y el coeficiente de asimetría de Pearson es de 0.95. Su curtosis es de -0.07, apuntamiento de tipo platicúrtica. Fig 20.



### ñ. Sodio.

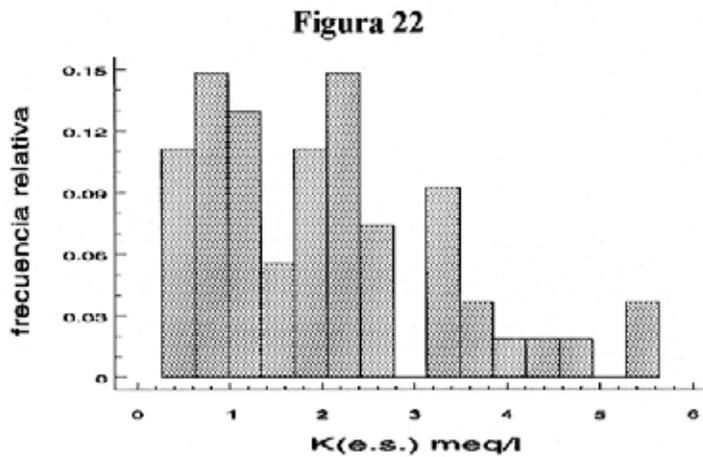
Los valores van desde 1.96 hasta 27.83 meq/l, con un rango de 25.87, un valor medio de 11.7 meq/l, una desviación standard de 6.5 y un error standard de 0.87. El coeficiente de variación de Pearson es de 55.5. Presenta una asimetría a la izquierda o negativa como lo indican el que la media sea menor a la moda (13.91) y que el coeficiente de asimetría de Pearson sea -0.34. Su curtosis es de -0.53 por lo tanto presenta un apuntamiento de tipo platicúrtica. Fig 21.



**o. Potasio.**

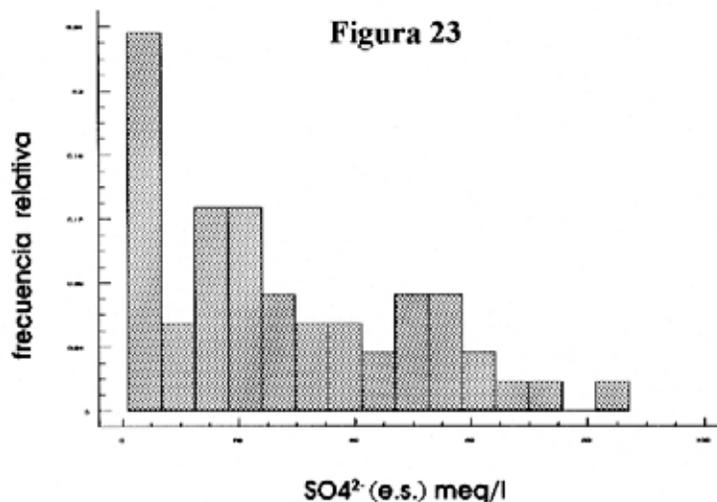
Los valores oscilan entre 0.28 y 5.63 meq/l, con un rango de 5.35, un valor medio de 2.04 meq/l, una desviación standard de 1.3 y un error standard de 0.17. El coeficiente de variación de Pearson es de 63.7. Presenta una asimetría a la izquierda o negativa puesto que la media es menor que la moda (2.3) y el coeficiente de asimetría de Pearson es de -0.19, menor que 0. Su curtosis de 0.43 presenta un apuntamiento de tipo platicúrtica.

Fig 22



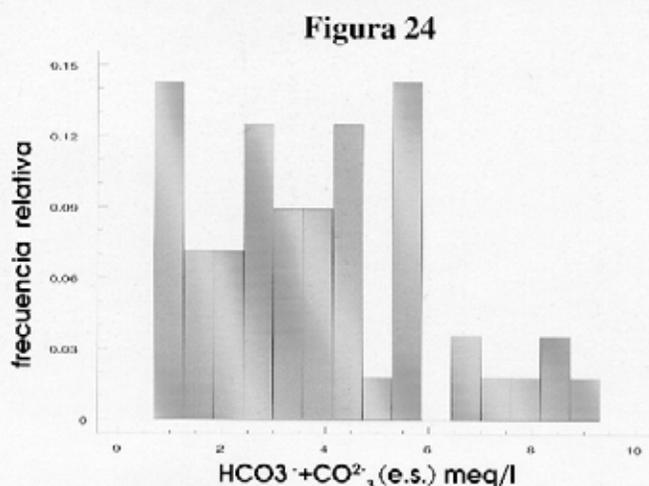
**p. Sulfatos.**

Sus valores van desde 1.0 hasta 87 meq/l, con un rango de 86, un valor medio de 26.97 meq/l, una desviación standard de 21.84 y un error standard de 2.92. Presenta una asimetría a la derecha por ser la media mayor que la moda (2.3) y el coeficiente de asimetría de Pearson 1.13. Su curtosis es -0.30, apuntamiento de tipo platicúrtica. El coeficiente de variación de Pearson es 80.98, lo que demuestra una gran dispersión. Fig.23.



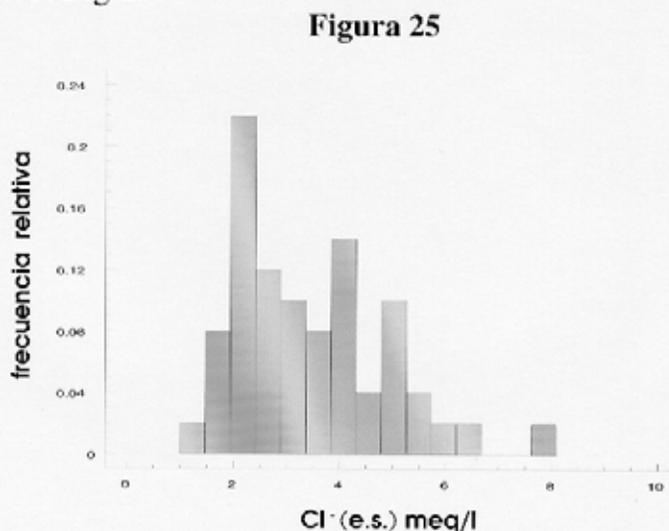
#### q. Carbonatos y Bicarbonatos.

Sus valores van desde 0.7 hasta 9.3 meq/l, con un recorrido de 8.6, un valor medio de 3.78 meq/l, una desviación standard de 2.19 y un error standard de 0.29. Presenta una asimetría a la derecha por ser la media mayor a la moda (2.5) y el coeficiente de asimetría de Pearson de 0.59. Su curtosis es -0.18, apuntamiento de tipo platicúrtica. El coeficiente de variación de Pearson es 58.0. Fig 24.



#### r. Cloruros.

Sus valores oscilan entre 1 y 8 meq/l con un rango de 7, un valor medio de 3.27 meq/l, una desviación standard de 1.53 y un error standard de 0.21. Presenta una asimetría a la derecha pues la media es superior a la moda (2.0) y el coeficiente de asimetría de Pearson es 0.83. Su curtosis es 0.40, apuntamiento de tipo platicúrtica. El coeficiente de variación de Pearson es 46.75. Fig 25.



De acuerdo con este estudio estadístico, de distribución de las muestras correspondiente al extracto de saturación (e.s.), se pone de manifiesto que los iones que mayor variabilidad presentan son el Mg,  $\text{SO}_4^{2-}$  y el Ca, todos ellos presentan una asimetría a la derecha que indica la existencia de un porcentaje elevado de valores altos, como se refleja en los valores medios, y que pueden ser responsables en principio de problemas de salinidad en los suelos. En cuanto al Na soluble, dentro de los cationes solubles es el que menor variabilidad presenta.

## II. CARACTERIZACION DE LA SALINIDAD-SODICIDAD

### A. Salinidad

#### 1. Relación entre los parámetros del extracto saturado.

En la siguiente tabla se presentan las correlaciones encontradas entre los distintos parámetros del extracto saturado.

	<b>C.E.</b>	<b>Mg</b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>
<b>Ca</b>	0.8975 0.0001	0.7985 0.0001	0.9148 0.0001
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0.9526 0.0001	0.8745 0.0001	
<b>Na</b>	0.6498 0.0001		
<b>K</b>	0.6357 0.0001		
<b>Mg</b>	0.9182 0.0001		
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	-0.2557 0.0572		
<b>Cl<sup>-</sup></b>	0.5558 0.0001		
<b>Suma Cationes</b>	0.9747 0.0001		
<b>Suma aniones</b>	0.9640 0.0001		

En dicha tabla se puede observar que existe una estrecha correlación entre la C.E. y los iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, y Ca<sup>2+</sup> así como entre dichos iones entre si, mientras que el Na y K solubles muestran correlaciones más pobres con la C.E.

Estos hechos indican la naturaleza de los iones responsables de la salinidad en estos suelos y que en principio parece ser resultado de una serie de factores coincidentes como son la aridez climática, el sistema de riego y sobrefertilización a que están sometidos, así como al material de origen.

Por otra parte tanto la suma de cationes como la de aniones está altamente correlacionada con la C.E.

## **2. Relación Extracto Saturado - Extracto 1:5.**

En la bibliografía consultada aparece a menudo el intento de relacionar los extractos saturados con los 1:5, que pueden resultar útiles en una primera aproximación para análisis de rutina, dada la mayor facilidad y rapidez de realizar los extractos 1:5.

En nuestro caso hemos encontrado, como era de esperar, correlaciones altamente significativas ( $p < 0.0001$ ) entre la C.E., los cationes de ambos extractos, y para el ión  $\text{SO}_4^{2-}$ , dichas correlaciones aparecen en la fig. 26 y 27, donde además aparecen las ecuaciones de regresión y el nivel de significación; por lo que para los cationes, la C.E. y el sulfato soluble, resulta válido obtenerlos a través del extracto 1:5. Sin embargo, esto no ocurre en el caso del resto de los aniones ( $\text{Cl}^-$  y  $\text{HCO}_3^-$ ), a pesar de que las correlaciones son altamente significativas ( $p < 0.0001$ ), aparece una gran dispersión entre los puntos, como puede apreciarse en la fig 27 donde se presentan dichas correlaciones, con las ecuaciones de regresión y el nivel de significación.

Figura 26

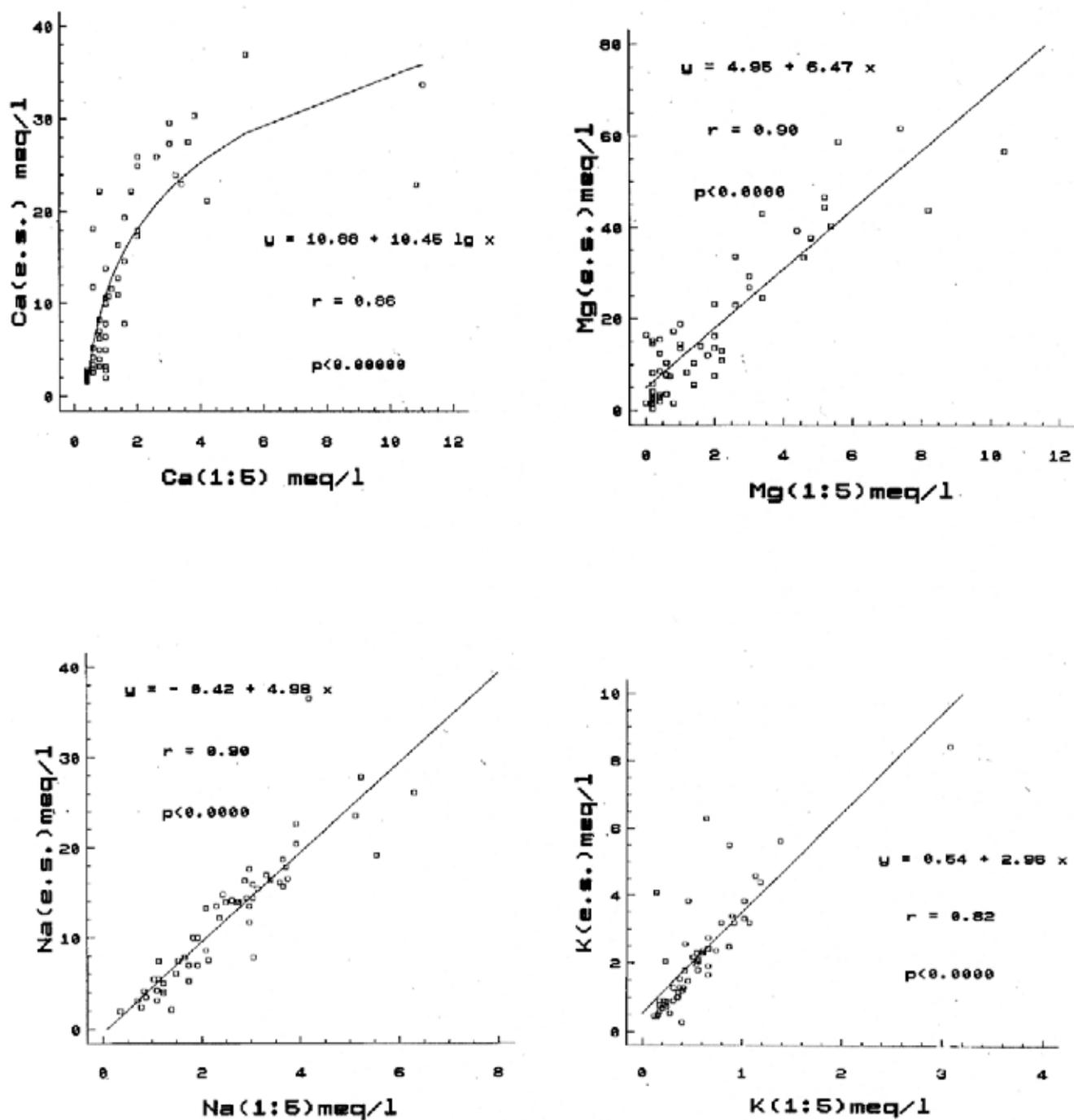
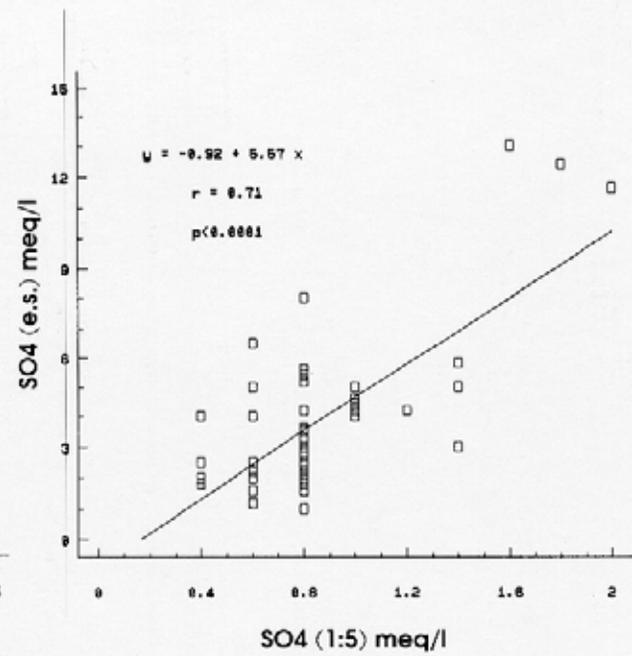
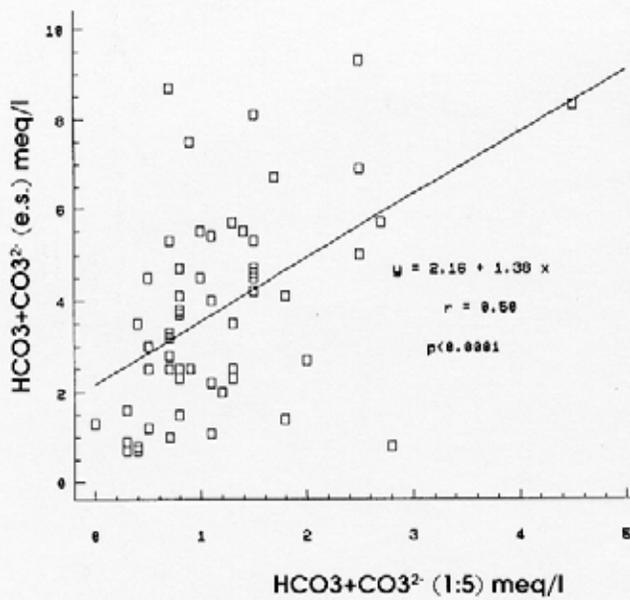
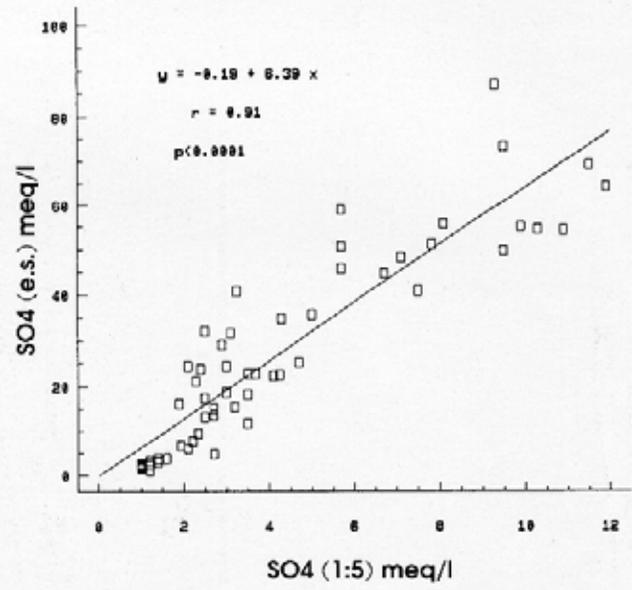
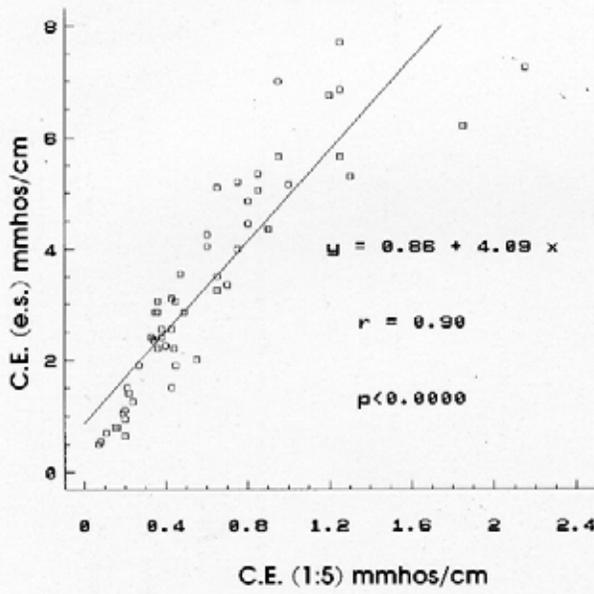


Figura 27



## **B. Clasificación**

Inicialmente tomamos como valores orientativos para la existencia de problemas de salinidad, la conductividad eléctrica de los extractos 1:5 (tabla 3), que en su mayoría (89%) superaban los valores de 0.2 mmhos/cm, como ya indicamos en el apartado anterior. Confirmando estos resultados con los obtenidos en el extracto de pasta saturada.

Según la clasificación tradicional de los suelos afectados por sales, las muestras quedan clasificadas tal y como aparecen en la tabla 8.

TABLA 8.

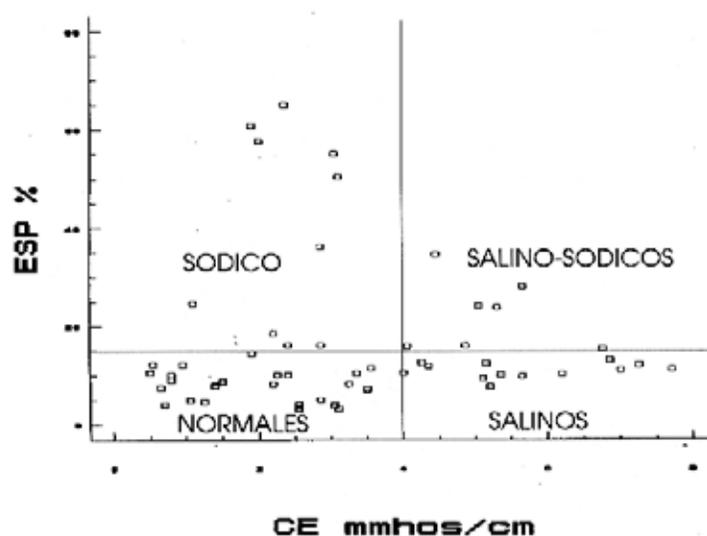
Muestra	pH	CE mmhos/cm	ESP %	Clasificación USSL
3	6.91	1.40	7.78	Suelos Normales CE<4, ESP<15 48.21%
4	8.48	0.80	9.03	
5	7.82	2.20	8.32	
6	7.10	3.55	11.46	
7	7.02	2.85	5.01	
8	8.21	0.95	12.12	
9	6.13	2.40	10.09	
14	6.53	3.35	10.40	
16	6.05	1.50	8.70	
17	7.96	0.50	10.54	
18	4.08	2.55	3.28	
19	5.35	3.05	3.89	
20	6.94	0.70	3.96	
21	4.52	2.55	4.04	
22	4.08	3.10	3.23	
23	7.24	1.05	4.99	
26	4.16	3.50	7.18	
28	7.22	0.55	12.19	
33	8.92	1.90	14.47	
35	7.85	3.25	8.29	
37	5.78	2.25	10.03	
41	7.61	4.00	10.42	
46	8.41	1.50	8.78	
52	8.99	0.65	7.52	
53	6.92	1.25	4.56	
54	8.91	1.40	8.01	
55	8.72	0.80	10.04	
2	9.25	1.90	60.76	Suelos Sódicos CE<4, ESP>15 17.86%
13	9.29	2.00	57.65	
25	7.78	2.20	30.03	
29	5.61	2.85	15.97	
34	5.72	2.40	15.97	
44	6.98	3.10	47.38	
45	7.37	3.05	55.10	
48	5.61	2.85	38.10	
50	8.81	2.35	65.10	
51	8.60	1.10	31.55	
39	6.75	5.35	20.08	
1	5.04	7.70	11.25	Suelos Salinos CE>4, ESP<15 21.43%
15	5.79	5.15	12.47	
24	8.01	5.65	9.82	
31	6.62	5.10	9.34	
32	5.96	7.00	11.19	
36	4.68	4.25	12.50	
40	6.11	6.85	13.09	
42	7.75	5.20	7.68	
43	4.49	6.20	10.21	
47	5.89	4.35	11.88	
49	5.04	7.25	14.09	
10	4.60	5.05	25.86	Suelos Salino-Sódicos CE>4, ESP>15 12.50%
11	7.52	4.45	34.62	
12	5.48	5.65	40.56	
27	5.58	6.75	15.30	
30	4.28	4.85	15.91	
38	7.86	4.05	15.91	
56	4.77	5.30	32.60	

según la cual tenemos la siguiente distribución:

Suelos normales	48.21%
Suelos sódicos	17.86%
Suelos salinos	21.43%
Suelos salino-sódicos	12.50%

Esto a su vez se refleja en la figura 28. Luego casi un 52% de los suelos de la zona estudiada podrían presentar algún problema de sodicidad, salinidad o ambos.

Figura 28



De acuerdo con esta clasificación, cuando la conductividad eléctrica del extracto saturado supera los 4 mmhos/cm, los suelos se consideran salinos, por lo que el 35.7% de las muestras estudiadas pueden presentar problemas de salinidad. Sin embargo, en los últimos años, el Comité de terminología de la Sociedad de Ciencias del Suelo de América ha recomendado que este límite debería descender a 2 mmhos/cm, ya que se ha encontrado gran número de plantas que son dañadas por la salinidad en el rango entre 2 y 4 mmhos/cm. Teniendo en cuenta este criterio más actualizado nos encontramos con un 69.6% de muestras que son salinas, lo que significa un porcentaje importante.

En cuanto al riesgo de sodificación que está asociado a elevados porcentajes de sodio de cambio, (ESP) superiores al 15%, existen 30.4% de muestras que superan este valor,

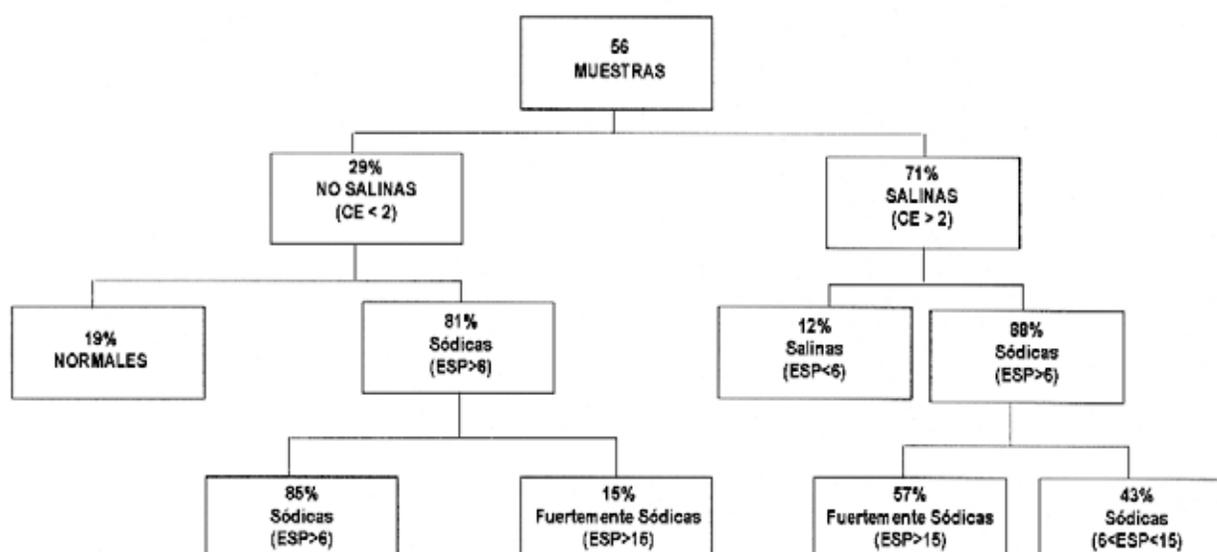
llegando incluso a valores de ESP superiores al 60%, anomalía en la que incidiremos más tarde, puesto que en este apartado lo único que tratamos es de enclavar a las muestras en las clasificaciones existentes de los suelos afectados por sales.

La reacción del suelo ayuda a concretar más esta clasificación así tenemos que los suelos salinos y los salino-sódicos tienen normalmente un pH inferior a 8.5, mientras que los suelos sódicos el pH es superior a 8.5.

Quedando por tanto esta distribución bien establecida cuando a su vez el pH concuerda según lo expuesto en el párrafo anterior. Como podemos observar en la tabla 8, entre los suelos clasificados como sódicos, existen una serie de muestras que presentan pH inferiores a 8.5, lo que no es normal. Esto en principio parece indicar que existe una fuente suministradora de sodio de cambio, de naturaleza diferente a la que normalmente actúa en los suelos.

Naturalmente esto se ha evidenciado en este grupo de suelos sódicos, lo que no quiere decir, que esta hipotética fuente de sodio, no exista en determinadas proporciones en los otros grupos de suelos estudiados. Esto puede en principio ser la causa de una serie de anomalías en el estudio del complejo de cambio y que iremos poniendo de relieve.

Otros autores (NORTHCOTE y SKENE, 1972; y LOVEDAY, 1985) han reducido el límite de sodicidad, señalando que el efecto adverso del Na cambiante empieza a manifestarse para valores de ESP superiores a 6. Según este último criterio la distribución de las muestras estudiadas quedaría como aparece en la fig.29.



En esta distribución vemos que solo el 5 % del total de las muestras son normales, el 9% son únicamente salinas y el resto (86 %) parecen presentar problemas de sodicidad. El 71% de las muestras son salinas pero en la casi totalidad de ellas (88%) la salinidad va acompañada de sodicidad. Luego la característica de la mayoría de las muestras estudiadas (86%) es la de altos valores de ESP, relacionados con el Na adsorbido al complejo de cambio, no en la solución del suelo.

### **C. Sodicidad**

Como ya señalamos en el apartado anterior un 30.4% de las muestras superan los valores indicados como criterio de sodicidad del 15% de ESP, siendo la mayoría de ellos muy superiores a este valor. Dado que la determinación del sodio intercambiable en suelos con sales solubles presenta problemas no resueltos de forma general, normalmente se recurre a la relación de adsorción de sodio (SAR) calculada a partir de los contenidos catiónicos en el extracto de pasta saturada, puesto que el SAR está relacionado con el porcentaje de sodio intercambiable (ESP), de manera que puede utilizarse como parámetro para medir el nivel de sodificación.

En la tabla 9 aparecen los resultados de la relación de adsorción de sodio (SAR), relación de sodio intercambiable (RSI), el porcentaje de sodio cambiante calculado a través de la ecuación del USSL (PSI) y el porcentaje de sodio cambiante (ESP) calculado a través de la capacidad de intercambio catiónica.

TABLA 9.

Muestra	SAR	RSI	PSI	ESP
1	2.14	0.13	1.86	11.25
2	9.71	1.55	11.55	60.76
3	1.96	0.08	1.60	7.78
4	1.95	0.10	1.59	9.03
5	2.72	0.09	2.68	8.32
6	2.39	0.13	2.22	11.46
7	1.97	0.05	1.62	5.01
8	2.03	0.14	1.70	12.12
9	2.00	0.11	1.66	10.09
10	2.76	0.35	2.73	25.86
11	4.46	0.53	5.05	34.62
12	4.42	0.68	5.00	40.56
13	23.57	1.36	25.10	57.65
14	1.66	0.12	1.17	10.40
15	2.40	0.14	2.23	12.47
16	1.66	0.10	1.17	8.70
17	1.29	0.12	0.64	10.54
18	2.44	0.03	2.29	3.28
19	1.87	0.04	1.48	3.89
20	1.51	0.04	0.96	3.96
21	0.60	0.04	-0.38	4.04
22	1.44	0.03	0.86	3.23
23	2.65	0.05	2.58	4.99
24	5.41	0.11	6.30	9.82
25	7.11	0.43	8.45	30.03
26	3.67	0.08	3.99	7.18
27	3.34	0.18	3.54	15.30
28	2.23	0.14	1.99	12.19
29	3.96	0.19	4.38	15.97
30	3.20	0.19	3.34	15.91
31	3.45	0.10	3.69	9.34
32	3.34	0.13	3.54	11.19
33	7.78	0.17	9.27	14.47
34	2.47	0.19	2.33	15.97
35	3.31	0.09	3.50	8.29
36	4.05	0.14	4.50	12.50
37	2.46	0.11	2.31	10.03
38	4.47	0.19	5.06	15.91
39	2.51	0.25	2.38	20.08
40	2.41	0.15	2.24	13.09
41	3.60	0.12	3.89	10.42
42	3.06	0.08	3.15	7.68
43	2.65	0.11	2.58	10.21
44	4.89	0.90	5.62	47.38
45	4.08	1.23	4.54	55.10
46	2.13	0.10	1.85	8.78
47	3.79	0.13	4.15	11.88
48	3.99	0.57	4.42	36.14
49	3.72	0.16	4.06	14.09
50	10.72	1.87	12.70	65.10
51	10.00	0.46	11.89	31.55
52	2.12	0.08	1.83	7.52
53	1.81	0.05	1.39	4.56
54	4.77	0.09	5.46	8.01
55	2.68	0.11	2.62	10.04
56	3.66	0.48	3.97	32.60

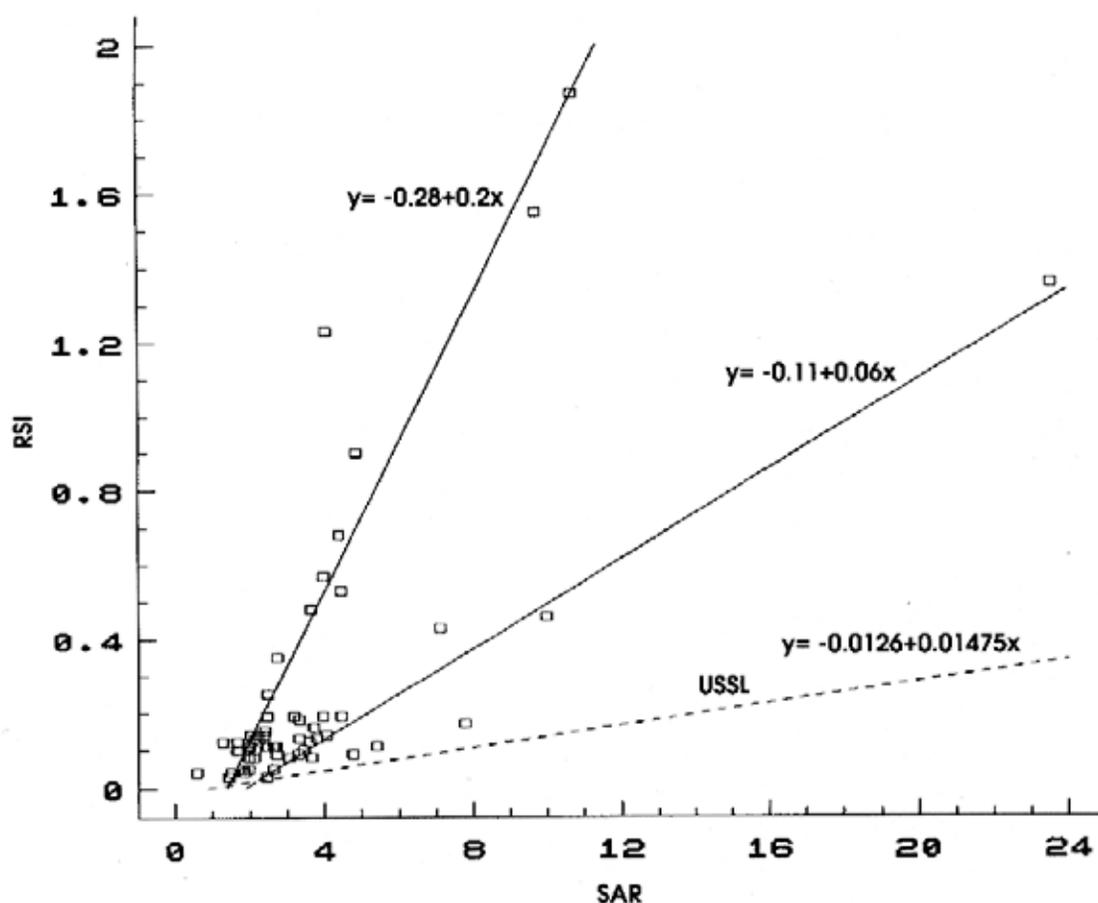
En dicha tabla puede observarse que los resultados obtenidos para el porcentaje de sodio por ambos casos (ESP y PSI) difieren notablemente. Esto se pone de manifiesto al representar al SAR frente al RSI (fig.30), siendo la línea de trazos la dada como standard del USSL y las dos líneas continuas las relaciones encontradas para nuestros suelos, cuyas ecuaciones de regresión vienen dadas por:

$$y = -0.28 + 0.2 x \quad (n=36, r=0.94, p= 0.0001)$$

$$y = -0.11 + 0.06 x \quad (n=20, r=0.97, p=0.0001)$$

Existe una notable desviación entre las relaciones encontradas y la establecida por el USSL pues las pendientes que corresponden a un coeficiente de intercambio Na-(Ca+Mg) de 6.32 y 1.9, indican que en nuestro caso existe una fuerte preferencia por el Na adsorbido, siendo dicho coeficiente muy superior al establecido por el USSL (0.5), por lo que dicha relación no es aplicable a nuestros suelos.

Figura 30



Los valores del porcentaje de Na obtenidos, usando la ecuación USSL (PSI), son considerablemente más bajos a aquellos basados en la extracción de Na con  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (ESP), y que pueden ser debidos en parte al efecto de disolución de los vidrios volcánicos por el  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , ya que como veremos más adelante, los vidrios volcánicos son mayoritarios en estos suelos, sin embargo si esta es la causa no ocurre lo mismo en todas las muestras. Por otra parte estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por BOWER y HATCHER (1962) en suelos afectados por sales que contenían zeolitas, donde se presentaban cantidades de Na, que no era realmente soluble en agua o cambiable pero que podía ser extraído con acetato amónico, sugiriendo que los ESP calculados a través del SAR eran los correctos (BOWER y HATCHER, 1962).

#### **D. Análisis multivariable: Componentes Principales.**

Antes de finalizar este apartado de salinidad, realizamos un estudio de análisis de componentes principales, con el fin de obtener nuevas variables (componentes) que serían combinaciones lineales de aquellos parámetros que se consideran que afectan a la salinidad y la sodicidad de un suelo. Dichas componentes tendrán la particularidad de explicar la mayor cantidad de variación posible, además de poner de manifiesto que variables, nos dan una idea más clara de la distribución de las muestras respecto de la salinidad o sodicidad.

1. Comenzamos este estudio, considerando como variables a la conductividad eléctrica del extracto saturado (CE) expresada en mmhos/cm, los iones solubles ( $\text{SO}_4^{2-}$ , Ca y Mg) expresados en meq/l, que como ya vimos en el apartado A, son los responsables de la salinidad en estos suelos, la relación de adsorción del sodio (SAR), y el porcentaje de sodio cambiable (ESP).

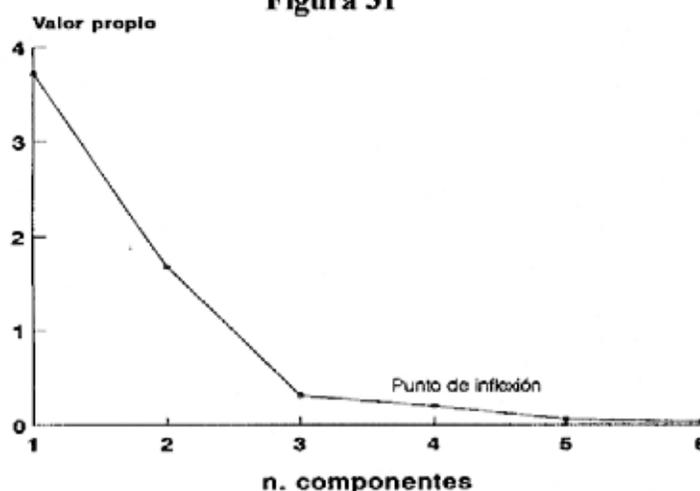
En la tabla 10, aparecen los porcentajes de varianza total explicados por cada componente, los porcentajes acumulativos y los valores propios.

Tabla 10

nº de componente	Porcentaje de Varianza	Porcentaje acumulativo	Valores propios
1	62.01515	62.01515	3.72092
2	27.93121	89.94636	1.67587
3	5.20866	95.15502	0.31251
4	3.27453	98.42955	0.19647
5	0.97849	99.40804	0.05870
6	0.59196	100.00000	0.03551

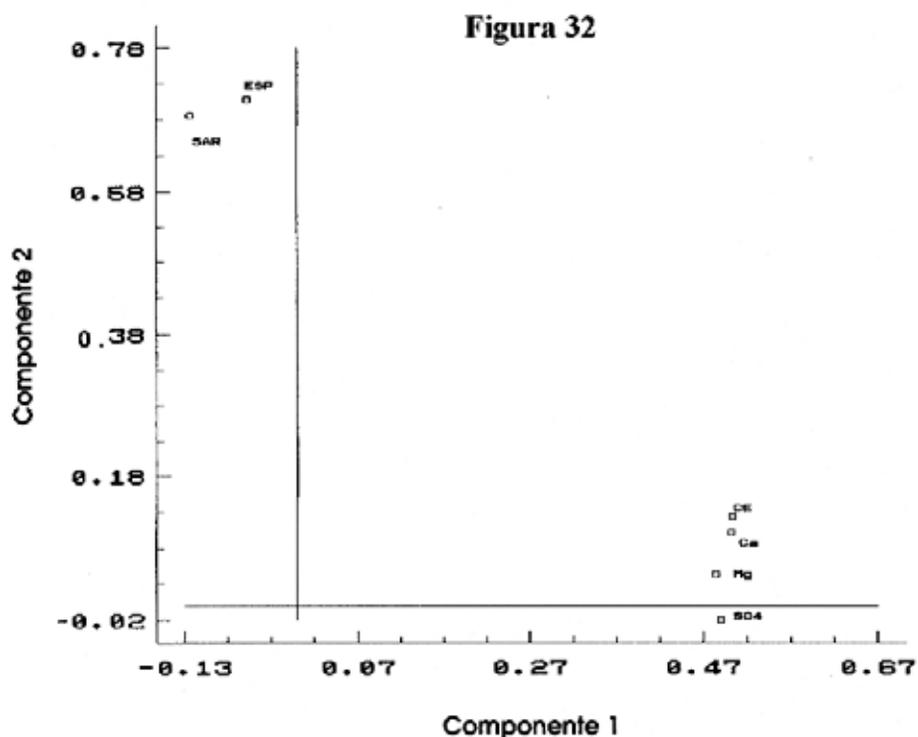
Dado que siempre ha de cumplirse el principio de parsimonia y para decidir cuantos componentes principales explican el mayor porcentaje de variabilidad total, aplicamos los siguientes criterios: de acuerdo con los porcentajes de varianza total explicada por cada componente se consideran solamente las componentes 1 y 2 que explican un 89.95% de la varianza total. Según el criterio de Kaiser al ser los valores propios de las componentes 1 y 2 mayores a 1, son éstas las que hemos de considerar. Por otra parte el criterio de Screeplot fig. 31, confirma los anteriores criterios, en donde el punto de inflexión corresponde a la componente 3, lo que significa que solo se han de conservar las dos primeras componentes, pues las demás contribuyen muy poco a la variabilidad total y no las tendremos en cuenta.

Figura 31



De acuerdo con los diferentes criterios expuestos, la varianza de las componentes C3, C4, C5 y C6 es inferior a la de cualquier variable edafométrica o quimiométrica inicial, es decir que estas componentes aportan un porcentaje despreciable en la explicación de la varianza total frente a lo explicado por el resto.

En la figura 32 de los pesos de las componentes podemos observar como las variables CE,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Ca y Mg solubles, aparecen agrupadas y se encuentran saturadas de la componente 1, por tanto dicha componente se definiría como salinidad. Las variables porcentaje de Na de cambio (ESP) y relación de adsorción de sodio (SAR) se encuentran saturadas de la componente 2, por lo que esta componente se definiría como sodicidad. Fig. 32.



Estas componentes vienen expresadas por las siguientes ecuaciones, una vez eliminadas las variables con ponderaciones más bajas.

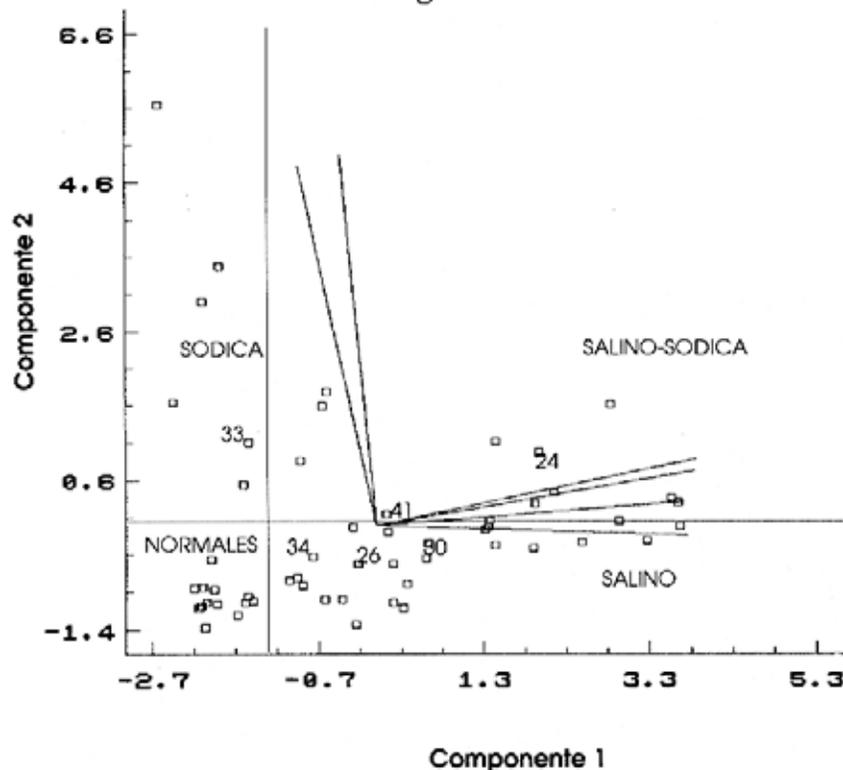
$$C_1 = 0.50 \text{ CE} + 0.50 \text{ SO}_4 + 0.49 \text{ Ca} + 0.48 \text{ Mg}$$

$$C_2 = 0.71 \text{ ESP} + 0.69 \text{ SAR}$$

Estas ecuaciones nos ponen de manifiesto que al considerar la salinidad en estos suelos, además de la CE tenemos que tener en cuenta el  $\text{SO}_4^{2-}$ , Ca y Mg solubles y con respecto a la sodicidad no solo hemos de considerar el ESP, sino que también es importante su SAR.

La representación de las componentes principales (C1 y C2), correspondiente a las 56 muestras, aparecen en la figura 33.

Figura 33



Si tenemos en cuenta que la longitud de cada vector es proporcional a su contribución a las componentes principales, en la gráfica 33 se pone de manifiesto que es la variable (SAR) la que más contribuye sobre la componente 2 (sodicidad) mientras que sobre la componente 1 (salinidad), la variable que más contribuye es la CE, seguida del Mg y Ca.

En esta gráfica se observa también la distribución de las muestras de acuerdo al binomio salinidad-sodicidad representado por las componentes ya definidas C1 y C2. Dando lugar a una distribución de los suelos en las cuatro clases ya conocidas y dadas por el USSSL Salinity laboratory (1954):

- 1) Normales
- 2) Salinos
- 3) Sódicos

Con estos criterios, en la gráfica 33 se pone de manifiesto que hay una serie de muestras que se reclasifican nuevamente por estar situadas dentro de otro de los grupos, como ocurre en los siguientes casos:

Muestra	Clasificación USSL.	Según gráfica 33
6, 14, 19, 22, 26, 35, 41	normal	salina
24, 49	salina	salina - sódica
33	normal	sódica
34	sódica	normal

### III. COMPLEJO DE CAMBIO CON AMONIO

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 11, en donde se muestran los contenidos de los cationes de cambio Na, K, Ca y Mg, expresados en meq/100 gr de suelo, la capacidad total de cambio (C.C.C) ( $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ ) expresada en meq/100 g de suelo y la suma de cationes de cambio (S). A los cationes de cambio se le han restado los correspondientes solubles.

TABLA 11

Muestra	Ca	Mg	Na	K	C.C.C.	S
	meq/100gr					
1	8.47	4.37	3.13	9.75	27.82	25.72
2 *	18.73	8.03	36.35	11.96	59.83	75.07
3	13.26	9.40	3.68	6.35	47.30	32.69
4	12.57	7.88	2.23	6.60	24.69	29.28
5	12.86	6.16	2.27	7.49	27.30	28.78
6	8.39	6.78	2.83	6.30	24.69	24.30
7	13.87	8.47	1.77	5.73	35.30	29.84
8	19.72	8.45	4.13	8.27	34.08	40.57
9	9.61	5.98	5.14	7.01	50.95	27.74
10 *	9.80	4.12	11.47	18.31	44.35	43.70
11 *	15.40	9.64	14.31	17.19	46.09	56.54
12 *	13.83	8.39	32.87	36.75	81.04	91.84
13 *	18.55	8.62	39.80	27.45	69.04	94.42
14	20.78	7.71	4.16	9.13	39.99	41.78
15	11.41	8.61	3.49	8.19	27.99	31.73
16	8.01	4.62	1.77	7.06	20.34	21.46
17	11.91	6.21	2.75	7.91	26.08	28.78
18	2.77	0.62	0.81	3.23	24.69	7.43
19	6.52	2.90	1.38	3.31	35.50	14.11
20	9.38	4.53	1.44	4.33	36.35	19.68
21	9.52	4.31	2.07	5.86	51.30	21.76
22	3.14	0.77	1.37	6.74	42.43	12.02
23	8.54	10.00	1.84	4.81	36.90	25.19
24	10.35	10.51	4.95	6.52	50.43	32.33
25 *	12.44	6.40	10.61	10.94	35.33	40.39
26	5.79	1.00	2.96	4.77	41.22	14.52
27	10.14	6.08	4.47	6.51	29.22	27.20
28	7.33	5.67	5.11	5.61	41.91	23.72
29	4.05	2.28	4.76	3.40	29.80	14.49
30	6.40	1.99	4.62	5.44	29.04	18.45
31	13.73	4.65	4.63	6.82	49.56	29.83
32	7.50	6.59	3.68	3.76	32.90	21.53
33	10.67	4.05	6.39	7.62	44.17	28.73
34	9.07	3.82	4.86	6.86	30.43	24.61
35	14.52	10.19	4.31	7.81	52.00	36.83
36	4.48	4.43	3.13	4.73	25.04	16.77
37	7.87	9.16	4.36	6.59	43.47	27.98
38	9.00	9.00	4.65	6.67	29.22	29.32
39 *	8.72	11.60	6.11	13.14	30.43	39.57
40	9.81	9.24	4.46	9.05	34.08	32.56
41	8.59	13.25	2.87	4.15	37.39	28.86
42	8.59	13.25	2.87	4.15	37.39	28.86
43	14.29	5.92	3.16	3.93	30.95	27.30
44 *	8.97	5.39	48.92	16.60	103.26	79.88
45 *	5.17	5.74	24.63	9.49	44.70	45.03
46	17.72	8.28	2.81	8.86	32.00	37.67
47	10.24	8.58	4.11	7.30	34.60	30.23
48 *	7.30	7.81	23.89	38.28	66.10	77.28
49 *	14.77	8.86	5.57	13.09	39.53	42.29
50 *	8.75	7.00	49.25	30.02	75.65	95.02
51 *	13.43	4.08	12.62	12.49	40.00	42.62
52	21.46	7.46	3.32	7.13	44.17	39.37
53	9.96	14.37	2.18	5.83	47.82	32.34
54	6.63	10.86	3.62	4.82	45.21	25.93
55	11.70	10.77	2.41	4.83	24.00	29.71
56 *	10.14	5.37	15.01	24.67	46.09	55.19

Al igual que en el apartado de las características generales, se estudiarán las medidas de tendencia central, de dispersión o concentración, de asimetría y de apuntamiento, que aparecen en la tabla 12. Presentándose a su vez de forma gráfica en las Box and Whisker e histogramas de frecuencias relativas, donde puede detectarse los valores que están fuera de rango o atípicos, en el caso de haberlos, y el comportamiento asimétrico.

TABLA 12

Variable	Ca	Mg	K	Na	C.C.C.
Tamaño de la muestra	n=56	n=56	n=56	n=56	n=56
Media	10.70	6.92	9.71	8.44	40.74
Mediana	9.89	6.89	6.94	4.15	37.14
Moda	10.14	6.59	6.82	1.77	24.69
Desviación standard	4.26	3.03	7.78	11.63	15.39
Error standard	0.57	0.40	1.04	1.55	2.05
Mínimo	2.77	0.62	3.23	0.81	20.34
Máximo	21.46	14.37	38.28	49.25	103.26
Rango	18.69	13.75	35.05	48.44	82.92
Curtosis	0.27	-0.15	5.41	5.21	4.58
Coef. de variación de Pearson	40.00	43.00	80.00	138.00	37.76
Coef. de asimetría de Pearson	0.14	0.13	0.37	0.57	1.04

## A. Cationes de Cambio

### 1. Análisis de la Distribución de la muestra.

#### a. Calcio.

El Ca presenta valores que oscilan entre 2.77 y 21.46 meq/100 g de suelo, con un valor medio de 10.70 meq/100 g de suelo, una desviación standard de 4.26 y un error standard de 0.57 (tabla 14). En la figura 34, se representa la Box and whisker para este elemento, en ella se observa que el valor considerado como máximo 21.46 correspondiente a la muestra 52, se va fuera de rango. La distribución de las muestras presentan una pequeña asimetría hacia la derecha o positiva, como se aprecia más claramente en el histograma de frecuencias (fig. 35), además su valor medio de 10.70 meq/100 g es superior a la moda 10.14 y el coeficiente de asimetría de Pearson (o sesgo) es de 0.14, superior a 0. Presentando un apuntamiento tipo platocúrtica, pues su curtosis de 0.27 es  $< 3$ . Su coeficiente de variación de Pearson es de 40.

Figura 34

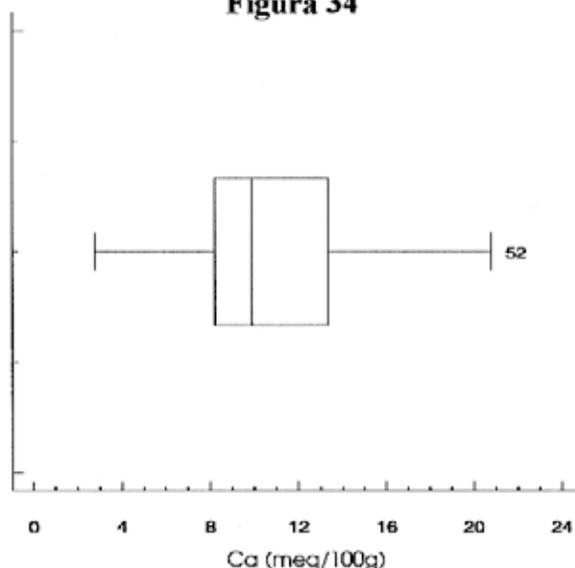
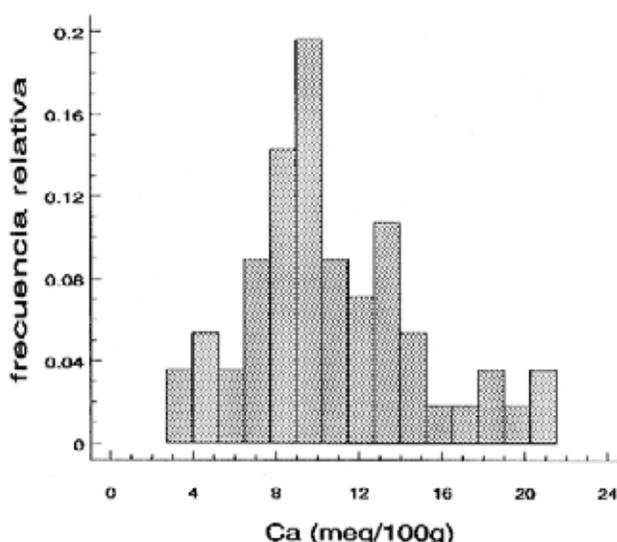
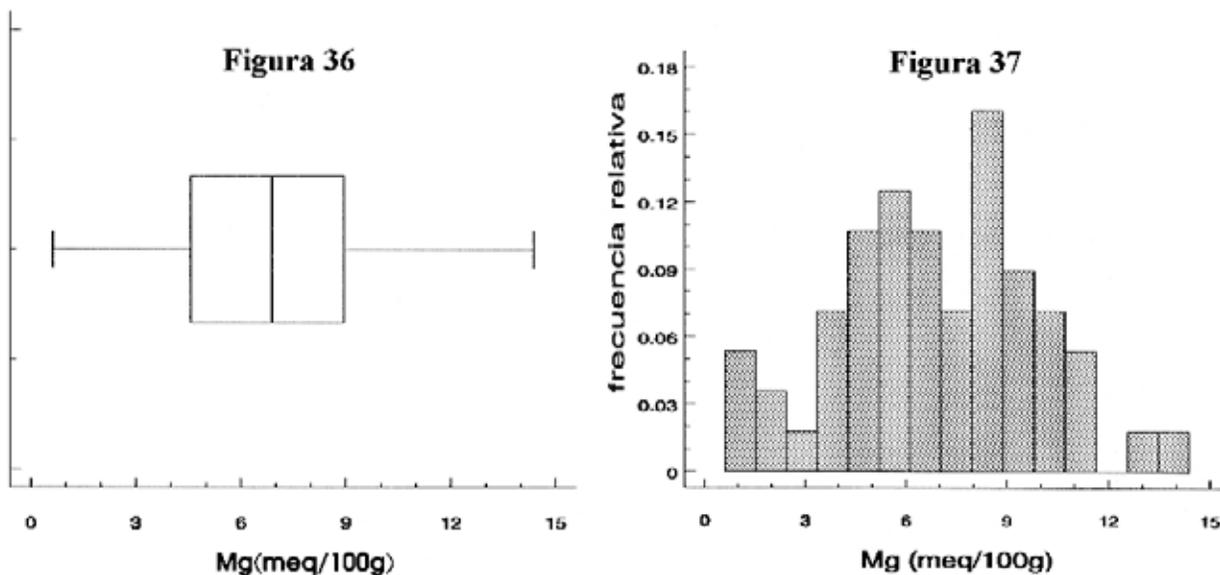


Figura 35



### b. Magnesio.

El Mg oscila entre 0.62 y 14.37 meq/100 g de suelo, con un valor medio de 6.92 meq/100 g, una desviación standard de 3.03 y un error standard de 0.40 (tabla 12). En la figura 36, se representa la Box and Whisker para esta variable, en ella podemos observar que no existen valores fuera de rango. Se presenta una asimetría hacia la derecha o positiva, como se aprecia mejor en el histograma de frecuencias (fig. 37), además su valor medio es superior a la moda (6.59) y el coeficiente de Pearson o sesgo es de  $0.13 > 0$ . Presenta un apuntamiento tipo platocúrtico, pues su curtosis es de  $-0.15 < 3$ . Su coeficiente de variación de Pearson es de 43.



### c. Potasio.

Para el K, se puede estimar por los parámetros estadísticos dados en la tabla 12, una gran dispersión en sus datos, pues sus valores oscilan entre 3.23 y 38.28 meq/100 g de suelo, con un rango o recorrido de 35.05 y presentando un valor medio de 9.71 meq/100g el cual no es representativo de la muestra, pues en la figura 38 de la Box and Whisker se puede observar la existencia de 8 valores que salen fuera de rango, lo que supone un 14.29 % del total, todos ellos son superiores a los 16 meq/100 g de suelo. Apreciándose tanto en esta gráfica como en la figura del histograma de frecuencias (fig. 39) una clara asimetría hacia la derecha, lo que se pone de manifiesto al ser su media (9.71) superior a la moda 6.82 y el coeficiente de asimetría de Pearson de  $0.37 > 0$ . El coeficiente de variación de

Pearson es de 80, como se puede apreciar, el doble del de Ca ó Mg, lo que deja claro la mayor dispersión de los valores K de cambio, comparados con los de Ca ó Mg. La curtosis es de 5.41, superior a 3 lo que supone un apuntamiento tipo leptocúrtico.

Figura 38

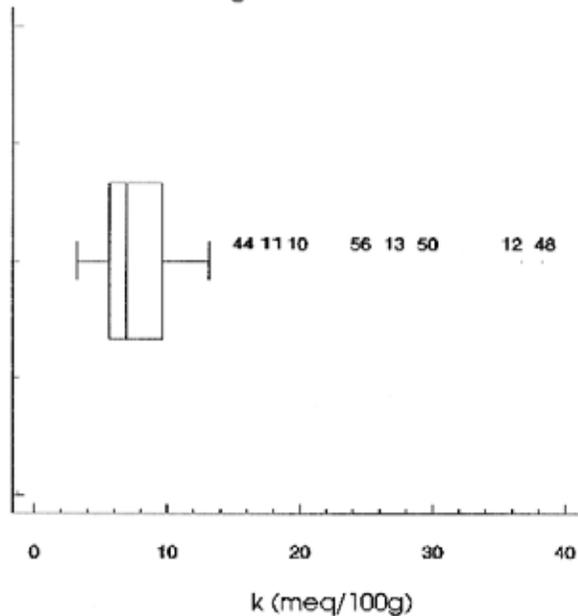
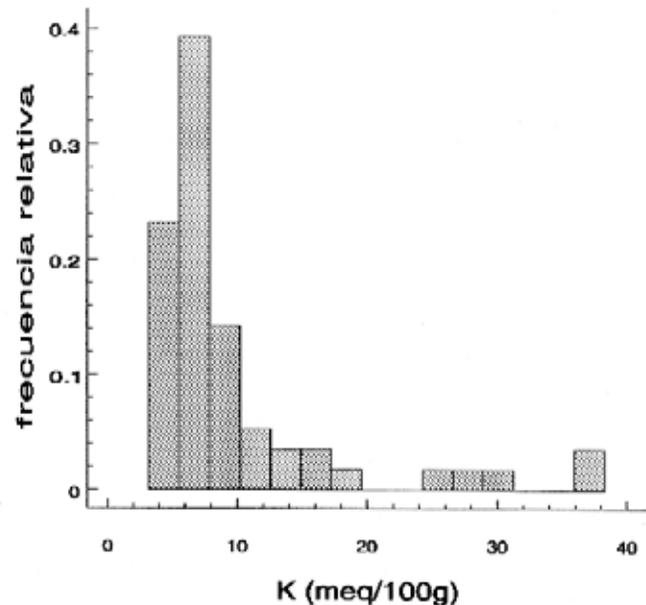
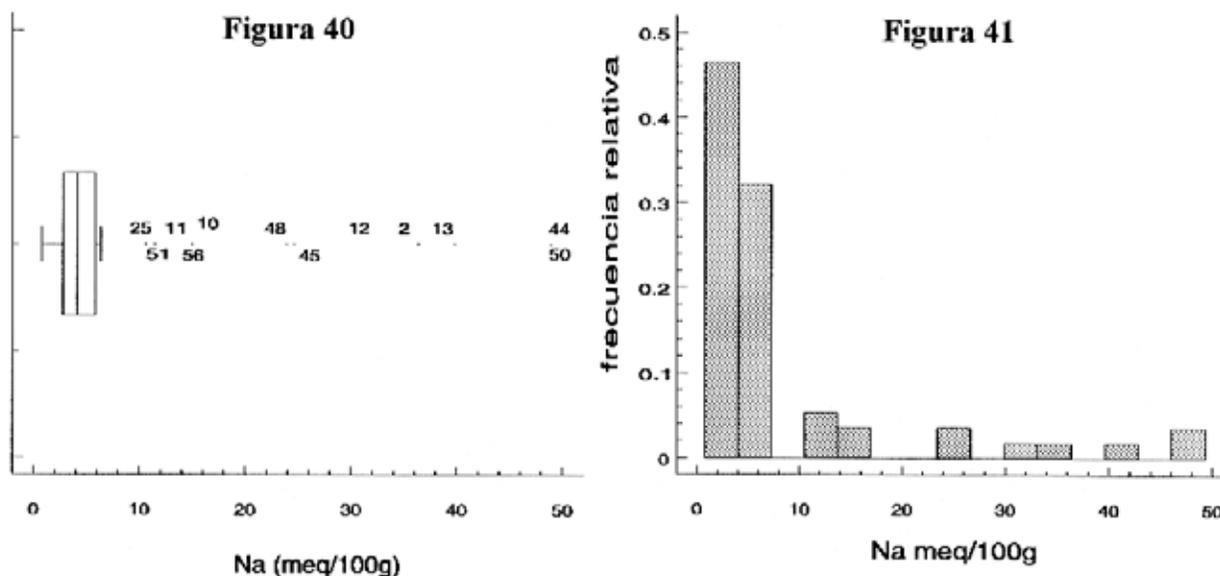


Figura 39



#### d. Sodio.

En cuanto al Na, tenemos que sus valores oscilan entre 0.81 y 49.25 meq/100 g, con un valor medio de 8.44 meq/100 g, una desviación standard de 11.63 y un error standard de 1.55. En este caso se observa una gran dispersión de los datos, superior a la presentada por el K, pues presenta un rango de 48.44 y un coeficiente de variación de Pearson 138. En la gráfica de Box and Whisker (fig. 40), se pone en evidencia la existencia de 12 valores que están fuera de rango, quedando claro su gran asimetría hacia la derecha, lo que puede observarse más claramente en el histograma de frecuencias de la fig.41. Todos los valores de Na de cambio que se van fuera de rango son superiores a los 10 meq/100 g de suelo y constituye un 21.43% del total. Además se cumple que la media 8.44 es  $> 1.77$  de la moda, el coeficiente de asimetría de Pearson presenta un valor de  $0.57 > 0$  lo que indica una asimetría hacia la derecha o positiva. La curtosis es de 5.21, superior a 3 por lo que al igual que el K, es de tipo leptocúrtico.



Los altos valores tanto para el K como para el Na en las muestras que están fuera de rango parecen estar poniendo de manifiesto una posible fuente anómala suministradora de K y Na de cambio. Aunque como ya hemos indicado en la introducción, en la determinación del Na cambiante por el método empleado, pueden existir muchos errores, especialmente en los suelos sódicos (BOWER y HATCHER, 1962; OKAZAKI et al, 1962, 1963, 1964), que en parte podrían explicar estos altos contenidos, sin embargo, el origen bien podría ser la presencia de zeolitas en estos suelos, de acuerdo con OVERSTREET y SCHULZ, 1958; BABCOCK, 1960; BOWER y HATCHER, 1962; SCHULZ, et al, 1964; TALIBUDEEN y WEIR, 1972; SOUTHARD y KOLESAR, 1978.

## 2. Análisis multivariable: Componentes Principales.

Realizamos un estudio de componentes principales, usando como variables los cationes de cambio (Ca, Mg, Na y K) expresados en meq/100 g.

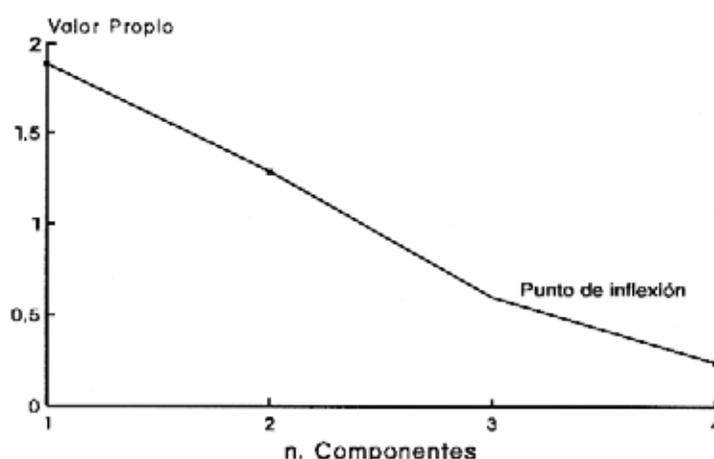
En la tabla 13 correspondiente al análisis de componentes principales aparecen los porcentajes de explicación de la varianza total de cada componente, los porcentajes acumulados y los valores propios.

TABLA 13

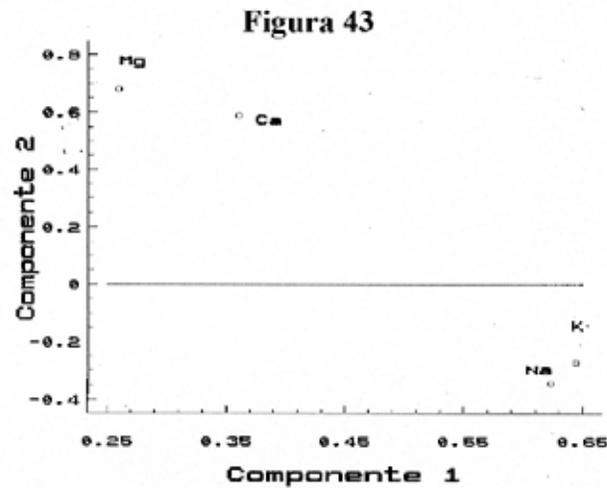
Número de componentes	Porcentaje de Varianza	Porcentaje Acumulativo	Valores Propios
1	46.94104	46.94104	1.88
2	32.13337	79.07441	1.29
3	14.87210	93.95162	0.60
4	6.04838	100.00000	0.24

Aplicando los criterios acostumbrados, las componentes 3 y 4 pueden despreciarse por ser sus valores propios  $< 1$ , el porcentaje de explicación de las dos primeras componentes es del 79.07%, lo que consideramos como suficiente porcentaje de explicación de la varianza y en la representación gráfica Scree-Plot (fig.42), se presenta el punto de inflexión en la componente 3, que confirma los dos criterios anteriores, por tanto aceptamos las dos primeras componentes ya que el resto contribuye muy poco a la explicación de la variabilidad total, es decir que la varianza de las componentes  $C_3$  y  $C_4$  es inferior a la de cualquier variable edafométrica inicial.

Figura 42



En la figura 43 observamos como las variables Na y K de cambio se encuentran saturadas de la componente 1, mientras que el Ca y Mg se encuentran saturadas de la componente 2.

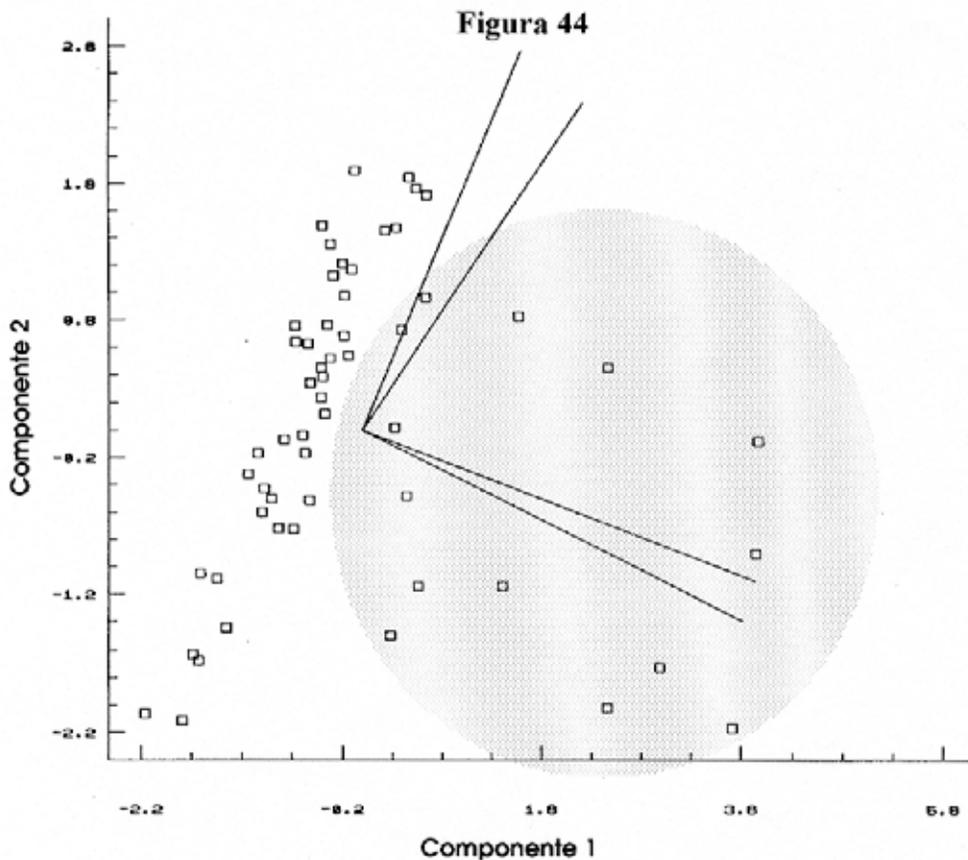


Estas componentes principales, una vez eliminadas las ponderaciones bajas vienen expresadas por:

$$C_1 = 0.644 K_e + 0.623 Na_e$$

$$C_2 = 0.681 Mg_e + 0.588 Ca_e$$

La representación de las componentes principales  $C_1$  y  $C_2$  correspondiente a las 56 muestras, aparece en la figura 44, donde se pone de manifiesto la existencia de dos grupos de suelos cada uno de ellos con características especiales.



Uno de esos grupos, el señalado en la gráfica con un círculo y correspondiente a 14 muestras, incluye las doce muestras que ya hemos comentado, con valores de Na de cambio superior a 10 meq/100 g de suelo, además de dos muestras, la n° 39 y 49 que aunque no cumplen esta condición, si en cambio poseen altos valores de K de cambio, (13.14 y 13.09 meq/100 g de suelo respectivamente). Este grupo formado por esas n=14 muestras lo hemos señalado en la tabla 11 con un asterisco (\*).

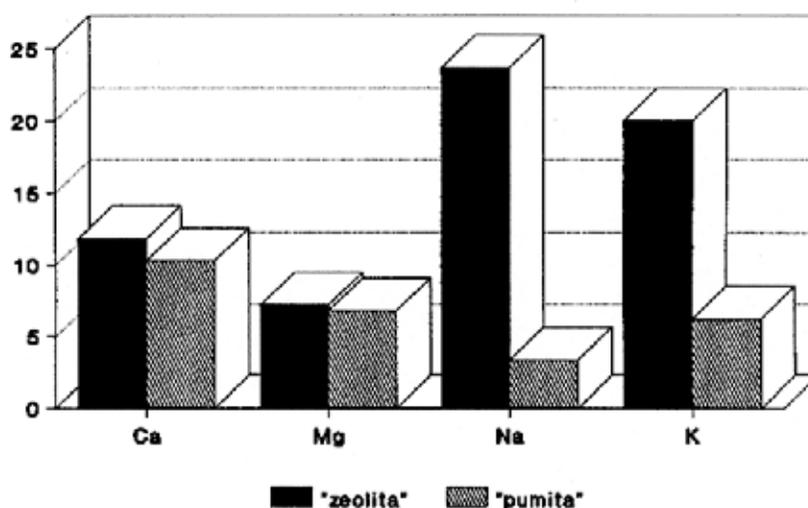
La componente 1, puede representar la presencia de algún compuesto con comportamiento de cambio anómalo, que podría identificarse con la presencia de zeolitas existente en el grupo n=14 y que sería la responsable de esos elevados contenidos en Na y K de cambio, y por el contrario no existiría en el otro grupo de muestras formadas por las n=42, las cuales se distribuyen a lo largo de la componente 2, que representa el comportamiento general de estos suelos pumíticos, respecto a los cationes de cambio.

### 3. Diferencias entre los dos Grupos de Suelos: (n=14 y n=42).

Aceptando la existencia de estos grupos de muestras n=14 y n=42, y que de ahora en adelante para simplificar los denominaremos como “zeolitas” al grupo n=14, puesto que en este grupo, consideramos que es donde puede estar presente este mineral y “pumitas” al grupo de n=42.

Realizamos un diagrama de barras para los valores medios de ambos grupos, correspondientes al Ca, Mg, Na y K de cambio expresados en meq/100 g de suelo (fig. 45). En dicha figura podemos observar como el Ca y el Mg de cambio son prácticamente constantes y por el contrario el Na y el K presentan una clara diferencia entre ambos grupos.

Figura 45



Esto nos llevó a realizar un estudio de contraste de hipótesis de los valores medios de los cationes de cambio entre ambos grupos (“zeolita” y “pumita”), con el fin de ver si estadísticamente habían diferencias significativas entre ellos.

Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en la tabla 14, donde aparecen los valores medios, el estadístico utilizado en dicho contraste (Z), la hipótesis aceptada y el nivel de significación.

TABLA 14

Variable	Valores medios	Estadístico z	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Ca	Zeo = 11.86 Pum = 10.32	1.173	$\mu_{Zeo} = \mu_{Pum}$	p<0.2461
Mg	Zeo = 7.21 Pum = 6.82	0.419	$\mu_{Zeo} = \mu_{Pum}$	p<0.6769
Na	Zeo = 23.65 Pum = 3.37	8.676	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} > \mu_{Pum}$	p<0.0001
K	Zeo = 20.03 Pum = 6.26	8.961	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} > \mu_{Pum}$	p<0.0001
C.C.C.	Zeo = 55.48 Pum = 35.83	4.942	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} > \mu_{Pum}$	p<0.0001

En la tabla 14, podemos observar como el Ca y el Mg no presentan diferencias significativas entre los valores medios de ambos grupos, pero si existen diferencias significativas entre los valores medios del Na y K de cambio, al nivel de probabilidad del 99.99%, siendo tanto el Na como el K significativamente superiores en el grupo de muestras “zeolita” ( valores medios de 23.67 y 20.03 meq/100 g para el Na y K respectivamente) frente al del grupo de muestras “pumita” (valores medios de 3.48 y 6.58 meq/100 g para el Na y K respectivamente), al nivel de probabilidad del 99.99 %. Estas diferencias pueden observarse en la figura 45.

Por tanto queda de manifiesto las anomalías señaladas anteriormente, valores extraordinariamente elevados de Na y K de cambio en las 14 muestras señaladas, que como ya sugerimos, pueden ser debidos al extractante,  $NH_4OAc$ , pero que sin embargo no ocurre lo mismo en todas las muestras y solo se manifiesta en el grupo denominado “zeolita”, por

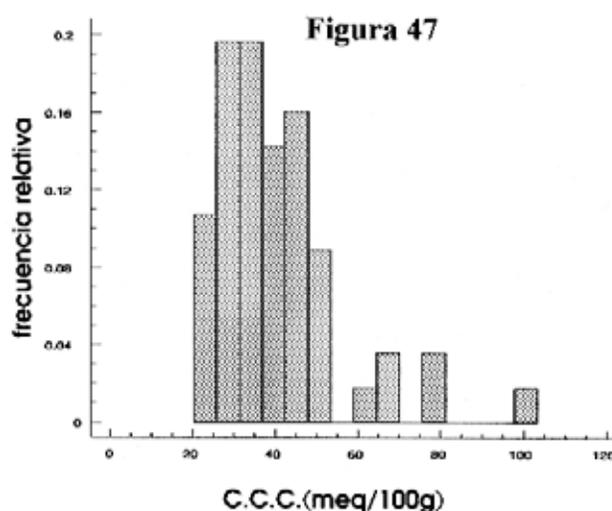
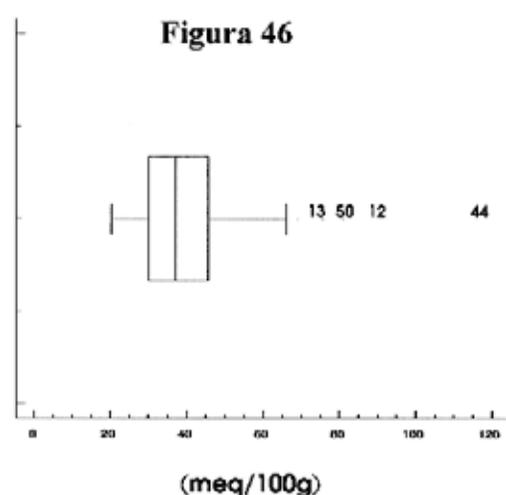
lo que la causa debe ser otra. Un comportamiento similar al de nuestros suelos, con respecto al Na cambiante fue encontrado por BOWER y HATCHER (1962); BALDAR y WITTIG (1968); y EL-NAHAL y WITTIG (1973) en suelos del Oeste de E.E.U.U., mientras que en lo referente al K nuestros suelos se comportan de forma análoga a unos suelos estudiados por SOUTHARD y KOLESAR (1978) del norte de Utah. Los autores anteriores encontraron que la causa de los altos contenidos en Na y K de cambio no eran debido a disolución, sino a un proceso de intercambio como consecuencia de la presencia de minerales zeolíticos, lo que apoyaría nuestra sugerencia de la presencia de estos minerales en las muestras que denominamos "zeolitas".

## B. Capacidad de Cambio Catiónico.

Los suelos pumíticos, presentan elevadas capacidades total de cambio, todas ellas consideradas altas ó muy altas pues oscilan entre 20.34 y 103.26 meq/100 g, con un valor medio de 40.74 meq/100 g, y una desviación standard de 15.39 (tabla 11). A pesar de estos altos valores, nos encontramos que en muchos casos la suma de cationes es superior a la capacidad de cambio catiónico.

En la figura 46, se representa la Box - Whisker para la C.C.C. donde se observa que hay cuatro valores fuera de rango, los correspondientes a las muestras nº 12, 13, 44 y 50 tanto en esta figura como en el histograma de frecuencia (figura 47) se observa una asimetría hacia la derecha o positiva, lo que se confirma con el coeficiente de asimetría de Pearson que presenta un valor de 1.04 superior a 0. Presenta así mismo, un apuntamiento o curtosis tipo leptocúrtica, con un valor de 4.58, superior a 3.

Así mismo en la tabla 14 se observa que existen diferencias significativas entre los dos grupos ya mencionados, siendo la C.C.C. del grupo "zeolita" 55.48 meq/100 g significativamente (99.99 %) superior a la del grupo "pumita" que es de 35.83 meq/100g.



## C. Relación de la C.C.C. y el Na y K de Cambio

En las figuras 40 y 49 representamos la C.C.C. frente al Na y K de cambio respectivamente, se observan dos tendencias en ambos casos.

Figura 48

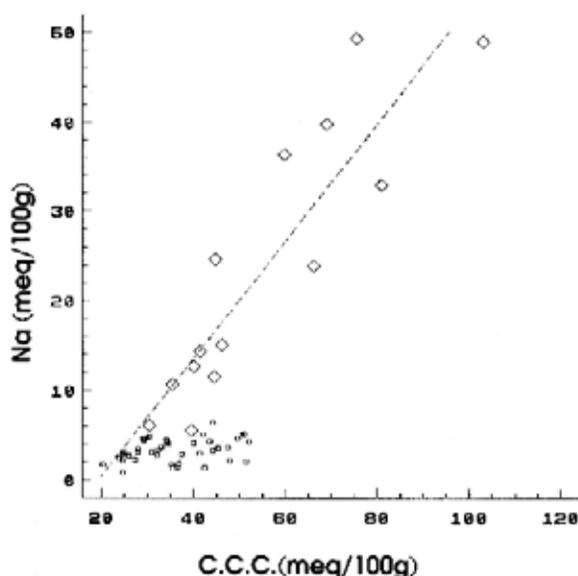
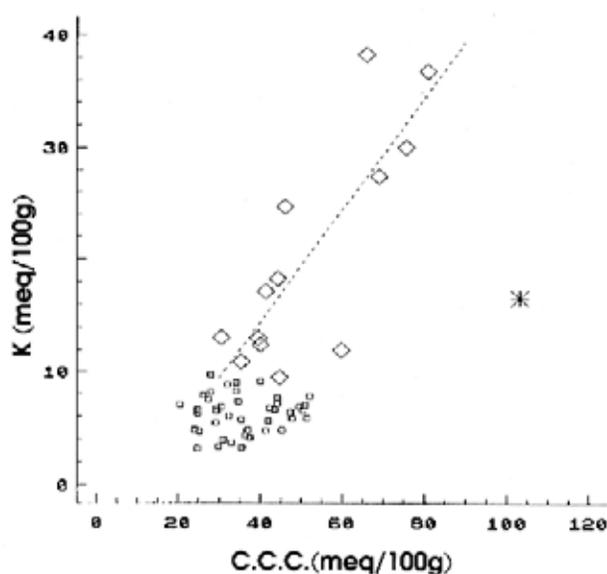


Figura 49



1. Existe una relación lineal entre la C.C.C. y el Na ó K de cambio, significativa al nivel del 99.7%, para las muestras del grupo denominado "zeolita".

a.1. Para el caso del Na la ecuación de regresión viene dada por:

$$y = -12.59 + 0.65 x$$

$$r = 0.90 \text{ (n=14; F=49.13; p < 0.0001)}$$

$$\text{error standard de la estima}=7.05$$

a.2. Para el caso del K de cambio, su ecuación de regresión es:

$$y = -5.38 + 0.5 x$$

$r = 0.81$  ( $n=13$ ;  $F=21.38$ ;  $p<0.0007$ )  
error standard de la estima=6.11

En este caso se eliminó la muestra n° 44 que presentaba una C.C.C. muy elevada para el contenido de K.

2. El otro grupo de muestras denominado “pumita”, no presentó correlación significativa con la C.C.C., sino que presentaba un comportamiento tal que en el intervalo de variación de la C.C.C. (entre 20 y 55 meq/100 g) el Na oscilaba entre 2 y 6 meq/100 g y el K lo hacía entre 2 y 10 meq/100 g, es decir que la relación C.C.C. con el Na y K era prácticamente constante a lo largo de una línea horizontal (figuras 51 y 52). Lo que nos indica el diferente comportamiento de ambos grupos de muestras frente a la C.C.C.

*La correlación significativa existente, entre el Na o el K de cambio con la C.C.C en el primero de los grupos, nos confirma en cierta medida, que efectivamente los elevados contenidos de cambio, no proceden de disolución, sino de un proceso de intercambio.*

### D. Análisis multivariable: Componentes principales.

Para analizar la influencia de la C.C.C. en el comportamiento de cambio de las muestras, se realizó un estudio de componentes principales, donde además de cationes de cambio, Na, K, Ca y Mg se incluyó a la C.C.C.

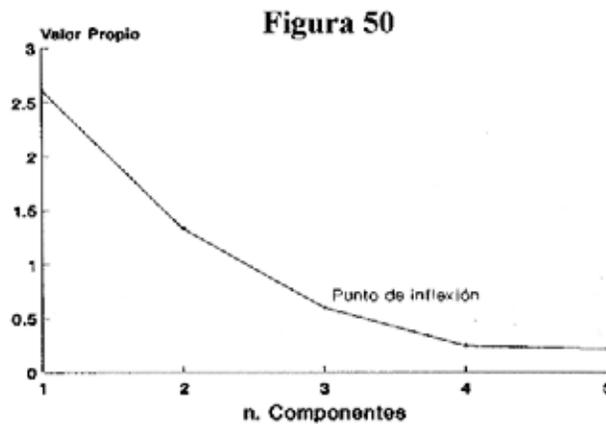
En la tabla 15 mostramos los porcentajes de explicación de la varianza de cada componente, los porcentajes acumulativos y los valores propios.

TABLA 15

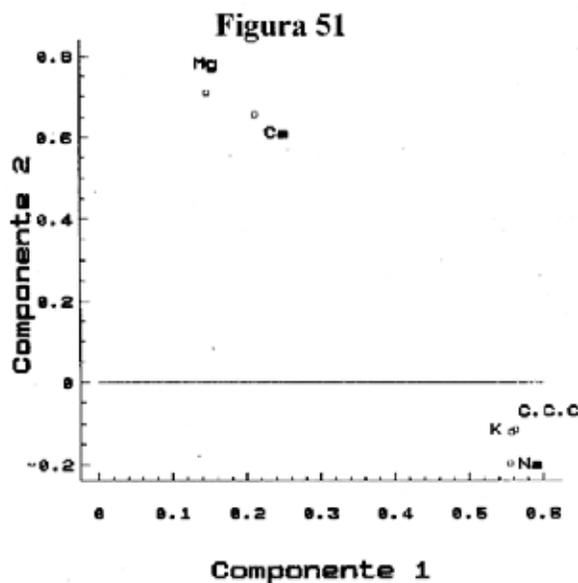
nº de componente	Porcentaje de Varianza	Porcentaje acumulativo	Valores propios
1	52.16889	52.16889	2.61
2	26.36516	78.53405	1.32
3	12.06466	90.59872	0.60
4	5.08340	95.68212	0.25
5	4.31788	100.00000	0.22

Aplicando los diferentes criterios utilizados en los estudios anteriores tenemos que las componentes 3, 4 y 5, explican un porcentaje relativamente bajo de la varianza. Aceptamos que el porcentaje de explicación de la varianza dado por las dos primeras

componentes es suficiente, un 78.53%. En la gráfica de Scree-plot (fig. 50) aparece el punto de inflexión en la componente 3, lo que hace que se confirme los criterios anteriores.



Una vez determinado que con dos componentes principales explicamos la suficiente variabilidad. En la figura 51 vemos como las variables Na, K y C.C.C. se encuentran saturadas de la componente 1, mientras que el Ca y Mg se encuentran saturados de la componente 2.

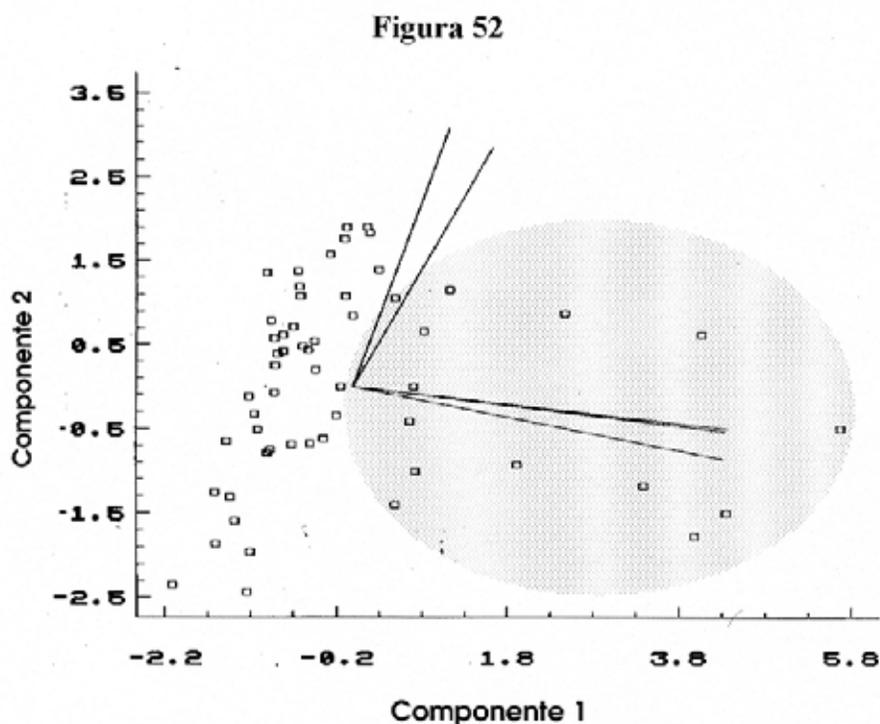


Ambas componentes una vez eliminadas las ponderaciones bajas, vienen dadas por:

$$C_1 = 0.563 \text{ C.C.C.} + 0.557 \text{ K}_c + 0.555 \text{ Na}_c$$

$$C_2 = 0.709 \text{ Mg}_c + 0.656 \text{ Ca}_c$$

En la figura 52 se representan las dos componentes principales para las 56 muestras y en ella podemos ver el mismo comportamiento que el representado en la gráfica 44, con la existencia de los dos mismos grupos.



*Se pone de manifiesto que la componente 1, relacionada con el Na, K y capacidad total de cambio parece representar la existencia en el suelo de dicho mineral zeolítico en el grupo de suelos denominado "zeolita" que sería el causante del comportamiento anómalo enunciado anteriormente.*

### **E. Saturación del Complejo de Cambio.**

En la tabla 16, se presentan las proporciones en que se encuentran el Mg, Ca, K y Na en el complejo de cambio, calculados como porcentajes de la capacidad cambio catiónica.

Si comparamos muestras datos, con los valores considerados como adecuados de acuerdo con la bibliografía, nos encontramos que el 94.6 % de las muestras estudiadas poseen un nivel adecuado de Mg de cambio ( $5\% < \text{Mg} < 10\%$ ), no ocurre lo mismo con el Ca de cambio, cuyos valores oscilan entre 7.40 y 49.74 %, muy por debajo de lo considerado como adecuado, que sería un 80-90 %.

En cuanto al grado de saturación del K y Na, sobrepasan los niveles considerados como adecuados, en todos los casos, pues el porcentaje de saturación del K oscila entre 9.32 y 49.53 % cuando lo ideal sería entre un 2 y 3 % y el porcentaje de Na cambiante (ESP) oscila entre 3.23 y 65.1 % cuando debería de ser inferior al 1% (tabla 16).

Si tenemos en cuenta que el valor considerado como nivel crítico, a partir del cual cabe esperarse toxicidad de Na, es el 15% para el porcentaje de sodio cambiante (ESP), nos encontramos que en los suelos estudiados existen un 30.35% de valores de ESP superiores a ese 15%.

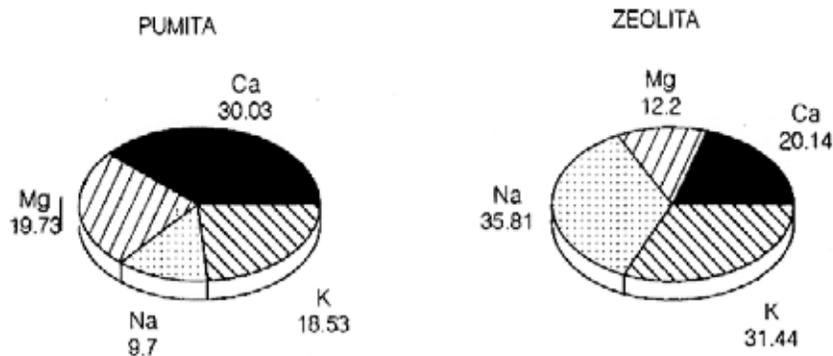
Los valores máximos de ESP, puestos ya de manifiesto en el apartado de la salinidad, corresponden con los del grupo que hemos denominado "zeolita" y que se encuentran señalados con un \* en las tablas, a excepción de las muestras n°39 y 49.

TABLA 16.

Muestra	Ca	Mg	Na	K
	%			
1	30.45	15.71	11.25	35.05
2 *	31.31	13.42	60.76	18.99
3	28.03	19.87	7.78	13.42
4	50.91	31.92	9.03	26.73
5	47.11	22.58	8.32	27.44
6	33.98	27.46	11.46	25.52
7	39.29	23.99	5.01	16.23
8	57.86	24.79	12.12	24.27
9	18.86	11.74	10.09	13.76
10 *	22.10	9.29	25.86	41.29
11 *	33.41	20.92	31.05	37.30
12 *	17.07	10.35	40.56	45.35
13 *	26.87	12.49	57.65	39.76
14	51.96	19.28	10.40	22.83
15	40.87	30.76	12.47	29.26
16	39.38	22.71	8.70	34.71
17	45.67	23.81	10.54	30.33
18	11.22	2.51	3.28	13.08
19	18.37	8.17	3.89	9.32
20	25.80	12.46	3.96	11.91
21	18.56	8.40	4.04	11.42
22	7.40	1.81	3.23	15.88
23	23.14	27.10	4.99	13.04
24	20.52	20.84	9.82	12.93
25 *	35.21	18.11	30.03	30.97
26	14.05	2.43	7.18	11.57
27	34.70	20.81	15.30	22.28
28	17.49	13.53	12.19	13.39
29	13.59	7.65	15.97	11.41
30	22.04	6.85	15.91	18.73
31	27.70	9.38	9.34	13.76
32	22.80	20.03	11.19	11.43
33	24.16	9.17	14.47	17.25
34	29.81	12.55	15.97	22.54
35	27.82	19.60	8.29	15.02
36	17.89	17.69	12.50	18.89
37	18.10	21.07	10.03	15.16
38	30.80	30.80	15.91	22.83
39 *	28.66	38.12	20.08	43.18
40	28.79	27.11	13.09	26.56
41	35.16	32.99	10.42	18.68
42	22.97	35.44	7.68	11.10
43	46.17	19.13	10.21	12.70
44 *	8.69	5.22	47.38	16.08
45 *	11.57	12.84	55.10	21.23
46	55.38	25.87	8.78	27.69
47	29.60	24.80	11.88	21.10
48 *	11.04	11.82	36.14	57.91
49 *	37.36	22.41	14.09	33.11
50 *	11.57	9.25	65.10	39.68
51 *	33.58	10.20	31.55	31.23
52	48.59	16.89	7.52	16.14
53	20.83	30.05	4.56	12.19
54	14.66	24.02	8.01	10.66
55	48.75	44.88	10.04	20.12
56 *	22.00	11.65	32.57	53.53

Realizamos un diagrama de sectores (figura 53) con los valores medios correspondientes al grado de saturación del complejo de cambio de los dos grupos de suelos diferenciados anteriormente.

**Figura 53**



Se puede observar en dicha figura diferencias entre los dos grupos, pues en el grupo "zeolita" el complejo de cambio está ocupado en un 75.61 % por Na+K, el doble del Ca+Mg que es un 38.34 %, mientras que en el grupo "pumita", el Na+K es 28.23 % que es inferior a la suma de Ca+Mg que es de 49.76 %, es decir que al disminuir la saturación de Na y K en estas muestras aumenta la de Ca y Mg. A pesar de que se aprecian desequilibrios en ambos complejos de cambio, éstos son mucho más acusados en el caso del grupo de muestras denominado "zeolita".

### 1. Diferencias entre los dos grupos: "zeolita" y "pumita".

Con el fin de ver si estas diferencias eran significativas estadísticamente, realizamos un estudio de contraste de hipótesis, cuyo resultado exponemos en la tabla 17, donde aparecen los valores medios, el estadístico Z utilizado en el contraste, la hipótesis aceptada y el nivel de significación.

TABLA 17.

Variable	Valores medios	Estadístico z	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
% Ca	Zeol = 23.61 Pum = 30.03	-1.665	$\mu_{Zeol} = \mu_{Pum}$	$p < 0.1018$
% Mg	Zeol = 14.72 Pum = 19.73	-1.738	$\mu_{Zeol} = \mu_{Pum}$	$p < 0.0878$
% Na	Zeol = 39.14 Pum = 9.68	11.409	$\mu_{Zeol} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeol} > \mu_{Pum}$	$p < 0.0001$
% K	Zeol = 38.47 Pum = 18.53	6.837	$\mu_{Zeol} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeol} > \mu_{Pum}$	$p < 0.0001$

En esta tabla quedan claras las diferencias comentadas anteriormente. El grado de saturación Ca y Mg en ambos grupos es igual. Por el contrario el grado de saturación de Na y K, en ambos grupos son significativamente diferentes, y superiores en el grupo de muestras "zeolita".

## F. Relaciones de Cambio

Por otra parte los altos valores de K de cambio que pueden observarse en el complejo de cambio en nuestros suelos, se pone de manifiesto al estudiar las relaciones  $Mg/K$  y  $K \times 100/(Ca+Mg)$  En la tabla 18, se dan los valores correspondientes a dichas relaciones, además de la relación  $Ca/Mg$ .

Respecto a la relación  $Ca/Mg$  el 84% de las muestras se encuentran dentro del intervalo considerado como adecuado (entre 1-10) y tan solo el 16% presentan valores  $< 1$ , aunque todos ellos superiores al 0.6.

Sin embargo, en las relaciones donde se incluye el K, se presentan grandes desequilibrios, pues la relación  $Mg/K$  que debería estar entre 3 y 10, nos encontramos que el 98.21 % de las muestras están por debajo de 3; tan solo existe una muestra, la n° 42 que supone 1.79 % del total, que presenta un valor de 3.19 para dicha relación. En cuanto a la relación  $(K \times 100 / (Ca + Mg))$  se sabe que el intervalo óptimo está entre 2 y 10 y como podemos observar en la tabla 18 el 100 % de las muestras sobrepasa el límite superior de 10. Pues los valores para esta relación en nuestros suelos oscilan entre 19.00 y 253.30.

Lo anteriormente expuesto, no solo puede considerarse debido a la riqueza en K de los suelos volcánicos en sí, sino también a la presencia de minerales zeolíticos ricos en K, como ya ha sido indicado por otros investigadores, tales como BROWN (1969); TALIBUDEEN et al (1972) y SOUTHARD y KOLESAR (1978).

TABLA 18.

Muestra	Mg/K	K x 100/(Ca+Mg)	Ca/Mg
1	0.45	75.93	1.94
2	0.67	44.69	2.33
3	1.48	28.02	1.41
4	1.19	32.27	1.60
5	0.82	39.38	2.09
6	1.08	41.53	1.24
7	1.48	25.65	1.64
8	1.02	29.36	2.33
9	0.85	44.96	1.61
10	0.23	131.50	2.38
11	0.56	68.65	1.60
12	0.23	165.40	1.65
13	0.31	101.00	2.15
14	0.84	32.05	2.70
15	1.05	40.85	1.33
16	0.65	55.90	1.73
17	0.79	43.65	1.92
18	0.19	95.28	4.47
19	0.88	35.14	2.25
20	1.05	31.13	2.07
21	0.74	42.37	2.21
22	0.11	172.40	4.08
23	2.08	25.94	0.85
24	1.61	31.26	0.98
25	0.59	58.07	1.94
26	0.21	70.25	5.79
27	0.93	40.14	1.67
28	1.01	43.15	1.29
29	0.67	53.71	1.78
30	0.37	64.84	3.22
31	0.68	37.11	2.95
32	1.75	26.69	1.14
33	0.53	51.77	2.63
34	0.56	53.22	2.37
35	1.30	31.61	1.42
36	0.94	53.09	1.01
37	1.39	38.70	0.86
38	1.35	37.06	1.00
39	0.88	64.67	0.75
40	1.02	47.51	1.06
41	1.77	27.40	1.07
42	3.19	19.00	0.65
43	1.51	19.45	2.41
44	0.32	115.60	1.66
45	0.60	86.98	0.90
46	0.93	34.08	2.14
47	1.18	38.79	1.19
48	0.20	253.30	0.93
49	0.68	55.40	1.67
50	0.23	190.60	1.25
51	0.33	71.33	3.29
52	1.05	24.65	2.88
53	2.46	23.96	0.69
54	2.25	27.56	0.61
55	2.23	21.50	1.09
56	0.22	159.10	1.89

#### **IV. COMPLEJO DE CAMBIO CON BARIO**

Todo lo discutido hasta este punto, nos ha conducido a considerar la posibilidad de la existencia de minerales zeolíticos en el suelo, fundamentalmente en el grupo de muestras que hemos denominado "zeolita" y que es el que presenta mayores desequilibrios y anomalías. Por lo que realizamos de nuevo el intercambio catiónico y la capacidad de cambio, empleando para el cambio un catión de radio iónico grande, como es el caso del Ba, de acuerdo con lo indicado por BALDAR y WHITTIG (1968).

En la tabla 19, se presentan los valores correspondientes a los cationes de cambio Ca, Mg, Na y K, y la C.C.C. expresados en meq/100 g de suelo.

TABLA 19.

Muestra	Ca	Mg	Na	K	C.C.C.
	meq/100g				
1	4.19	5.53	2.67	2.91	25.04
2	9.30	7.23	18.69	2.51	49.91
3	9.73	11.14	3.01	1.78	41.91
4	8.99	7.64	1.88	2.23	31.13
5	8.86	5.76	2.07	3.18	29.04
6	6.76	9.27	2.41	2.01	26.95
7	12.19	7.83	2.03	2.39	32.87
8	14.77	7.16	3.28	1.77	39.13
9	8.91	4.84	1.97	2.87	32.52
10	5.72	9.49	5.26	1.76	35.99
11	9.07	7.04	7.91	1.75	38.60
12	5.30	8.84	13.36	2.82	49.56
13	9.45	8.15	18.49	2.92	47.99
14	16.90	7.98	3.07	1.69	37.91
15	7.96	8.90	3.36	1.91	29.21
16	6.53	4.55	1.37	2.20	28.52
17	8.71	5.65	2.35	1.90	48.00
18	2.22	0.95	0.87	0.86	23.30
19	4.99	3.32	1.72	1.03	18.78
20	7.78	4.46	1.53	1.17	19.62
21	7.44	4.73	2.20	1.72	34.26
22	2.71	1.27	0.95	2.01	27.30
23	6.51	7.56	1.68	1.36	23.47
24	8.37	10.54	4.41	1.98	31.82
25	8.49	7.40	7.11	2.05	31.13
26	3.86	1.33	2.33	1.32	29.22
27	8.41	6.17	3.21	1.86	28.34
28	7.03	4.04	2.81	1.58	29.74
30	5.40	2.32	1.98	2.09	28.00
31	10.10	4.74	3.49	1.93	30.26
32	6.65	6.86	2.76	1.30	21.56
33	9.07	3.98	5.43	2.18	26.78
34	8.49	4.24	3.68	1.55	43.82
35	11.43	4.34	2.96	2.13	32.86
36	3.40	4.85	2.65	1.46	34.08
37	6.87	9.52	3.30	1.40	40.90
38	7.65	5.40	4.17	2.35	27.47
39	7.37	12.79	3.98	2.61	34.43
40	7.30	9.46	3.03	2.39	35.82
41	8.59	10.95	2.87	2.14	32.34
42	7.74	12.06	2.32	1.35	30.95
43	7.26	5.52	2.68	1.00	30.08
44	5.59	5.98	25.33	2.98	57.00
45	4.12	7.56	7.95	3.15	24.00
46	9.72	7.55	2.29	2.79	28.20
47	5.99	7.62	2.87	2.12	32.20
48	3.77	8.08	12.86	7.08	51.82
49	11.67	9.05	3.52	3.22	33.04
50	4.72	6.87	17.67	1.93	43.30
51	9.95	4.09	8.60	3.24	33.56
52	12.58	7.32	2.51	2.02	32.00
53	8.21	14.01	1.87	1.88	35.47
54	4.70	10.67	3.01	2.00	23.30
55	6.92	10.96	2.49	1.79	39.65
56	3.46	5.89	9.60	6.08	38.86

## IV. COMPLEJO DE CAMBIO CON BARIO

### A. Análisis de la Distribución de la Muestra.

En la tabla 20, aparecen las medidas de tendencia central, de dispersión o concentración, de asimetría y de apuntamiento de los cationes cambiables y de la C.C.C. con Ba. Presentándose a su vez de forma gráfica en las Box and Whisker e histogramas de frecuencias relativas, donde puede detectarse los valores que están fuera de rango, en el caso de haberlos, y el comportamiento asimétrico.

TABLA 20

Variable	Ca	Mg	Na	K	C.C.C.
Tamaño de la muestra	56	56	56	56	56
Media	7.56	6.86	4.83	2.19	33.20
Mediana	7.55	7.1	2.92	2.00	32.10
Moda	9.07	7.56	3.01	1.17	31.13
Desviación standard	2.90	2.92	5.06	1.04	8.57
Error standard	0.39	0.39	0.68	0.14	1.14
Mínimo	2.22	0.95	0.87	0.86	16.00
Máximo	16.90	14.01	25.33	7.08	57.00
Rango	14.68	13.06	24.46	6.22	41.00
Curtosis	1.18	-0.18	5.76	10.76	0.42
Coef. de variación de Pearson	38.41	42.55	105.00	47.58	25.82
Coef. de asimetría de Pearson	-0.52	-0.24	0.36	0.98	0.24

## 1. Ca.

El Ca oscila entre 2.22 y 16.90 meq/100 g con un valor medio de 7.56 meq/100 g y desviación standard de 2.90 (tabla 22). En la figura 54, se presenta la Box and Whisker, observándose que hay dos valores que se van fuera de rango, los correspondientes a las muestras nº 8 y 14; se presenta una ligera asimetría hacia la izquierda o negativa como se aprecia tanto en la figura 54 como en el histograma de frecuencias (figura 55), por otra parte esto se ve confirmado al ser el valor medio de 7.56 menor a la moda que es 9.07 y el coeficiente de asimetría de pearson -0.52 menor que cero. Su curtosis es de 1.18 menor que 3 lo que supone un apuntamiento o curtosis tipo platicúrtica. Posee un coeficiente de variación de Pearson de 38.41.

Figura 54

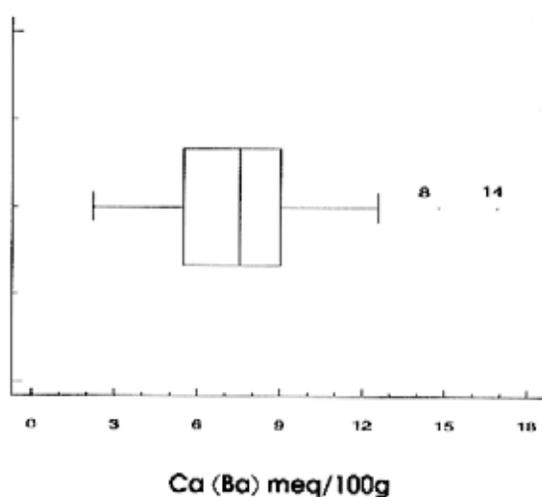
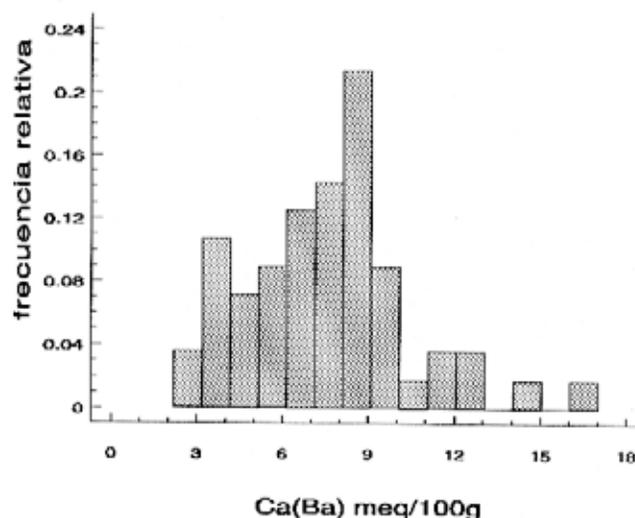


Figura 55



## 2. Mg.

El Mg presenta valores que van desde 0.95 a 14.01 meq/100 g con un valor medio de 6.86 meq/100 g y una desviación standard de 2.92 (tabla 20). En este caso, al igual que el Ca, se presenta una ligera asimetría hacia la izquierda como puede apreciarse en las figuras 56 de Box and Whisker y en la 57 correspondiente al histograma de frecuencias, se cumple también que la media (6.86) es menor que la moda (7.56) y el coeficiente de asimetría de Pearson es -0.24 menor que cero. Presenta un apuntamiento o curtosis tipo platicúrtico, pues su curtosis es de -0.18 menor que 3. Su coeficiente de variación de pearson es de 42.55, ligeramente superior al Ca.

Figura 56

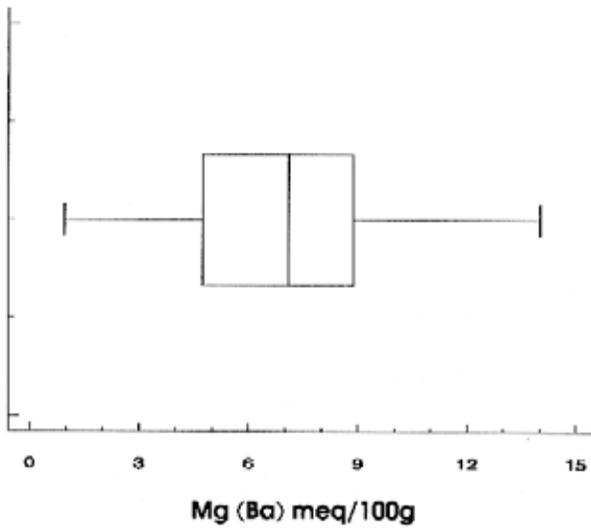
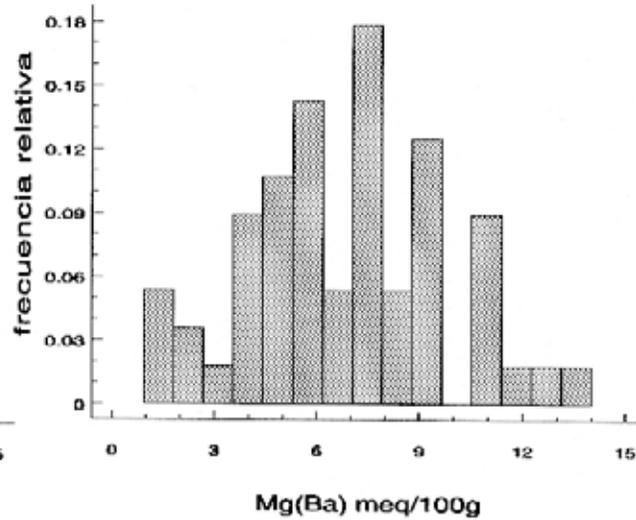


Figura 57



3. K.

El K presenta valores que oscilan entre 0.86 y 7.08 meq/100 g, con un valor medio 2.19 meq/100 g y una desviación standard de 1.04. Presenta valores fuera de rango como se puede ver en la figura 58 de Box and Whisker y una distribución con asimetría hacia la derecha o positiva, lo que se pone de manifiesto tanto en esta figura 58, como en el histograma de frecuencias (figura 59), por otra parte se cumple que el valor medio (2.19) es superior a la moda 1.17 y el coeficiente de asimetría de Pearson es de 0.98 superior a cero. Su apuntamiento o curtosis es de 10.76 superior a 3, por tanto de tipo leptocúrtica. Su coeficiente de variación de Pearson es de 47.58, presentando una mayor dispersión que el Ca y Mg.

Figura 58

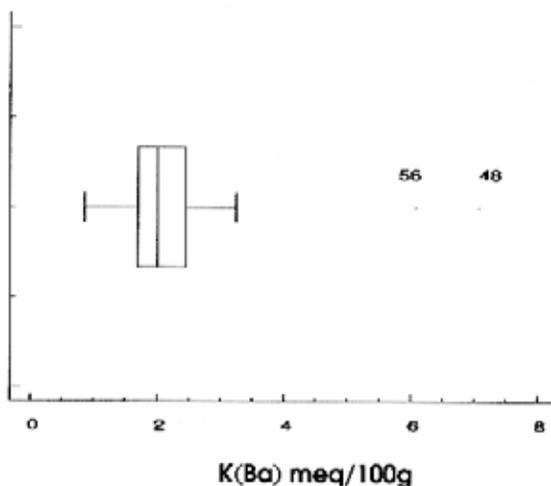
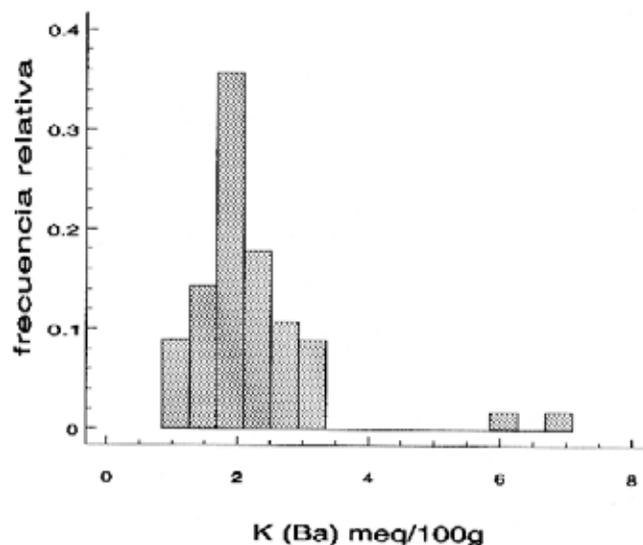
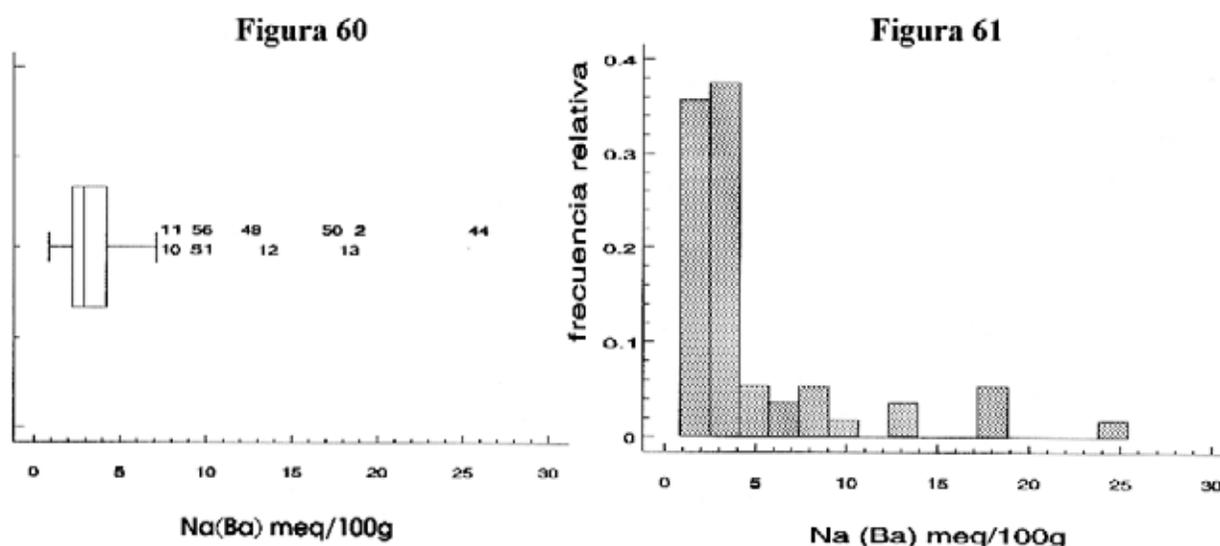


Figura 59



**4. Na.**

El Na presenta valores que oscilan entre 0.87 y 25.33 meq/100 g y un recorrido de 24.46, su valor medio es de 4.83 meq/100 g y su desviación standard es de 5.06. Se presentan 11 valores fuera de rango, lo que puede apreciarse tanto en la figura 60 de Box and Whisker como en el histograma de frecuencia (figura 61), así mismo presenta una asimetría hacia la derecha o positiva como puede verse en las gráficas anteriores (60 y 61) y por que además se cumple que la media es superior a la moda (3.01) y que el coeficiente de asimetría de Pearson es de 0.36 superior a cero. Su apuntamiento o curtosis es de tipo leptocúrtica al ser su curtosis (5.76) superior a 3. Su coeficiente de variación de Pearson es de 105, lo que pone de manifiesto una gran dispersión en los datos, muy superior al Ca, Mg y K. El comportamiento del Na extraído con Ba es similar al del extraído con NH<sub>4</sub> pero con valores sensiblemente inferiores.

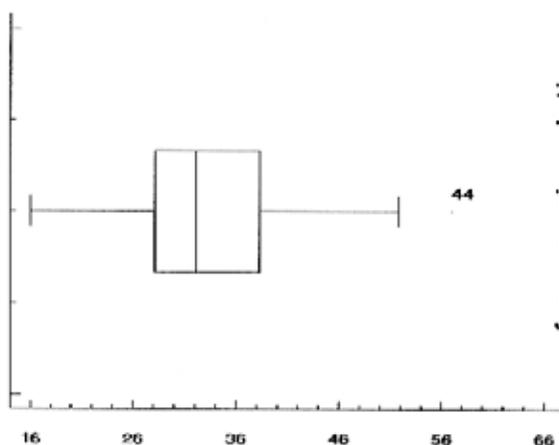


**5. C.C.C.**

Los valores oscilan entre 16 y 57 meq/100 g, con un valor medio de 33.2 meq/100 g y una desviación standard de 8.57. Presenta una asimetría a la derecha o positiva pues el valor medio es superior a la moda (32.1) y el coeficiente de asimetría de Pearson es de

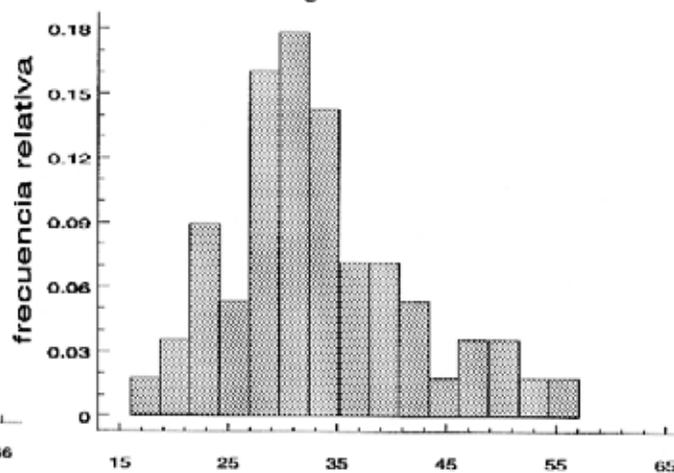
0.24 superior a cero. Lo que puede apreciarse tanto en la figura 62 de Box and Whisker como en el histograma de frecuencia (figura 63). Presentando un apuntamiento de tipo platocúrtica pues su curtosis es 0.42. El coeficiente de variación de Pearson es de 25.82.

Figura 62



C.C.C. (Ba) meq/100g

Figura 63



C.C.C. (Ba) meq/100g

## B. Diferencias entre el Intercambio Realizado con Amonio y con Bario.

Se realizó un estudio de contraste de hipótesis entre los valores medios de los cationes de cambio (Ca, Mg, Na y K) y la C.C.C. determinados con  $\text{NH}_4$  y los determinados con Ba, con el fin de ver si existían diferencias significativas entre ellos.

En la tabla 21, expresamos los resultados obtenidos en el estudio estadístico y en ella aparecen los valores medios, el estadístico utilizado (Z), la hipótesis aceptada y el nivel de significación.

TABLA 21.

Variable	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Ca	$\text{NH}_4 = 10.70$ $\text{Ba} = 7.56$	$z = 4.560$	$\mu_{\text{NH}_4} \neq \mu_{\text{Ba}}$ $\mu_{\text{NH}_4} > \mu_{\text{Ba}}$	$p < 0.0000$
Mg	$\text{NH}_4 = 6.92$ $\text{Ba} = 6.86$	$z = 0.113$	$\mu_{\text{NH}_4} = \mu_{\text{Ba}}$	$p < 0.9104$
Na	$\text{NH}_4 = 8.44$ $\text{Ba} = 4.82$	$z = 2.140$	$\mu_{\text{NH}_4} \neq \mu_{\text{Ba}}$ $\mu_{\text{NH}_4} > \mu_{\text{Ba}}$	$p < 0.0350$
K	$\text{NH}_4 = 9.71$ $\text{Ba} = 2.19$	$z = 7.164$	$\mu_{\text{NH}_4} \neq \mu_{\text{Ba}}$ $\mu_{\text{NH}_4} > \mu_{\text{Ba}}$	$p < 0.0001$
C.C.C.	$\text{Na}/\text{NH}_4 = 40.74$ $\text{Na}/\text{Ba} = 33.20$	$z = 3.204$	$\mu_{\text{Na}/\text{NH}_4} \neq \mu_{\text{Na}/\text{Ba}}$ $\mu_{\text{Na}/\text{NH}_4} > \mu_{\text{Na}/\text{Ba}}$	$p < 0.0020$

De acuerdo con estos resultados tenemos que no aparecen diferencias significativas en el caso del Mg, mientras que si aparecen diferencias significativas 99.99% de probabilidad, entre los valores medio del Ca, K, C.C.C. y al 95% en el caso del Na. Siendo en todos los casos los valores obtenidos con  $\text{NH}_4$  significativamente superior (99.99 % de probabilidad) a los obtenidos con Ba.

### C. Diferencias entre los grupos “zeolita” y “pumita”.

Debido a la gran dispersión en los valores de Na y K, en ambos extractantes y aunque dicha dispersión es superior en el extracto de  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , pensamos que sería conveniente el comprobar si se siguen manteniendo las diferencias entre los dos grupos de muestras denominados “zeolita” y “pumita” en el extractante de  $\text{BaCl}_2$ .

Para ello realizamos nuevamente, un contraste de hipótesis entre los valores medios para el grupo “zeolita” (muestras señaladas con \* en las tablas) y las muestras del grupo “pumita”. Los resultados se dan en la tabla 22, donde aparecen los valores medios, el estadístico Z, la hipótesis aceptada y el nivel de significación.

TABLA 22.

Variable	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Ca	Zeo = 7.00 Pum = 7.75	$z = -0.833$	$\mu_{\text{Zeo}} = \mu_{\text{Pum}}$	$p < 0.4087$
Mg	Zeo = 7.75 Pum = 6.65	$z = 1.324$	$\mu_{\text{Zeo}} = \mu_{\text{Pum}}$	$p < 0.1910$
Na	Zeo = 11.50 Pum = 2.60	$z = 8.842$	$\mu_{\text{Zeo}} \neq \mu_{\text{Pum}}$ $\mu_{\text{Zeo}} > \mu_{\text{Pum}}$	$p < 0.0000$
K	Zeo = 3.15 Pum = 1.88	$z = 4.634$	$\mu_{\text{Zeo}} > \mu_{\text{Pum}}$ $\mu_{\text{Zeo}} \neq \mu_{\text{Pum}}$	$p < 0.0000$
C.C.C.	Zeo = 40.66 Pum = 30.71	$z = 4.322$	$\mu_{\text{Zeo}} \neq \mu_{\text{Pum}}$ $\mu_{\text{Zeo}} > \mu_{\text{Pum}}$	$p < 0.0000$

En dicha tabla se observan resultados similares a los obtenidos para el caso de utilizar como extractante al  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , no aparecen diferencias significativas entre los valores medios del Ca y Mg, pero sin embargo, se conservan las diferencias para el Na, K y C.C.C. ( $p < 0.0000$ ). Siendo *los valores medios del Na, K y C.C.C. para el grupo de muestras “zeolita”, significativamente superior, al nivel de probabilidad del 99.99%, al del grupo “pumita”.*

Nuestros resultados están de acuerdo con los encontrados por BALDAR y WHITTIG (1968) y El NAHAL y WHITTIG (1973) en suelos que contenían mineral zeolítico, "analcima" en su caso. Los valores de los cationes de cambio para el K y Na en nuestros suelos pumíticos (fundamentalmente en las muestras del grupo "zeolita"), reflejan la especificidad de adsorción por dichos iones, comportamiento que es similar al indicado por SCHULZ et al (1964); BALDAR y WHITTIG (1968) y El NAHAL y WHITTIG (1973) en suelos de California donde estaba presente la analcima, y por SOUTHARD y KOLESAR en suelos del norte de Utah, donde estaba presente la clinoptilolita.

Luego a pesar de la mayor cantidad de cationes en general extraída por el  $\text{NH}_4\text{OAc}$  el comportamiento de los suelos con los dos extractantes es el mismo

El comportamiento de los dos grupos de suelos frente al Ba es el mismo que con el  $\text{NH}_4$ , a pesar de que con este último extractante se desplace mayor cantidad de cationes, *aparecen nuevamente 2 grupos de suelos uno con mayores contenidos de Na, K, y CCC.*

### D. Análisis Multivariable: Componentes Principales.

1. Igual que en el estudio del complejo de cambio determinado con  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , aquí realizamos también un estudio de componentes principales, con el fin de ver si se presentaba el mismo comportamiento.

Se realizó este estudio usando como variables a los cationes de cambio extraídos con  $\text{BaCl}_2$  0.2N pH 8.2 + TEA (Ca, Mg, Na y K) expresados en meq/100 g de suelo.

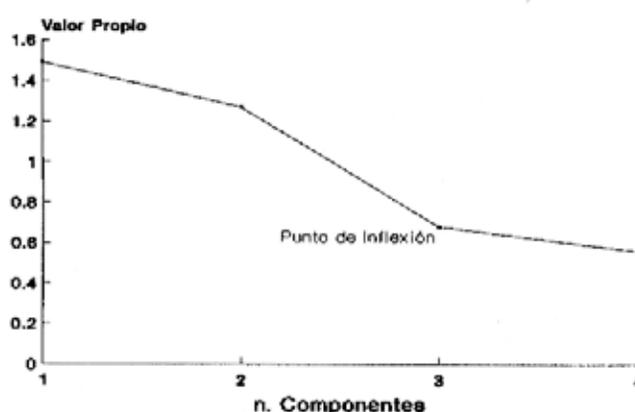
En la tabla 23 aparecen los porcentajes de explicación de la varianza para cada componente, los porcentajes acumulados y los valores propios.

TABLA 23

Número de componentes	Porcentaje de Varianza	Porcentaje Acumulativo	Valores Propios
1	37.18852	37.18852	1.49
2	31.63800	68.82652	1.27
3	17.08280	85.90932	0.68
4	14.09068	100.00000	0.56

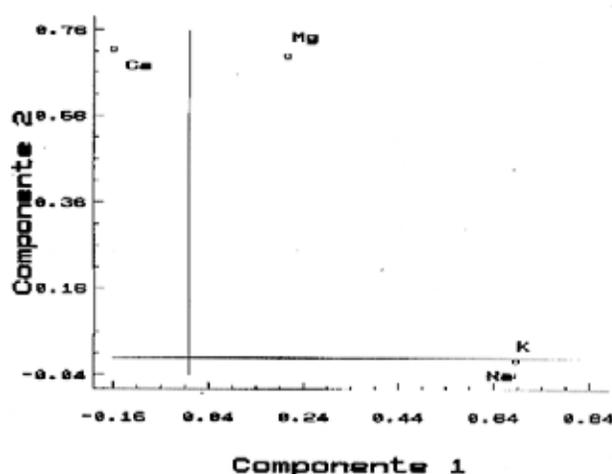
Aplicando los criterios acostumbrados, aceptamos las dos primeras componentes principales como suficientes, por explicar la mayor parte de la variabilidad, pues se cumple que los valores propios de las componentes 3 y 4 son menores que 1, por lo que de acuerdo con el criterio de Kaiser, dichas componentes pueden despreciarse, en la figura Scree-plot (figura 64) el punto de inflexión tiene lugar en la componente 3, lo que confirma lo anterior.

Figura 64



En la figura 65, correspondiente al peso de las dos componentes principales, vemos que al igual que ocurría con los cationes de cambio extraídos con  $\text{NH}_4$ , las variables Na y K se encuentran saturadas de la componente 1 y el Ca y Mg de la componente 2.

Figura 65



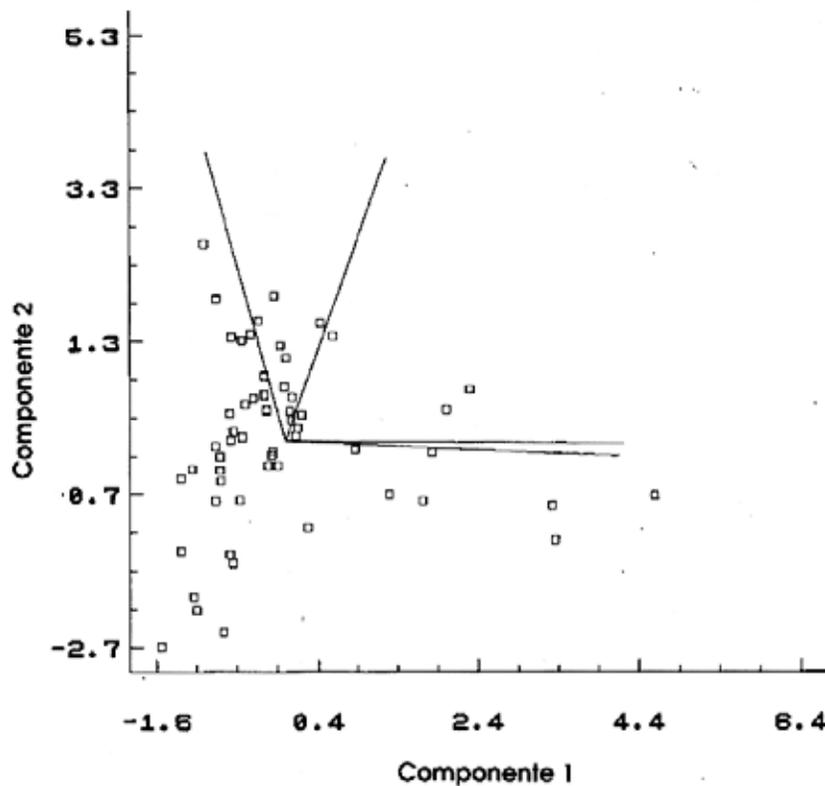
Estas componentes principales, una vez eliminadas las ponderaciones bajas, vienen dadas por:

$$C_1 = 0.687 K + 0.679 Na$$

$$C_2 = 0.714 Ca + 0.699 Mg$$

La representación de los componentes principales  $C_1$  y  $C_2$  correspondiente a las 56 muestras se encuentra en la figura 66, donde aparece una distribución similar a la encontrada en la figura 44. Las muestras situadas más a la derecha de la gráfica corresponde a mayores contenidos de Na y K.

Figura 66



*Por tanto, en este caso se pone de manifiesto también, que la componente 1, parece estar explicando la presencia de un mineral zeolítico, responsable de los altos valores en Na y K de cambio en estos suelos pumíticos.*

2. Estudio de los componentes principales utilizando como variables la suma de Na y K de cambio empleando  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Ba}^{2+}$ .

Dado que son las variables Na y K de cambio, las que parecen evidenciar dicha presencia o comportamiento anómalo, pensamos que se definiría mejor los dos grupos

considerados hasta el momento, al realizar un estudio de componentes principales donde utilizaríamos como variables a la suma de Na y K cambiable y extraído con  $\text{NH}_4\text{OAc}$  y la misma suma para el Na y K de cambio extraído con  $\text{BaCl}_2$ .

En la tabla 24 aparecen los porcentajes de explicación de varianza de cada componente, los porcentajes acumulados y los valores propios.

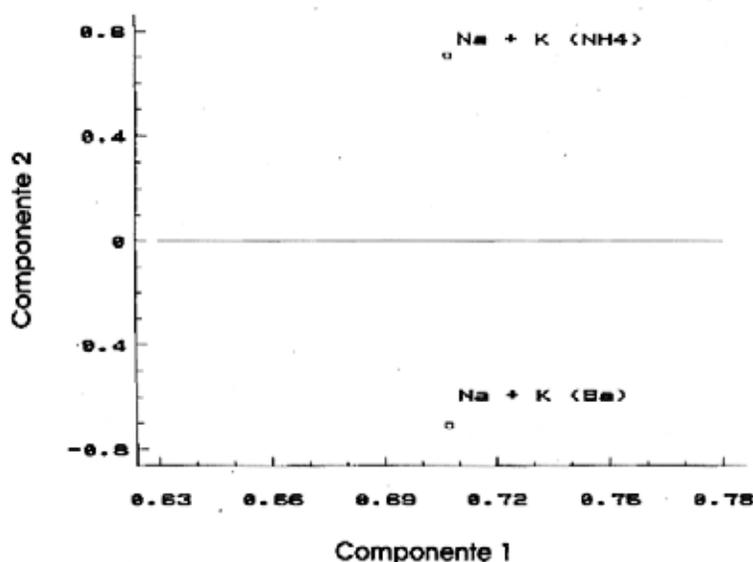
TABLA 24

Número de componentes	Porcentaje de Varianza	Porcentaje Acumulativo	Valores Propio
1	97.1867	97.1867	1.94
2	2.8133	100.0000	0.06

Vemos que con una sola componente principal, queda perfectamente explicada la varianza, un 97.12 %. su valor propio  $1.94 > 1$ .

En la figura 67 se representa el peso de las dos componentes principales.

Figura 67

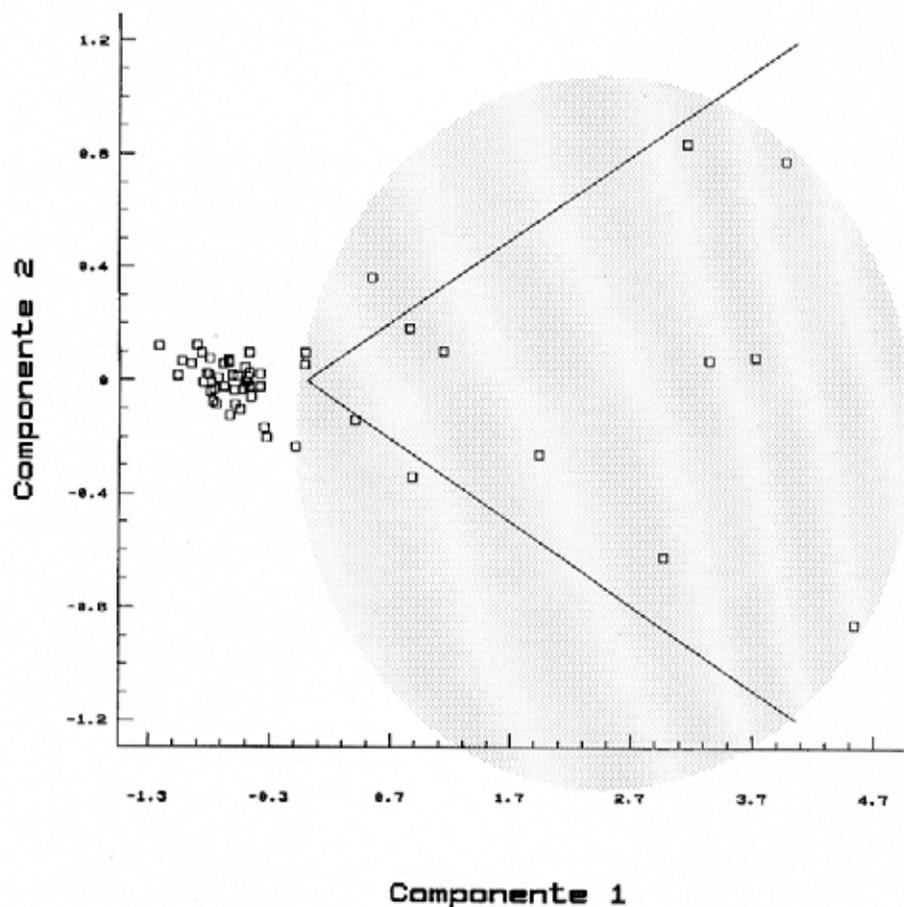


Dicha componente viene expresada por :

$$C_1 = 0.707 (\text{Na+K})_{\text{NH}_4} + 0.707 (\text{Na+K})_{\text{Ba}}$$

En la representación de las componentes principales para las 56 muestras, dada en la figura 68, tal y como esperábamos se observa claramente ambos grupos de muestras. Dichos grupos presentan propiedades de cambio, respecto al Na y K, diferentes, poniéndose de manifiesto la diferente evolución del material volcánico de estos suelos, desde suelos donde no existe o solo existe trazas de mineral zeolítico hasta donde la presencia de este mineral cristalino debe representar un porcentaje elevado.

Figura 58



## V. ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE CAMBIO CATIONICO EN LA FRACCION ARENA

Realizamos un estudio de la C.C.C. en la fracción comprendida entre 2 y 0.05 mm., correspondiente a la llamada fracción arena. Esta fracción oscila en estos suelos entre 43.30 y 81.78 % (Tabla 1) con un valor medio de 67.45 %. El poseer estos porcentajes tan elevados así como presentar valores de la C.C.C. del suelo total considerablemente altos, nos llevó a pensar que esta fracción podría tener propiedades de cambio y contribuir de una forma manifiesta a la C.C.C. del suelo total.

Para confirmar esta teoría se realizó en esta fracción la CCC de igual modo que en el suelo total, por los dos métodos empleados. La contribución de la C.C.C. de la fracción arena a la C.C.C. del suelo total, la hemos deducido a partir de los valores obtenidos de la C.C.C. con  $\text{NH}_4$ , calculando la C.C.C. de la arena con respecto al suelo total (CCCAS) y el porcentaje que esta última tiene con respecto a la C.C.C. del suelo total (% CCCAS).

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 25, donde aparecen los valores de la C.C.C. por los dos métodos anteriormente mencionados y la contribución de la fracción arena a la C.C.C. del suelo total (CCCAS y %CCCAS), expresados en meq/100 g.

TABLA 27.

Muestra	C.C.C.(NH <sub>4</sub> )	C.C.C.(Ba)	CCCSA	%CCCSA
	meq/100g		%	
1	28.20	21.40	22.84	82.10
2	62.20	24.40	41.67	69.65
3	34.60	31.65	25.95	54.86
4	41.56	34.08	33.66	136.33
5	22.08	20.00	15.90	58.24
6	28.35	24.17	23.25	94.17
7	29.75	24.90	15.47	43.82
8	45.74	29.56	32.93	96.63
9	29.56	27.00	19.21	37.70
10	81.91	29.80	58.98	132.99
11	71.30	25.22	49.91	120.73
12	94.80	33.00	66.36	81.89
13	80.00	39.20	54.40	78.79
14	44.17	26.43	30.48	76.22
15	34.26	17.04	20.56	73.45
16	33.04	12.70	25.11	123.45
17	43.13	22.26	34.94	133.97
18	31.82	10.43	20.68	83.76
19	9.39	8.87	6.96	19.61
20	15.22	13.56	11.57	31.83
21	23.40	12.00	14.98	29.20
22	23.30	15.13	17.24	40.63
23	11.65	11.82	6.17	16.72
24	18.60	21.20	11.16	22.13
25	28.60	26.60	17.16	48.57
26	23.46	14.80	14.55	35.30
27	21.56	18.43	13.80	47.23
28	20.95	19.56	14.25	34.00
29	10.38	10.26	7.89	26.48
30	20.17	19.47	12.30	42.36
31	18.78	15.82	13.71	27.66
32	15.30	12.70	8.87	26.96
33	19.47	16.70	14.41	32.62
34	23.00	18.43	15.18	49.88
35	55.13	33.91	23.71	45.60
36	13.22	12.34	9.78	39.06
37	26.43	18.78	17.71	40.74
38	17.04	13.56	12.10	41.41
39	33.80	33.00	21.97	72.20
40	25.40	29.74	17.78	52.17
41	17.40	15.82	10.61	32.81
42	14.43	13.22	8.08	21.61
43	17.80	15.30	11.04	35.67
44	137.90	70.00	107.57	104.16
45	29.74	16.35	22.90	51.23
46	23.65	17.74	17.74	55.44
47	18.78	18.95	10.52	30.40
48	77.40	46.60	47.99	72.60
49	22.43	14.26	11.66	29.50
50	72.34	22.60	57.87	76.50
51	26.08	19.13	18.26	45.65
52	20.86	15.13	15.02	34.00
53	17.21	14.78	9.12	19.07
54	8.70	7.82	4.87	10.77
55	12.17	12.34	8.88	37.00
56	50.60	36.90	32.89	71.36

En esta tabla se puede observar como se confirma nuestra teoría, esta fracción presenta propiedades de cambio importantes y representa más del 50% y en algunos casos el 100% de la C.C.C. del suelo total.

La C.C.C. de la fracción arena, cuando se utiliza  $\text{NH}_4\text{OAc}$  como extractante oscila entre 8.7 y 137.9 meq/100 g con un valor medio de 33.54 meq/100 g de arena y una desviación standard de 25.82. Y cuando se utilizó  $\text{BaCl}_2$  como extractante ésta oscila entre 7.82 y 70 meq/100 g de suelo, con un valor medio de 21.67 meq/100 g de arena y una desviación standard de 10.66.

Comprobamos que el comportamiento de la fracción arena es similar al presentado por el suelo total, pues se presentaron las mismas diferencias significativas, como puede verse a continuación.

#### A. Diferencias entre la C.C.C. Realizada con Amonio y con Bario.

Aparecen diferencias significativas entre los valores medios de las dos C.C.C. utilizadas, siendo estas significativamente superiores cuando se utiliza  $\text{NH}_4$  como extractante.

TABLA 26

Valores Medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
$\text{C.C.C.}_{\text{NH}_4} = 33.54$	$z = 3.29$	$\mu\text{C.C.C.}_{\text{NH}_4} \neq \mu\text{C.C.C.}_{\text{Ba}}$	$p < 0.002$
$\text{C.C.C.}_{\text{Ba}} = 21.67$		$\mu\text{C.C.C.}_{\text{NH}_4} > \mu\text{C.C.C.}_{\text{Ba}}$	

#### B. Diferencias entre los dos grupos de muestras.

Así mismo sigue existiendo diferencias significativas entre los dos grupos de muestras separados anteriormente (“zeolita” y “pumita”) por los dos métodos tanto cuando utilizamos  $\text{NH}_4$  Tabla 27 como cuando utilizamos Ba tabla 28. Siendo significativamente superiores los valores medios en el grupo “zeolita”.

TABLA 27. Diferencias entre las C.C.C. con  $\text{NH}_4$  entre los dos grupos

Valores Medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
$(\text{C.C.C.}_{\text{NH}_4})_{\text{zeo}} = 62.08$	$z = 6.66$	$\mu(\text{C.C.C.}_{\text{NH}_4})_{\text{zeo}} \neq \mu(\text{C.C.C.}_{\text{NH}_4})_{\text{pum}}$	$p < 0.0001$
$(\text{C.C.C.}_{\text{NH}_4})_{\text{pum}} = 24.03$		$\mu(\text{C.C.C.}_{\text{NH}_4})_{\text{zeo}} > \mu(\text{C.C.C.}_{\text{NH}_4})_{\text{pum}}$	

TABLA 28. Diferencias entre las C.C.C. con Ba entre los dos grupos

Valores Medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
$(\text{C.C.C.}_{\text{Ba}})_{\text{zeo}} = 31.22$	$z = 4.50$	$\mu(\text{C.C.C.}_{\text{Ba}})_{\text{zeo}} \neq \mu(\text{C.C.C.}_{\text{Ba}})_{\text{pum}}$	$p < 0.0001$
$(\text{C.C.C.}_{\text{Ba}})_{\text{pum}} = 18.50$		$\mu(\text{C.C.C.}_{\text{Ba}})_{\text{zeo}} > \mu(\text{C.C.C.}_{\text{Ba}})_{\text{pum}}$	

### C. Diferencias entre un mismo grupo con los diferentes extractantes.

Comprobamos que las diferencias se siguen manteniendo entre un mismo grupo y los dos extractantes, las C.C.C. con  $\text{NH}_4$  son significativamente mayores en ambos grupos (tablas 29 y 30).

TABLA 29. Diferencias entre las dos C.C.C. en el grupo "zeolita"

Valores Medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
$\text{C.C.C.}_{\text{NH}_4} = 62.08$	$t = 3.23$	$\mu\text{C.C.C.}_{\text{NH}_4} \neq \mu\text{C.C.C.}_{\text{Ba}}$	$p < 0.0033$
$\text{C.C.C.}_{\text{Ba}} = 31.22$		$\mu\text{C.C.C.}_{\text{NH}_4} > \mu\text{C.C.C.}_{\text{Ba}}$	

TABLA 30. Diferencias entre las dos C.C.C. en el grupo "pumita"

Valores Medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
$\text{C.C.C.}_{\text{NH}_4} = 24.03$	$z = 2.86$	$\mu\text{C.C.C.}_{\text{NH}_4} \neq \mu\text{C.C.C.}_{\text{Ba}}$	$p < 0.0050$
$\text{C.C.C.}_{\text{Ba}} = 18.50$		$\mu\text{C.C.C.}_{\text{NH}_4} > \mu\text{C.C.C.}_{\text{Ba}}$	

De acuerdo con estos resultados lo comentado anteriormente para el suelo total, resulta perfectamente válido para la fracción arena; por lo que cabría esperar que fuese en esta fracción donde existiesen los mayores contenidos en el mineral zeolítico.

## VI. CARACTERISTICAS MINERALOGICAS DE LA FRACCION ARENA

En el análisis mineralógico de la fracción arena de los suelos pumíticos encontramos que la fracción densa es muy escasa, tanto que la mayoría de los minerales componentes de estos suelos pertenecen a la fracción ligera, debido a la naturaleza del material constituyente de estos suelos que es la “pumita”, con densidades variables, pero siempre inferiores a 2.9 gr/cc.

En este estudio nos ha parecido interesante establecer el peso en gramos de los distintos minerales de acuerdo con el porcentaje que hemos obtenido en los análisis en la fracción ligera (Fl) y en la fracción densa (Fd) resultante de este análisis, así como hemos establecido la proporción entre el porcentaje encontrado en los análisis y las fracciones arena de diámetro inferior a 0.5 ( $A_{<0.5}$ ), arena total  $A_T$ , y en el suelo total  $S_T$  para poder averiguar cual es el porcentaje en peso real, de dichos minerales, en las distintas fracciones anteriormente citadas.

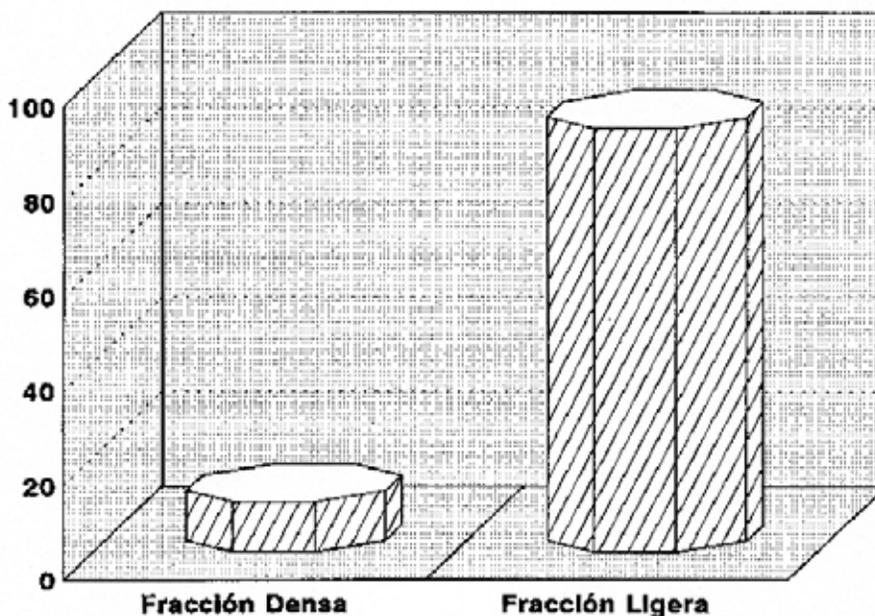
En la Tabla 31 aparecen los porcentajes en peso de la fracción ligera (Fl) frente a los de la fracción densa (Fd), resultantes del análisis, con respecto a la arena menor de 0.5 mm  $Fl(A_{<0.5})$  y  $Fd(A_{<0.5})$ , a la arena total  $Fl(A_T)$  y  $Fd(A_T)$  y al suelo total  $Fl(S_T)$  y  $Fd(S_T)$ .

TABLA 31

Muestra	FI	Fd	FI(A <sub>0.5</sub> )	Fd(A <sub>0.5</sub> )	FI(A <sub>p</sub> )	Fd(A <sub>p</sub> )	FI(S <sub>p</sub> )	Fd(S <sub>p</sub> )
1	88.00	22.00	67.53	19.13	37.65	10.66	28.07	7.95
2	90.00	10.00	54.42	6.25	29.43	3.38	13.33	15.31
3	87.00	13.00	76.00	10.93	51.75	7.44	29.23	4.20
4	86.40	13.60	71.73	11.27	34.36	5.40	25.41	3.99
5	94.40	5.60	79.42	4.75	34.05	2.03	20.93	1.25
6	90.76	9.24	79.20	8.07	35.70	3.64	28.73	2.93
7	91.30	8.70	70.45	6.74	39.98	3.82	12.54	1.20
8	92.10	7.90	77.47	6.67	47.64	4.10	24.91	2.14
9	85.50	14.50	71.40	12.07	51.59	8.72	29.16	4.93
10	88.90	11.10	67.00	8.40	38.26	4.80	24.11	3.02
11	83.90	16.10	59.53	11.93	35.21	7.06	19.74	3.96
12	85.90	14.10	58.67	9.60	48.56	7.95	26.73	4.37
13	90.27	9.73	45.80	4.93	29.67	3.19	14.32	1.54
14	89.90	10.10	68.17	9.32	44.36	6.06	20.18	2.76
15	85.90	14.10	64.88	10.69	35.43	3.51	16.74	2.76
16	86.80	13.20	70.33	10.67	41.92	6.36	28.40	4.31
17	91.60	8.40	80.13	7.40	52.51	4.85	39.22	3.62
18	89.50	10.50	73.33	8.60	43.57	5.11	23.38	2.74
19	88.20	11.80	70.95	9.52	31.43	4.22	20.72	2.78
20	85.80	14.20	70.80	11.67	48.17	7.94	34.38	5.67
21	87.10	12.90	72.93	10.80	48.54	7.19	23.46	3.47
22	93.49	6.51	76.53	5.33	43.04	3.00	29.60	2.06
23	90.10	9.90	64.93	7.13	38.52	4.23	31.87	3.50
24	92.84	7.16	75.20	5.80	47.98	3.70	46.98	3.62
25	94.02	5.98	74.54	4.74	48.85	3.11	20.41	1.30
26	90.16	9.84	80.60	8.80	62.11	6.78	27.89	3.04
27	92.51	7.49	79.79	6.46	43.00	3.48	23.70	1.92
28	95.18	4.82	81.73	4.13	46.38	2.34	25.09	1.27
29	91.79	8.21	81.53	7.33	42.97	3.86	29.89	2.69
30	93.96	6.04	79.80	5.13	63.06	4.05	24.66	1.59
31	86.70	13.30	72.13	11.07	36.49	5.60	25.00	3.84
32	85.21	14.79	70.27	12.20	41.86	7.27	21.08	3.66
33	93.29	6.71	78.80	5.67	47.21	3.40	32.97	2.37
34	96.44	3.56	79.47	2.93	52.80	1.95	33.57	1.24
35	92.27	7.73	59.58	4.95	32.18	2.67	11.94	1.00
36	90.56	9.44	72.93	7.60	37.81	3.94	27.13	2.83
37	91.71	8.29	64.87	5.87	40.44	3.66	21.96	1.99
38	92.16	7.84	75.27	6.40	38.06	3.24	26.00	2.21
39	87.11	12.89	65.33	9.67	41.44	6.13	23.35	3.45
40	95.32	4.68	80.13	3.93	75.91	3.72	34.59	1.70
41	91.94	8.60	72.20	6.33	39.74	3.48	22.99	2.02
42	84.19	15.81	73.13	13.73	53.32	10.01	24.29	4.56
43	93.01	6.99	78.65	5.90	40.41	3.03	21.30	1.60
44	94.05	5.95	64.27	4.07	44.45	2.81	35.13	2.22
45	88.12	11.88	77.60	10.47	48.82	6.59	35.57	4.80
46	85.94	14.06	65.20	10.67	44.69	7.31	28.24	4.62
47	81.72	18.28	73.60	16.47	62.40	13.96	24.02	5.37
48	85.94	14.06	65.20	10.67	52.02	8.51	28.24	4.62
49	73.06	26.94	60.73	22.40	48.07	17.73	20.25	7.47
50	93.34	6.66	61.67	4.40	29.87	2.13	23.01	1.64
51	82.49	17.51	69.73	14.80	54.10	11.48	27.75	5.89
52	93.88	6.12	65.47	4.27	42.54	2.77	24.00	1.58
53	92.59	7.41	70.01	5.60	41.95	3.35	12.00	0.96
54	87.17	12.83	74.66	10.99	44.37	6.53	22.28	3.28
55	95.66	4.34	81.85	3.71	44.04	1.99	22.92	1.04
56	88.90	11.10	70.47	8.80	49.00	6.12	27.57	3.44

Los porcentajes de la fracción ligera van desde un mínimo de 73.06% a un máximo de 96.44 % y los porcentajes de la fracción densa oscilan entre 3.56 % y 26.94 %. Estos porcentajes al irnos alejando de esta fracción, se van haciendo logicamente más pequeños aunque siguen siendo importantes cuando se calcula este valor en peso de las distintas fracciones en el suelo total. Por lo que podemos afirmar después de analizar esta tabla que la fracción arena de estos suelos está constituida fundamentalmente por minerales de densidad menor de 2.9; y puede apreciarse gráficamente en la Fig. 69 en la que se representa un histograma de los porcentajes medios de la fracción ligera frente a la fracción pesada.

**Figura 69**



Los minerales ligeros que componen estos suelos son fundamentalmente vidrio volcánico, en menor cantidad feldespatos potásicos, y solo trazas de plagioclasas, feldespatoides, micas alteradas y granos de  $\text{CaCO}_3$ , que parece ser aragonito (Tabla 32).

En cuanto a los minerales pesados y entre los transparentes por orden de abundancia se encuentran: piroxenos, anfíboles, titanita, olivinos, y micas. Y entre los minerales opacos de esta fracción, son fundamentalmente los opacos naturales muy abundantes en algunos casos, respecto a la fracción pesada, también están presentes aunque solo trazas de opacos de alteración, los granos de difícil identificación (GDI) llegan a ser en algunos casos importantes dentro de esta fracción. En la tabla 33 se muestran los porcentajes obtenidos en el recuento de esta fracción.

TABLA 32.

Muestra	V.V.	FK	Plagioclasas	Micas alteradas	Aragonito	Feldespatoides
1	88	9	2	0	1	0
2	90	4	2	0	3	1
3	91	7	0	0	2	0
4	93	4	2	1	0	0
5	92	7	1	0	0	0
6	93	5	2	0	0	0
7	86	8	1	2	2	1
8	93	5	1	0	1	0
9	86	13	0	1	0	0
10	90	5	0	1	2	1
11	78	18	2	0	0	2
12	84	12	0	0	2	2
13	79	15	1	3	1	1
14	88	8	0	2	2	0
15	81	16	1	1	0	1
16	92	6	0	2	0	0
17	95	5	0	0	0	0
18	84	13	0	3	0	0
19	88	11	0	1	0	0
20	89	8	0	1	2	0
21	91	6	0	2	0	1
22	94	5	0	1	0	0
23	65	33	0	2	0	0
24	61	35	0	4	0	0
25	86	7	0	7	0	0
26	75	17	0	8	0	0
27	95	4	0	1	0	0
28	92	7	0	1	0	0
29	72	25	0	3	0	1
30	84	12	1	2	0	1
31	90	7	0	3	0	0
32	86	10	0	3	1	0
33	90	8	0	2	0	0
34	94	5	0	1	0	0
35	85	10	0	4	0	1
36	91	11	0	1	0	0
37	91	7	0	2	0	0
38	83	15	0	2	0	0
39	90	10	0	0	0	0
40	92	7	0	1	0	0
41	78	18	0	2	1	1
42	82	17	0	1	0	0
43	92	4	0	2	2	0
44	82	17	0	1	0	0
45	70	29	0	1	0	0
46	90	8	0	1	1	0
47	86	12	0	0	0	2
48	92	6	0	1	0	1
49	84	16	0	0	0	0
50	95	4	0	1	0	0
51	90	9	0	1	0	0
52	95	6	1	0	0	0
53	91	6	0	2	0	1
54	85	12	1	1	0	1
55	85	14	0	0	1	0
56	84	16	0	0	0	0

Tabla 33

Muestra	naturales	alteración	G.D.I.	Piroxenos	Anfiboles	Titanitas	Olivinos	Micas
	Opacos			Transparentes				
1	20.90	0.00	4.48	31.34	32.09	2.99	3.73	4.48
2	12.12	1.52	10.61	37.12	20.45	5.30	4.55	8.33
3	22.44	0.00	13.46	32.69	19.23	3.85	6.41	1.92
4	21.92	0.00	9.59	28.08	23.97	7.53	6.16	2.74
5	32.54	1.18	7.10	26.04	20.71	2.37	7.10	2.96
6	18.59	0.64	16.67	32.05	18.59	4.49	6.41	2.56
7	35.47	0.00	15.27	26.60	15.27	3.45	2.96	0.99
8	33.89	0.00	10.56	29.44	12.22	4.44	7.78	1.67
9	20.28	0.00	9.79	32.17	31.47	2.80	2.80	0.70
10	32.52	0.00	6.13	37.42	11.66	4.29	5.52	2.45
11	42.03	0.97	8.70	22.71	15.46	2.90	6.28	0.97
12	28.95	0.53	17.89	30.00	11.58	4.21	4.74	2.11
13	19.12	0.00	7.35	32.35	14.71	9.56	9.56	7.35
14	27.59	0.00	3.45	39.31	12.41	4.83	11.03	1.38
15	28.21	0.00	7.69	40.38	14.10	3.21	5.13	1.28
16	19.25	0.00	18.63	38.51	12.42	2.48	7.45	1.24
17	18.71	0.00	9.35	33.09	10.07	1.44	25.90	1.44
18	28.21	0.00	7.69	39.10	12.82	3.21	7.05	1.92
19	21.83	0.00	7.75	47.89	17.61	1.41	2.82	0.70
20	21.92	0.00	9.59	37.67	24.66	2.05	2.74	1.37
21	17.52	0.00	9.49	31.39	32.12	4.38	3.65	1.46
22	27.27	0.70	2.10	42.66	22.38	2.10	2.80	0.00
23	66.12	0.33	0.66	15.79	11.51	3.29	0.00	2.30
24	37.65	0.00	0.62	38.27	16.05	5.56	0.62	1.23
25	45.77	0.50	3.98	25.87	9.95	7.96	1.49	4.48
26	49.77	1.84	2.30	27.65	14.75	2.30	0.46	0.92
27	52.05	0.00	2.28	30.14	10.96	3.20	0.91	0.46
28	39.33	0.00	4.49	35.96	15.73	2.25	1.12	1.12
29	26.71	0.00	4.79	37.67	10.27	9.59	1.37	9.59
30	50.45	0.00	4.09	29.55	10.91	3.18	0.00	1.82
31	22.04	0.00	24.19	36.56	9.68	2.69	2.69	2.15
32	33.33	0.00	8.19	42.11	9.36	3.51	0.58	2.92
33	23.93	0.00	14.72	35.58	15.34	4.29	3.68	2.45
34	36.63	0.00	5.23	34.30	14.53	5.23	0.58	3.49
35	27.85	0.00	8.86	43.04	15.82	1.90	0.00	2.53
36	24.84	0.00	9.80	42.48	18.30	2.61	0.00	1.96
37	26.90	0.00	4.14	41.38	22.07	2.76	1.38	1.38
38	46.11	0.00	2.07	33.16	13.99	3.11	0.52	1.04
39	30.67	0.00	7.98	42.94	12.88	0.61	1.84	3.07
40	32.10	0.62	5.56	40.74	14.20	1.23	3.09	2.47
41	42.47	0.54	3.23	34.41	14.52	2.15	1.61	1.08
42	37.95	0.00	10.77	31.79	14.87	1.54	2.05	1.03
43	31.64	0.00	11.86	29.94	14.12	2.82	8.47	1.13
44	25.16	1.89	10.06	25.79	8.18	11.95	5.66	11.32
45	26.25	0.62	10.62	38.12	12.50	6.88	0.62	4.38
46	19.08	0.00	15.13	42.11	17.11	3.29	1.97	1.32
47	25.00	0.62	11.88	37.50	21.25	1.88	0.62	1.25
48	27.03	0.00	18.92	39.46	9.73	1.62	2.16	1.08
49	21.84	1.15	19.54	36.21	12.07	1.72	6.32	1.15
50	10.69	0.76	12.21	45.80	12.21	5.34	6.87	6.11
51	13.53	0.75	10.53	40.60	27.82	1.50	3.01	2.26
52	22.70	0.00	6.38	44.68	18.44	2.84	2.13	2.84
53	29.81	0.00	8.07	40.37	16.77	1.86	1.24	1.86
54	27.22	0.63	8.86	34.81	21.52	2.53	2.53	1.90
55	18.71	0.00	9.35	39.57	20.86	4.32	2.16	5.04
56	15.28	0.69	14.58	39.58	18.06	4.17	2.78	4.86

## A. Descripción de los Minerales

### 1. Minerales de la fracción ligera

Como ya indicamos en el apartado anterior el **Vidrio Volcánico (V.V.)** es el mineral más frecuente en estos suelos, éste se encuentra en un 90% muy alterado, con la superficie del grano erosionada, muy corroidos, de color pardo claro, algunos oscuros, con luz incidente se ven con ligero tinte rojizo, ferruginizados, algunas veces aparecen con inclusiones de opacos en el grano.

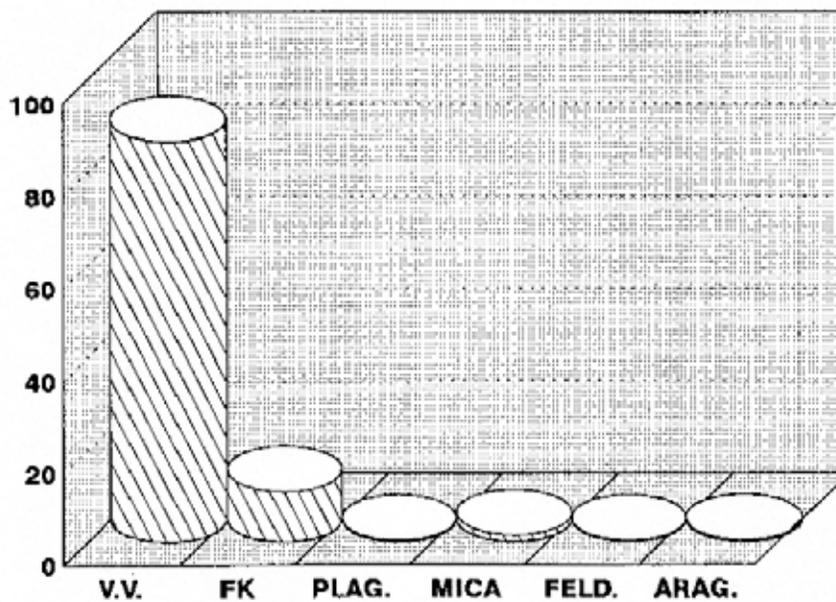
Son abundantes también los Feldespatos potásicos (FK), en granos pequeños, alguno de regular tamaño, generalmente es la **Sanidina** que normalmente aparece muy alterada con fisuras y bordes algo roídos, o fragmentados y a veces recubiertos totalmente por el vidrio volcánico. Por lo que se deduce que se encuentran en el estado de alteración I y II según RODRIGUEZ et al, (1980). Algunas presentan la típica macla de Carlsbad.

El resto de los minerales encontrados en la fracción ligera se hallan en una escasa proporción estando en muchos casos ausentes. Las **Plagioclasas**, en cristales pequeños generalmente presentan maclas polisintéticas, a veces con inclusiones líquidas, que parece ser la Andesina. **Micas alteradas** en las que incluimos a las biotitas por encontrarse en avanzado estado de alteración, de color pardo muy clorotizadas, y también aparecen biotitas en lámina regular de color pardo. **Feldespatoides** de contorno rómbico que parece ser la Nefelina. Y granos Carbonatados, que pensamos sea el **Aragonito** ya que persiste

después de haberle sometido a tratamiento con ácido clorhídrico. Se hallan todos ellos en su mayoría recubiertos por vidrio volcánico, apreciándose una gran alteración.

En la fig.70 hemos representado en un histograma los valores medios de los diferentes minerales de esta fracción ligera en porcentaje en peso.

Figura 70



## 2. Minerales pesados

La fracción densa que, aunque minoritaria en el conjunto mineralógico de estos suelos, es muy importante por la cantidad de minerales diferentes que la forman y por los datos que proporcionan sobre la evolución de los suelos.

Los Piroxenos **Augita** y **Egirina** son los minerales que predominan, la Augita fundamentalmente, en estado de alteración, con fisuras en la superficie del grano, y con variación de color, lo que indica que se encuentran las tres variedades, la augita basáltica, augita titanífera y augita egirínica, con claro predominio de la basáltica, de formas prismáticas. La Egirina menos abundante, en grano irregular y prismático, por lo general agrietados, con bordes roídos, de color verde, algunos con ligero pleiocromismo y fuerte dispersión, a veces con inclusión de opaco natural.

Es común en estos suelos los Anfiboles **Hornblenda Basáltica** de hábito variable, desde prismáticos a irregulares, de color pardo pasando a casi negro, a veces se encuentran algunos granos rojizos por contener titanio, normalmente con grietas, con la superficie recubierta o bordeada por vidrio volcánico, algunos con inclusión de opaco natural.

Las **Titanitas** en escasa proporción en granos pequeños o fragmentados con la superficie mate y algo agrietada con inclusión de opaco natural pequeño, incoloras o ligeramente amarillas, muestran gran relieve debido a su elevado índice de refracción. También aparecen recubiertos en parte o casi por completo por vidrio volcánico.

Los **Olivinos** también en escasa proporción, en grano irregular, redondeado, por lo general pequeños, muy agrietados con acusadas denticulaciones en los bordes producidas al profundizar las grietas en el cuerpo del grano lo que indica fenómenos de corrosión, incoloros o ligeramente verdosos, o pardo rojizos lo que indica alteración a Iddingsita, algunos con inclusión de opaco natural, recubiertos de vidrio volcánico.

Las **Micas** generalmente **Biotita** en láminas con contornos pseudo hexagonales, con bordes rotos y algún hueco en la superficie, de color pardo rojizas a negro.

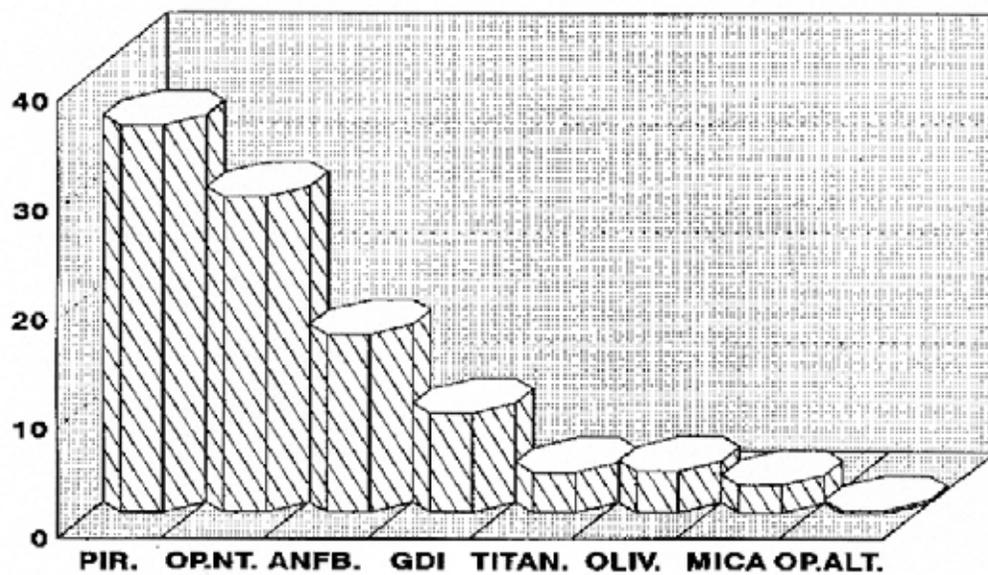
Entre los opacos y dentro de ellos los Opacos Naturales se encuentran la **Magnetita** y la **Ilmenita**, la primera en grano octaédrico algunos maclados o irregulares, algunos con manchas hematíticas de óxido de Fe en la superficie, algunos frescos negros, bordeados o recubiertos por vidrio volcánico. En cuanto a la Ilmenita mucho menos abundante en grano irregular, a veces mostrando manchas blancas de dióxido de Ti Leucoxeno.

Los Opacos Secundarios de Alteración solo pocas muestras de las estudiadas los contienen, debido a su coloración parece indicar se trata de una alteración ferruginosa de otros minerales, granos rojos hematítico de óxido de hierro, producidos por la alteración de algún mineral ferromagnesiano o de la magnetita.

Los **GDI** son los granos de difícil identificación por medios ópticos, están presentes y en algunos suelos son relativamente abundantes.

En la figura 71 histograma donde se representan los valores medios de los porcentajes en peso de los minerales pesados.

Figura 71



## **B. Interpretación de los Análisis**

De los resultados del estudio mineralógico tanto los porcentajes de los minerales primarios como la descripción de ellos, encontramos que en la fracción ligera que es la más abundante se ha obtenido como asociación mineralógica: vidrio volcánico - feldespato en distintos porcentajes pero siempre predominando el vidrio volcánico, constituyendo la mayor parte del material. Como es sabido el vidrio volcánico es un mineral muy alterable, debido a su facilidad para liberar la sílice, evoluciona rápidamente, en estos suelos aunque este vidrio esté en su mayoría bastante alterado, indica que los suelos están poco evolucionados ya que derivan de depósitos piroclásticos que han sido roturados para formar el suelo.

Como contraste los feldespatos potásicos escasos, pero presentes se van concentrando a medida que desaparece el vidrio, son más resistentes al ataque químico.

Se destaca que la alteración sufrida ha sido moderada ya que en los suelos persisten minerales fácilmente alterables.

Se propone la siguiente secuencia de alteración de los minerales para estos suelos: V.V> Olivino> Biotita> Augita> Hornblenda> Plagioclasas> FK> Magnetita > Ilmenita> Hematites.

En cuanto a la contribución de los minerales a la fertilidad natural se destaca la gran participación del vidrio volcánico (dominante en todos los suelos) que como consecuencia de su rápida alteración cede abundante potasio y hierro, y en menor cantidad magnesio y calcio.

Otros minerales importantes son los feldespatos potásicos que junto con el vidrio volcánico son la fuente principal del potasio en el suelo. Las plagioclasas muy escasas, son fácilmente alterables, cediendo  $\text{Ca}^{2+}$ .

En menor cantidad aún se encuentran los minerales ferromagnesianos, el olivino es portador de  $\text{Mg}^{2+}$  y al ser el más lábil de todos los minerales ferromagnesianos, lo cederá rápidamente, aunque su influencia es escasa ya que se encuentra en baja proporción.

Otro mineral ferromagnésiano que más rápidamente se alteran son los piroxenos, cediendo  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , y  $\text{Fe}^{2+}$ , que son los mismos cationes que aportará la hornblenda que es algo más resistente.

En cuanto a los opacos naturales: magnetita e ilmenita abundantes en algunos suelos, son importantes como fuente de Fe en el futuro por ser minerales resistentes.

### C. Estudio Estadístico

a. Con el fin de comprobar si se conservaban las diferencias con respecto a los minerales entre los dos grupos encontrados en este capítulo “zeolita” y “pumita” realizamos un contraste de hipótesis entre las medias de los minerales tanto ligeros como densos de dichos grupos. Los resultados de dicho estudio se presentan en las tablas 34, 35, 36 y 37 donde aparecen el valor medio, el estadístico empleado, la hipótesis aceptada y el nivel de significación.

TABLA 34.

Variable Mineral	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Micas de alteración	Zeo=0.5 (n=12) Pum=1.08 (n=35)	$z = -2.410$	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} < \mu_{Pum}$	$p < 0.0201$
Vidrio volcánico	Zeo=85.29 (n=14) Pum=88.62 (n=39)	$z = -2.009$	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} < \mu_{Pum}$	$p < 0.050$

TABLA 35.

Variable Mineral	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Micas de alteración	Zeo=0.24 (n=12) Pum=0.88 (n=35)	$z = -3.171$	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} < \mu_{Pum}$	$p < 0.0026$
Vidrio volcánico	Zeo=43.76(n=14) Pum=56.87 (n=39)	$z = -4.875$	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} < \mu_{Pum}$	$p < 0.0001$

Cuando los minerales son expresados como porcentajes con respecto a la fracción ligera (tabla 34), encontramos que existen diferencias significativas ( $p < 0.02$  y  $p < 0.05$ ) para las micas alteradas y los vidrios volcánicos, siendo estadísticamente superiores en ambos casos en el grupo “pumita”, estas diferencias se seguirán manteniendo al expresar los minerales como porcentajes de la arena menor a 0.5mm (tabla 35), la arena total (tabla 36) y el suelo total (tabla 37). Mientras que los feldespatos potásicos y feldespatoides que aunque no presentan diferencias significativas entre los dos grupos hay que destacar que para ambos casos, son superiores en el grupo “zeolita” y seguirán manteniendo estos porcentajes superiores en todas las fracciones.

TABLA 36.

Variable Mineral	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Micas de alteración	Zeo=0.16 (n=12) Pum=0.52 (n=41)	$z = -3.079$	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} < \mu_{Pum}$	$p < 0.0033$
Vidrio volcánico	Zeo=28.94(n=14) Pum=33.86 (n=40)	$z = -2.230$	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} < \mu_{Pum}$	$p < 0.0300$

TABLA 37.

Variable Mineral	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Micas de alteración	Zeo=0.13 (n=13) Pum=0.28 (n=40)	$z = -2.458$	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} < \mu_{Pum}$	$p < 0.0174$
Vidrio volcánico	Zeo=16.01(n=14) Pum=19.61 (n=35)	$z = -5.815$	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} < \mu_{Pum}$	$p < 0.0000$

En cuanto a la fracción densa (tablas 38,39,40,y 41), encontramos que existen diferencias significativas entre grupos ( $p < 0.01$  y  $p < 0.02$ ) con respecto a dicha fracción (Fd) (tabla 38) para los opacos de alteración, los GDI, las titanitas, los olivinos, las micas y los anfíboles todos ellos a excepción de los anfíboles, son estadísticamente superiores en el grupo “zeolita”. Estas diferencias se siguen conservando en las fracciones A<0.5 (tabla 39), At (tabla 40) y St (tabla 41) para los opacos de alteración y las micas. Las titanitas mantienen las diferencias hasta la fracción At, mientras que los GDI vuelven a presentar diferencias significativas ( $p < 0.01$ ) cuando son expresados como porcentaje de la fracción suelo total.

En resumen parece existir menor alteración entre los minerales de la fracción arena del grupo “pumita”, puesto que presentan una mayor abundancia de minerales fácilmente alterables como son el vidrio volcánico.

TABLA 38.

Variable Mineral	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Olivinos	Zeo=4.39 (n=14) Pum=2.73 (n=39)	z = 2.243	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} > \mu_{Pum}$	p<0.0292
Titanitas	Zeo=4.86 (n=14) Pum=2.93 (n=39)	z = 3.299	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} > \mu_{Pum}$	p<0.0018
Anfiboles	Zeo=12.42(n=12) Pum=17.03(n=42)	z = -2.674	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} < \mu_{Pum}$	p<0.0099
GDI	Zeo=11.36 (n=14) Pum=7.68 (n=40)	z = 2.730	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} > \mu_{Pum}$	p<0.0086
Opacos de alteración	Zeo=0.67 Pum= 0.17	z = 3.692	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} > \mu_{Pum}$	p<0.0005
Micas	Zeo=4.28 (n=14) Pum=1.67 (n=39)	z = 4.948	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} > \mu_{Pum}$	p<0.0000

TABLA 39.

Variable Mineral	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Titanitas	Zeo=0.57 (n=14) Pum=0.40 (n=40)	z = 2.752	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} > \mu_{Pum}$	p<0.0081
Opacos de alteración	Zeo=0.10 Pum= 0.02	z = 3.091	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} > \mu_{Pum}$	p<0.0032
Micas	Zeo = 0.47 Pum = 0.19	z = 8.125	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} > \mu_{Pum}$	p<0.0000

TABLA 40.

Variable Mineral	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Titanitas	Zeo = 0.39 Pum = 0.26	z = 2.690	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} > \mu_{Pum}$	p<0.0095
Opacos de alteración	Zeo=0.07 Pum= 0.02	z = 2.880	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} > \mu_{Pum}$	p<0.0057
Micas	Zeo=0.31 (n=14) Pum=0.12 (n=37)	z = 8.284	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} > \mu_{Pum}$	p<0.0000

TABLA 41.

Variable Mineral	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Opacos de alteración	Zeo=0.07 Pum= 0.02	z = 3.515	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} > \mu_{Pum}$	p<0.0008
Micas	Zeo=0.15 (n=12) Pum=0.07 (n=37)	z = 6.245	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} > \mu_{Pum}$	p<0.0000
GDI	Zeo=0.62 (n=13) Pum=0.34 (n=39)	z = 2.550	$\mu_{Zeo} \neq \mu_{Pum}$ $\mu_{Zeo} > \mu_{Pum}$	p<0.0138

b. Por último, nos pareció interesante dado el número de muestras analizadas de los dos municipios, el realizar un estudio estadístico de contraste de hipótesis entre las medias poblacionales de los diferentes minerales, tanto de la fracción densa como de la ligera, para comprobar si existían diferencias significativas entre los minerales de los dos municipios estudiados, Fasnía y Arico.

En las tablas 42,43, 44 y 45 aparecen los resultados de este estudio estadístico, para los minerales de la fracción densa, expresados en % de fracción densa, % de arena < 0.5, % de arena total y % de suelo total respectivamente. En dichas tablas aparecen la hipótesis aceptada, el estadístico z, el nivel de significación, el valor medio.

Cuando los minerales se expresan como porcentajes de la fracción densa, encontramos que existen diferencias significativas (p<0.01, p<0.04) entre las medias poblacionales de los municipios de Fasnía y Arico en los piroxenos, anfíboles y olivinos, mientras que no existían diferencias significativas para el resto de los minerales (Tabla 42).

TABLA 42.

Variable Mineral	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Olivinos	F = 5.69 (n=20) A = 1.48 (n=31)	z = 8.921	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.0000
Piroxenos	F = 33.6 (n=21) A = 37.08 (n=34)	z = - 2.263	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F < \mu_A$	p<0.0277
Anfiboles	F = 18.27 A = 4.53	z = 2.063	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.0439

En general el porcentaje de anfiboles, olivinos y titanitas son superiores en el municipio de Fasnía, mientras que los porcentajes de Piroxenos son mayores en el de Arico.

Cuando los minerales eran expresados como porcentaje de la arena <0.5 y de la arena total, existían diferencias significativas (p<0.01, p<0.02) entre las medias poblacionales, de los dos municipios entre los olivinos, anfiboles y titanitas, y GDI siendo estadísticamente superiores en el municipio de Fasnía (Tabla 43).

TABLA 43.

Variable Mineral	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Olivinos	F = 0.82 (n=20) A = 0.81 (n=30)	z = 8.509	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.0000
Titanitas	F = 0.51 (n=20) A = 0.38 (n=33)	z = 2.354	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.0224
Anfiboles	F = 2.53 (n=20) A = 1.59 (n=30)	z = 3.545	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.0008
GDI	F = 1.49 (n=21) A = 0.81 (n=30)	z = 3.341	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.002

Pero cuando eran expresados como porcentaje de la arena total (Tabla 44), solo aparecían diferencias significativas (p<0.01, p<0.03), entre las medias poblacionales de los olivinos y anfiboles y los GDI.

Mientras que cuando los minerales eran expresados como porcentaje del suelo total (Tabla 45) solamente los olivinos y los GDI presentaban diferencias significativas (p<0.01).

TABLA 44.

Variable Mineral	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Olivinos	F = 0.49 (n=20) A = 0.14 (n=34)	z = 6.973	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.0000
Anfiboles	F = 1.41 (n=19) A = 1.03 (n=31)	z = -2.196	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.0330
GDI	F = 0.82 (n=20) A = 0.52 (n=30)	z = 2.409	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.0198

TABLA 45.

Variable Mineral	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Olivinos	F = 0.28 (n=20) A = 0.08 (n=34)	z = 7.055	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.0000
GDI	F = 0.49 (n=20) A = 0.27 (n=29)	z = 2.910	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.0055

En cuanto a la fracción ligera, en las tablas 46, 47, 48 y 49 se muestran los resultados del estudio estadístico de contraste de hipótesis entre las medias poblacionales de ambos municipios (Fasnia y Arico).

En estas tablas se observa que las diferencias significativas ( $p<0.01$ ) se mantienen al expresar los minerales en los distintos porcentajes de las fracciones consideradas para las plagioclasas y el aragonito, siendo las muestras de Fasnia más ricas en estos dos minerales. Los feldespatos potásicos presentan diferencias significativas ( $p<0.03$ ,  $p<0.01$ ) cuando se expresan como porcentaje de la fracción de arena inferior a 0.5 mm (tabla 47) y de la fracción arena total (tabla 48), poniendo de manifiesto que los suelos de Arico son más ricos en feldespatos potásicos.

Por lo que se deduce a partir de los resultados de este estudio, que las muestras de suelos de Fasnia están al parecer menos alteradas que las de Arico, ya que existen minerales que así lo indican como la mayor abundancia de olivinos y plagioclasas en este último municipio.

TABLA 46

Variable Mineral	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Plagioclasas	F = 0.71 A = 0.08	z = 4.05	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.0002
Aragonito	F = 0.86 A = 0.17	z = 3.478	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.0010

TABLA 47

Variable Mineral	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Plagioclasas	F = 0.40 A = 0.06	z = 3.750	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.0004
Aragonito	F = 0.46 A = 0.12	z = 2.816	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.0070
Feldesdespatos Potásicos	F = 4.99 A = 7.10	z = -2.207	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F < \mu_A$	p<0.0316

TABLA 48.

Variable Mineral	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Plagioclasas	F = 0.21 A = 0.04	z = 3.357	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.0014
Aragonito	F = 0.29 A = 0.07	z = 3.121	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.0030
Feldesdespatos Potásicos	F = 2.97 A = 4.53	z = -2.568	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F < \mu_A$	p<0.0013

TABLA 49.

Variable Mineral	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
Plagioclasas	F = 0.12 A = 0.02	z = 3.526	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.0008
Aragonito	F = 0.15 A = 0.04	z = 3.054	$\mu_F \neq \mu_A$ $\mu_F > \mu_A$	p<0.0035



## **CAPITULO 2**



### **OBJETIVOS.**

Los resultados del capítulo 1 sobre los suelos pumíticos de Arico y Fasnía pusieron de manifiesto la existencia de dos grupos de suelos, por lo que en este capítulo vamos a realizar un estudio más profundo en muestras de suelos pertenecientes a ambos grupos, estudiando sus características mineralógicas, mediante análisis de DRX, tanto en el suelo total como en cada una de sus fracciones, estudios al SEM, TEM y análisis termogravimétricos. Posteriormente estudiaremos su comportamiento de intercambio, por distintos métodos. Con ellos pretendemos demostrar de forma definitiva que la causa del comportamiento diferente en estos dos grupos de suelos es debida a que uno de ellos contiene zeolitas, así como determinar el tipo de zeolita que presenta.



## **MATERIAL Y METODOS**



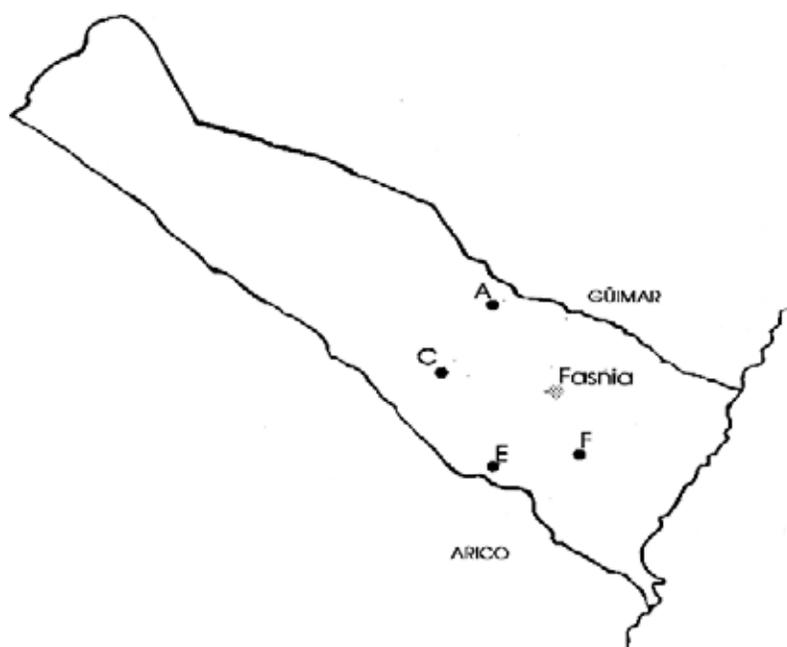
## I. MATERIAL.

Para realizar este estudio fueron elegidos cuatro perfiles de las 56 muestras del estudio de reconocimiento, tomando como criterio el pertenecer a uno u otro grupo de los dos resultantes del estudio anterior. Por lo que se realizó un nuevo muestreo, esta vez en el municipio de Fasnía únicamente, donde fueron cogidas a distintas altitudes como se puede observar en la figura 72.

Se tomaron muestras representativas de dos horizontes de cada perfil: un horizonte de laboreo superficial (1) de (0-30 cm) y un horizonte profundo o toba ligeramente alterada (C) de (30-50 cm). Los perfiles elegidos son denominados: A, C, E y F.

Son de la misma naturaleza que los anteriores suelos pumíticos y han sido clasificados, de forma análoga a los escogidos para el estudio general, como Camborthids xerollicos (suelos marrones salinizados) en su estado natural.

Figura 72



## **II. METODOS.**

La metodología seguida para el estudio de las características generales de estos suelos, es la misma que se empleó en el capítulo 1.

### **A. Análisis Químico Total.**

Se ha realizado en el suelo total, por digestión HF/agua regia, en un microondas Milestone MLS 1200, determinándose los elementos por espectroscopía en absorción atómica:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Si}^{4+}$ , y en emisión  $\text{Na}^{+}$  y  $\text{K}^{+}$  en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 2380. La pérdida de agua fue determinada por termogravimetría en una termobalanza Perkin-Elmer TGS-2, por calcinación a  $900^{\circ}\text{C}$ .

### **B. Caracterización mineralógica.**

#### **1. Estudio al microscopio electrónico de barrido (SEM)**

Para este estudio se seleccionaron, algunos granos minerales de la fracción arena y del suelo total, a la lupa binocular.

Las muestras se montaron en un portamuestras de aluminio y se recubrieron con una capa de  $400\text{\AA}$  de oro ionizado, utilizándose un Hitachi S-450.

## **2. Análisis de difracción de rayos X (DRX).**

Tanto el suelo total, como las distintas fracciones de éste (arcilla, limo y arena) se analizaron según el método del polvo desorientado (método DEBYE-SHERRER), además la fracción arcilla fue sometida a los diferentes tratamientos del agregado orientado de calentamientos a 105°C y 500°C y solvatación con etilen glicol.

Utilizando un difractómetro Philips PW1720, con una velocidad de exploración de 2° /min. y radiación K Co.

El pico de diagnóstico empleado para la identificación de la phillipsita es el efecto a 7.08Å, por su intensidad y por estar libre de interferencias con otros minerales del suelos.

## **3. Estudio al microscopio electrónico de transmisión (TEM).**

La fracción arcilla fue dispersada por ultrasonido en una suspensión de H<sub>2</sub>O destilada, siendo posteriormente montada en una rejilla standard para su observación al microscopio. Las muestras fueron examinadas por transmisión directa en un microscopio electrónico Phillips M.E. 300.

## **4. Análisis termogravimétrico.**

Los termogramas del suelo total se realizaron en una termobalanza Perkin-Elmer TGS-2, en atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 20°/min. hasta los 900°C.

## **C. Caracterización del Complejo de Cambio y Comportamiento de Intercambio**

Se determinaron los cationes de cambio y la capacidad de cambio catiónico según la técnica seguida por EL NAHAL y WHITTIG (1973) para suelos que contienen zeolitas.

Esta técnica es básicamente la misma que la descrita por BOWER et al (1952) con la diferencia de que el tiempo de agitación de las muestras es de 30 minutos, empleándose diferentes soluciones extractantes:  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1N pH 7,  $\text{KOAc}$  1N pH 7,  $\text{NaOAc}$  1N pH 7,  $\text{LiCl}$  1N,  $\text{MgCl}_2$  1N,  $\text{BaCl}_2$  0.2N + TEA pH 8.2.

### 1. Cationes cambiables.

A una muestra de 5 g. de suelo se añaden 33 ml. de la solución empleada en cada caso ( $\text{NH}_4\text{OAc}$  1N pH 7,  $\text{KOAc}$  1N pH 7,  $\text{NaOAc}$  1N pH 7,  $\text{LiCl}$  1N,  $\text{MgCl}_2$  1N,  $\text{BaCl}_2$  0.2N + TEA pH 8.2.) y se agita durante 30 minutos. Se centrifuga a 4500 r.p.m. durante 5 minutos filtrando a continuación el sobrenadante y recogiénolo en un matraz aforado de 100 ml. Esta operación se repite 3 veces enrasando a 100 ml. A partir de esta solución se determinaron los cationes de cambio  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  por Absorción atómica y  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  por emisión en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 2380.

Restándoles en cada caso los correspondientes solubles.

### 2. Capacidad de intercambio catiónico (C.C.C.).

La C.C.C. fue determinada por dos procedimientos

- a. saturación del suelo con  $\text{NaOAc}$  1N pH 7, según la técnica seguida por EL NAHAL and WHITTIG (1973).
- b. saturación del suelo con  $\text{KOAc}$  1N pH 7, según una modificación efectuada por nosotros, de la técnica anterior.

a. La saturación del complejo de cambio se realiza mediante tres lavados sucesivos con  $\text{NaOAc}$  1N a pH 7. El exceso de sal se elimina con etanol y el  $\text{Na}^+$  adsorbido se desplaza con diferentes soluciones:  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1N pH 7,  $\text{KOAc}$  1N pH 7,  $\text{LiCl}$  1N,  $\text{MgCl}_2$  1N,  $\text{BaCl}_2$  0.2N + TEA pH 8.2.) en cada caso.

b. La saturación del complejo de cambio se realiza mediante tres lavados sucesivos con KOAc 1N a pH 7. El exceso de sal se elimina con etanol y el  $K^+$  adsorbido se desplaza con ( $NH_4OAc$  1N pH 7,  $NaOAc$  1N pH 7,  $LiCl$  1N,  $MgCl_2$  1N,  $BaCl_2$  0.2N + TEA pH 8.2.) en cada caso.

El  $Na^+$  y  $K^+$  desplazado en cada caso es determinado por emisión en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 2380.



## **RESULTADOS Y DISCUSION**



## I. CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS DE LOS SUELOS

Los resultados de los análisis físico-químicos más importantes de estos suelos se presentan en las tablas 50, 51, 52, y 53.

En la tabla 50, se presentan las características generales de los suelos seleccionados para este estudio. En ella aparecen el pH determinado en agua y KCl, el contenido de fósforo asimilable expresados en ppm de  $P_2O_5$ , el % de M.O., el % de  $CaCO_3$ , y la granulometría.

TABLA 50.

Muestra	pH(H <sub>2</sub> O)	pH(KCl)	M.O.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaCO <sub>3</sub>	arcilla	limo	arena
			%	ppm	%	%		
A <sub>1</sub>	7.31	5.11	1.08	30	0.08	14	16	70
A <sub>c</sub>	7.18	4.54	0.47	30	0.20	14	18	68
C <sub>1</sub>	8.20	7.14	1.20	66	0.53	12	16	72
C <sub>c</sub>	8.07	7.14	0.60	73	0.53	11	15	74
E <sub>1</sub>	5.50	4.45	1.94	97	0.28	14	16	70
E <sub>c</sub>	7.35	6.76	1.24	49	0.73	13	16	71
F <sub>1</sub>	8.43	7.43	1.18	112	0.61	14	19	67
F <sub>c</sub>	8.70	7.60	0.48	83	2.14	15	23	62

En la tabla 51, se muestran los datos correspondientes al extracto saturado, el porcentajes de saturación (% sat), CE expresada en mmhos/cm, los cationes solubles Ca, Mg, Na y K y los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  expresados en meq/l.

TABLA 51.

Muestra	% sat	C.E.	Ca	Mg	Na	K	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
A <sub>1</sub>	38	0.40	2.00	1.60	1.74	0.42	1.70	2.20	1.03
A <sub>c</sub>	33	0.41	0.10	2.90	2.13	0.32	0.70	3.80	1.68
C <sub>1</sub>	47	1.02	6.20	3.20	3.28	0.85	3.00	4.60	19.88
C <sub>c</sub>	39	1.09	6.80	3.00	2.52	0.61	1.60	4.20	18.28
E <sub>1</sub>	51	4.12	16.55	12.35	15.30	2.42	1.00	4.80	37.78
E <sub>c</sub>	45	5.21	20.55	18.27	16.75	1.45	2.50	4.40	41.09
F <sub>1</sub>	49	5.01	6.20	10.80	30.43	1.82	2.00	8.80	36.74
F <sub>c</sub>	50	4.44	5.20	4.35	36.52	1.54	4.20	8.80	36.74

En la tabla 52 se presentan los cationes de cambio extraídos con  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1N pH 7, (Ca, Mg, Na y K) expresados en meq/100 g, así como la C.C.C., el porcentaje de saturación (S) y el porcentaje de sodio cambiante (ESP).

TABLA 52.

Muestra	Ca	Mg	Na	K	S	C.C.C.	ESP
A <sub>1</sub>	7.22	2.57	3.71	7.23	20.73	24.53	15.12
A <sub>c</sub>	8.20	4.50	3.58	6.24	22.52	25.23	14.19
C <sub>1</sub>	14.31	5.11	1.50	2.98	23.90	16.87	8.89
C <sub>c</sub>	13.53	3.17	1.90	2.03	20.63	14.79	12.85
E <sub>1</sub>	10.95	6.68	15.92	29.82	63.37	50.28	31.66
E <sub>c</sub>	19.85	9.83	17.84	26.49	74.01	47.67	37.42
F <sub>1</sub>	16.70	9.66	46.11	47.73	120.20	84.73	54.42
F <sub>c</sub>	25.96	10.90	52.54	40.17	129.60	91.87	57.19

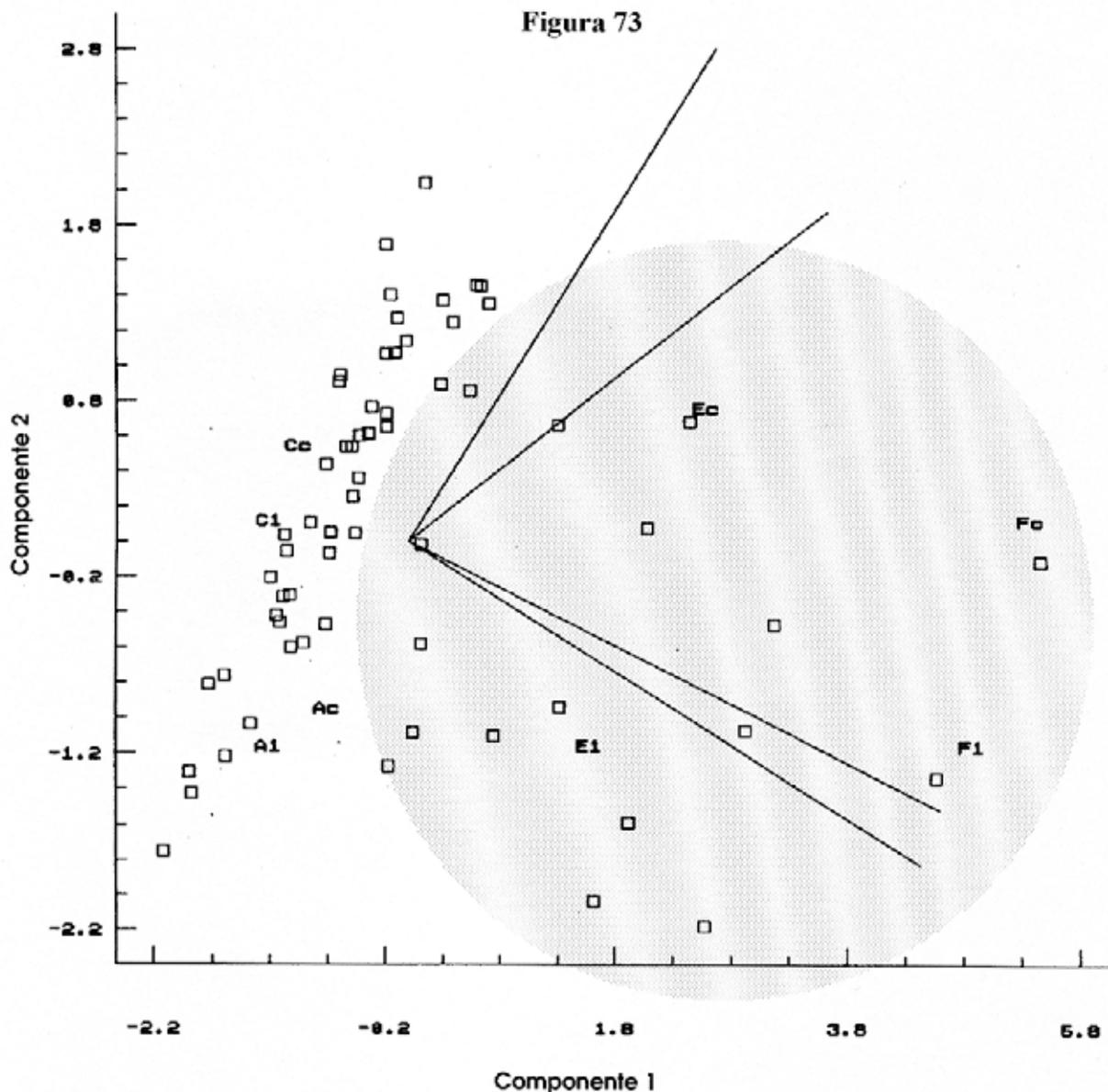
Los resultados del análisis total de estos suelos se presentan en la tabla 53. En ella aparecen los porcentajes de Si, Al, Fe, Ti, Na, Ca, Mg y K expresados en óxidos y el porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}$ .

TABLA 53

Muestra	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	CaO	MgO	$\text{H}_2\text{O}$
A <sub>1</sub>	49.61	18.05	4.54	0.91	5.85	4.31	1.19	1.38	14.30
A <sub>c</sub>	51.39	18.83	4.58	0.94	5.42	3.62	0.94	1.23	13.15
C <sub>1</sub>	46.60	19.05	5.60	1.19	7.59	5.43	2.83	2.82	9.15
C <sub>c</sub>	48.15	19.97	4.60	0.99	8.12	5.28	2.14	2.48	8.50
E <sub>1</sub>	46.50	20.11	4.88	1.03	5.99	5.10	1.94	1.97	12.70
E <sub>c</sub>	44.48	19.24	5.35	1.07	5.98	4.67	2.93	2.63	14.00
F <sub>1</sub>	43.65	19.39	3.99	0.75	6.64	5.81	2.19	2.92	14.90
F <sub>c</sub>	41.71	18.54	4.50	0.75	6.12	6.02	2.91	3.70	16.10

### A. Enclave de las Muestras en el Estudio Anterior.

Para enclavar las muestras elegidas en los dos grupos resultantes del estudio del capítulo anterior, las situamos en la figura 73, donde presentamos la distribución de la muestra en el estudio de las componentes principales considerando como variables los cationes de cambio extraídos con  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1N pH 7 (Ca, Mg, Na y K), se advierte como las muestras de los perfiles A y C en sus dos horizontes se encuentran en el grupo de muestras con propiedades generales (el denominado "pumita"), por el contrario las muestras de los perfiles E y F se sitúan en el grupo que denominamos "zeolita", grupo éste donde creemos que pueden estar presentes las zeolitas.



## II. CARACTERISTICAS MINERALOGICAS

### A. Estudio al Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El resultado de las observaciones al SEM confirma la presencia de minerales zeolíticos en las muestras de los perfiles E y F, que pertenecían al grupo denominado "zeolita" en el capítulo anterior, dichos minerales son de diversas especies, aunque predomina de forma clara la phillipsita, también se encuentran presentes la chabazita. Estos minerales, según la clasificación de MING y MUMPTON (1989) que hemos señalado en la introducción, deducimos que son de origen litogénico, es decir han sido heredados a partir del material de origen tobáceo rico en zeolitas. Mientras que las muestras de los perfiles A y C que se encuadraban en el grupo denominado "pumita", no presentan este tipo de mineral.

La Phillipsita pertenece al grupo de las zeolitas, este nombre fue propuesto por LEVY (1825) para un mineral procedente de Aci Castello, en Sicilia, en honor de W. Phillips, un mineralogista inglés. Fue descrita por primera vez en sedimentos marinos del Océano Pacífico por MURRAY y RENARD (1891). Desde entonces, esta zeolita ha sido repetidamente citada como constituyente, junto con la clinoptilolita, de los sedimentos oceánicos (SHEPPARD y GUDE, 1970; KASTNER y STONECIPHER, 1978; STONECIPHER, 1976; 1978). Es muy abundante en los depósitos de lagos salinos- alcalinos, donde forman a veces capas casi exclusivas de este mineral y donde generalmente coexiste con otros minerales diagenéticos tales como otras zeolitas, smectitas, feldespatos potásicos, searlesita, opal C-T y cuarzo. Las otras zeolitas que coexisten con la phillipsita

en estos medios son la analcima, chabazita, clinoptilolita, erionita y mordenita, pero la asociación con la clinoptilolita es la más común. Cuando se encuentra asociada a otras zeolitas, la phillipsita, es generalmente la primera zeolita en cristalizar. (HAY, 1964; SHEPPARD y GUDE, 1968, 1969, 1973; SHEPPARD y FTZPATRICK, 1989).

Es la zeolita predominante junto con la chabazita, de los piroclastos alterados en Italia donde existen un gran número de yacimientos (SERSALE, 1978; COLELLA et al 1973,).

Limitándonos al marco de las Islas Canarias, la presencia de phillipsita era evidenciada en unos primeros estudios en tobas de Gran Canaria por SERSALE (1959). Posteriormente, DE GENNARO et al (1987) encontraron phillipsita en depósitos de coladas piroclásticas de las Series sálicas III de Tenerife con contenidos de un 81% y un 72% de esta zeolita.

Más recientemente se ha señalado la presencia masiva de zeolitas en tobas pumíticas del mismo material de origen que nuestros suelos, dichas zeolitas son fundamentalmente phillipsita y chabazita (GARCIA-HERNANDEZ, et al 1989). Los autores encuentran que estas son más abundantes en los depósitos de coladas piroclásticas, los cuales están relacionados con el mecanismo de formación de dichas zeolitas, dicho mecanismo es por tanto un proceso post-deposicional, que obedece a la acción del vapor de agua atrapado en los poros de las partículas del vidrio es decir a la alteración del vidrio volcánico en sistema cerrado y en condiciones hidrotermales (GARCIA-HERNANDEZ et al 1993; GONZALEZ MARTIN, 1994).

En cuanto a su presencia en medios edáficos existe poca literatura al respecto, a la que ya nos hemos referido en la introducción.

### 1. Morfología de las zeolitas

Al igual que MING y DIXON (1986) encontraron que la morfología de la clinoptilolita en suelos del Sur de Tejas era semejante a la que se encontraba en los depósitos sedimentarios; las acumulaciones y cristales de phillipsita observados en las muestras presentan al SEM una morfología similar a la phillipsita de los medios sedimentarios, citada por otros autores en la bibliografía, (MUMPTON et al, 1976; SHEPPARD et al, 1989; MING et al, 1989) y a la descrita por RODRIGUEZ et al, (1982), en medios edáficos.

Generalmente la phillipsita aparece formando masas cristalinas pseudomorfas de los fragmentos vítricos, en la foto 1 se puede observar un agregado fracturado, el interior de este grano contiene exclusivamente phillipsita.

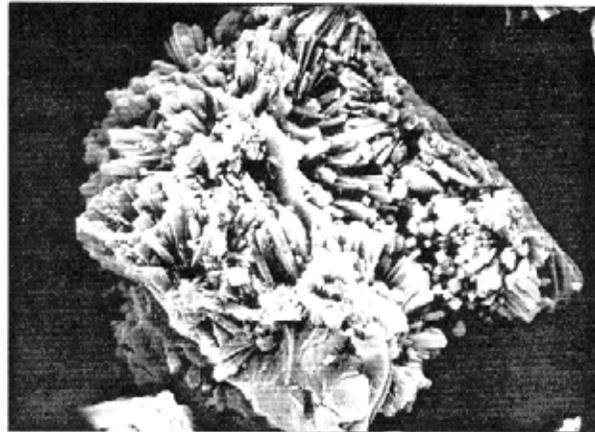


Foto 1 (x 1000)

En estos pseudomorfos, los cristales individuales de phillipsita, se disponen a veces formando paquetes de haces de gran número de miembros como se puede ver en las fotos 2, 3 y 4.

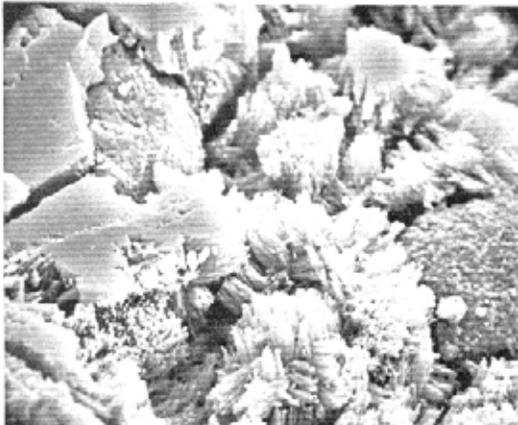


Foto 2 (x 3000)

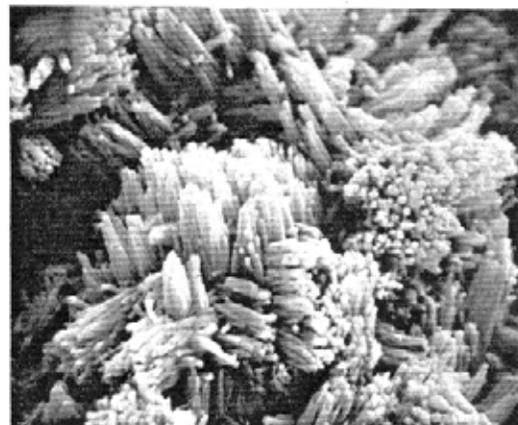


Foto 3 (x 5500)



Foto 4 (x 15000)

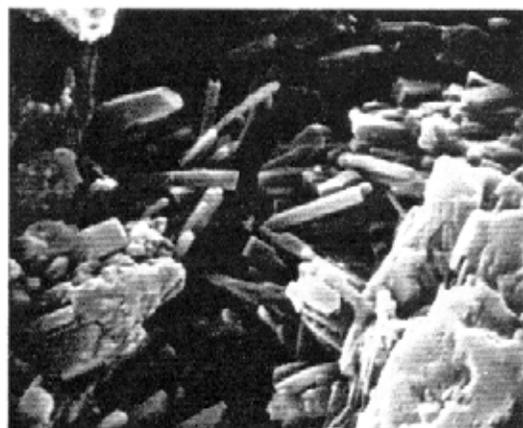


Foto 5 (x 8000)

También aparecen formando masas compactas al azar, mezcladas con fragmentos de vidrio volcánico alterado (foto 5).

En otros casos los cristales se disponen formando masas en rosetas de tamaño variable (50-300 $\mu$ m), normalmente en el interior de las vesículas del vidrio, (foto 7) en ocasiones estas rosetas rellenan totalmente la vesícula, donde los cristales prismáticos adoptan una posición radial (foto 8).

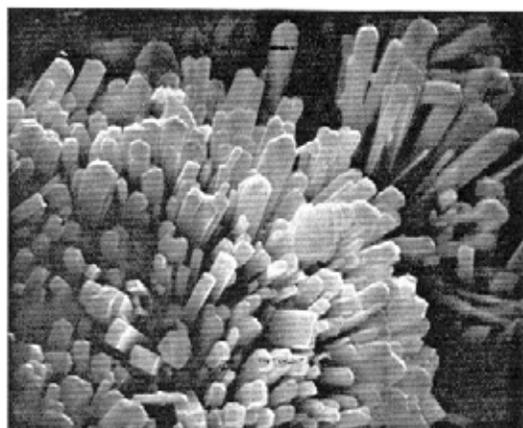


Foto 6 (x 2500)

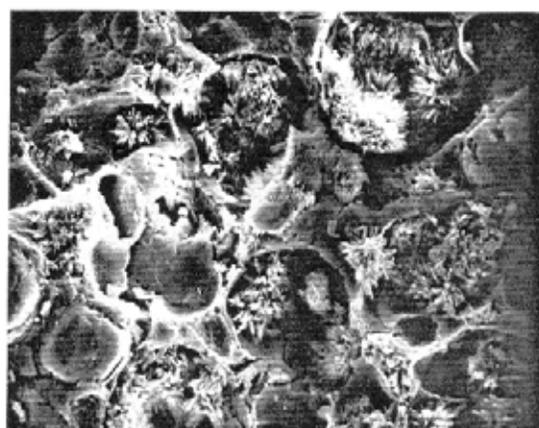


Foto 7 (x 500)

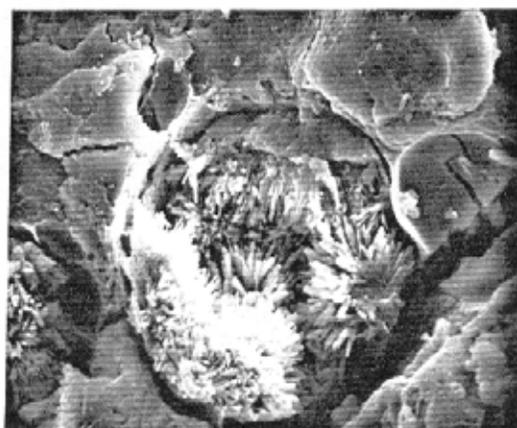


Foto 8 (x 1000)

Los cristales individuales de phillipsita tienen una típica simetría prismática pseudortorrómbica, con los prismas terminados en “domos” o esfenoides de dos cara. Las dimensiones más frecuentes oscilan entre 5-20  $\mu\text{m}$  de largo y 1-3  $\mu\text{m}$  de ancho (foto 9).



Foto 9 (x 2500)



Foto 10 (x 10000)

Por otra parte los cristales de la chabazita, son de pequeñas dimensiones y con formas rombohédricas, semejando cubos, los cristales individuales, tienen alrededor de 1  $\mu\text{m}$  de lado, integrados uno dentro del otro, el diminuto tamaño del cristal, es probablemente el responsable de la baja intensidad y del carácter de los anchos picos de los DRX (foto 10).

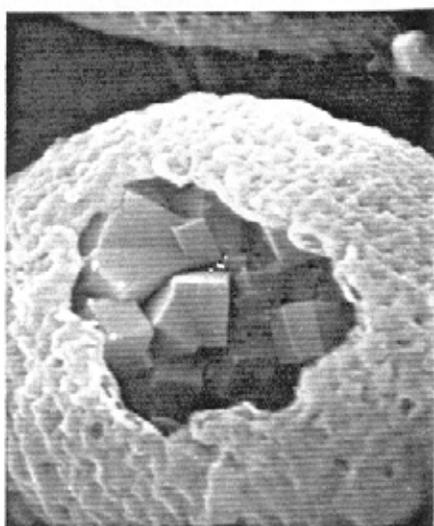


Foto 11 (x 10000)

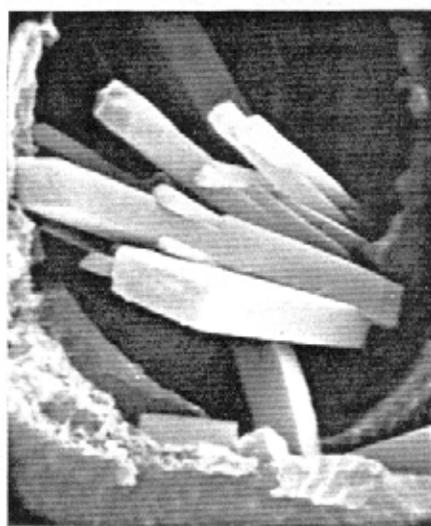


Foto 12 (x 7000)

Normalmente aparecen dentro de vesículas de vidrio (foto 11), y no lejos de donde se encuentra la phillipsita, pudiéndose observar estas dos zeolitas en un mismo agregado,

este hecho sugiere que es posible que ocurra en este caso una sucesión de estados de alteración en el vidrio, la coexistencia en un depósito y por que no, en un mismo agregado de varias especies zeolíticas, puede ser atribuida a variaciones en las presentes condiciones

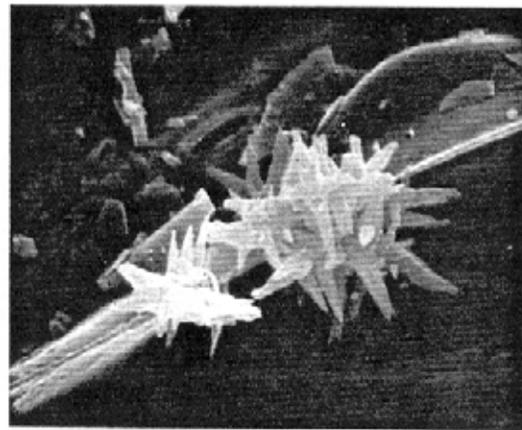


Foto 13 (x 3500)

físicas, cuando la fase vítrea es disuelta y se producen cambios en la composición química de la solución de contacto, durante los procesos de zeolitización (SERSALE, 1978).

También se han observado otras zeolitas que parecen ser la erionita y la clinoptilolita, pero como cristales aislados y poco precisos (Foto 12). Incluso otras formas cristalinas que no hemos podido identificar y que bien podrían ser fases cristalinas de formación de zeolitas (Foto 13).

*No se observan en ningún caso, signos de alteración en las zeolitas encontradas en los suelos, por lo que según (MING y DIXON, 1986) se puede suponer que estas zeolitas, parecen ser estables en el medio actual de estos suelos.*

*La presencia preferencial de la phillipsita, en el interior, o como pseudomorfo de fragmentos vítricos, podría explicar en cierta medida, la persistencia de estos minerales en los suelos, como ha sido señalado por JACOB et al (1990) para la clinoptilolita.*

## 2. Morfología de los agregados de las muestras no zeolíticas

En las muestras de los perfiles A y C se observan los agregados menos alterados que en las muestras zeolíticas, con vesículas del vidrio volcánico muchas veces vacías (Foto 14) y en ocasiones rellenas con carbonatos (Foto 15); también se observan minerales primarios como es el caso de la biotita (Foto 16).

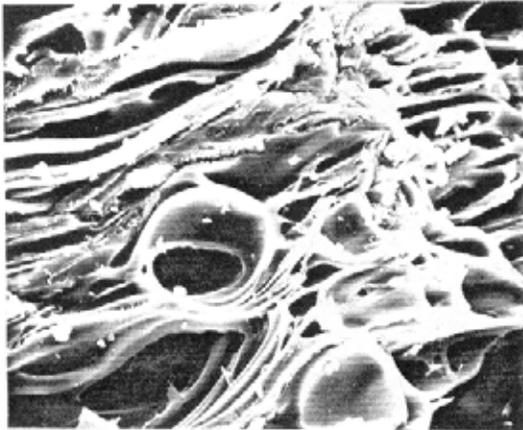


Foto 14 (x 500)

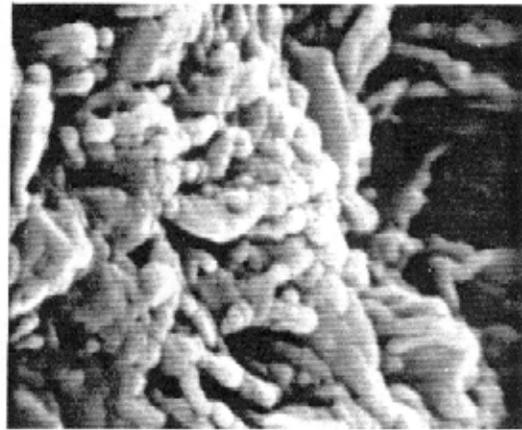


Foto 15 (x 15000)

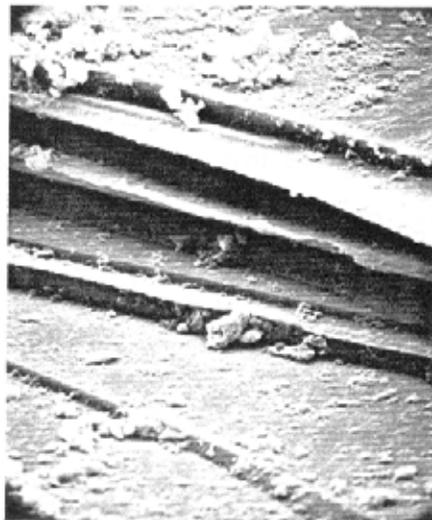


Foto 16 (x 2000)

## B. Estudio del Análisis de DRX

El resultado de los análisis de DRX, confirma de forma definitiva la presencia de zeolitas en los perfiles E y F, mientras que en los perfiles A y C no se detectan estos minerales, corroborando las observaciones al SEM y se caracterizan por su escasa cristalinidad, teniendo una composición mineral ligeramente diferente a los E y F (zeolíticos).

En general, existen diferencias entre los horizontes de todos los perfiles, aumentando la concentración de los minerales con la profundidad, excepto en la fracción limo.

Tanto en el suelo total como en todas las fracciones estudiadas, de las muestras E y F aparece la phillipsita, que ya había sido detectada al SEM, sin embargo la chabazita que también se observó al SEM, no fue detectada en los diagramas de DRX, debido probablemente a su escasa cristalinidad o tal vez a su pequeño tamaño de partícula GUDE (comunicación personal).

La phillipsita presente en nuestros suelos posee unas características de difracción máxima, son similares a las referidas por MING and MUMPTON (1989) en su revisión sobre las zeolitas en los suelos, recogidas por GUDE (1981) como probables zeolitas que se podían encontrar en los suelos. Este mineral, al contrario de otras zeolitas tiene picos que coinciden con otros minerales del suelo, por lo que su identificación no es fácil, especialmente con los feldespatos, abundantes en estos suelos, cuyos picos pueden solaparse con los de este mineral ya que los picos principales de la phillipsita ( 3.18Å, 3.22Å) coinciden con las reflexiones principales de los feldespatos. También los vidrios

volcánicos muy abundantes en estos suelos pueden producir una amplia joroba entre los  $18^\circ$  y  $28^\circ 2\theta$  que tienden a ocultar ciertos picos de la phillipsita en esta región.

La phillipsita está presente en todas las fracciones analizadas de los perfiles E y F, la fracción arena y limo parecen tener mayor concentración de este mineral, basándonos en la altura de sus picos.

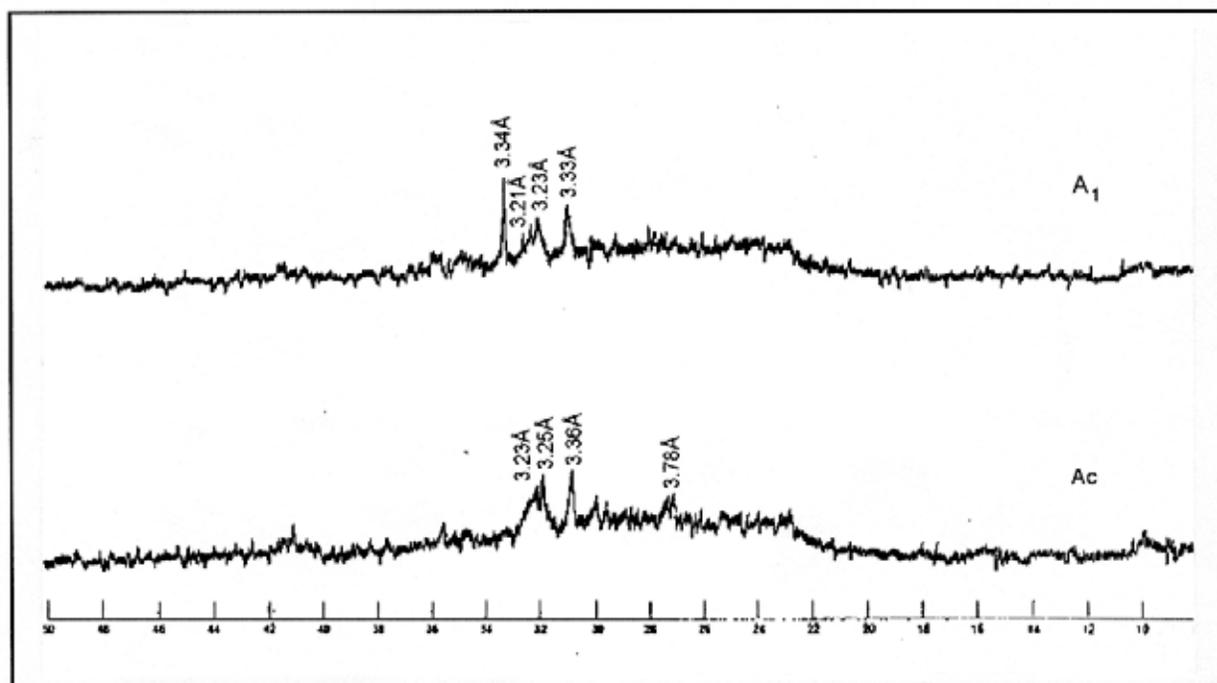
Este mineral es muy similar en todos los horizontes de los dos perfiles, con picos agudos y estrechos, sugiriendo un elevado grado de cristalinidad, además de una marcada estabilidad de esta zeolita en los horizontes.

A continuación, discutiremos los resultados de los análisis de DRX en cada una de las fracciones estudiadas de un modo gráfico, presentando las figuras donde se representan los diagramas de DRX que comentaremos a continuación.

### 1. Suelo total.

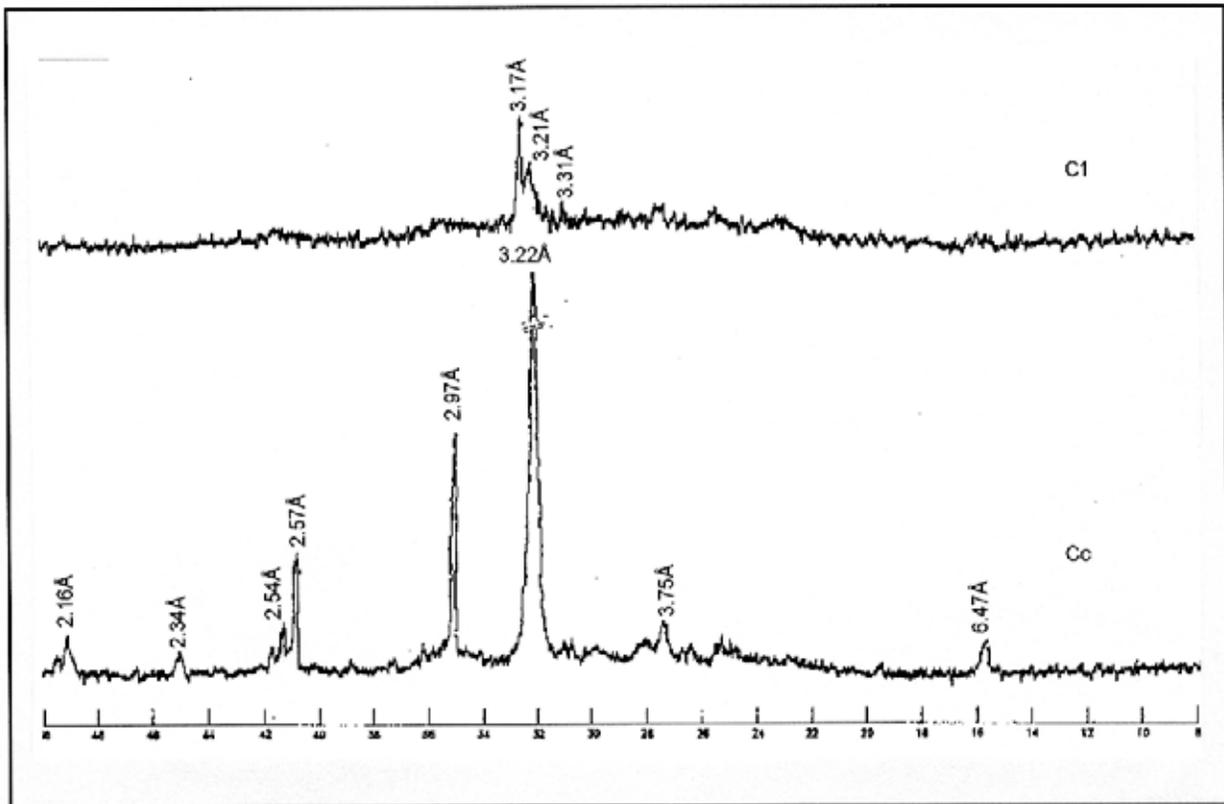
En la fig.74. aparecen los diagramas de DRX del perfil A, horizontes superficial y profundo, en los que se pueden observar pocas reflexiones, con efectos muy poco importantes que atribuimos a feldspatos, el carácter ancho de sus picos sugieren una escasa cristalinidad y bajo grado de organización de los minerales que lo integran.

Figura 74



En la fig. 75 se muestra los diagramas de DRX del perfil C (horizontes superficial y profundo) en la muestra  $C_1$  correspondiente al horizonte superficial apenas hay reflexiones, solo aparecen efectos poco importantes que atribuimos a feldespatos. En cuanto al horizonte profundo  $C_c$  se observa una mayor cristalinidad en sus minerales, presentando fuertes efectos característicos de los feldespatos.

Figura 75



En la fig. 76 aparecen los diagramas de DRX del perfil E (superficial y profundo). En el horizonte  $E_1$ , aparece ya aunque con baja intensidad los efectos de la phillipsita, que en ocasiones se solapan con feldespatos. En el horizonte  $E_c$  los efectos de la phillipsita aparecen más netos que en el horizonte superficial, también se muestran algunos efectos de los feldespatos pero con menor intensidad que en el horizonte superficial.

En la fig. 77 aparecen los DRX del perfil F, en ambos horizontes se observa la presencia de la phillipsita junto a feldespatos, en el horizonte profundo parece haber menos interferencia de dichos feldespatos y por tanto se muestra más neta la phillipsita.

Figura 76

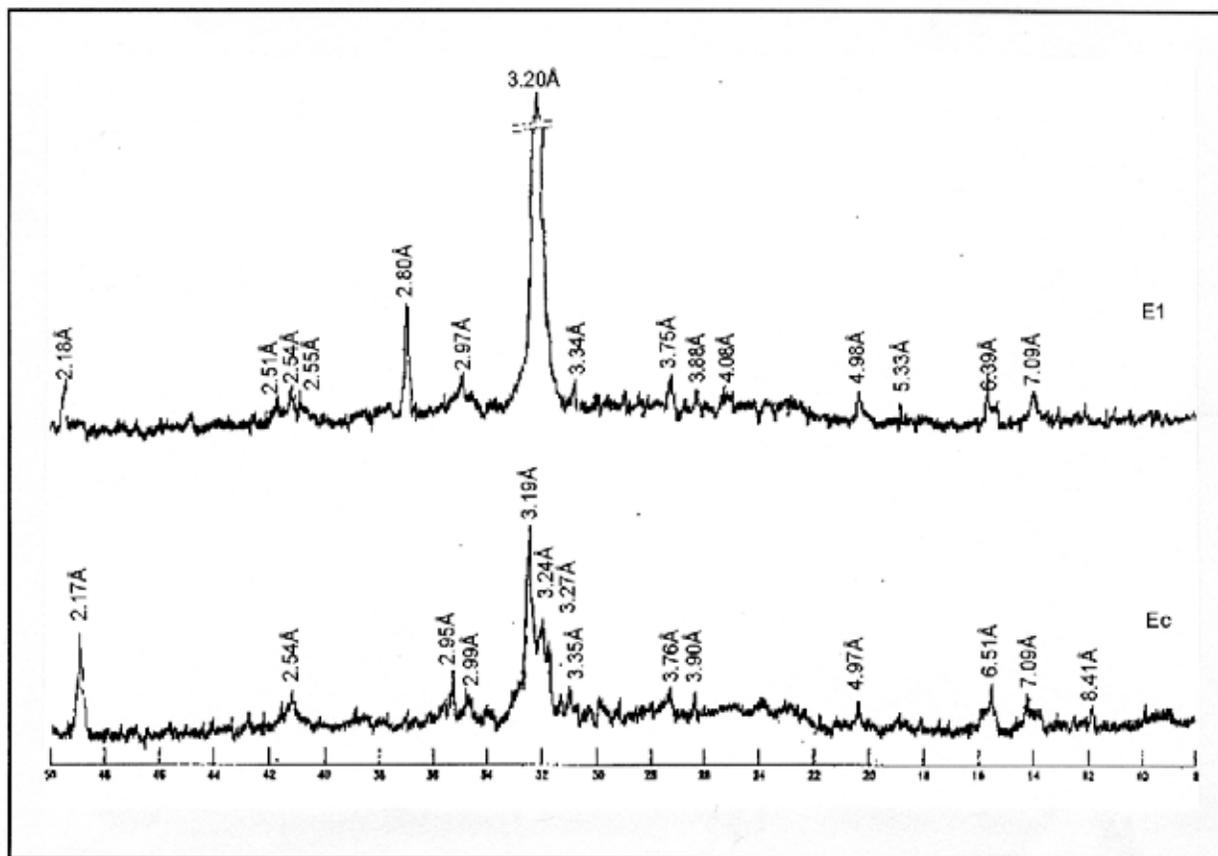
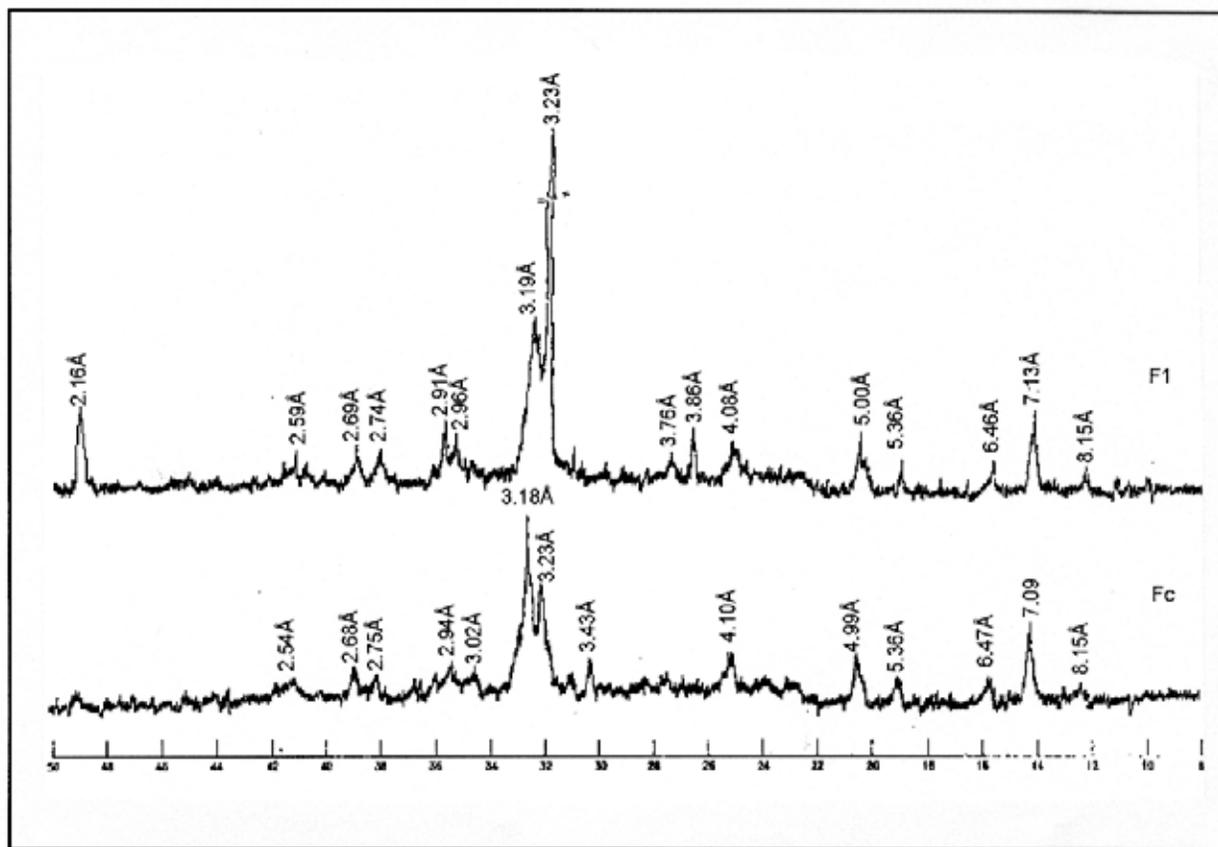


Figura 77



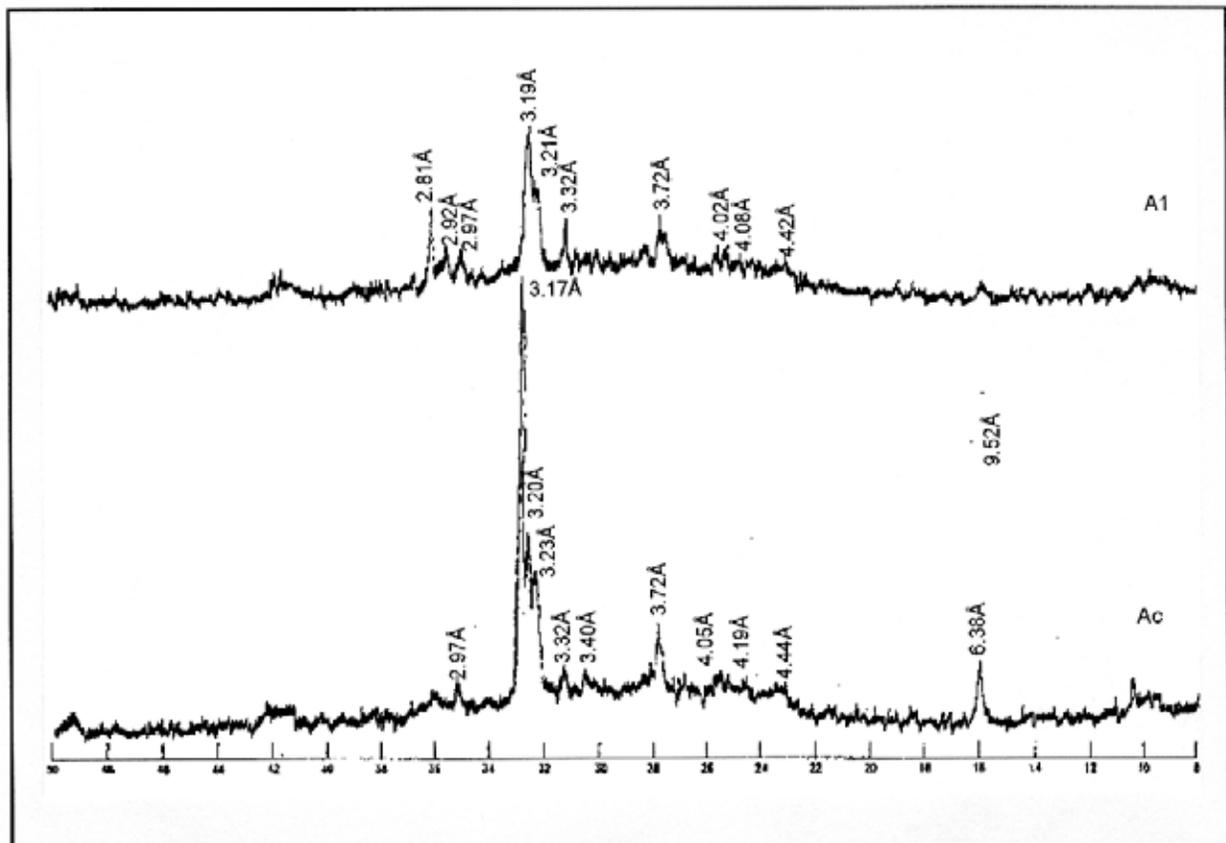
## 2. Fracción arena.

De este estudio se desprende, que existe una variación entre los horizontes, en general hay un aumento de la concentración de minerales con la profundidad; las intensidades de las diferentes reflexiones, son más importantes que en las otras fracciones del suelo estudiadas.

En la fig. 78 aparecen los diagramas de polvo del perfil A, con sus dos horizontes, en ellos podemos observar que en el horizonte profundo, los efectos de los minerales son más intensos que en el superficial. En el horizonte A<sub>1</sub>, se presentan reflexiones características de los feldespatos, también aparece un efecto a 2.88Å que atribuimos a dolomita.

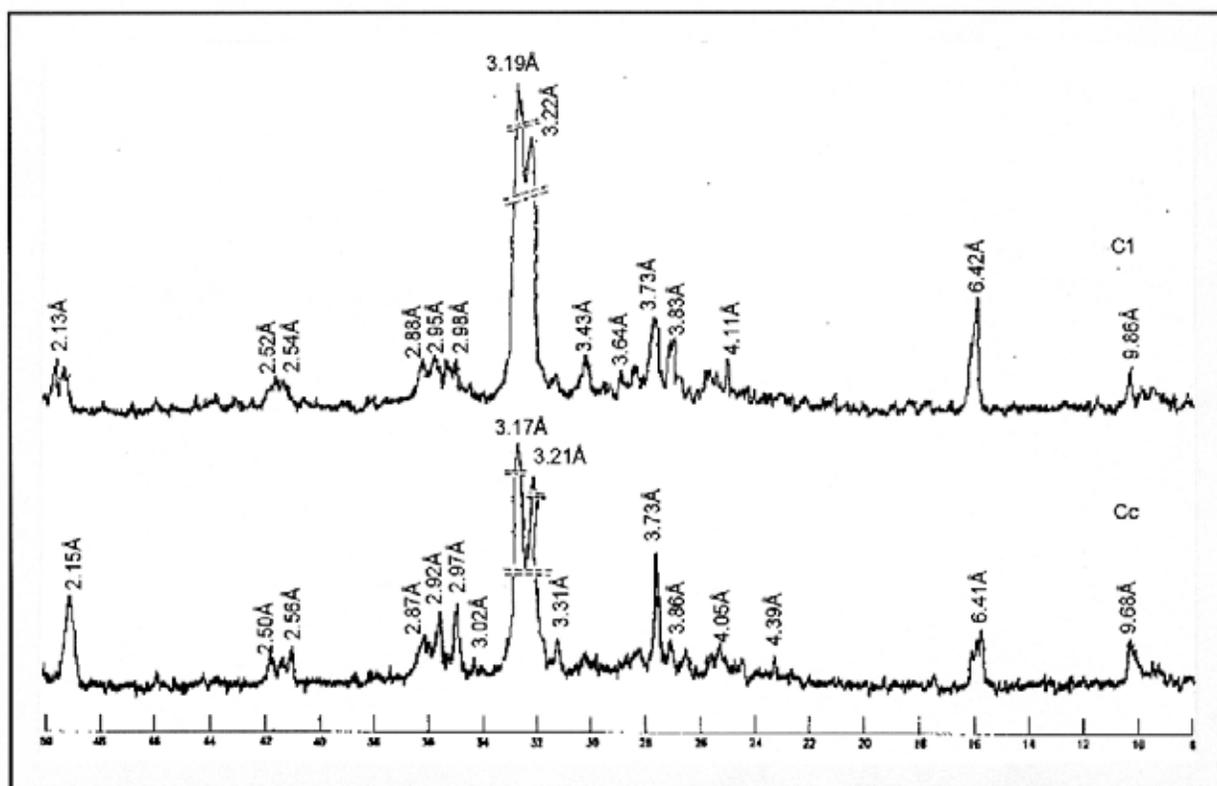
El horizonte profundo A<sub>c</sub> presenta los efectos más agudos e intensos de los feldespatos, que son los únicos minerales presentes junto con un efecto poco intenso a 9.52Å atribuido a biotita.

Figura 78



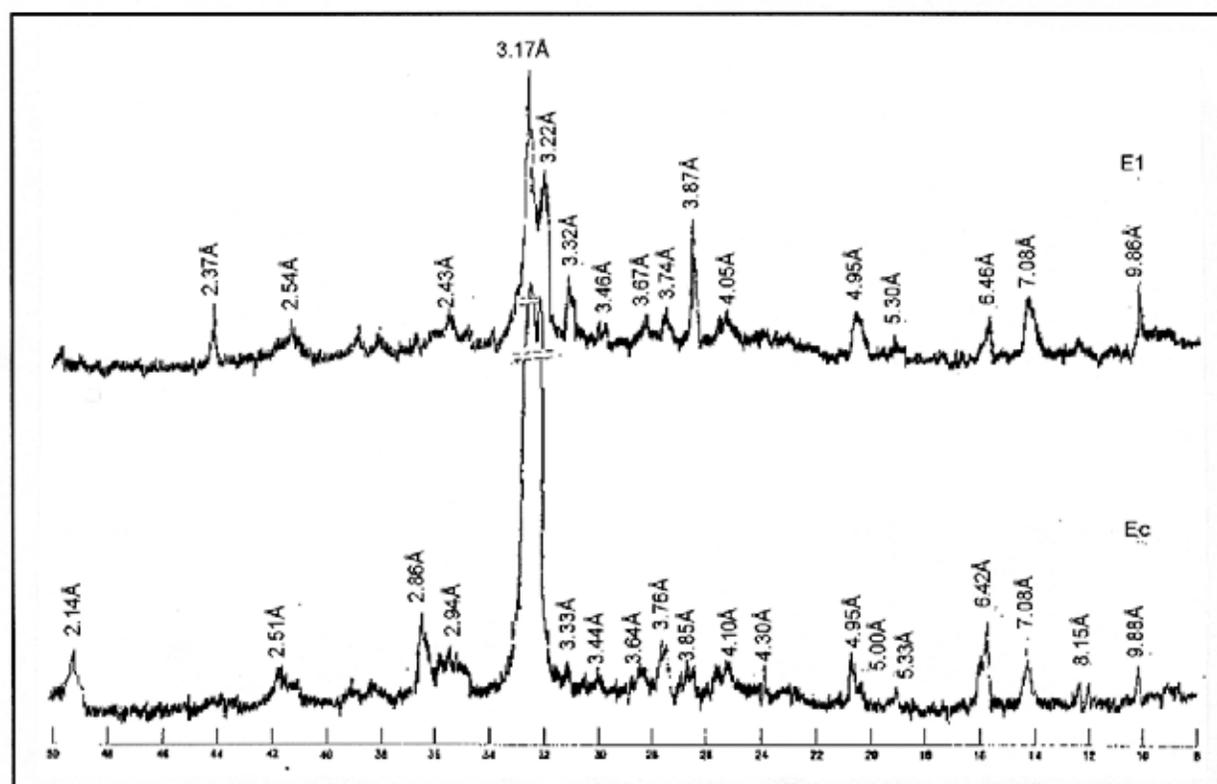
En la fig 79 se muestran los diagramas de polvo del perfil C los efectos de los minerales que componen este suelo son más intensos que el anterior, en ambos horizontes aparecen los efectos asociados a feldespatos.

Figura 79



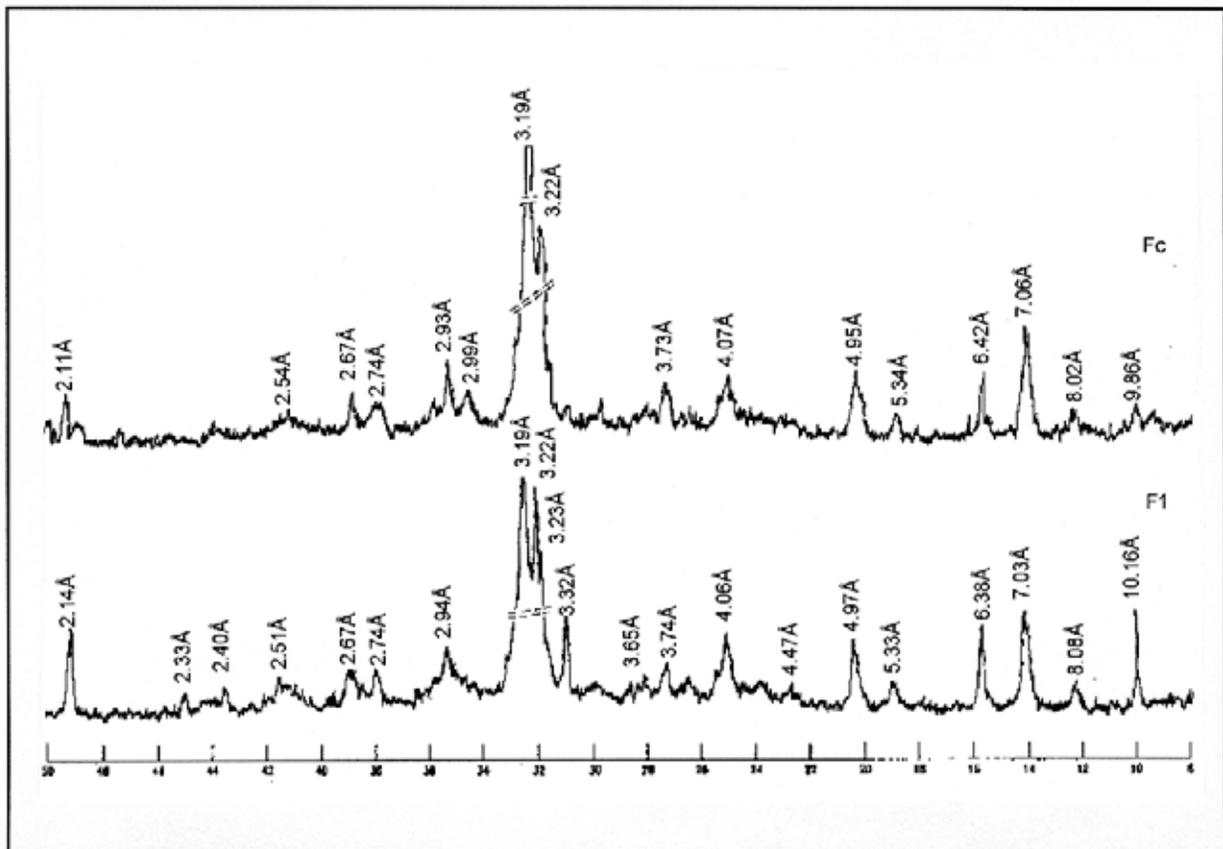
En la fig 80 corresponde a los diagramas de polvo del perfil E con las reflexiones de los feldspatos junto con la phillipsita, también aparece un efecto intenso a 2.88Å que atribuimos a dolomita y un efecto a 9.88Å que atribuimos a mica o biotita.

Figura 80



En la fig 81 correspondiente a los diagramas de polvo del perfil F, se presenta en ambos horizontes los efectos típicos de la phillipsita, junto con feldespatos, con menor intensidad y en el horizonte F<sub>1</sub> un efecto a 10.16Å que atribuimos a mica o biotita.

Figura 81



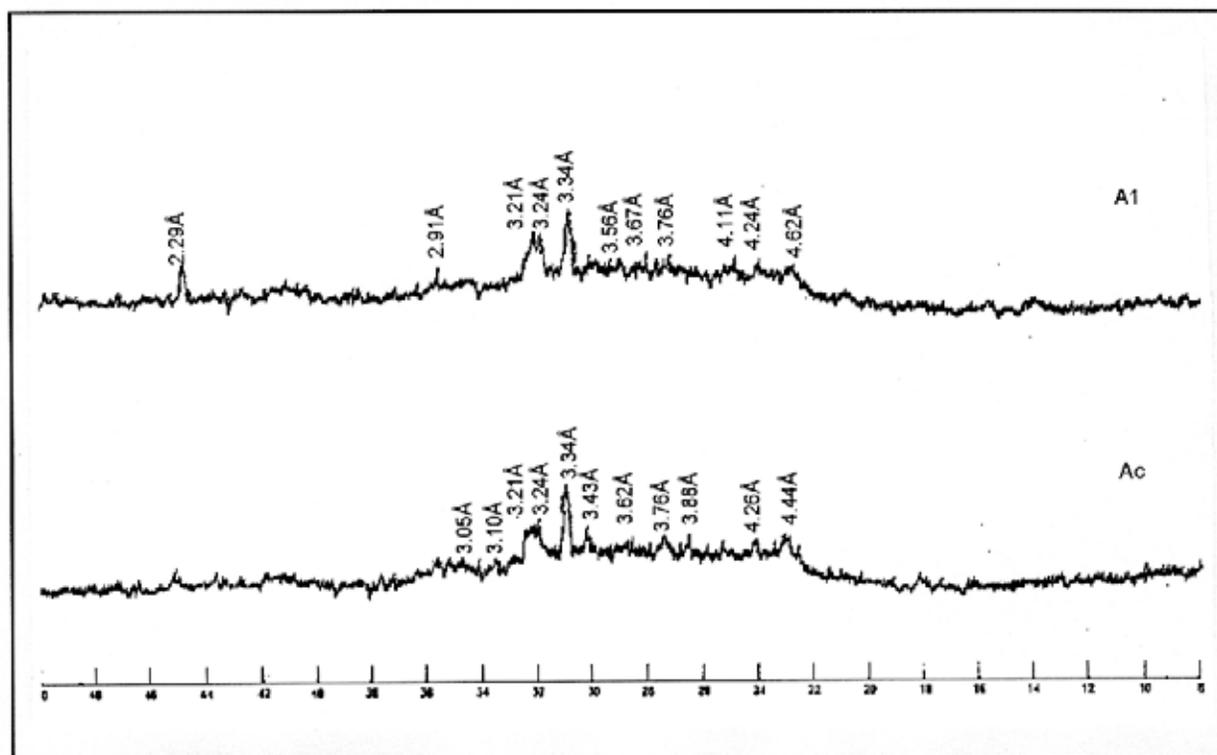
### 3. Fracción limo.

Se caracteriza en general por la poca abundancia de minerales tal como lo demuestran los diagramas de polvo. En general, aparte de alguna variación en las intensidades de las diferentes reflexiones, no hay diferencia entre los dos horizontes de los suelos. El mineral más abundante es el cuarzo, cuyo tamaño de partícula corresponde a esta fracción, en donde normalmente se concentra. En los perfiles E y F aparece la phillipsita, que en apariencia está bastante concentrada en esta fracción, según la bibliografía consultada, las zeolitas que aparecen en los suelos, normalmente se concentran en el tamaño de partícula Limo (MING y MUPTON, 1989).

En la fig. 82 aparecen los diagramas de polvo del perfil A con sus respectivos horizontes, en la que se puede constatar que los dos horizontes son prácticamente iguales,

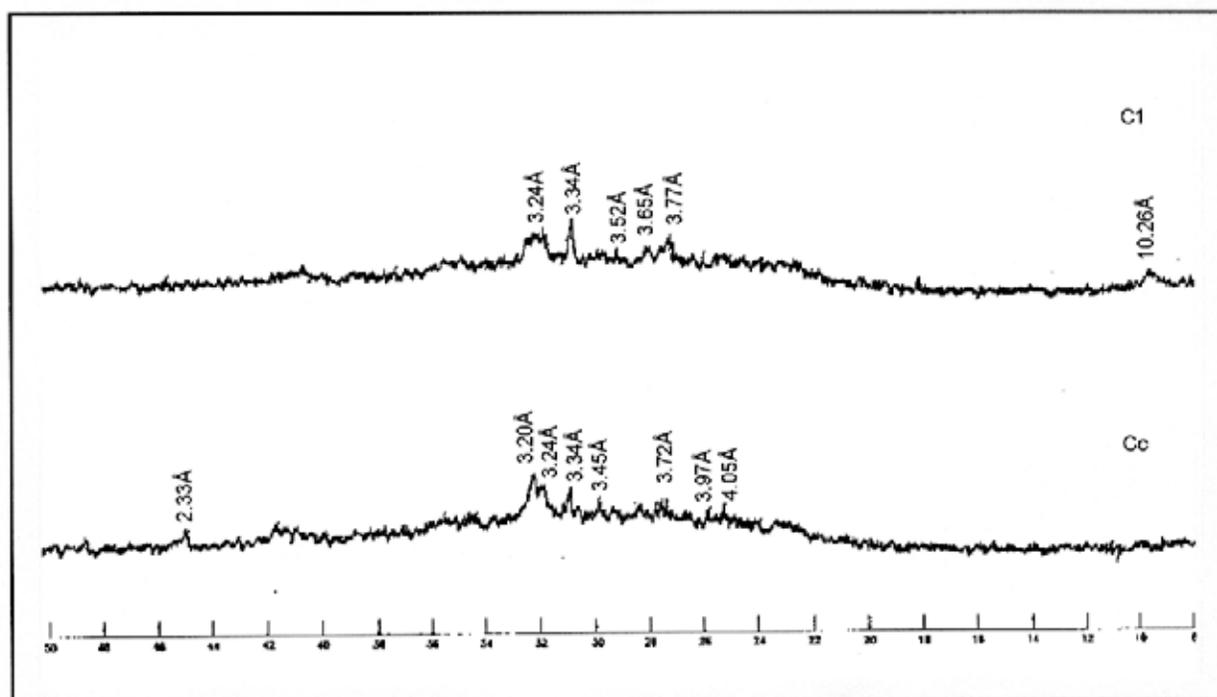
con pocas reflexiones, principalmente debidas al cuarzo con efectos a 3.34Å y 4.24Å, junto con efectos menos intensos de feldspatos a 3.23Å, 3.76Å.

Figura 82



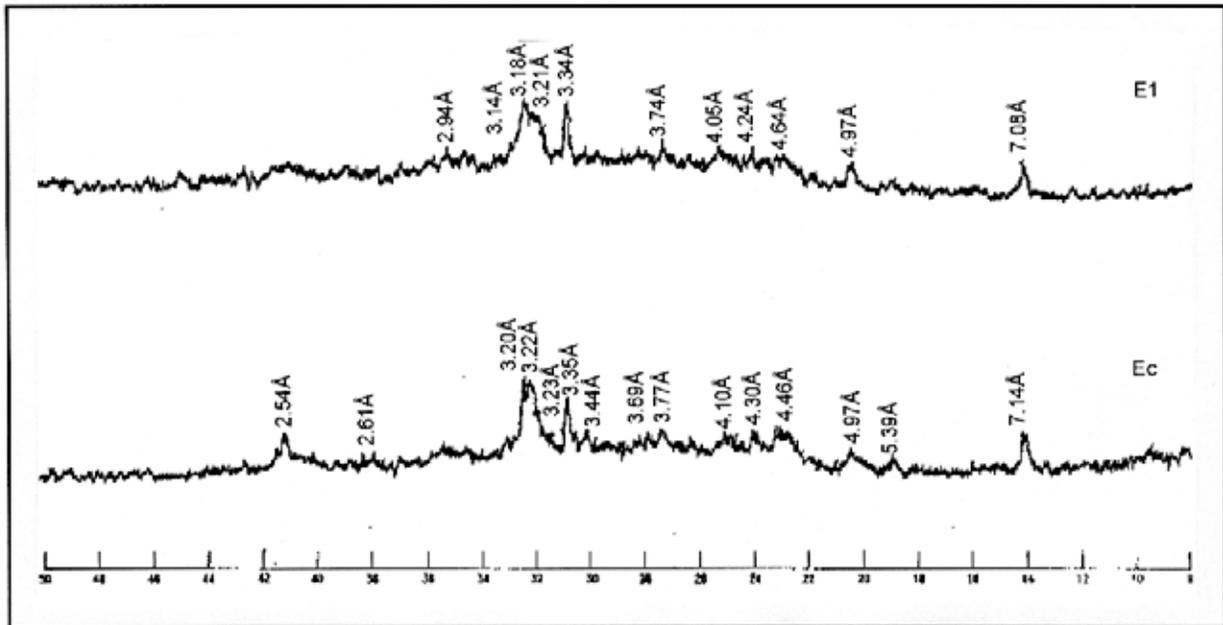
En la figura 83 aparece los diagramas de DRX del perfil C (superficial y profundo), ocurre lo mismo que en el anterior pero con efectos aún menores de cuarzo y feldspatos.

Figura 83



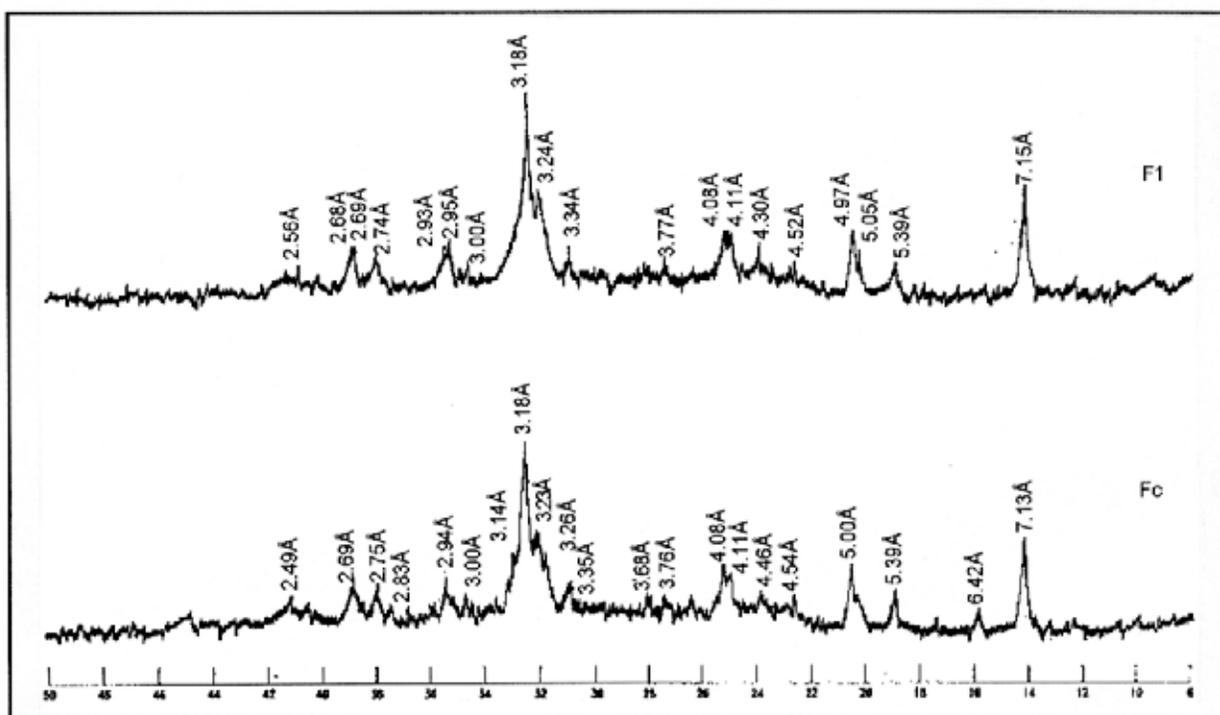
En la figura 84 aparecen los diagramas de polvo del perfil E, con efectos más importantes que los dos suelos anteriores, en el que se pueden apreciar los efectos de la phillipsita junto a feldespatos y cuarzo.

Figura 84



En la figura 85 se representan los diagramas de polvo del perfil F, donde aparecen claramente las reflexiones de la phillipsita, junto con efectos poco intensos de feldespatos y cuarzo. Hay poca diferencia entre los dos horizontes.

Figura 85



#### 4. Fracción arcilla.

Los resultados del estudio de los análisis de difracción de rayos X de la fracción arcilla tanto por el método del polvo desorientado como con los tratamientos del agregado orientado, reflejan la poca cristalinidad de esta fracción.

En las figuras 86, 87, 88 y 89 se presentan los diagramas de DRX por el método del polvo desorientado de los perfiles A, C, E y F respectivamente, en los que se puede observar en general, que en todos los perfiles existe una clara analogía en la composición mineral de esta fracción en todas las muestras, excepto en la  $F_C$  donde predomina la phillipsita, en todas aparece una banda de reflexiones asimétrica desde  $4.4\text{\AA}$  a  $4\text{\AA}$ , que podría indicar la presencia de minerales del tipo 1:1 como caolinita o haloisita, que apenas se orienta, lo cual es signo de baja cristalinidad, sugiriendo la presencia de un filosilicato 1:1 de muy débil formación interna, y que ha sido corroborado además por las observaciones al microscopio electrónico (TEM) en algunos horizontes de los perfiles A y C, y que se comentaran más adelante.

Figura 86

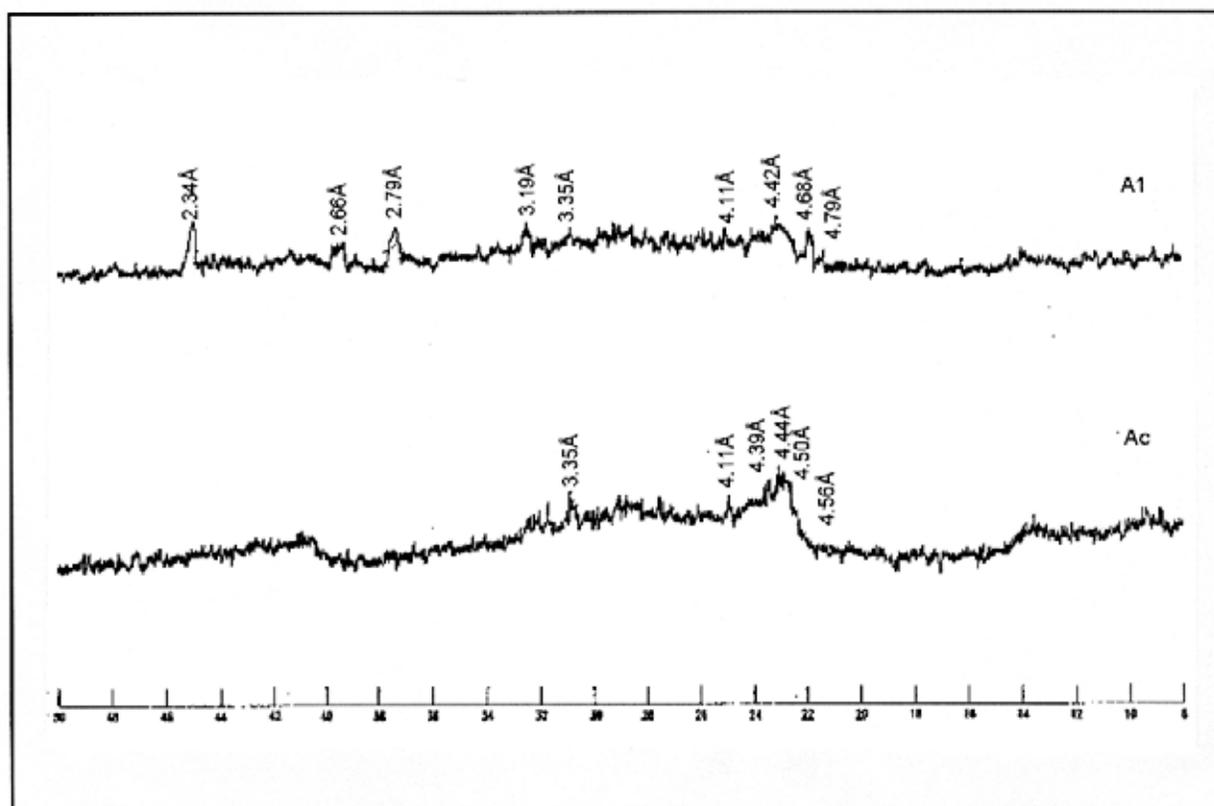


Figura 87

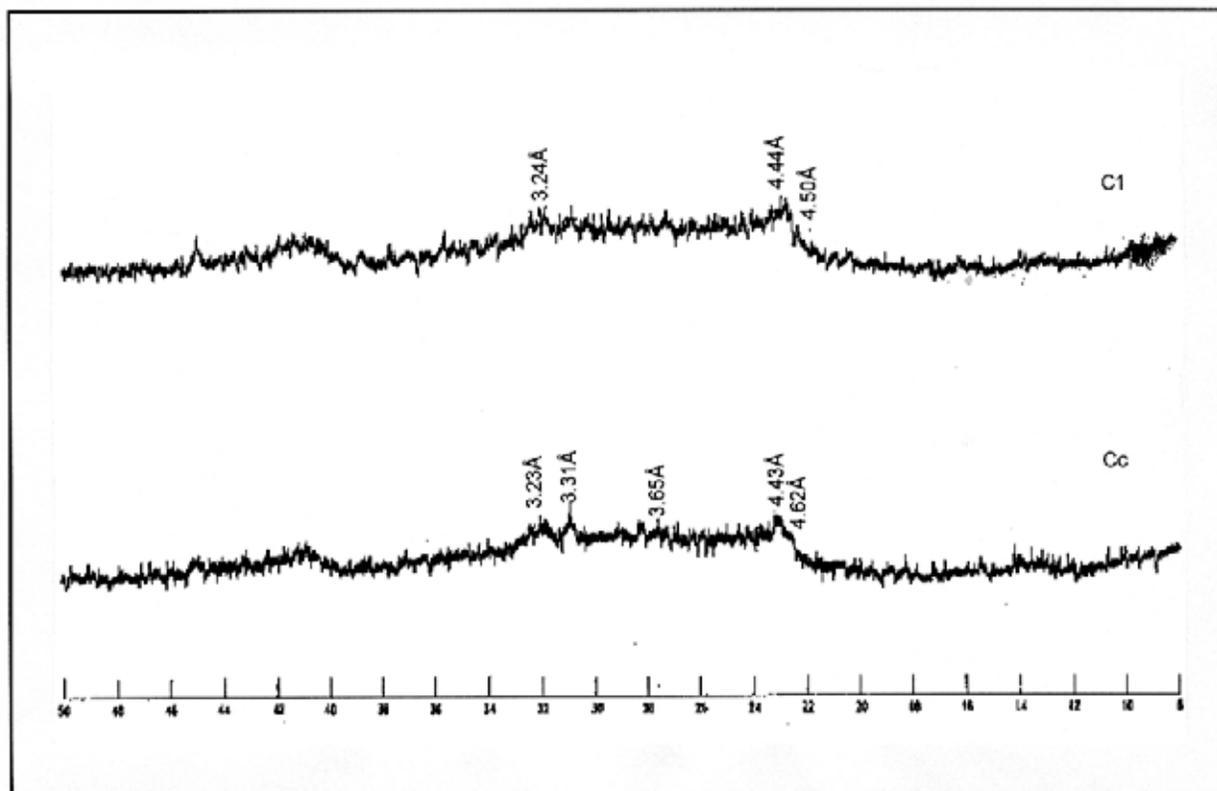


Figura 88

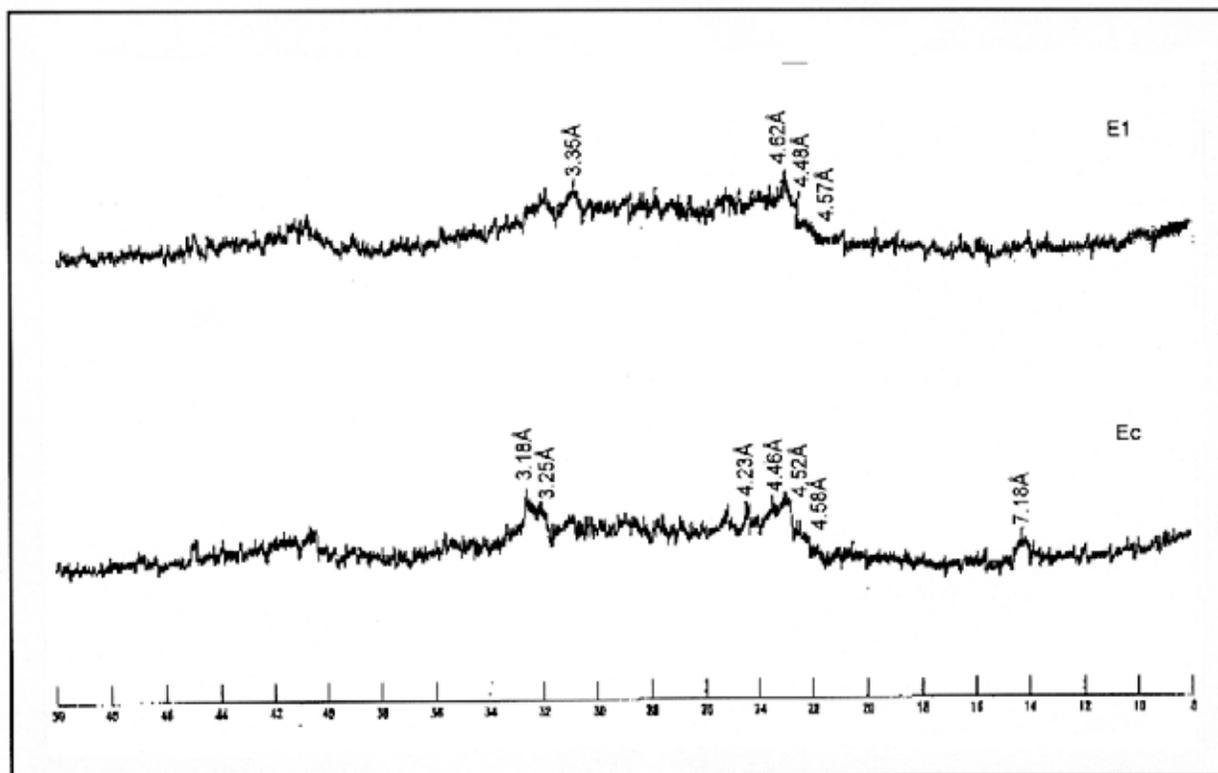
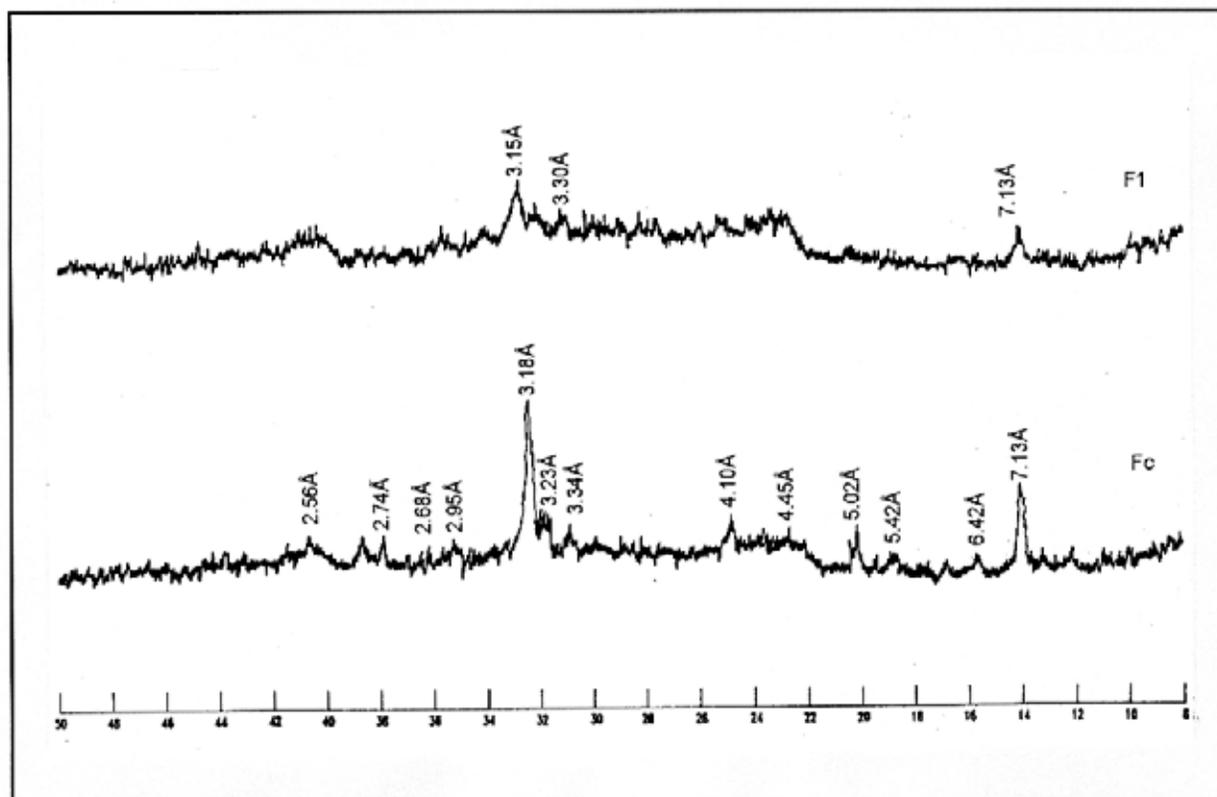


Figura 89



En los diagramas de polvo desorientado al igual que en las demás fracciones aparece la phillipsita en el horizonte  $E_c$  y en los dos horizontes del perfil F. Mientras que en el horizonte  $E_1$  no se presenta dicho mineral en esta fracción, lo que indica un cierto grado de alteración en esta fracción, que podría en parte deberse al pH ácido de este horizonte, dada la baja estabilidad de las zeolitas en medios ácidos (ver introducción).

En las figuras 90, 91 y 92 aparecen los diagramas de DRX del agregado orientado y los diferentes tratamientos seguidos, de los horizontes  $C_1$ ,  $F_1$  y  $F_c$  dichos horizontes presentan minerales 2:1 del tipo de las smectitas que generalmente se encuentran asociadas a las zeolitas (MING y MUPTON, 1989; SHEPPARD y FITZPATRICK, 1989), aunque en poca cantidad, corroborado por observaciones al TEM y SEM. Estos minerales pueden en principio haber sido heredados del material de origen, como ocurre en suelos desarrollados sobre cenizas volcánicas en Mazama Ash Oregon, donde aparecen los minerales 2:1 y minerales 1:1 del tipo de la halloisita, los primeros son heredados a partir de fragmentos líticos piroclásticos o a partir de otros orígenes, donde permanecen como relictos o mezclados en paleosoles, mientras que la halloisita y la alofana han sido formadas autigénicamente en este tipo de suelos (DUDAS y HARWARD, 1975 a y b).

Puesto que en nuestro caso también encontramos estos dos tipos de minerales, para el caso de la presencia de halloisita sugerimos que podría ser de neoformación.

Figura 90

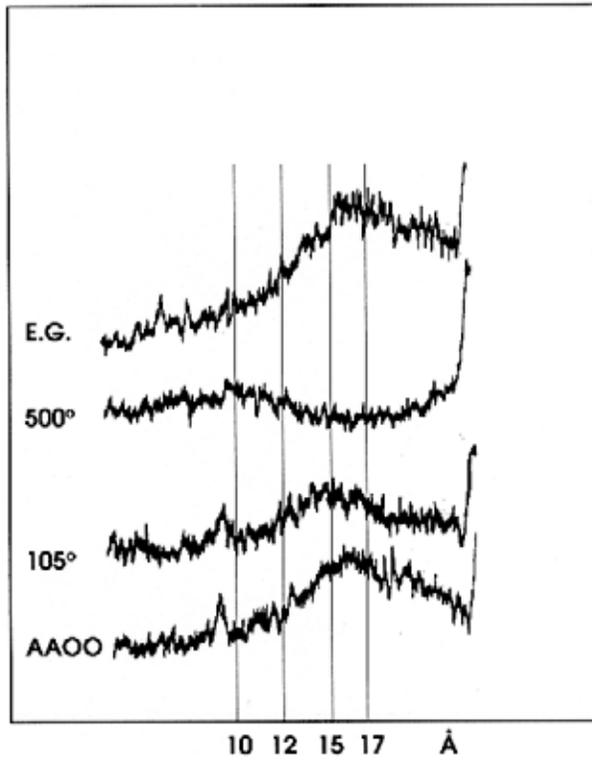


Figura 91

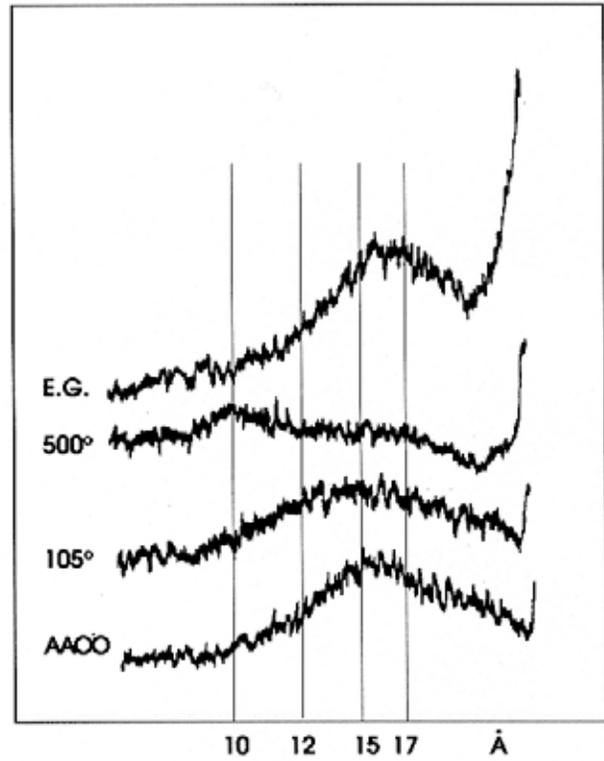
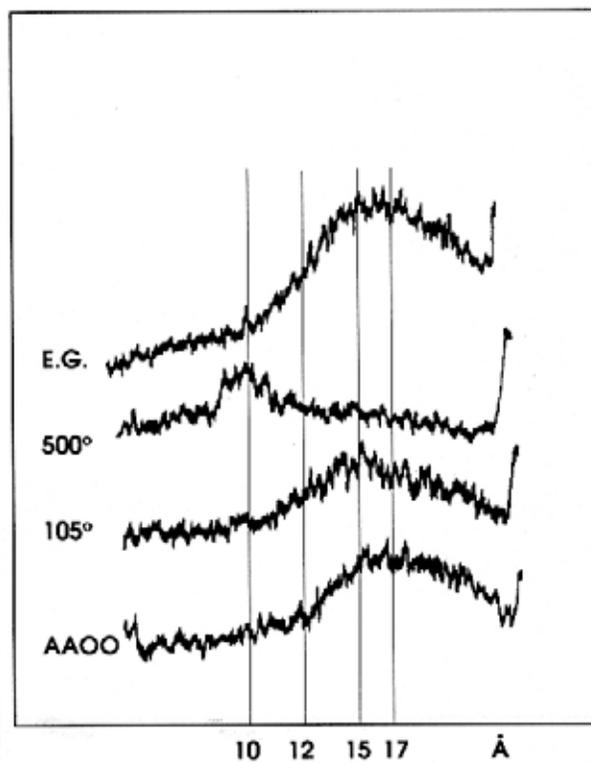


Figura 92



### C. Estudio de la Fracción Arcilla al TEM.

El examen al TEM de la fracción arcilla, se destaca que normalmente esta fracción se encuentra formando una especie de agregados amorfos en apariencia y dentro de ellos se encuentran las arcillas, que la mayoría de las veces son difícilmente rotas por ultrasonido. Generalmente son de tamaño muy pequeño, por lo que en la mayoría de los casos no son detectadas en los análisis de DRX y parecen ser poco cristalinas. En la foto 17 se pueden observar estos agregados amorfos

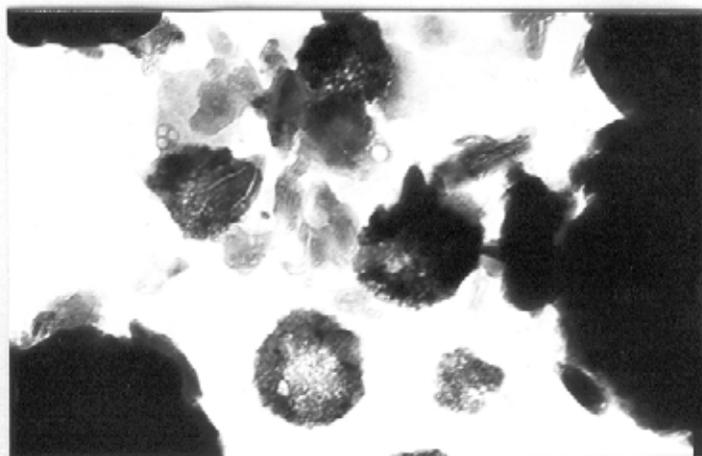


Foto 17 (x 15000)

En los suelos no zeolíticos predominan las halloisitas, caolinitas, donde además en los horizontes superficiales de estos dos perfiles, aparecen arcillas fibrosas del tipo de las sepiolitas, (foto18) frecuentes en suelos afectados por sales, que ya han sido citadas por RODRIGUEZ (1976) sugiriendo que este tipo de arcillas son de neoformación debido a las que las condiciones son idóneas.



Foto 18 (x 70000)

Las halloisitas encontradas son de morfología tubular, todas de pequeño tamaño (foto 19)



Foto 19 (x 70000)

En los suelos zeolíticos predominan las montmorillonitas, (foto 20) en el perfil F de tamaño muy pequeño, que generalmente están asociadas a las zeolitas.



Foto 20 (x 40000)

También aparecen en este perfil, arcillas laminares tipo illita o micas y que son las únicas observadas en el perfil E, en donde no se detectó montmorillonita.

Del estudio de DRX y del TEM de la fracción arcilla se destaca que en estos suelos A y C han sufrido una pequeña alteración química, se presentan minerales de neoformación (halloisita y sepiolitas). En los perfiles E y F, principalmente en el F, los minerales que presentan (smectitas y phillipsitas) han sido heredados del material de origen, en el horizonte E<sub>1</sub> parece existir un cierto grado de alteración, ya que no se detecta en esta fracción la phillipsita y que podría en parte deberse al pH ácido. En la tabla 54 se presenta un resumem de la mineralogía de la fracción arcilla.

TABLA 56

Hor.	illita/mica	smectita	zeolita	halloisita	sepiolita
A <sub>1</sub>				•	••
A <sub>c</sub>	•			••	
C <sub>1</sub>		••			•
C <sub>c</sub>				••	
E <sub>1</sub>	•				
E <sub>c</sub>	•		••		
F <sub>1</sub>	•	••	••		
F <sub>c</sub>	•	••	•••		

Concluyendo el estudio mineralógico podemos decir que existe una transición entre los cuatro perfiles estudiados, en el perfil A que es el que está situado a mayor altitud, caracterizado por la poca cristalinidad de sus minerales, y en donde predominan los feldespatos, en la fracción arcilla se presentan minerales al parecer de neoformación como es la halloisita y arcillas fibrosas.

En el perfil C parece existir una transición entre en el perfil A y los perfiles E y F, abundan los feldespatos y en la fracción arcilla en el horizonte superficial aparece smectita y arcillas fibrosas, mientras que en el profundo se detecta la halloisita.

En el perfil E los minerales son más cristalinos, abundan la phillipsita y feldespatos. En la fracción arcilla aparecen arcillas laminares del tipo illita o mica y solo en el horizonte profundo se detecta la phillipsita.

El perfil F predominan la phillipsita y feldespatos, la fracción arcilla presenta arcillas laminares, smectita y phillipsita, dicha smectita al igual que la phillipsita podría ser

heredada del material de origen, rico en zeolitas. El horizonte profundo de este perfil es el que muestra mayor concentración de phillipsita.

### **D. Análisis Termogravimétrico.**

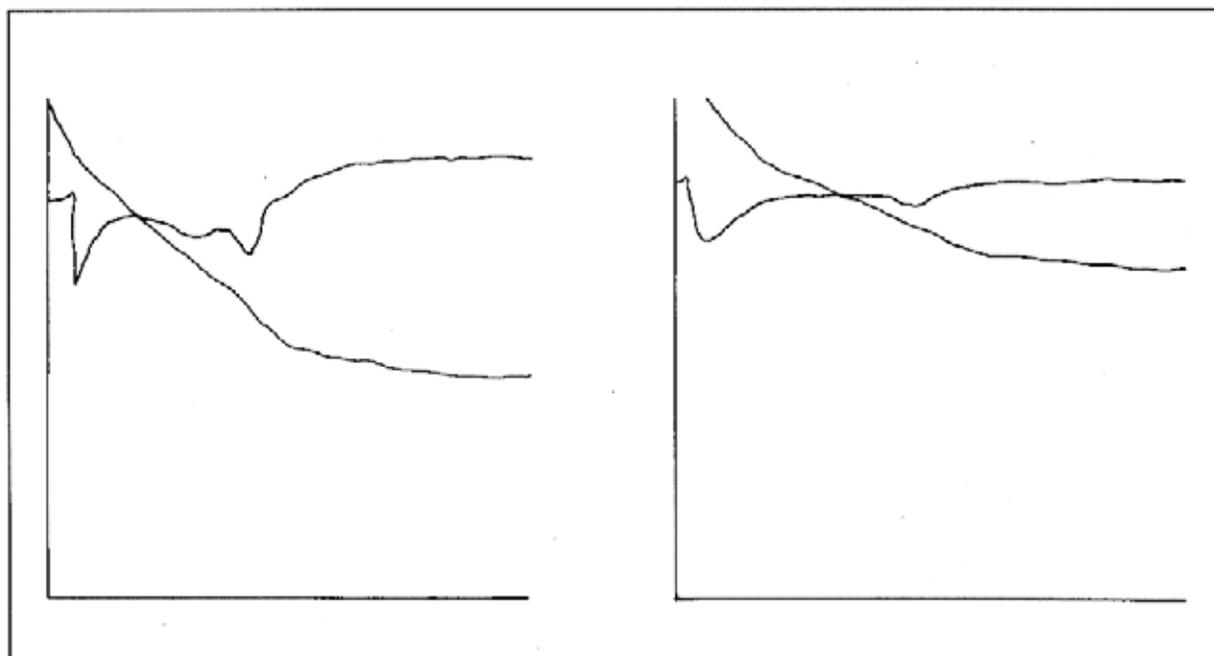
El resultado de estos análisis realizados en el suelo total, muestra que todos los suelos presentan una pérdida de peso a baja temperatura (aproximadamente 90°C), cuyo porcentaje varía según las muestras. En los suelos con minerales zeolíticos aparece además, otra pérdida de peso importante entre los 140°-150°C.

La primera pérdida de peso a baja temperatura, que se manifiesta en todas las muestras la atribuimos a la pérdida del agua higroscópica o agua adsorbida, llamada por algunos autores agua externa (BISH, 1984), y puede ser debida a compuestos amorfos, a halloisita y/o a zeolitas. Las muestras no zeolíticas sufren una pérdida importante y gradual que se ha atribuido a la presencia de compuestos amorfos.

La segunda pérdida de peso que es exclusiva de las muestras zeolíticas, la atribuimos a la pérdida del agua zeolítica estrechamente retenida dentro de los canales de estos minerales.

En la figura 93 aparecen respectivamente, los termogramas de las muestras de los horizontes A<sub>1</sub> y A<sub>c</sub> (TG y DTG). La muestra del horizonte A<sub>1</sub> presenta una pérdida a los 90°C que corresponde a una pérdida de peso de 3.9%. Sobre los 450°C aparecen unas bandas probablemente asociadas a filosilicatos (halloisita) detectadas por DRX y TEM ; la pérdida total de peso sufrida por la muestra es de un 12%.

Figura 97



TG y DTG del suelo total de la muestra A<sub>1</sub>  
(N<sub>2</sub>, 20°/min)

TG y DTG del suelo total de la muestra A<sub>2</sub>  
(N<sub>2</sub>, 20°/min)

La muestra del horizonte A<sub>c</sub> con una pérdida de agua a los 90°C de un 4.95%; a los 500°C aparece otra pérdida menor, correspondiente al 1.65% asociada igual que la muestra anterior a filosilicatos y puesta de manifiesto por DRX y TEM. La pérdida de peso total de la muestra es de 11.2%.

En la figura 94 aparecen los termogramas de las muestras de los horizontes C<sub>1</sub> y C<sub>c</sub> respectivamente (TG y DTG). La muestra del horizonte C<sub>1</sub> tiene solo una pequeña pérdida de agua del 1.7% a los 90°C. La pérdida total de peso de la muestra es del 7.3%.

La muestra del horizonte C<sub>c</sub> presenta igual que la anterior con 1.7% de pérdida de agua a los 90°C. La pérdida total de peso es del 6%.

La figura 95 muestra los termogramas de las muestras de los horizontes E<sub>1</sub> y E<sub>c</sub> (TG y DTG). La muestra del horizonte E<sub>1</sub> presenta una pérdida de peso de 4.6% a los 90°C y otra menor entre 140°-150°C de un 1.3%. La pérdida total de peso es de 13.45%.

La muestra del horizonte E<sub>c</sub> presenta una pérdida de agua a los 90°C del 3% y otra pérdida entre 130°-140°C de 1.65%. La pérdida total de peso es del 11%.

Figura 98

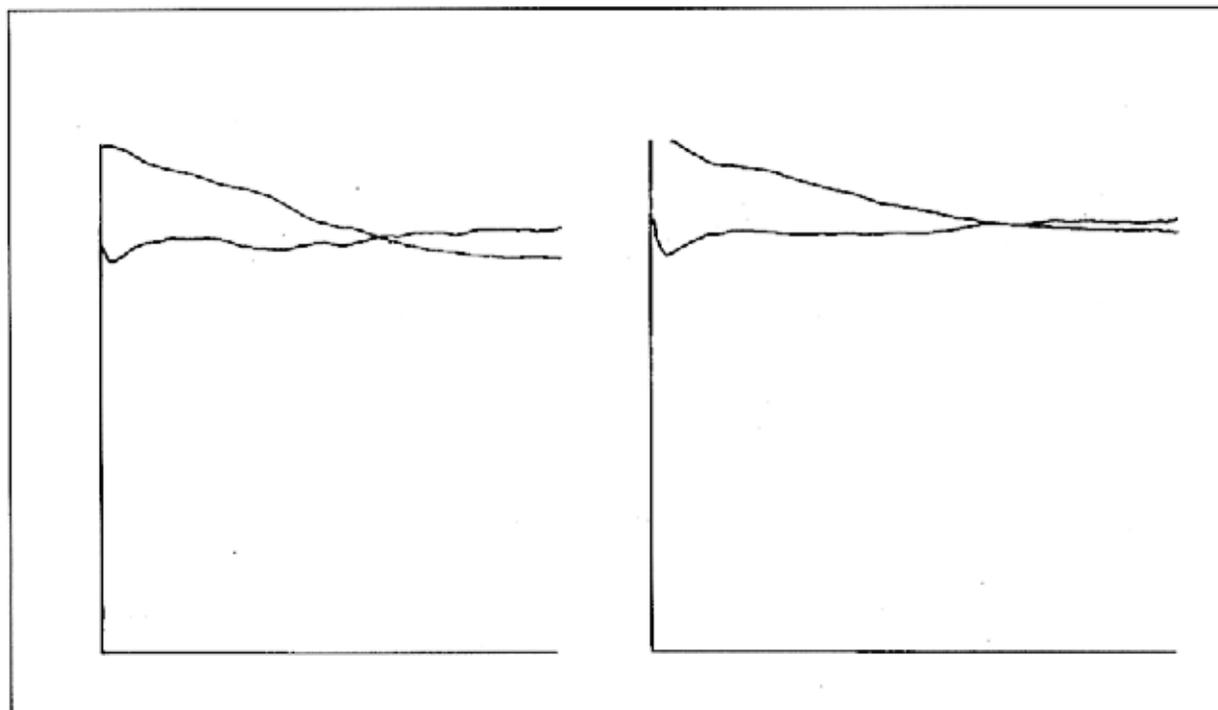
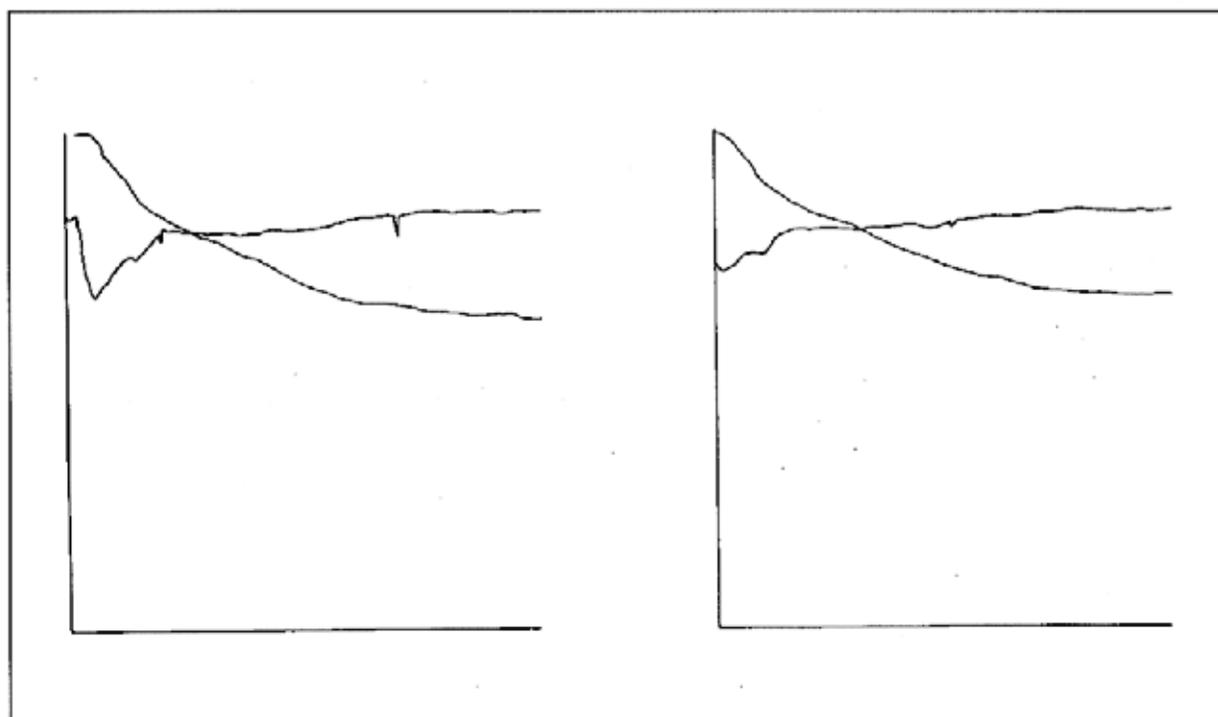
TG y DTG del suelo total de la muestra C<sub>1</sub>  
(N<sub>2</sub>, 20°/min)TG y DTG del suelo total de la muestra C<sub>2</sub>  
(N<sub>2</sub>, 20°/min)

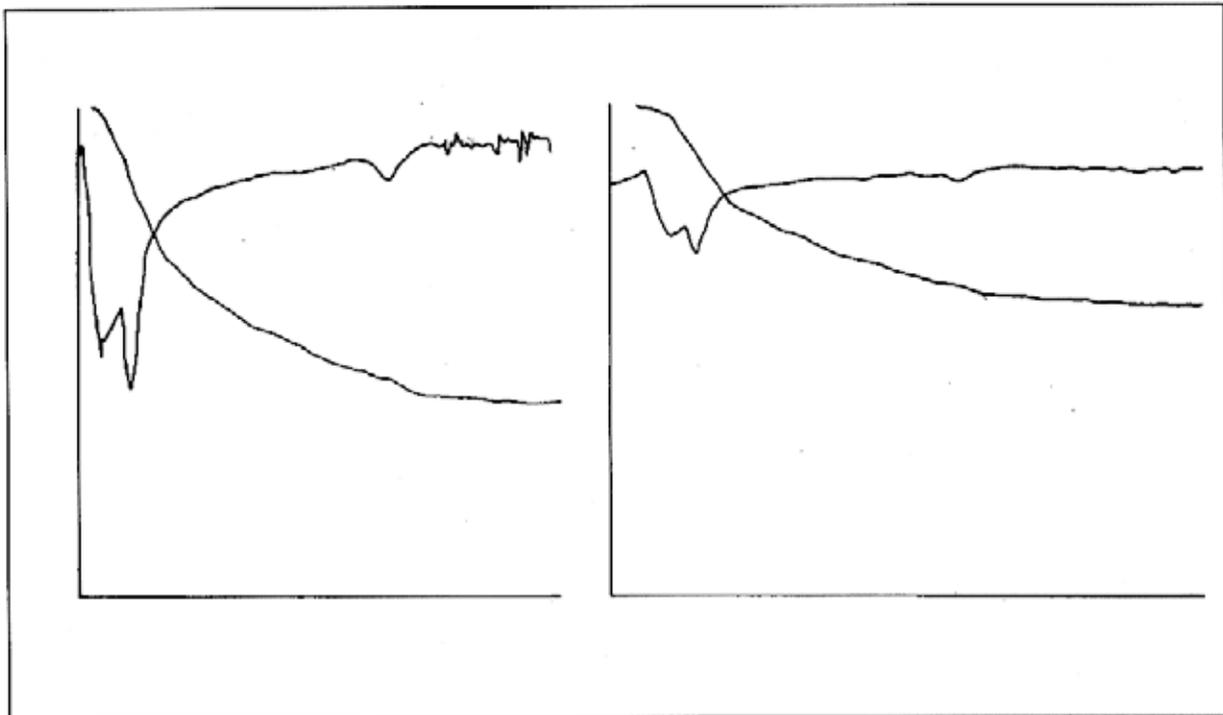
Figura 99

TG y DTG del suelo total de la muestra E<sub>1</sub>  
(N<sub>2</sub>, 20°/min)TG y DTG del suelo total de la muestra E<sub>2</sub>  
(N<sub>2</sub>, 20°/min)

La figura 96 muestra los termogramas de las muestra de los horizontes  $F_1$  y  $F_c$  (TG y DTG). El horizonte  $F_1$  tiene una pérdida de peso a los  $90^\circ\text{C}$  que corresponde al 4% de pérdida de agua y otro entre  $140^\circ\text{-}150^\circ\text{C}$  de 3%. La pérdida total de peso es del 13%.

La muestra del horizonte  $F_c$  tiene un endotérmico a los  $72^\circ\text{C}$  que corresponde a una pérdida de agua de 3.6%, y otro a los  $138^\circ\text{C}$  de 2.6% de pérdida de agua. A los  $700^\circ\text{C}$  existe otra pérdida del 1% que atribuimos a carbonatos. La pérdida total de peso es del 12%.

Figura 100



TG y DTG del suelo total de la muestra  $F_1$   
( $\text{N}_2$ ,  $20^\circ/\text{min}$ )

TG y DTG del suelo total de la muestra  $F_c$   
( $\text{N}_2$ ,  $20^\circ/\text{min}$ )

### **III. COMPORTAMIENTO DE INTERCAMBIO CATIONICO.**

Estudiamos el comportamiento de intercambio de estos dos tipos de suelos, de acuerdo con el trabajo de EL-NAHAL y WHITTIG (1973). Utilizando diferentes extractantes con cationes mono y divalentes, como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

#### **A. Cationes cambiables.**

En primer lugar se determinaron los cationes cambiables con diferentes extractantes:  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1N pH 7,  $\text{KOAc}$  1N pH 7,  $\text{NaOAc}$  1N pH 7,  $\text{LiCl}$  1N,  $\text{MgCl}_2$  1N,  $\text{BaCl}_2$  0.2N + TEA pH 8.2.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 55, donde aparecen los valores correspondientes a los cationes Ca, Mg, K y Na expresados en meq/100 g, respectivamente para cada uno de los extractantes utilizados. Dada la complejidad de esta tabla, decidimos presentar estos resultados en el siguiente apartado donde discutiremos cada uno de los cationes y con el fin de esclarecer dicha discusión, presentaremos de forma separada los valores obtenidos por las muestras de los perfiles A y C de las de los perfiles E y F, dichos resultados aparecerán reflejados también en los diagramas de barras.

TABLA 55

EXT.	Catión	A <sub>1</sub>	A <sub>c</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>c</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>c</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>c</sub>
NH <sub>4</sub> OAc	Ca	7.22	8.20	14.31	13.54	10.95	19.85	16.70	25.96
	Mg	2.57	4.50	5.11	3.17	6.68	9.83	9.66	10.90
	Na	3.71	3.58	1.50	1.90	15.92	17.84	46.11	52.54
	K	7.23	6.24	2.98	2.03	29.82	26.49	47.73	40.17
KOAc	Ca	7.72	8.00	13.91	2.63	10.05	17.35	22.80	26.36
	Mg	3.56	3.85	3.80	2.51	6.35	8.69	10.99	12.89
	Na	10.15	12.33	8.51	9.08	28.71	31.08	73.72	85.34
NaOAc	Ca	9.92	9.22	12.91	13.53	12.55	18.75	17.50	20.86
	Mg	4.71	5.16	3.80	3.50	8.66	9.84	10.33	9.59
	K	5.98	5.57	3.24	2.44	16.41	14.03	18.49	14.79
LiCl	Ca	7.32	7.60	10.31	10.53	8.95	12.25	9.10	9.56
	Mg	3.89	3.85	3.80	2.15	6.03	7.86	9.01	9.26
	Na	2.88	3.67	1.76	2.33	14.43	14.02	29.81	35.77
	K	3.36	2.65	1.80	1.31	5.52	4.93	4.52	3.50
MgCl <sub>2</sub>	Ca	7.92	8.20	14.31	13.53	10.95	19.85	16.70	25.96
	Na	17.78	18.11	16.99	17.82	24.27	27.08	31.98	38.17
	K	8.54	7.73	8.83	8.28	6.34	5.87	3.49	3.50
BaCl <sub>2</sub>	Ca	7.92	7.80	10.71	9.43	6.95	10.45	8.10	7.56
	Mg	3.56	3.85	3.47	2.18	6.19	8.19	8.69	8.77
	Na	3.49	3.97	2.20	2.94	13.13	14.89	30.68	25.99
	K	2.36	1.91	1.80	1.41	4.49	3.51	4.52	5.54

### 1. Estudio estadístico.

En la tabla 55 y en cada una de las muestras pueden observarse ciertas diferencias en el catión extraído por los distintos métodos, estas diferencias parecen ser más acusadas en el caso de las muestras de los perfiles E y F. Para establecer estadísticamente si esas diferencias son significativas o no, realizamos un estudio estadístico del test de la chi-cuadrado ( $\chi^2$ ) de Pearson, que nos pondrá de manifiesto que las diferencias encontradas entre los distintos métodos de extracción utilizados en cada uno de los cationes (Ca, Mg, K y Na) serán debido al tipo del extractante utilizado y no al azar.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 56, en la que aparecen los valores de ( $\chi^2$ ) teórico para un nivel de confianza (o riesgo)  $\alpha = 0.05$  para 5 y 4 grados de libertad, el valor de  $\chi^2$  observado, y la hipótesis aceptada.

De acuerdo con este criterio y a un nivel de confianza ( $\alpha = 0.05$ ) y según los datos de la tabla 56, obtenemos las siguientes conclusiones respecto a los poderes relativos de extracción:

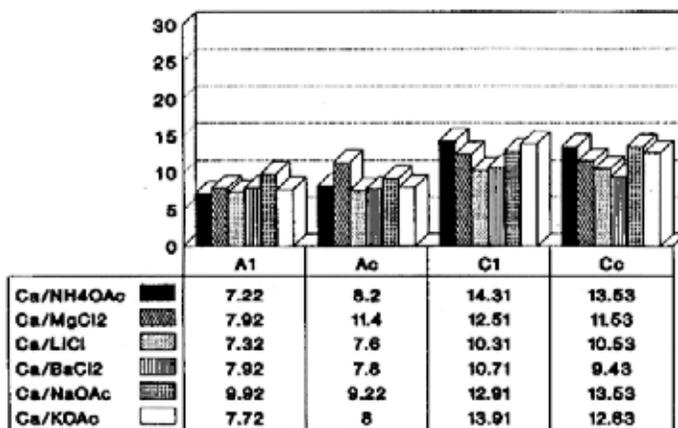
TABLA 56

Parámetro	Muestra	$\chi^2_{\text{observado}}$	Estadístico	Hipótesis Aceptada
$\text{Ca}^{2+}$	A <sub>1</sub> A <sub>c</sub> C <sub>1</sub> C <sub>c</sub> E <sub>1</sub> E <sub>c</sub>	0.63 1.14 1.08 1.2 1.89 4.98	$\chi^2_{\text{obs}} < \chi^2_{0.05,5}$	No existen diferencias significativas
	F <sub>1</sub> F <sub>c</sub>	12.97 22.72	$\chi^2_{\text{obs}} > \chi^2_{0.05,5}$	Existen diferencias significativas
$\text{Mg}^{2+}$	A <sub>1</sub> A <sub>c</sub> C <sub>1</sub> C <sub>c</sub> E <sub>1</sub> E <sub>c</sub> F <sub>1</sub> F <sub>c</sub>	0.86 1.09 1.09 0.38 0.70 0.39 0.35 1.07	$\chi^2_{\text{obs}} < \chi^2_{0.05,5}$	No existen diferencias significativas
	A <sub>1</sub> A <sub>c</sub> C <sub>1</sub> C <sub>c</sub>	2.92 3.49 2.63 2.95	$\chi^2_{\text{obs}} < \chi^2_{0.05,4}$	No existen diferencias significativas
K <sup>+</sup>	E <sub>1</sub> E <sub>c</sub> F <sub>1</sub> F <sub>c</sub>	27.85 15.89 74.23 57.47	$\chi^2_{\text{obs}} > \chi^2_{0.05,4}$	Existen diferencias significativas
	A <sub>1</sub> A <sub>c</sub> C <sub>1</sub> C <sub>c</sub> E <sub>1</sub> E <sub>c</sub> F <sub>1</sub> F <sub>c</sub>	21.63 21.00 24.29 27.23 9.67 11.18 26.98 37.12	$\chi^2_{\text{obs}} > \chi^2_{0.05,4}$	Existen diferencias significativas

Resultados obtenidos en el test de  $\chi^2$ . $\chi^2_{0.05,5} = 11.07$  y  $\chi^2_{0.05,4} = 9.49$

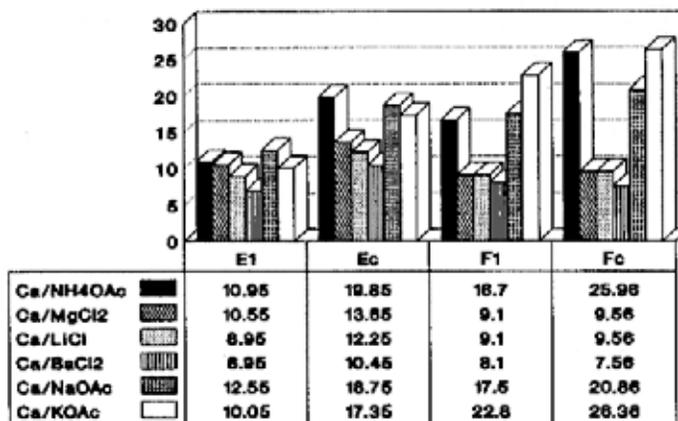
a. Calcio de cambio

Figura 97



Como se puede apreciar en las fig. 97 y 98, en las muestras superficial y profunda de los perfiles A, C y E no existen diferencias significativas ( $p=0.05$ ) entre los distintos extractantes utilizados, lo que parece significar que todos los métodos empleados extraen Ca en la misma proporción, independientemente del catión utilizado en el intercambio.

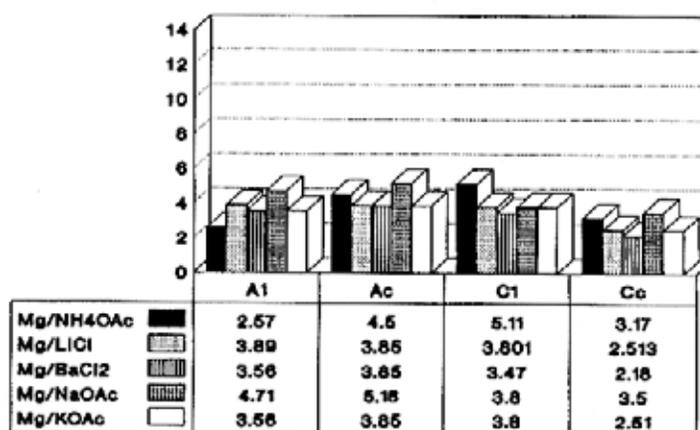
Figura 98



Sin embargo, las muestras del perfil F sí presenta diferencia significativa ( $p=0.05$ ) entre los diferentes extractantes utilizados. En la tabla de la figura 98, se puede advertir como los métodos que presentan los valores más elevados de Ca, es decir los extractantes de mayor eficacia, se corresponden al  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ,  $\text{KOAc}$  y  $\text{NaOAc}$ , lo que nos sugiere la posibilidad de una mayor o menor disolución del  $\text{CaCO}_3$  que contienen estos dos horizontes.

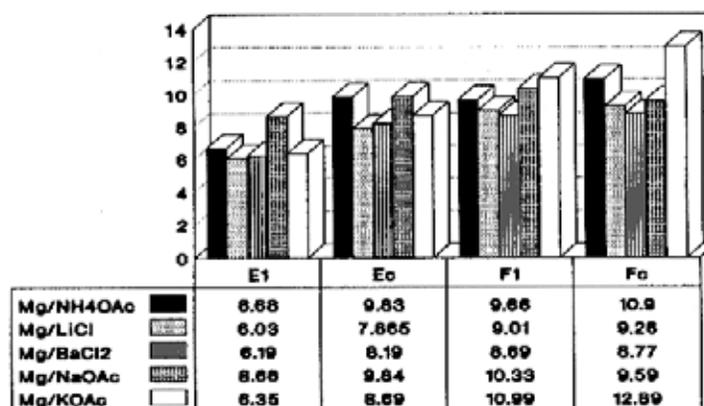
## b. Magnesio de cambio

Figura 99



Encontramos que en todas las muestras, tanto superficiales como profundas, no se han encontrado diferencias significativas ( $p=0.05$ ) en el contenido en Mg de cambio entre los distintos extractantes utilizados, fig 99 y 100 (ver Tabla 56).

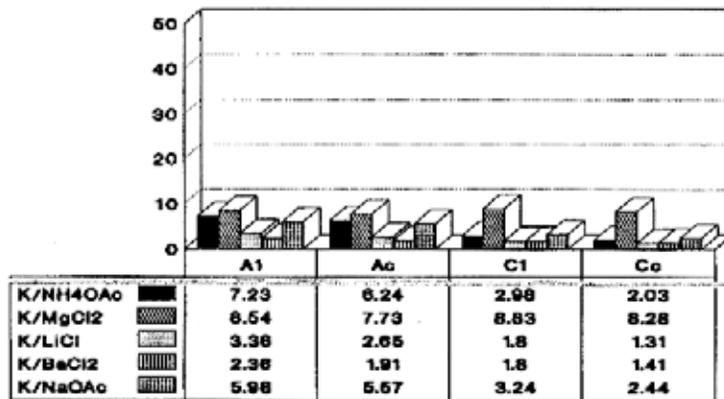
Figura 100



## c. Potasio de cambio

Encontramos que no existen diferencias significativas ( $p=0.05$ ) entre los métodos utilizados en la determinación del K de cambio, en las muestras de los perfiles A y C superficial y profunda, fig. 101. Siendo justamente estas dos muestras, como indicamos al principio del capítulo, las que se clasificaban dentro del grupo que denominábamos “pumita” con características normales para estos suelos pumíticos (fig. 73) y en donde no se detectaron zeolitas por DRX y SEM.

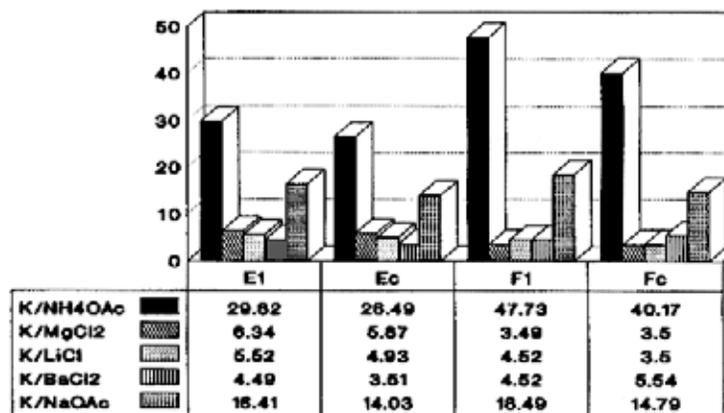
Figura 101



Mientras que, en las muestras E y F sí aparecen diferencias significativas entre los distintos métodos utilizados fig. 102.

En la tabla de la fig 102, se observa que los extractantes que marcan dicha diferencia son el  $\text{NH}_4\text{OAc}$  y  $\text{NaOAc}$  con valores de K de cambio muy superiores, especialmente el correspondiente al  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , comparado con el resto de los extractantes utilizados como son  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$  y  $\text{BaCl}_2$ , poniéndose de manifiesto de una forma clara en el diagrama de barras de la fig.102.

Figura 102

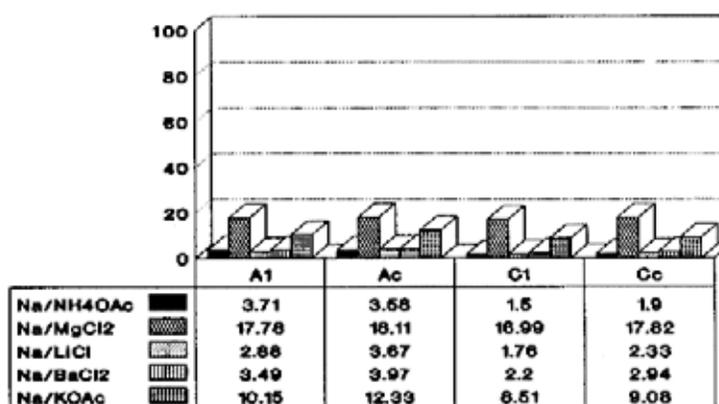


Es posible que estos altos valores para el K, en cierta medida, procedan de la disolución de vidrios volcánicos y de amorfos, por estos dos extractantes, esta posibilidad la descartamos al no ocurrir lo mismo en los perfiles A y C cuyo contenido en vidrios volcánico es semejante a estos dos perfiles.

Estas dos muestras se clasificaban en el grupo que denominábamos inicialmente “zeolita”, (fig. 44), donde se sospechaba la presencia de zeolitas, siendo confirmado posteriormente por DRX y SEM la presencia de este mineral, en los anteriores apartados de este capítulo.

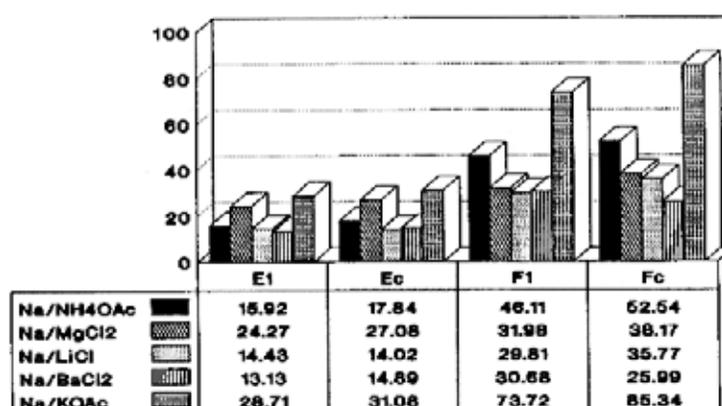
#### d. Sodio de cambio

Figura 103



Existen diferencias significativas ( $p= 0.05$ ) entre los distintos métodos de extracción para el Na de cambio en todas las muestras. Hemos de señalar que las causas de esas diferencias no parecen ser las mismas en las muestras de los perfiles A y C que en las E y F. (fig. 103 y 104)

Figura 104



Los extractantes que proporcionan mayores contenidos en Na en las muestras de los perfiles A y C, tanto superficial como profunda son el KOAc y  $MgCl_2$ , como se muestra tanto en la tabla como en el diagrama de barras que aparece en la fig. 103.

Estos altos valores especialmente los correspondientes al  $MgCl_2$ , nos sugieren que podrían ser debidos a alguna liberación de Na de forma no cambiante, que en estas condiciones de pH 7, originaría la disolución de algún compuesto de Na existente en el suelo, tales como los vidrios volcánicos o feldespatos, o bien algún tipo de cambio específico del K y Mg por el Na.

En las muestras del perfil F (superficial y profunda) existen claras diferencias entre el Na extraído con KOAc y  $NH_4OAc$  frente al extraído con  $MgCl_2$ , LiCl y  $BaCl_2$ , como puede advertirse en la tabla y el diagrama de barras de la fig. 104. Los cationes monovalentes ( $NH_4^+$  y  $K^+$ ), excepto el  $Li^+$  dan valores mucho más altos de Na de cambio que los cationes divalentes, este comportamiento es similar al del K de cambio.

La muestra del perfil E (superficial y profunda) como se muestra en la tabla y el diagrama de barras de la fig. 104, presenta un comportamiento intermedio entre las muestras de los perfiles A y C y la F.

### B. Capacidad de Cambio Catiónico.

Recordemos que para la determinación de la C.C.C. se utilizaron dos procedimientos para saturar las muestras, con NaOAc 1N pH 7 y KOAc 1N pH 7, en dichas muestras saturadas con Na y con K los cationes índice se desplazaron con los cationes mono y divalentes empleados en la determinación de los cationes cambiables, previo lavado con etanol.

TABLA 57

	Intercambio	A <sub>i</sub>	A <sub>c</sub>	C <sub>i</sub>	C <sub>c</sub>	E <sub>i</sub>	E <sub>c</sub>	F <sub>i</sub>	F <sub>c</sub>
C.C.C.	Na/NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	24.53	25.23	16.67	14.79	50.28	47.67	84.73	91.87
	Na/K <sup>+</sup>	31.12	35.21	23.45	22.88	62.34	62.21	93.00	102.13
	Na/Li <sup>+</sup>	22.01	22.96	16.22	14.44	35.65	38.26	53.69	59.34
	Na/Mg <sup>2+</sup>	36.28	36.97	31.75	30.71	42.41	42.45	41.93	51.28
	Na/Ba <sup>2+</sup>	24.36	26.01	18.22	16.27	32.17	35.22	59.34	56.96
C.C.C.	K/NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	33.58	34.51	19.61	18.92	51.28	44.23	72.30	75.89
	K/Na <sup>+</sup>	33.87	35.66	18.15	18.00	72.30	66.60	119.20	116.41
	K/Li <sup>+</sup>	23.05	24.00	14.74	14.05	30.12	30.89	38.46	43.46
	K/Mg <sup>2+</sup>	29.23	28.84	24.23	23.84	34.74	34.48	36.79	39.61
	K/Ba <sup>2+</sup>	26.64	26.17	17.23	16.18	33.71	34.23	50.00	60.76

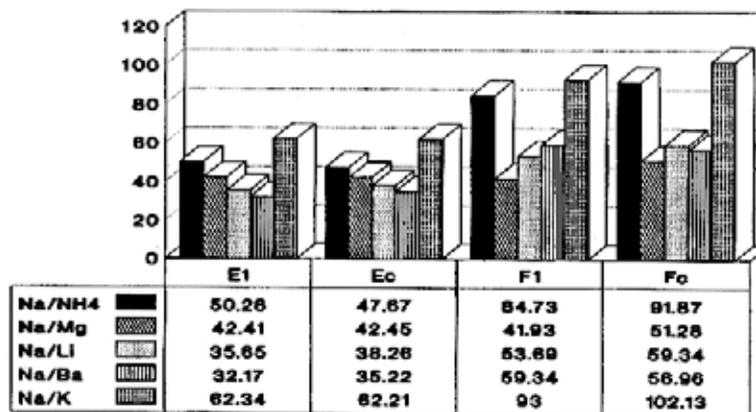
Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 57, dada la diferencia manifiesta entre los métodos se aplicó también el test de la chi-cuadrado ( $\chi^2$ ) de Pearson empleado en los cationes cambiables y cuyos resultados aparecen en la Tabla 58.

TABLA 58

Parámetro	Muestra	$\chi^2_{\text{observado}}$	Estadístico	Hipótesis Aceptada	
C.C.C. Sat.Na	A <sub>1</sub>	5.02	$\chi^2_{\text{obs}} < \chi^2_{0.05,4}$	No existen diferencias significativas	
	A <sub>c</sub>	5.51			
	C <sub>1</sub>	7.61			
	C <sub>c</sub>	8.37			
	E <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>	13.16	$\chi^2_{\text{obs}} > \chi^2_{0.05,4}$	Existen diferencias significativas
		E <sub>c</sub>	9.98		
		F <sub>1</sub>	28.38		
		F <sub>c</sub>	29.29		
C.C.C. Sat.K	A <sub>1</sub>	2.92	$\chi^2_{\text{obs}} < \chi^2_{0.05,4}$	No existen diferencias significativas	
	A <sub>c</sub>	3.49			
	C <sub>1</sub>	2.63			
	C <sub>c</sub>	2.95			
	E <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>	27.85	$\chi^2_{\text{obs}} > \chi^2_{0.05,4}$	Existen diferencias significativas
		E <sub>c</sub>	20.29		
		F <sub>1</sub>	74.23		
		F <sub>c</sub>	57.47		

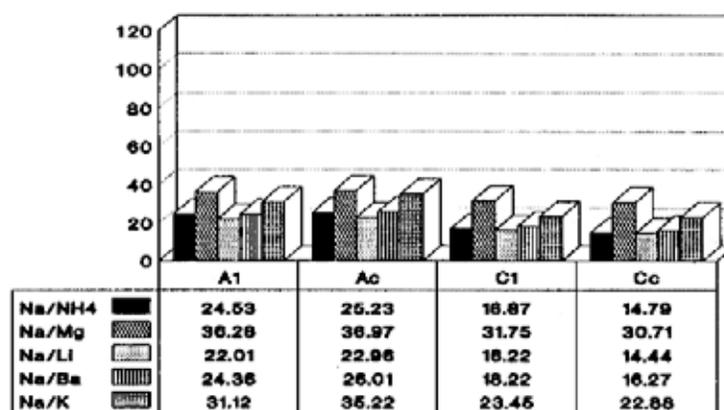
1. C.C.C. de los suelos saturados con Na

Figura 105



En los resultados estadísticos expuestos en la tabla 58 se pone de manifiesto la variabilidad de los datos obtenidos para la C.C.C. en las muestras de los perfiles E y F, pues encontramos que existen diferencias significativas ( $p=0.05$ ) de los extractantes cuando se utilizó el Na como catión índice. Estas diferencias son muy pronunciadas en el caso de las muestras del perfil F (superficial y profunda) donde como puede apreciarse en la tabla y en el diagrama de barras que aparecen en la fig. 105, los agentes desplazantes que dieron valores más altos de la C.C.C. fueron KOAc (93 y 102 meq/100 g de suelo para los horizontes  $F_1$  y  $F_c$  respectivamente), seguido del  $NH_4OAc$  (84.73 y 91.87 meq/100 g para las muestras  $F_1$  y  $F_c$  respectivamente), valores éstos que eran prácticamente el doble a los obtenidos con los restantes extractantes ( $MgCl_2$ ,  $LiCl$  y  $BaCl_2$ ).

Figura 106



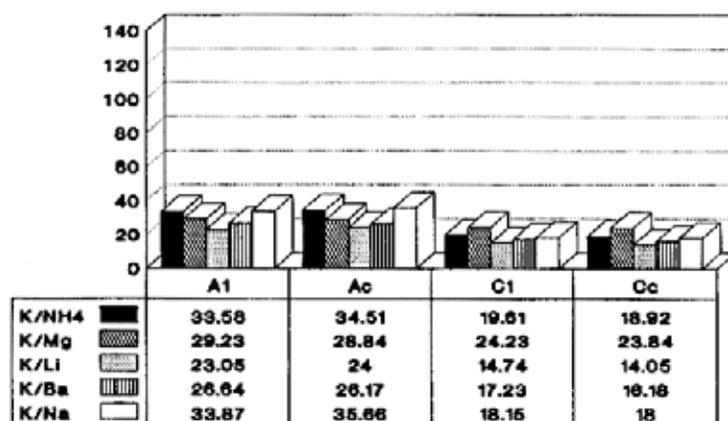
Mientras que las muestras de los perfiles A y C no presentaron este comportamiento ya que no se encontraron diferencias significativas entre los distintos métodos (fig. 106).

Nuevamente vuelve a ponerse de manifiesto el distinto comportamiento de cambio de ambos grupos y por tanto la presencia o no de zeolitas.

## 2. C.C.C. de los suelos saturados con K.

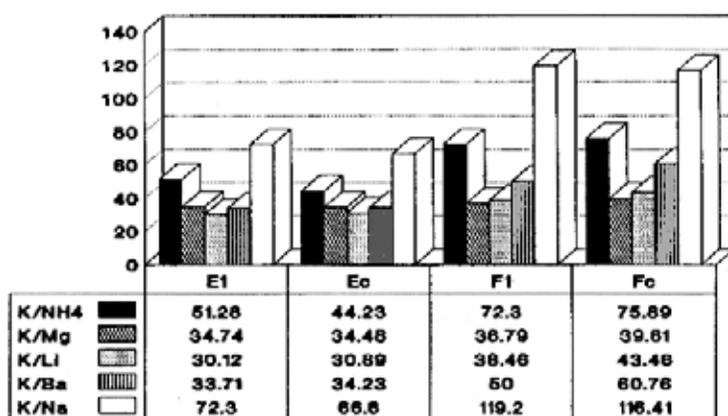
De acuerdo con la tabla 58, tenemos que las muestras de los perfiles A y C no presentan diferencias significativas entre los distintos métodos, lo que puede apreciarse en la fig 107.

Figura 107



Por el contrario en las muestras de los perfiles E y F (superficial y profunda) se presentan diferencias significativas ( $p=0.05$ ) (tabla 57). En la fig. 108 vemos que estas diferencias, son debido fundamentalmente al K extraído con NaOAc, seguido por el extraído con  $\text{NH}_4\text{OAc}$ .

Figura 108



Llegado a este punto, hemos de suponer que gran parte de estos elevados valores de los cationes y de la C.C.C. en los perfiles E y F proceden de la zeolita presente en ellos, fundamentalmente la phillipsita.

Según la bibliografía consultada, la phillipsita, tiene una selectividad muy marcada para los grandes cationes, según BARRER y MUNDAY (1971) y VAUGMAN (1978) la secuencia de afinidad es:



Encontrando que el Ba muestra una adsorción irreversible BARRER y MUNDAY (1971).

En este sentido recordemos que al analizar los resultados del capítulo 1, un criterio utilizado para discernir entre que muestras de las estudiadas podían tener o no zeolitas ha sido los mayores contenidos en Na y K de cambio y en la CCC obtenidos tanto con Ba como con  $\text{NH}_4$  en el grupo "zeolita". A pesar de que para los dos grupos la CCC y los cationes cambiables con Ba siempre eran menores a los obtenidos con  $\text{NH}_4$ .

Frente al resultado de BARRER y MUNDAY (1971) que realiza su determinación en unas condiciones muy particulares (saturación de la muestra durante dos semanas, temperatura, concentración 0.1N, etc) y analizando nuestros resultados podemos decir que en las condiciones en que efectuamos el intercambio: a temperatura ambiente, con  $\text{BaCl}_2$  0.2 N a pH 8.2 y tamponado con Trietanolamina esta mayor afinidad no se manifiesta. Además hemos de tener en cuenta los otros componentes de estos suelos m.o., arcillas, etc que también contribuyen a la CCC y que pueden ser la clave de que no se manifieste esta afinidad.

Por otra parte, COLELLA y AIELLO (1988) aunque no incluyen el Ba confirman la secuencia de selectividad para esta zeolita dada por SHERMAN (1977)  $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$  sugiriendo que el  $\text{Mg}^{2+}$  que no era intercambiado en su experimento, podía tener una afinidad por la zeolita tan baja como el  $\text{Ca}^{2+}$ .

### **C. Estudio Estadístico.**

Llegado a este punto y de acuerdo con los resultados comentados hasta el momento en este apartado, realizamos un estudio de contraste de hipótesis utilizando como estadístico de contraste la *t* de student, para ver si existían diferencias significativas de los valores medios obtenidos entre las muestras de los perfiles A y C, y las muestras E y F, para cada catión de cambio (Ca, Mg, K y Na) y la C.C.C. tanto saturando con Na como con K, en cada uno de los diferentes extractantes utilizados.

Los resultados de este estudio estadístico se presentan en la tabla 59, donde aparecen los valores medios, el estadístico *t*, la hipótesis aceptada y el nivel de significación.

TABLA 59

Variables	Extractante	Valores Medio		t	Hipótesis Aceptada	Nivel de Probabilidad
		Vm <sub>AC</sub>	Vm <sub>EF</sub>			
Ca <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10.815	18.370	-2.079	$\mu_{AC} = \mu_{EF}$	p<0.0820
	Mg <sup>2+</sup>	10.840	10.715	0.0871	$\mu_{AC} = \mu_{EF}$	p<0.9334
	K <sup>+</sup>	10.565	19.140	-2.205	$\mu_{AC} = \mu_{EF}$	p<0.0700
	Li <sup>+</sup>	8.940	9.965	-0.890	$\mu_{AC} = \mu_{EF}$	p<0.4087
	Ba <sup>2+</sup>	8.965	8.265	0.679	$\mu_{AC} = \mu_{EF}$	p<0.5221
	Na <sup>+</sup>	11.395	17.415	-2.918	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0300
Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.838	9.267	-5.038	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0024
	K <sup>+</sup>	3.430	9.730	-4.343	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0050
	Li <sup>+</sup>	3.513	8.040	-5.599	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0014
	Ba <sup>2+</sup>	3.265	7.960	-6.627	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0006
	Na <sup>+</sup>	4.293	9.605	-10.175	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p< 0.0001
K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.620	36.053	-6.261	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p>0.0008
	Mg <sup>2+</sup>	8.345	4.800	4.461	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} > \mu_{EF}$	p<0.0043
	Li <sup>+</sup>	2.280	4.620	-3.757	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0094
	Ba <sup>2+</sup>	1.870	4.515	-5.772	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0012
	Na <sup>+</sup>	4.308	15.930	-8.847	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0001
Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.673	33.103	-3.209	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0200
	Mg <sup>2+</sup>	17.675	30.375	-4.154	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0060
	K <sup>+</sup>	10.018	54.713	-3.071	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0220
	Li <sup>+</sup>	2.660	23.508	-3.783	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0092
	Ba <sup>2+</sup>	3.150	23.64	-3.605	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p< 0.0113

Variables	Intercambio	Valores Medios (Vm)		t	Hipótesis Aceptada	Nivel de Probabilidad
		Vm <sub>AC</sub>	Vm <sub>EF</sub>			
C.C.C.	Na/NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	20.360	68.638	-4.106	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0063
	Na/Mg <sup>2+</sup>	33.928	44.518	-3.845	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0085
	Na/Li <sup>+</sup>	18.908	46.735	-4.518	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0040
	Na/Ba <sup>2+</sup>	21.215	45.920	-3.302	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0200
	Na/K <sup>+</sup>	28.170	79.920	-4.799	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0030
C.C.C.	K/NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	26.655	60.925	-3.863	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0083
	K/Mg <sup>2+</sup>	26.535	36.405	-5.273	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0020
	K/Li <sup>+</sup>	18.960	35.733	-4.047	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0070
	K/Ba <sup>2+</sup>	21.555	44.675	-3.240	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0020
	K/Na <sup>+</sup>	26.420	93.628	-4.532	$\mu_{AC} \neq \mu_{EF}$ $\mu_{AC} < \mu_{EF}$	p<0.0040

De acuerdo con estos resultados tenemos:

1. El contenido de Ca de cambio extraído con NH<sub>4</sub>OAc y KOAc en las muestras de los perfiles A y C son significativamente menores (p<0.03) que en las muestras E y F, debido a la posible disolución del CaCO<sub>3</sub> presente.
2. El Mg de cambio en todos los casos es significativamente menor (p<0.01), en las muestras de los perfiles A y C que en las muestras de los perfiles E y F. Este Mg parece estar en pequeñas cantidades dentro de la phillipsita, o bien se encuentra en posiciones de difícil acceso.
3. El K de cambio resultó ser, en el caso de utilizar como extractante el MgCl<sub>2</sub>, significativamente superior (p<0.01) en las muestras de los perfiles A y C frente a las E

y F. Mientras que con los restantes extractantes eran significativamente inferior ( $p < 0.01$  y  $p < 0.001$ ) en las muestras de los perfiles A y C que en las E y F.

Las mayores diferencias en el K de cambio se presentan en el extractante  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , con valores medios de 4.62 y 36.05 meq/100 g de suelo para las muestras de los perfiles A y C y para las E y F respectivamente; seguido del K extraído con  $\text{NaOAc}$ , cuyos valores medios para las muestras de los perfiles A y C y E y F son 4.83 y 15.93 meq/100 g respectivamente (tabla 59).

De acuerdo con los valores medios de K de cambio de la tabla 59, podríamos establecer la siguiente secuencia de afinidad:

a. para las muestras de los perfiles E y F:



b. par las muestras de los perfiles A y C:



En dicha secuencia se aprecia claramente el distinto comportamiento de intercambio de los dos tipos de suelos.

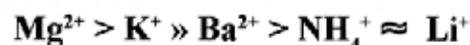
4. El Na de cambio es significativamente menor ( $p < 0.02$  y  $p < 0.01$ ), en las muestras de los perfiles A y C que en las E y F en todos los casos. Esta diferencia es bastante notable en el caso de Na extraído con  $\text{NH}_4^+$ , con valores medios de 2.67 y 33.10 meq/100 g para cada caso, un comportamiento similar se pone de manifiesto en el intercambiado con K, cuyos valores medios son 10.02 y 47.1 meq/100 g para las muestras de los perfiles A y C y las E y F respectivamente (Tabla 59).

De acuerdo con los valores medios de Na de cambio de la tabla 59 establecemos el siguiente orden de afinidad:

a. para las muestras de los perfiles E y F:



b. para las muestras de los perfiles A y C:



Con el Na de cambio ocurre lo mismo que para el K, en los suelos en que está presente la zeolita debido a las causas discutidas anteriormente, los cationes  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  y  $\text{Ba}^{2+}$  parecen presentar poca afinidad por esta zeolita. Por otra parte, llama la atención la selectividad tan marcada por el  $\text{Mg}^{2+}$  en los suelos no zeolíticos.

5. En todos los casos la C.C.C. tanto cuando las muestras fueron inicialmente saturadas con Na como con K son significativamente inferiores ( $p < 0.02$  y  $p < 0.01$ ) en las muestras de los perfiles A y C que en las de los perfiles E y F.

Las mayores diferencias son obtenidas cuando la C.C.C. se calcula saturando con K y extrayendo este con NaOAc, con valores medios de 26.42 y 93.63 meq/100 g de suelo, respectivamente para las muestras de los perfiles A y C y E y F. Igual que cuando se satura con Na y se extrae con KOAc, con valores medios de 28.17 y 79.92 meq/100 g, respectivamente (tablas de las fig. 105-108).

*Por tanto estos resultados ponen en evidencia la poca afinidad de la zeolita presente en los suelos por los iones divalentes y por el  $\text{Li}^+$ , mostrando una marcada selectividad hacia el K, este comportamiento es similar al de la phillipsita, a excepción del  $\text{Ba}^{2+}$ .*

*Por lo que podríamos concluir que los resultados expuestos ponen de manifiesto que para las muestras no zeolíticas el comportamiento de intercambio es independiente del extractante a excepción del Na de cambio. A diferencia de la muestras zeolíticas en donde este comportamiento depende del extractante, y responde a la selectividad de la zeolita presente en los suelos.*

*Queda por tanto demostrado la influencia del extractante en el comportamiento de intercambio de las muestras zeolíticas, fundamentalmente en la determinación del Na, K y en la CCC.*



## **CAPITULO 3.**

### **SEMICUANTIFICACION DE LA PHILLIPSITA EN LOS SUELOS**



Para comprobar de forma definitiva la presencia o no de estos minerales en el grupo de suelos pumíticos estudiados en el capítulo 1, se realizó un estudio de análisis de DRX de la fracción arena de estos suelos, tomando como pico de diagnóstico para la phillipsita el de 7.08 Å, confirmando la presencia de este mineral en el grupo de las 14 muestras de Arico y Fasnía que denominábamos “zeolita” como aparece en la tabla 60 en que aparecen las muestras, con la intensidad observada de dicho pico.

Tabla 60

Muestra	Intensidad obs. del pico 7.08Å (mm)
2	32
10	24
11	30
12	63
13	43
25	16
39	11
44	107
45	24
48	50
49	10
50	41
51	10
56	31

Advirtiendo además que estas muestras se situaban en zonas determinadas, como se puede apreciar en la figura 109. Todas ellas se encuentran por debajo de los 500 m de altitud, sobre el nivel del mar. Lo que parece indicar que en estas zonas, debido posiblemente a una alteración poco intensa y a las condiciones más bien salinas del medio, han contribuido a que las phillipsitas han permanecido conservadas en los suelos.



Por último no pareció interesante realizar una estimación semicuantitativa del contenido de zeolitas en los suelos puesto que la cuantificación de este mineral en el suelo nos ayudará a determinar la distribución y estabilidad del mineral en dicho medio, que como ya comentamos en la introducción es poco conocida.

La zeolita (phillipsita) presente en los suelos estudiados es lo suficientemente cristalina como para establecer una estimación semicuantitativa a través de las técnicas de DRX. Si el área de pico de la phillipsita presente en los suelos se compara con la usada como referencia por GARCIA-HERNANDEZ et al (1993) y asumiendo que el área del pico (7.08) es directamente proporcional a la concentración de ese mineral en los suelos, podemos determinar aproximadamente el contenido de phillipsita en los suelos estudiados.

En la tabla 61 aparecen las 14 muestras pertenecientes al grupo “zeolita” con el porcentaje aproximado de phillipsita calculado según lo referido anteriormente.

TABLA 61

Muestra	%Phi (Arena)	%Phi(suelo total)
2	27.20	18.22
10	20.10	14.50
11	25.04	17.53
12	46.95	32.87
13	34.23	23.28
25	15.86	9.52
39	15.15	9.85
44	83.70	65.30
45	20.80	16.02
48	37.05	23.00
49	14.44	7.51
50	32.11	25.70
51	12.56	8.80
56	22.22	14.44

Con ayuda de los resultados de esta estimación semicuantitativa y teniendo en cuenta en este caso la totalidad de las muestras estudiadas en el capítulo 1, se pueden distinguir cuatro grupos de suelos dentro de las 56 muestras :

Grupo 1 : suelos en cuyo diagrama de DRX no aparece dicho pico y por tanto lo tomaremos como área 0 mm<sup>2</sup> y que corresponderían a suelos donde no estaría presente la zeolita.

Grupo 2: suelos con una área media de pico de 173 mm<sup>2</sup> (sd= 3.42), correspondiente a suelos con un porcentaje medio de 30% de zeolita.

Grupo 3: suelos con una área media de pico de 73 mm<sup>2</sup> (sd= 3.42), correspondiente a suelos con un contenido medio en zeolita de 15%.

Grupo 4: suelos con una área media de pico de 36 mm<sup>2</sup> (sd= 3.82), correspondiente a los suelos con un contenido medio de zeolita de 8%.

En la tabla 84 aparecen dichos grupos con las muestras que los integran, el área del pico 7.08 A en mm<sup>2</sup> y los porcentajes de phillipsita resultantes de la estimación semicuantitativa, en la fracción arena y en el suelo total así como los valores medios (V<sub>m</sub>), la desviación estándar (sd) y el error de la estima (est) del porcentaje de zeolitas en el suelo total, de cada grupo.

TABLA 62

Grupo	Muestra	A pico 7.08Åmm <sup>2</sup>	%Phi arena	%Phi (suelo)	
Grupo 2	12	174	46.95	32.87	V <sub>m</sub> = 34.03 sd=17.93 est=8.01
	13	120	34.23	23.28	
	44	330	83.7	65.30	
	48	132	37.05	23.00	
	50	111	32.11	25.70	
Grupo 3	2	90	27.20	18.22	V <sub>m</sub> =16.14 sd=1.72 est=0.77
	10	60	20.10	14.50	
	11	81	25.04	17.53	
	45	63	20.80	16.02	
	56	69	22.22	14.44	
Grupo 4	25	42	15.86	9.52	V <sub>m</sub> =8.92 sd=1.04 est=0.52
	39	39	15.15	9.85	
	49	36	14.44	7.51	
	51	28	12.56	8.80	

Una vez separado los cuatro grupos de suelos efectuamos un análisis de varianza para distinguir los parámetros que presentaban diferencias significativas entre los diferentes grupos, resultantes de esta cuantificación semicuantitativa, dicho estudio no sólo se realizó con las propiedades de cambio, sino que se incluyeron todos los parámetros estudiados en el capítulo 1, además de la altitud en que fueron tomadas las muestras y el área del pico considerado como referencia. En la tabla 63 exponemos los resultados más interesantes.

TABLA 85

Variable	Grupo								F(Snedecor)
	1		2		3		4		
	V <sub>m</sub>	E.ST.	V <sub>m</sub>	E.ST.	V <sub>m</sub>	E.ST.	V <sub>m</sub>	E.ST.	
Ca	10.32 <sub>a</sub>	0.67	11.48 <sub>a</sub>	1.93	11.84 <sub>a</sub>	1.93	12.34 <sub>a</sub>	2.16	0.471 N.S.
Mg	6.82 <sub>a</sub>	0.48	7.44 <sub>a</sub>	1.38	6.58 <sub>a</sub>	1.38	7.73 <sub>a</sub>	1.55	0.173 N.S.
Na	3.36 <sub>a</sub>	0.87	38.95 <sub>b</sub>	1.95	20.35 <sub>c</sub>	1.95	8.72 <sub>d</sub>	2.18	112.760 ***
K	6.26 <sub>a</sub>	0.50	29.82 <sub>b</sub>	1.46	16.32 <sub>c</sub>	1.46	12.41 <sub>d</sub>	1.64	86.087 ***
Na+K	9.63 <sub>a</sub>	0.55	68.77 <sub>b</sub>	1.59	36.68 <sub>c</sub>	1.59	21.14 <sub>d</sub>	1.77	464.920 ***
C.C.C.	35.83 <sub>a</sub>	1.42	79.02 <sub>b</sub>	4.11	47.26 <sub>c</sub>	4.10	36.32 <sub>cc</sub>	4.59	34'083 ***
A(pico 7.08Å) mm <sup>2</sup>	0 <sub>a</sub>	3.93	173.40 <sub>b</sub>	11.39	72.60 <sub>c</sub>	11.78	36.25 <sub>d</sub>	12.73	76.153
altitud(m)	524.00 <sub>a</sub>	32	96 <sub>b</sub>	93	190 <sub>cc</sub>	93	280 <sub>ccc</sub>	104	9.998

\*\*\* Significativo a un nivel de probabilidad del 99.99 %

N.S. No significativo.

Las letras iguales en una misma fila significa que no existen diferencias significativas entre ellas, al aplicar el test de rango múltiple de Duncan.

Puede observarse que en el caso de los cationes de cambio el Ca y Mg no presentan diferencias significativas entre los grupos, mientras que para el caso el Na y K si aparecen diferencias significativas y por supuesto la suma de ambos cationes. Así como la altura del pico usado como referencia, es de destacar que la altitud en que fueron tomadas las muestras, se presentan diferencias significativas el grupo 1 con respecto a los grupos 2, 3 y 4, es decir existe diferencia significativa con la altura entre los suelos donde se ha detectado la presencia de zeolita, denominado "zeolita" y aquellos donde no se ha detectado denominado "pumita".

La existencia de diferencias significativas entre los 4 grupos encontrados, fundamentalmente en lo que respecta al complejo de cambio, nos hace suponer que dichas variables de cambio podrían discriminar los suelos pumíticos según existiese o no el mineral zeolítico. Para confirmar esta hipótesis realizamos un análisis discriminante con las variables Na y K de cambio y la C.C.C. y como parámetro de clase a los diferentes grupos formados como resultado de la cuantificación semicuantitativa. Los resultados de dicho análisis aparecen en las tablas 64 y 65:

Tabla 64

Función discriminante	Valores propios	Porcentaje relativo	Correlación Canónica
1	28.886437	99.53	0.98313
2	0.115340	0.40	0.32158
3	0.020768	0.07	0.14264

Tabla 65

Funciones Derivadas	Lambda Wilks	Chi-cuadrado	G.L.	N.S.
0	0.0293894	181.64666	9	0.00001
1	0.8783459	6.68031	4	0.15378
2	0.9796544	1.05860	1	0.30353

De donde deducimos que es la función 1 la que está discriminando como puede observarse por su porcentaje relativo 99.53, coeficiente de correlación 0.983, Lambda de Wilks 0.029, chi-cuadrada 181.65 y el nivel de significación del 0.00001.

A continuación se presentan las tablas correspondientes a los coeficientes de la función discriminante, tanto los estandarizados (tabla 66) como los no estandarizados (tabla 67).

Tabla 66

	1	2	3
Na	1.08316	-0.47877	0.55245
K	1.09722	-0.11142	-0.59066
C.C.C.	0.12778	1.07402	-0.06838

De acuerdo con estos coeficientes estandarizados podemos afirmar que son el K y el Na de cambio las variables que discriminan fundamentalmente.

Tabla 67

	1	2	3
Na	0.245818	-0.10970	0.12658
K	0.33512	-0.03403	-0.18040
C.C.C.	0.01391	0.11690	-0.00744
Constante	-5.91462	-3.50572	0.98521

La ecuación discriminante vendrá dada por:

$$D = 0.25 Na + 0.33 K + 0.01 C.C.C. - 5.91$$

Los grupos centroides vienen dados en la tabla 68.

TABLA 68

Grupo	Función		
	1	2	3
1	-2.481	-0.099	0.015
2	14.843	0.444	-0.052
3	5.265	-0.769	0.265
4	0.917	-0.639	-0.420

En cuanto a los resultados de la clasificación aparecen en la tabla 69.

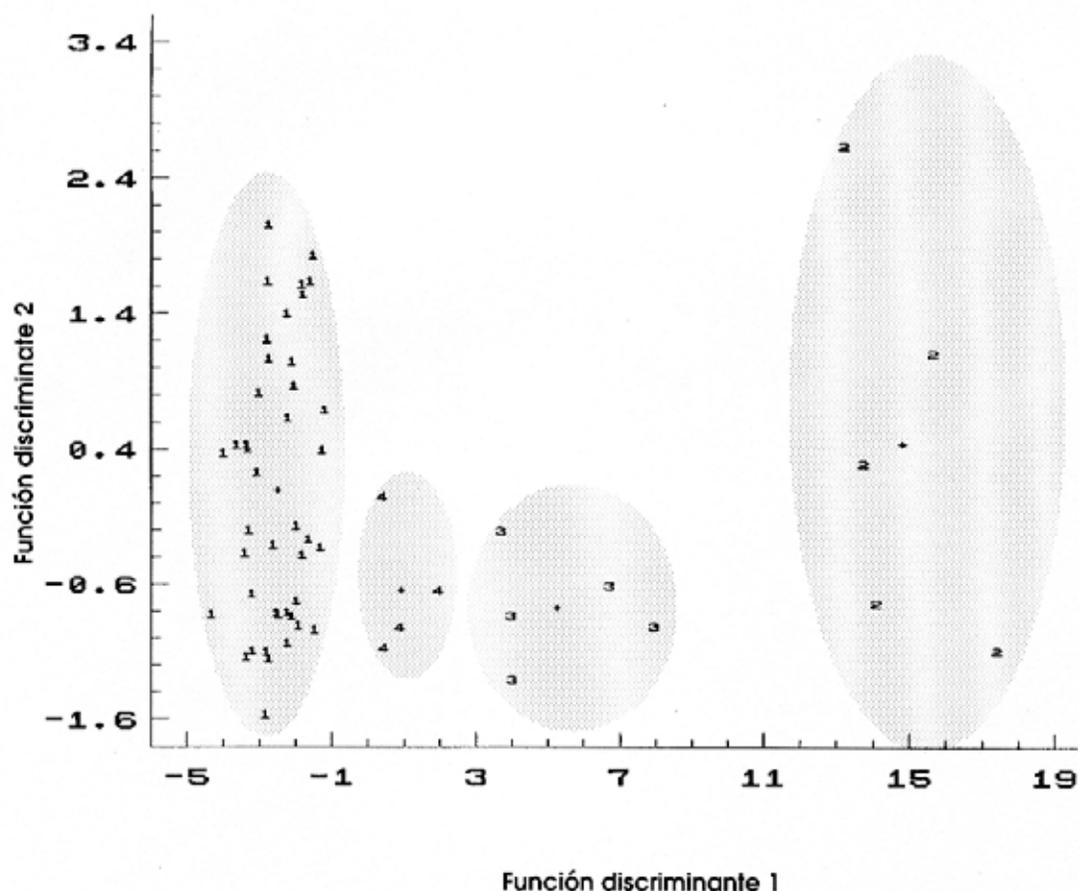
TABLA 69

Predicción de grupos (contaje, porcentaje)

Grupo actual	1		2		3		4	
1	42	100.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
2	0	0.00	5	100.00	0	0.00	0	0.00
3	0	0.00	0	0.00	5	100.00	0	0.00
4	0	0.00	0	0.00	0	0.00	4	100.00

La representación gráfica de la función discriminante, aparece en la figura 110 donde pueden observarse perfectamente los cuatro grupos considerados, desde 0% de contenido de zeolita hasta muestras con porcentajes medios del 30%.

Figura 110

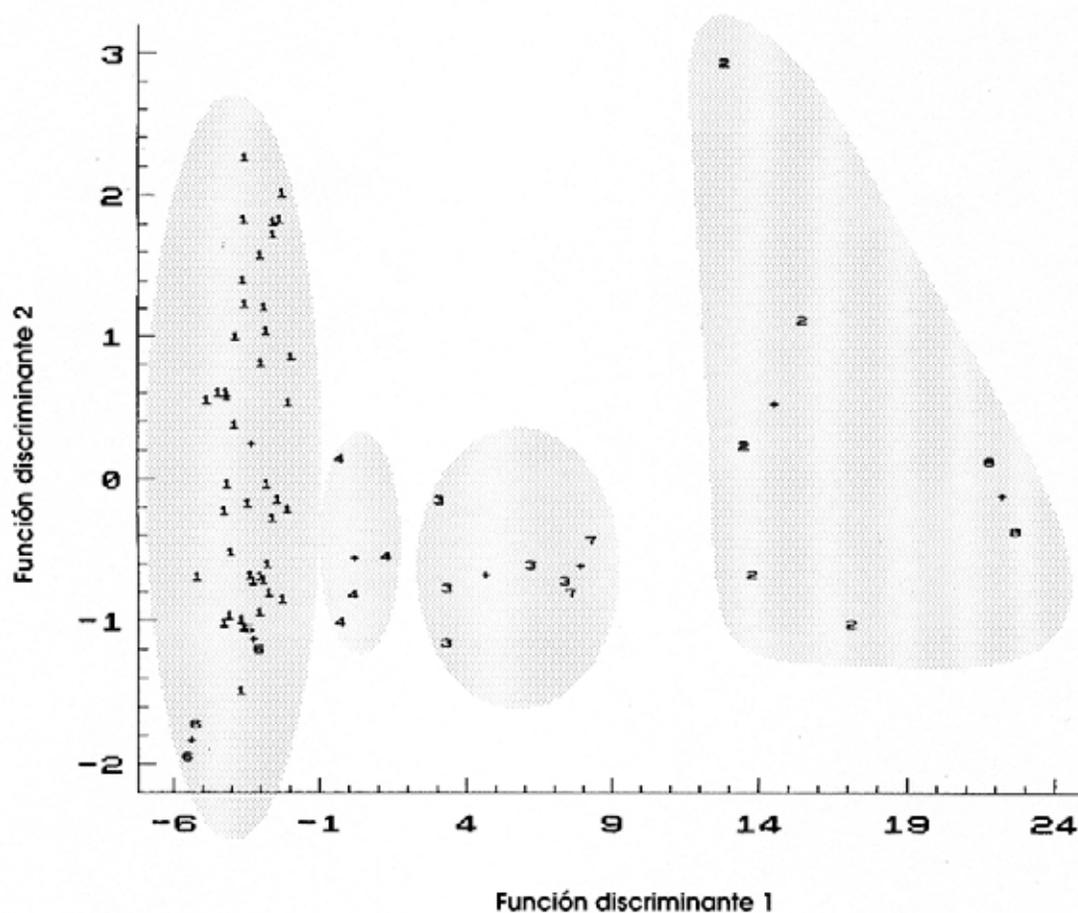


Realizamos un análisis discriminante, igual al anterior donde incluimos además los cuatro suelos estudiados en el capítulo 2, para ello le dimos un número a cada uno de ellos: A=5, C=6, E=7 y F=8. Al hacer la interpretación gráfica (figura 111) se pone de manifiesto los resultados obtenidos en el capítulo 2, así observamos como las muestras A y C corresponden al grupo 1, donde no hay zeolita presente, la muestra E pertenece al grupo 3, correspondiente a muestras con porcentajes de zeolita medio del 15%, en este caso mediante la determinación semicuantitativa realizada esta muestra presentó un 13 y 14.44% en su horizonte superficial y profundo, respectivamente. En cuanto a la muestra F que queda clasificada en el grupo 2, presentó un porcentaje de zeolitas de 25.04% y 26.46% en ambos horizontes. En la tabla 70 aparecen los resultados del análisis semicuantitativo por DRX de dichos suelos.

TABLA 70.

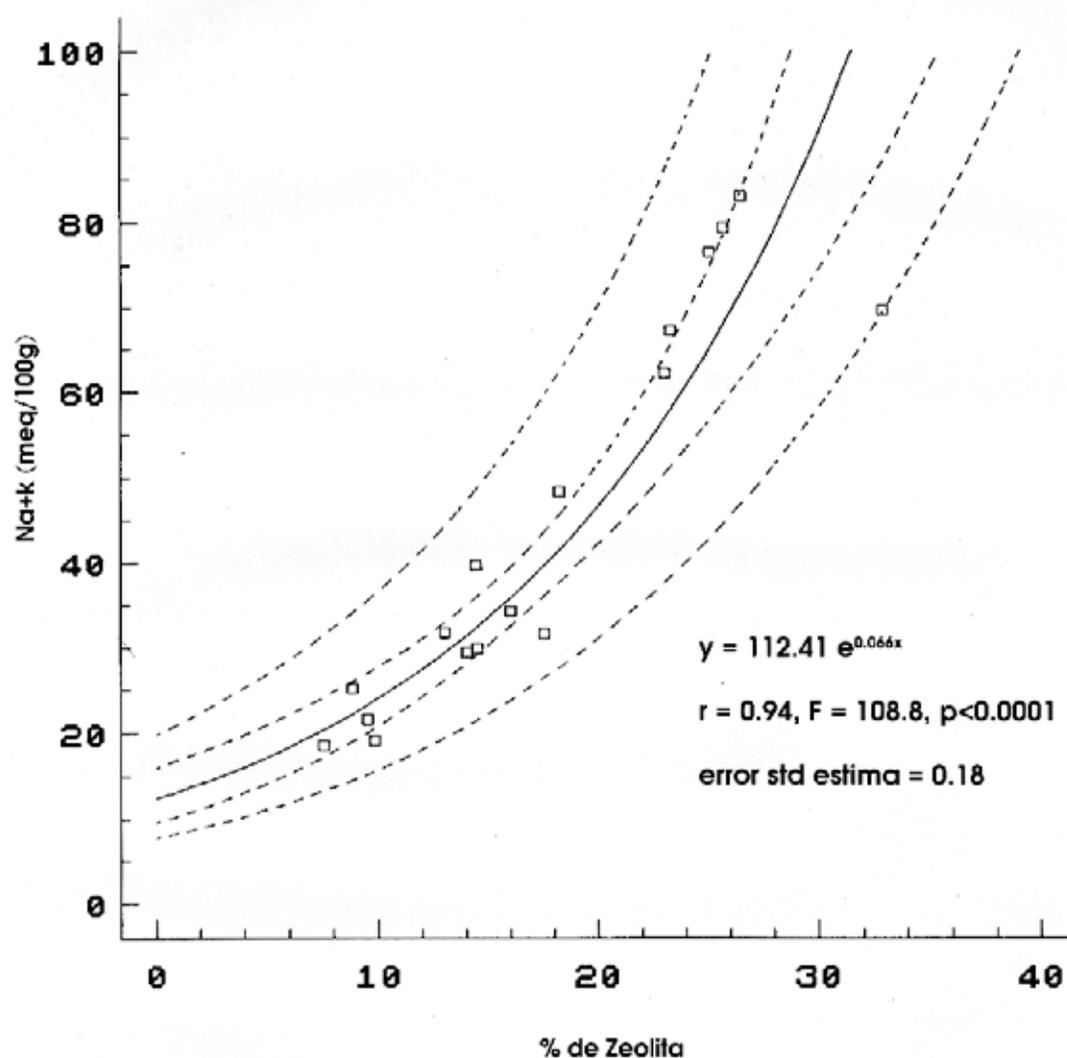
Muestra	A pico 7.08Å	% Zeo. suelo total	(Na+K)
E <sub>1</sub>	30	13.03	31.61
E <sub>c</sub>	36	14.44	29.35
F <sub>1</sub>	81	25.04	76.42
F <sub>c</sub>	87	26.46	82.99

Figura 111



Los resultados expuestos hasta el momento, nos señalan la posibilidad de una correlación simple entre el porcentaje de zeolita en el suelo y el contenido en (Na+K) de cambio. Efectivamente, encontramos una correlación significativa ( $p < 0.00009$ ) de tipo exponencial entre ambos parámetros, la cual representamos en la figura 112, donde aparecen la ecuación de regresión, el coeficiente de correlación y el error standard de la estima.

Figura 112



*Por lo tanto queda demostrado una de las hipótesis iniciales de esta tesis y que los altos valores de Na y K de cambio en los suelos pumíticos están relacionados con el contenido en zeolitas en dichos suelos.*

Por último y a la vista de los trabajos realizados por GARCIA-HERNANDEZ et al (1989), NOTARIO DEL PINO (1992), GARCIA-HERNANDEZ, et al (1993) y GONZALEZ MARTIN (1994), donde estos autores proponen el método de MERCER Y AMES (1978) modificado, para la determinación de la CCC en tobas ricas en zeolitas que se revela como el idóneo para este tipo de materiales, a diferencia del método de BOWER, nos hemos planteado realizar un estudio comparativo de la CCC por ambos métodos con las muestras pertenecientes al grupo "zeolita" del capítulo 1 y las correspondientes a los dos perfiles de Fasnía E y F, estudiadas en el capítulo 2.

Este nuevo método se basa en: (1) saturación de la muestra durante 24 horas con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (que parece no plantear problemas de disolución de vidrios como aparentemente lo hace el  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ), (2) lavado de la muestra con  $\text{H}_2\text{O}$  y por último, (3) empleo de  $\text{KCl}$  como ión desplazante por ser el K muy afin a la phillipsita.

Los autores antes citados encuentran que la suma de cationes y la C.C.C. por este método son similares, y las CCC son correlacionables con la riqueza en phillipsita de las muestras, a diferencia del método de Bower.

Los resultados de la determinación de la C.C.C. por el método propuesto, aparecen en la Tabla 71 en donde se presentan los cationes cambiables Ca, Mg, Na y K (a los cuales se les ha restado los correspondientes solubles), la suma de cationes y la C.C.C., expresados en meq/100 g. Presentándose así mismo los resultados que habíamos obtenido por el método de Bower en la Tabla 71.

Tabla 71

Muestra	Ca	Mg	Na	K	Suma	C.C.C.
2	75.25	14.81	70.65	14.81	192.12	48.88)
10	20.50	7.41	37.50	28.92	92.33	51.40
11	27.00	13.58	39.13	24.68	104.39	48.88
12	29.25	13.17	61.41	44.87	148.70	88.20
13	83.00	17.69	80.43	37.82	218.94	61.81
25	35.00	9.88	36.09	18.59	99.56	31.94
39	19.75	18.10	24.78	17.44	80.07	37.08
44	48.50	12.31	103.80	56.41	221.06	147.22
45	20.50	12.35	31.52	24.36	88.73	41.81
48	24.00	13.99	47.28	46.47	131.74	67.00
50	38.00	15.64	84.24	42.95	180.83	88.20
51	29.50	8.23	32.17	15.38	85.28	27.08
E1	25.25	11.11	41.30	36.21	113.87	58.33
Ec	33.25	13.58	38.04	27.88	112.75	30.55
F1	38.25	14.81	72.30	49.35	174.71	78.33
Fc	54.00	17.28	82.06	44.23	197.57	99.31

Tabla 72

Muestra	Ca	Mg	Na	K	Suma	C.C.C.
2	18.73	8.03	36.35	11.96	75.07	59.83
10	9.80	4.12	11.47	18.31	43.70	47.47
11	15.40	9.64	14.31	17.19	56.54	46.09
12	13.83	8.39	32.87	36.75	91.84	81.04
13	18.55	8.62	39.80	27.45	94.42	69.04
25	12.44	6.40	10.61	10.94	40.39	35.33
39	8.72	11.60	6.11	13.14	39.57	30.43
44	8.97	5.39	48.92	16.60	79.88	103.26
45	5.17	5.74	24.63	9.49	45.03	44.70
48	7.30	7.81	23.89	38.28	77.28	66.10
50	8.75	7.00	49.25	30.02	95.02	75.65
51	13.43	4.08	12.62	12.49	42.62	40.00
E1	10.65	5.51	11.78	19.83	47.77	50.28
Ec	16.05	7.83	12.80	16.55	53.23	47.67
F1	12.65	8.65	44.34	32.08	97.72	84.73
Fc	14.91	8.65	53.60	29.39	106.55	91.87

Como se puede apreciar en la tabla 71, aparecen unos valores muy elevados en los cationes de cambio, fundamentalmente en el Ca, Na y K de cambio, cuya diferencia con los del método de Bower (tabla 72) puede ser atribuida principalmente al tiempo de agitación, ya que el intercambio, requiere tiempo para que ocurran los procesos difusivos (SEMMENS, 1984), en el caso de Bower es media hora, mientras que en el propuesto es 24 horas. Por otra parte, no es aparente el efecto de disolución de vidrios con el  $\text{NH}_4\text{OAc}$  a la vista de los resultados obtenidos con el  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , en los que si parece haber disolución, dada la gran diferencia obtenida entre la suma de cationes y la C.C.C..

Los valores de la C.C.C. determinada por este método son mucho más bajos a los encontrados por los citados autores y análogos a los obtenidos por el método de Bower, contrariamente a lo encontrado por estos, para comprobar que los resultados de la determinación de la C.C.C. por ambos métodos son estadísticamente iguales se realizó un contraste de hipótesis entre los valores medios de la C.C.C. por ambos métodos los resultados aparecen en la tabla 73 donde se presentan los valores medios, el estadístico Z, la hipótesis aceptada y el nivel de significación.

Tabla 73

Variable	Valores medios	Estadístico	Hipótesis Aceptada	Nivel de significación
C.C.C.	$\text{NH}_4\text{OAc} = 52.58$ $\text{NH}_4\text{Cl} = 54.81$	$z = 0.241$	$\mu_{\text{NH}_4\text{OAc}} = \mu_{\text{NH}_4\text{Cl}}$	$p < 0.8111$

En dicha tabla se puede observar que los valores obtenidos por los dos métodos son estadísticamente iguales y por lo tanto igualmente válidos para estos suelos, quedando corroborado por la existencia de buenas correlaciones entre las C.C.C. determinadas por los dos métodos y el porcentaje de zeolita, dichas correlaciones se encuentran representadas en la figuras 113 y 114, donde aparece la ecuación de regresión, el coeficiente de correlación, el error estándar de la estima, la F y el nivel de probabilidad.

Figura 113

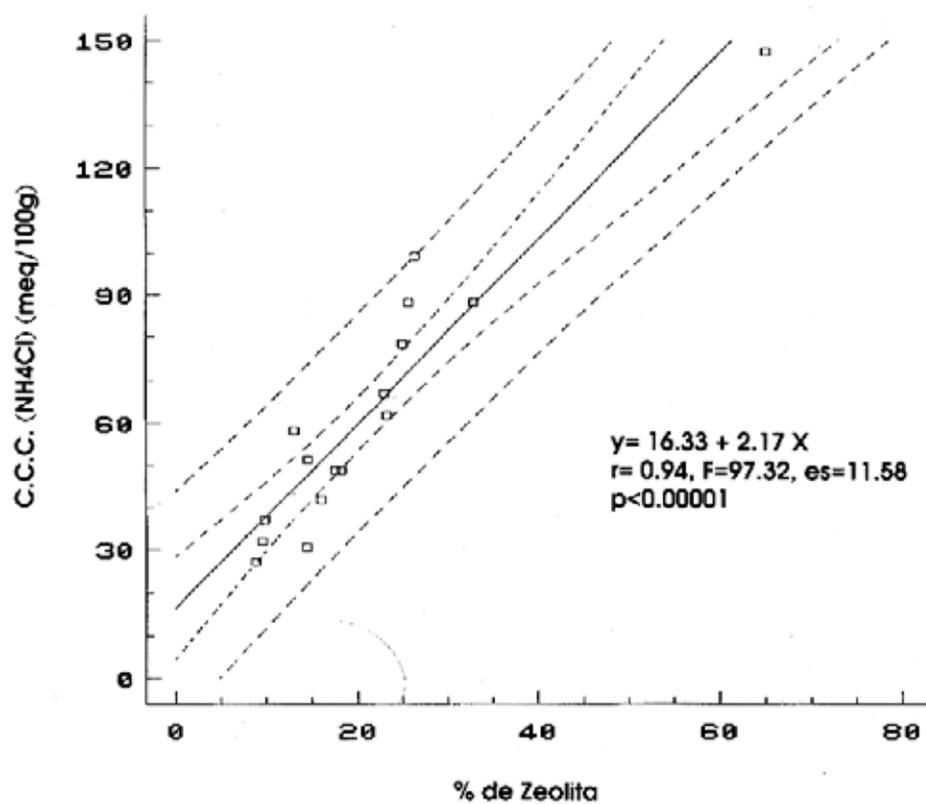
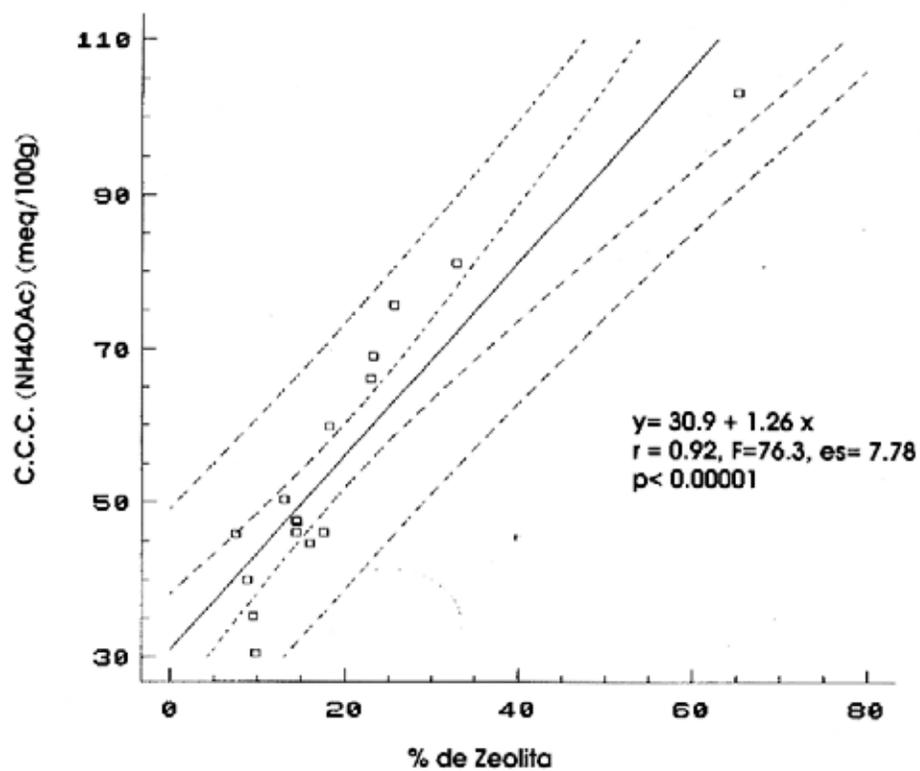
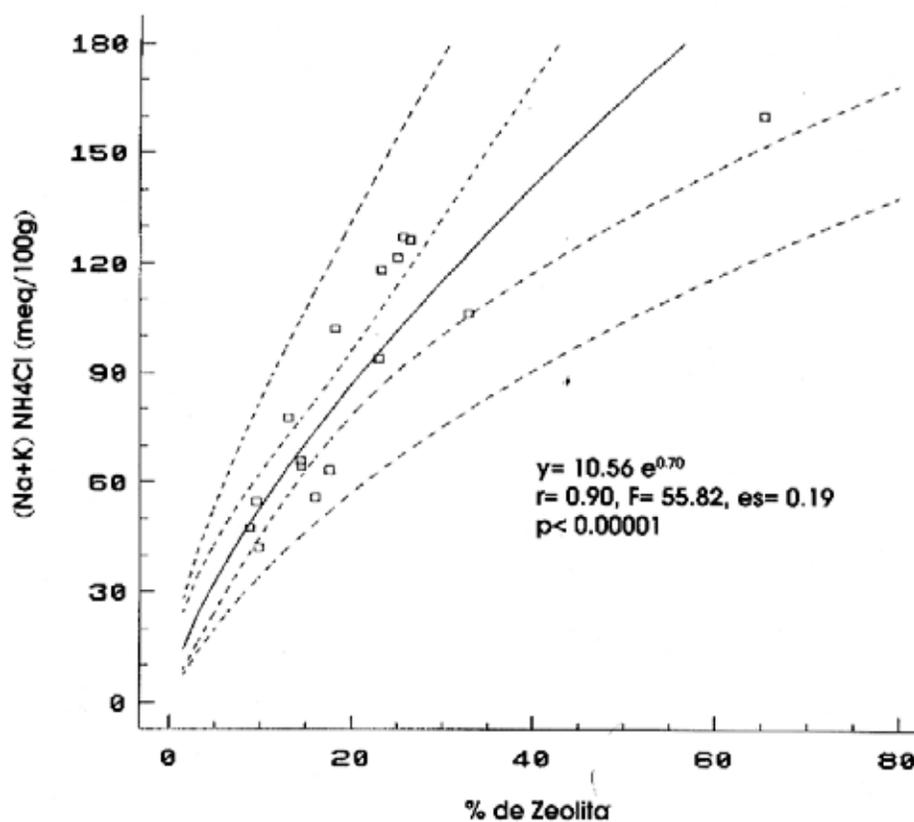


Figura 114



Asímismo, al igual que con el  $\text{NH}_4\text{OAc}$  encontramos que existe una buena relación entre el Na y K de cambio obtenidos por el método propuesto y el porcentaje de zeolitas. En la figura 115 aparece representada dicha relación, donde aparece la ecuación de regresión, el coeficiente de correlación, el error estándar de la estima, la F y el nivel de probabilidad.

Figura 115





**CAPITULO 4.**  
**ESTUDIO DE LA PHILLIPSITA DE FASNIA**



## **OBJETIVOS**

Como indican los resultados del estudio del capítulo 3, existe una alta proporción de phillipsita en aquellos suelos que habíamos identificado desde un principio con un comportamiento anómalo, por lo que nuestro objetivo a continuación es el de tratar separar y purificar esta zeolita del suelo y así estudiar sin interferencias de otros minerales, las propiedades físicas y químicas del mineral en cuestión.



## **MATERIAL Y METODOS**



## I. MATERIAL.

En este estudio utilizamos las phillipsitas purificadas separadas de los suelos, comparándolas con dos patrones puros, el de la phillipsita del Lago Tecopa, California T5-1-2, y el de la chabazita de Wikieup, Arizona W7-20, facilitadas por el profesor Arthur J. Gude 3d.

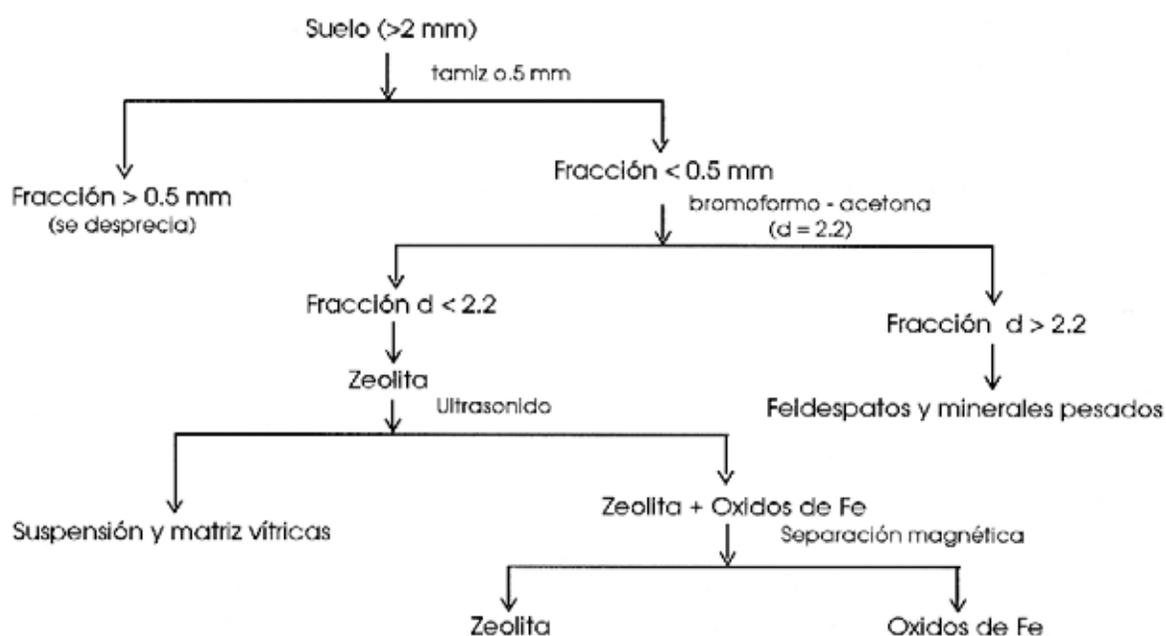
## II. METODOS

### A. Separación y Purificación

Basado en el método de enriquecimiento de GENNARO et al (1979) para rocas piroclásticas, el cual hemos aplicado a nuestros suelos con algunas modificaciones.

El esquema seguido en esta separación y enriquecimiento es el siguiente: Fig 113.

Figura 113



Las muestras de suelos, una vez secadas al aire, tamizadas por una malla de 2 mm y homogeneizadas, son sometidas a separación por malla de 0.5 mm, despreciando la fracción > de 0.5 mm, que está constituida principalmente por líticos.

La fracción inferior es sometida a una nueva separación mediante la mezcla bromoformo-acetona (B-A), teniendo en cuenta que la densidad teórica de la fase a separar es para el vidrio traquítico de 2.41 y para la phillipsita de 2.2. Se prepara la mezcla B-A controlando la densidad. Efectuando sucesivas agitaciones y centrifugaciones del líquido para perfeccionar la separación de la zeolita y del vidrio parcialmente zeolitizado. Dando lugar a dos fracciones, una de densidad superior a 2.2, donde predominan los feldespatos y minerales pesados y otra inferior donde se concentran las zeolitas.

A continuación para separar la zeolita de la matriz vítrica inalterada, consiguiendo al mismo tiempo eliminar la fracción sutil que recubre al vidrio, se somete a ultrasonido durante varios minutos, quedando en suspensión las mencionadas fracciones que son eliminadas.

Por último, como las zeolitas y el vidrio parcialmente zeolitizado normalmente están recubiertos por una patina de óxidos de hierro se somete a un tratamiento por separación magnética quedando de esta forma eliminada la abundante patina que difícilmente puede ser purificada con tratamientos sucesivos.

## **B. Identificación.**

### **1. Análisis de DRX.**

Tanto las phillipsitas separadas y purificadas del suelo como los patrones puros, se analizaron mediante DRX, según el método del polvo desorientado, utilizando un difractómetro Philips PW1720, con una velocidad de exploración de  $2^\circ$  /min y radiación K Co.

### **2. Análisis Termogravimétrico.**

Se estudió el comportamiento térmico de las phillipsitas separadas y purificadas de esos suelos, comparándolas con el patrón puro, el de la phillipsita del Lago Tecopa T5-1-2, y el de la chabazita de Wikieup W7-20.

Los TG los realizamos en las mismas condiciones que las usadas para el suelo total (material y métodos del capítulo 2).

Nuevamente repetimos este análisis termogravimétrico pero con otras condiciones, en atmósfera de oxígeno, tal como se realizaron los trabajos de COLELLA et al (1982-1983), GENNARO et al (1989).

Se utilizó una termobalanza Perkin-Elmer TGS-2, en atmósfera de oxígeno en un caso y de nitrógeno en el otro, con una velocidad de calentamiento de 10°/min.

### **3. SEM.**

Para el análisis morfológico de las muestras al SEM se utilizó un HITACHI S-450, tanto las phillipsitas purificadas como los patrones puros, se montaron en un portamuestras de aluminio y se recubrieron con una capa de 400Å de oro ionizado.

### **C. Composición Química.**

Los análisis totales fueron realizados según el método descrito en el capítulo 2. El contenido de H<sub>2</sub>O se determinó por termogravimetría, para el cálculo de la celda unidad, éste fue considerado como correcto, los otros constituyentes fueron llevados al 100% restándoles el H<sub>2</sub>O, recalculando los análisis al 100%.



## **RESULTADOS Y DISCUSION**



## I. SEPARACION Y PURIFICACION.

Hemos observado mediante el SEM que esta separación no fue completa, ya que se encuentra presente vidrio parcialmente zeolitizado, por lo que pasa a la fracción de densidad inferior a 2.2 (Foto 21). En la foto 22 aparece la phillipsita observada después del tratamiento de separación

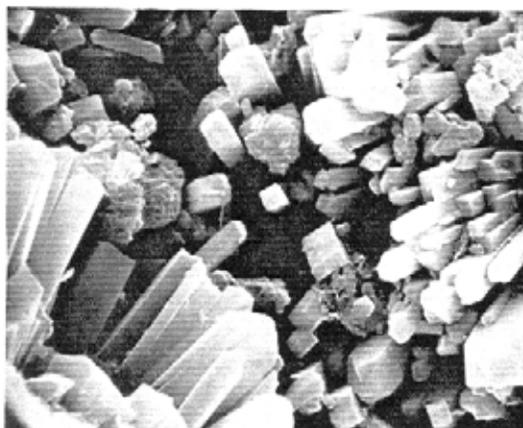


Foto 21 (x 4000)

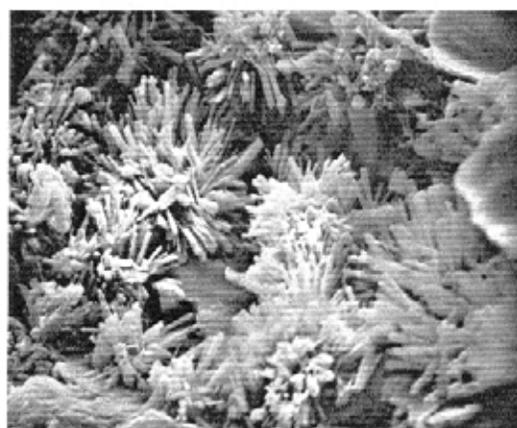


Foto 22 (x 1300)

Sin embargo ha habido un claro enriquecimiento como lo evidencian los DRX y TG,

En la figura 114 aparecen los diagramas de DRX de la fracción separada de densidad  $> 2.2$  y la fracción  $< 2.2$  comparándola con la phillipsita pura que hemos utilizado como standard. Poniéndose de manifiesto un enriquecimiento de los feldespatos en la fracción  $> 2.2$  y de phillipsita en la fracción  $< 2.2$ . El análisis termogravimétrico, también confirma estos resultados, los termogramas de los suelos y los de las zeolitas purificadas así lo ponen de manifiesto, como aparece en la figura 115.

Figura 114

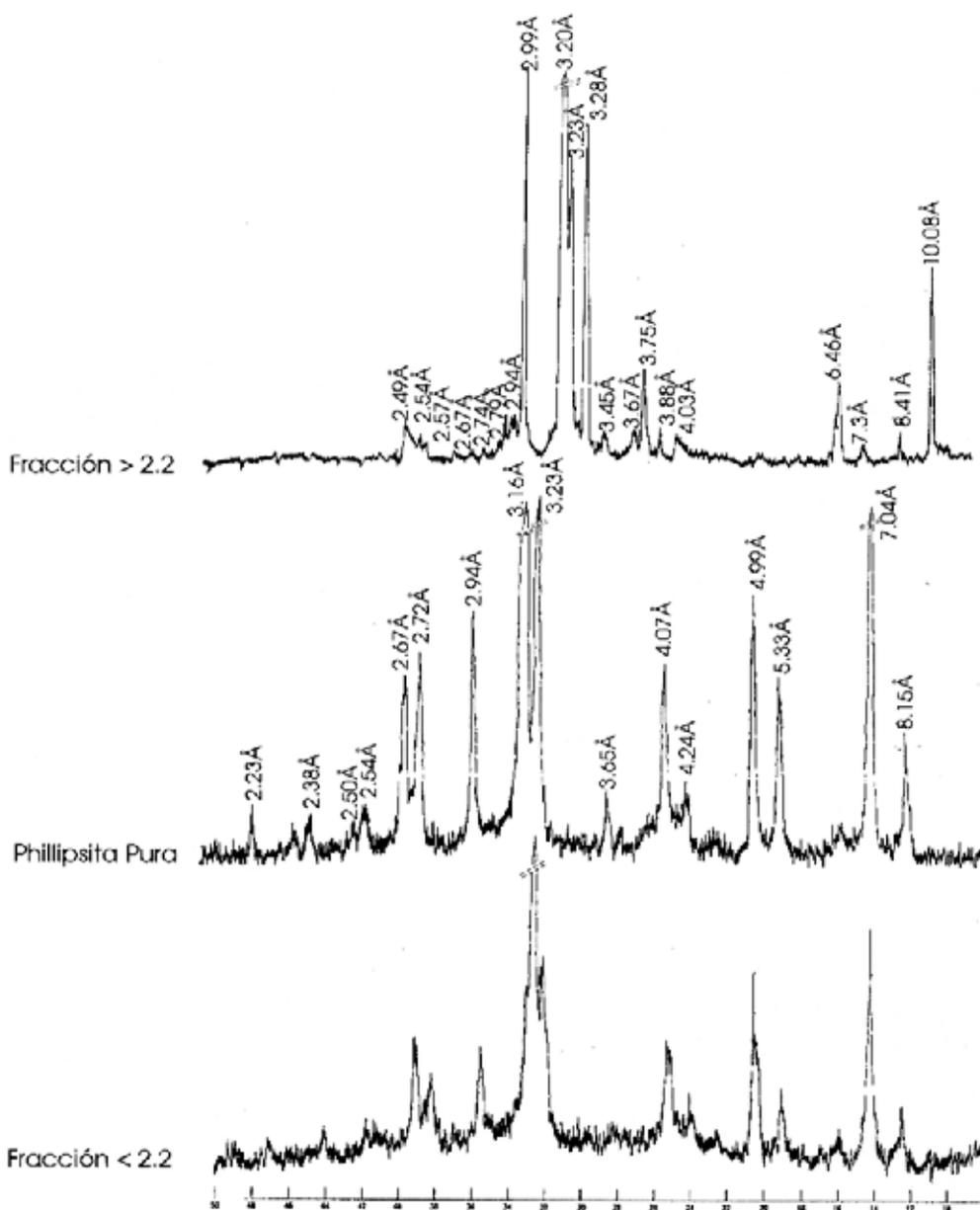
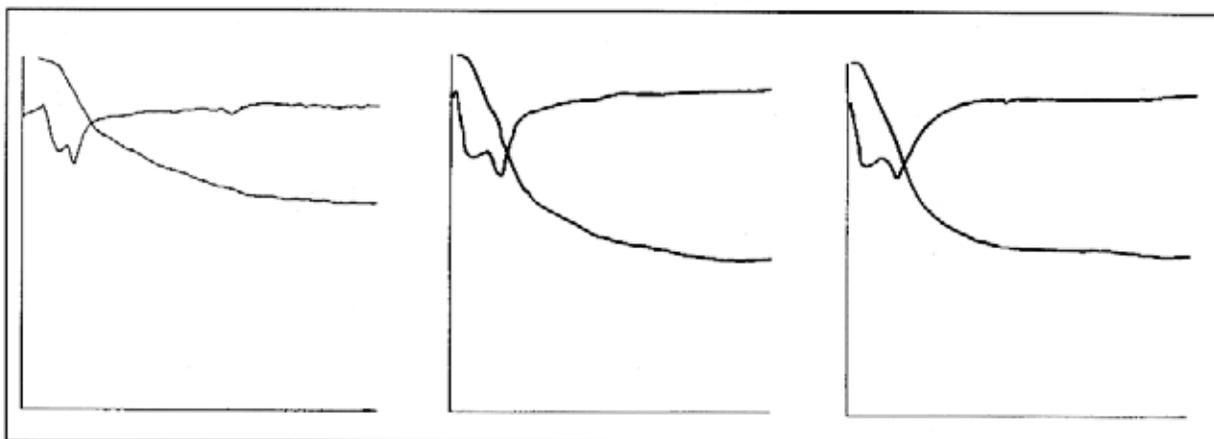


Figura 115



TG y DTG del suelo total, de la phillipsita seprada del suelo y de la pura

## II. CARACTERIZACION DE LA PHILLIPSITA.

### A. Morfología de la Phillipsita. Estudios al SEM

En las observaciones al SEM se presentan algunos granos que están recubiertos por una capa de phillipsitas, dispuestas a lo largo de la superficie del grano, dejando a veces oquedades en esta capa, semejando “canales”, esta capa es fácilmente desprendida, dejando el grano liso o lítico al descubierto. (foto 23)

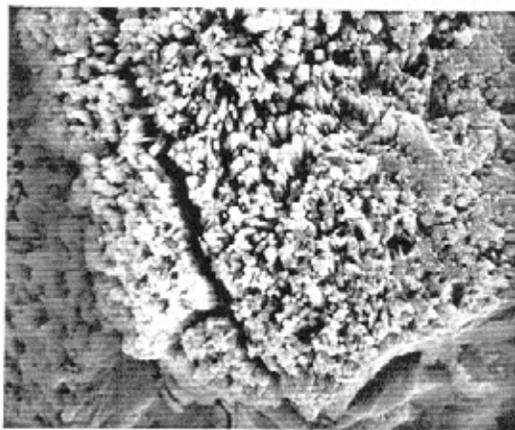


Foto 23 (x 10000)

También aparecen otros granos que están totalmente llenos de este mineral, debido a que en el tratamiento para purificarlas han perdido el recubrimiento que tenían, lo cual confirma pudiéndose apreciar en algunos casos, la disposición de los cristales dentro del grano, hacia el interior paradójicamente, ya que generalmente se disponen hacia el exterior (SHEPPARD y FITZPATRICK, 1989); (Foto 24) .

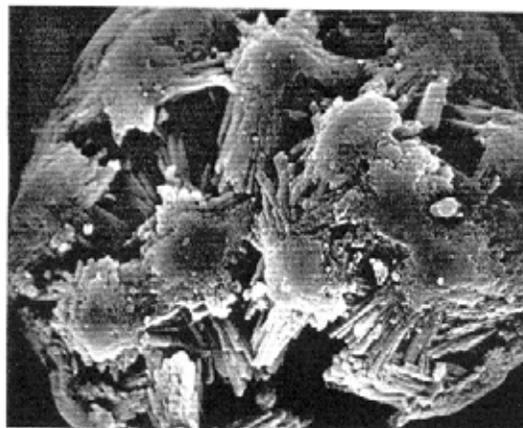


Foto 24 (x 2000)

En general los cristales de la phillipsita se disponen al igual que ocurría en las observaciones del suelo, formando masas en rosetas.(foto 25)

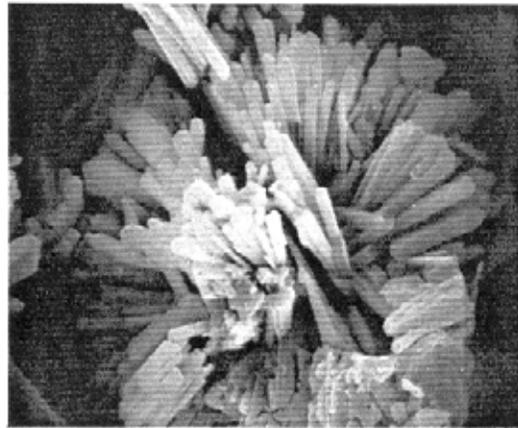


Foto 25 (x 2000)

En ocasiones como consecuencia de la purificación se observan fases de formación de la phillipsita a partir del vidrio. (foto 26).

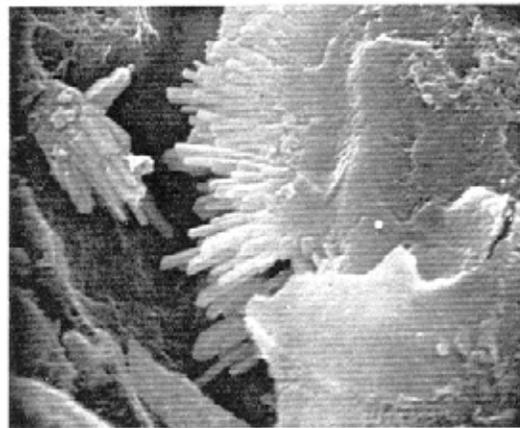
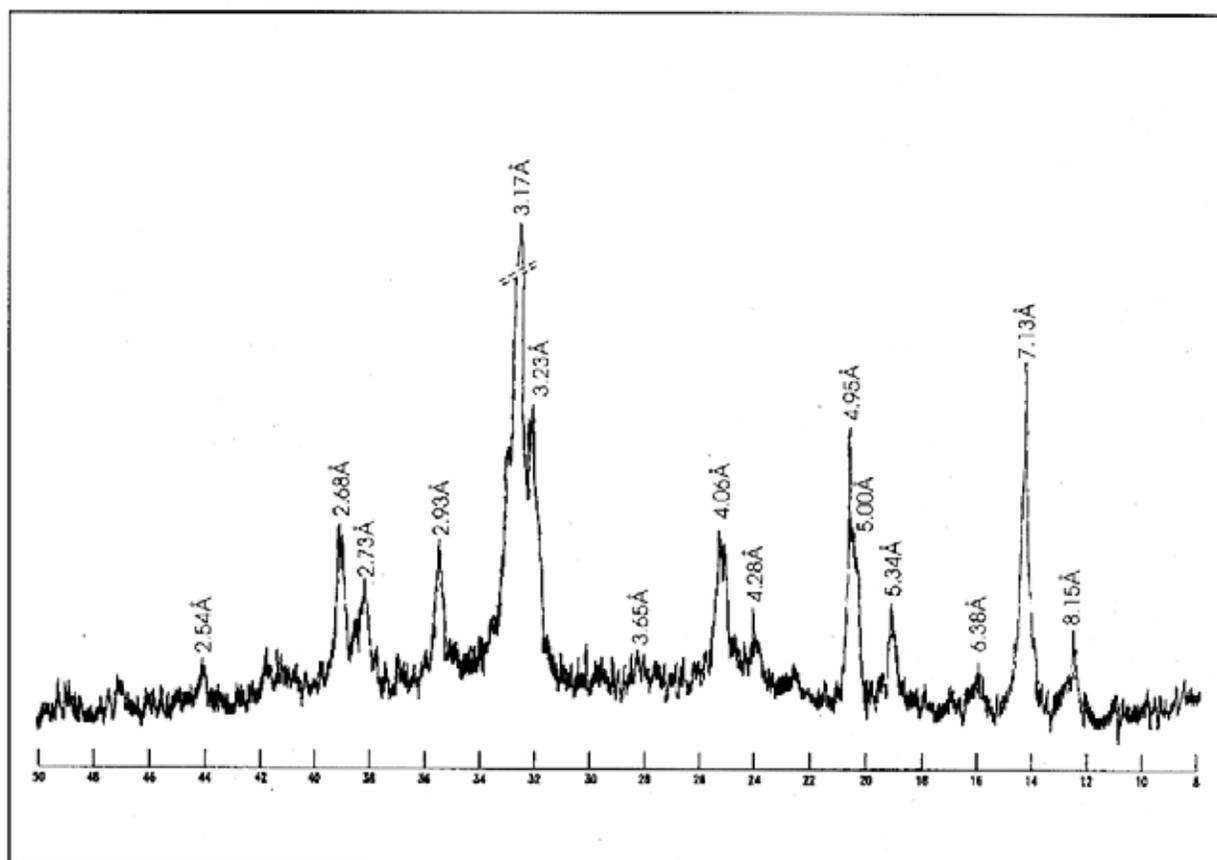


Foto 26 (x 4000)

## B. Análisis de DRX.

Los difractogramas de las phillipsitas procedentes de nuestros suelos consisten en picos agudos y estrechos que sugieren un alto grado de cristalinidad (fig. 116).

Figura 1116

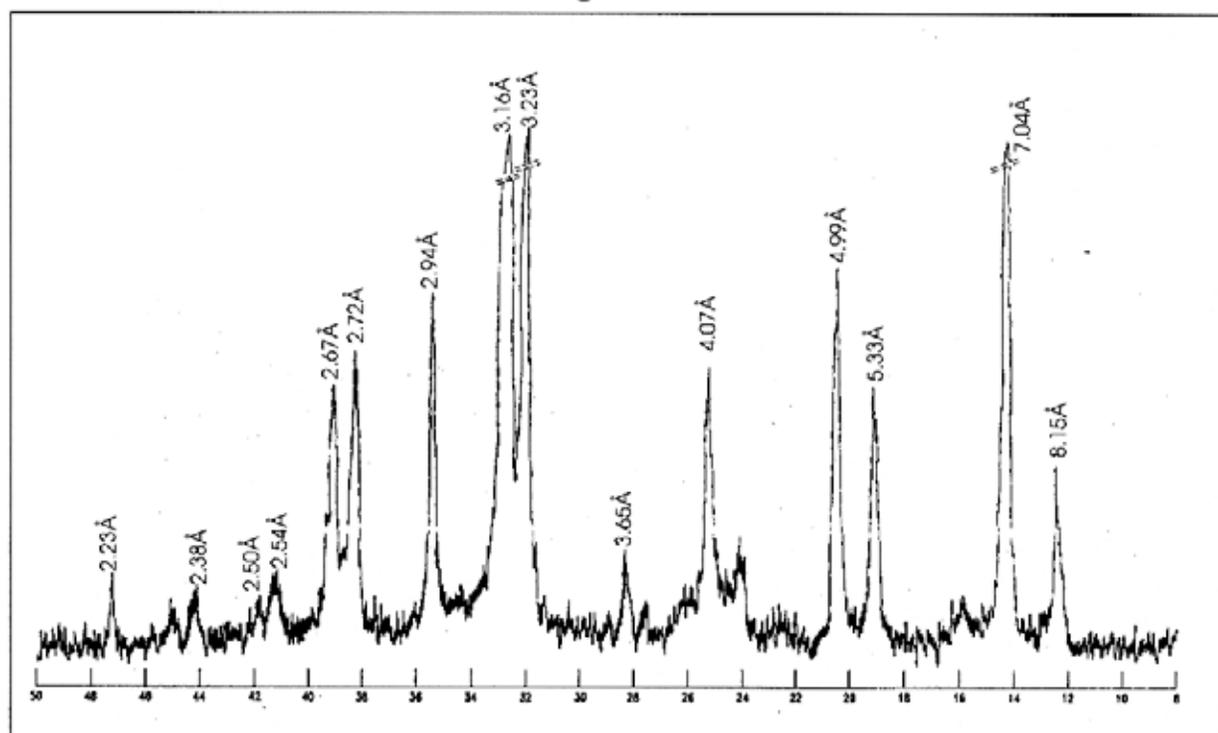


Debido a la similitud de los espectros de DRX de la phillipsita, la merlinoita y la harmotoma, similares estructuralmente, su identificación puede resultar incorrecta. Dichos espectros difieren sólo en la presencia o ausencia de pocas líneas. Con respecto a la merlinoita, la diferencia más obvia es la presencia en su espectro de los picos de 10Å y 4.5Å y su ausencia en la phillipsita, y la presencia en esta última de los picos de 6.4Å, 4.13Å y 3.15Å que están ausentes en la merlinoita. El pico de 10Å de la merlinoita era descontado por los analistas, sugiriendo que era debido a la illita, siendo posible que la merlinoita pudiera ser confundida con la phillipsita (PASSAGLIA, et al, 1977; DANAHOE y LIOU, 1984).

Por otro lado la harmotoma se caracteriza por tener tres picos relativamente muy fuertes entre 10.5 y 14 grados 2 (Cu K), mientras que la phillipsita de rocas sedimentarias tiene sólo un pico muy fuerte en este intervalo. La harmotoma tiene un doblete cerca de los 20 grados 2, sin embargo la phillipsita está caracterizada por un pico simple en esta posición. La phillipsita presenta un pico moderadamente intenso cerca de 16.5 grados 2, pero la harmotoma tiene un pico medio en esta posición (SHEPPARD Y GUDE, 1971).

En la figura 117 aparecen los difractogramas de la phillipsita pura del Lago Tecopa y en la figura 116 la phillipsita procedente del horizonte F<sub>1</sub>, que hemos elegido por ser la más cristalina y presentar efectos más intensos que las otras muestras.

Figura 117



Dicho difractograma, es muy similar a otras phillipsitas de depósitos sedimentarios, y observando que los picos correspondientes a la merlinoita y la harmotoma no aparecen en dicho difractograma.

En la tabla 74 aparecen las características de difracción de la phillipsita de nuestro estudio comparadas con otras phillipsitas encontradas en la bibliografía, pertenecientes a depósitos sedimentarios como son las phillipsitas de los lagos salinos (China lake y Waucoba Lake) señaladas por HAY (1964), phillipsita de Wikieup, Arizona señalada por GUDE (1981) y la phillipsita del Lago Tecopa señalada por SHEPPARD y FITZPATRICK (1989) y la phillipsita de las tobas de Tenerife, T8 (GARCÍA-HERNÁNDEZ, et al 1994).

TABLA 74

Waucoba Lake		China Lake		Wikieup		Lago Tecopa		Fasnía		T8	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	I	dÅ
8.12	30	8.15	20	8.14	25	8.16	14	8.15	17	8.16	10
7.80	80	7.08	100	7.07	71	7.10	76	7.13	60	7.11	48
5.34	50	5.34	30	5.34	30	5.34	19	5.34	20	5.37	15
5.01	50	4.99	40	-----	-----	5.01	27	5.00	28	5.04	30
-----	-----	-----	-----	4.97	43	4.97	50	4.95	48	4.99	11
4.26	60	4.28	10	4.26	14	4.28	10	4.28	18	4.31	13
4.08	40	4.08	10	4.07	28	4.08	14	4.06	30	4.09	39
-----	-----	3.65	10	3.65	5	3.66	6	3.65	11	3.60	9
3.24	70	3.24	50	-----	-----	3.24	41	-----	-----	3.26	16
3.23	70	-----	-----	3.23	64	-----	-----	3.23	50	-----	-----
3.17	100	-----	-----	3.15	100	3.17	100	3.17	100	3.19	100
-----	-----	3.10	100	-----	-----	-----	-----	-----	-----	3.10	11
2.93	40	2.93	25	2.94	35	2.94	19	2.93	27	2.94	15
2.72	30	2.73	25	2.72	25	2.73	20	2.73	22	2.74	19
2.67	30	-----	-----	2.67	29	2.67	28	2.68	29	2.68	20
-----	-----	2.54	10	2.54	10	2.54	4	2.54	10	2.54	9
-----	-----	-----	-----	1.76	10	1.76	12	1.77	15	-----	-----

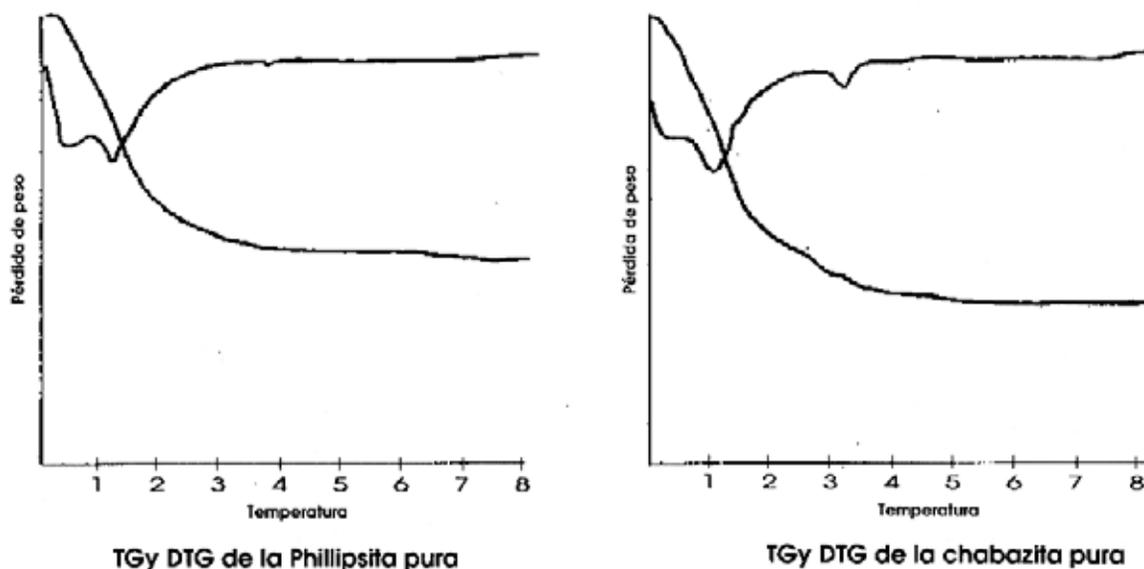
### C. Comportamiento Térmico de las Phillipsitas. Análisis Termogravimétricos

Hay que resaltar en primer lugar que las curvas de pérdida de peso son análogas en todas las muestras tanto en las puras utilizadas como standard como en las purificadas de los suelos. Sus curvas de pérdida de peso, presentan discontinuidades, coincidiendo con la bibliografía consultada (FLANIGEN y MUMPTON, 1981) y las temperaturas a que estas ocurren varían de unas a otras pero son bastante concordantes.

Por otra parte, se observan las dos pérdidas de peso sufridas en el suelo, poniéndose de nuevo de manifiesto en estas muestras, tanto en la phillipsita pura como en las purificadas, el mismo comportamiento en la deshidratación de la phillipsita que ha sido señalado por HOSS y ROY (1960), los autores demuestran que existen dos fases hidratadas, estableciéndose cambios estructurales al elevar la temperatura, formándose una fase anhidra que ellos denominan metaphillipsita, que puede corresponder a esta segunda pérdida de peso asociada a una pérdida de agua. Ensayos efectuados de rehidratación después de sufrir una deshidratación controlada, indican que la mayoría de esta agua relacionada con ambos efectos es reabsorbible.

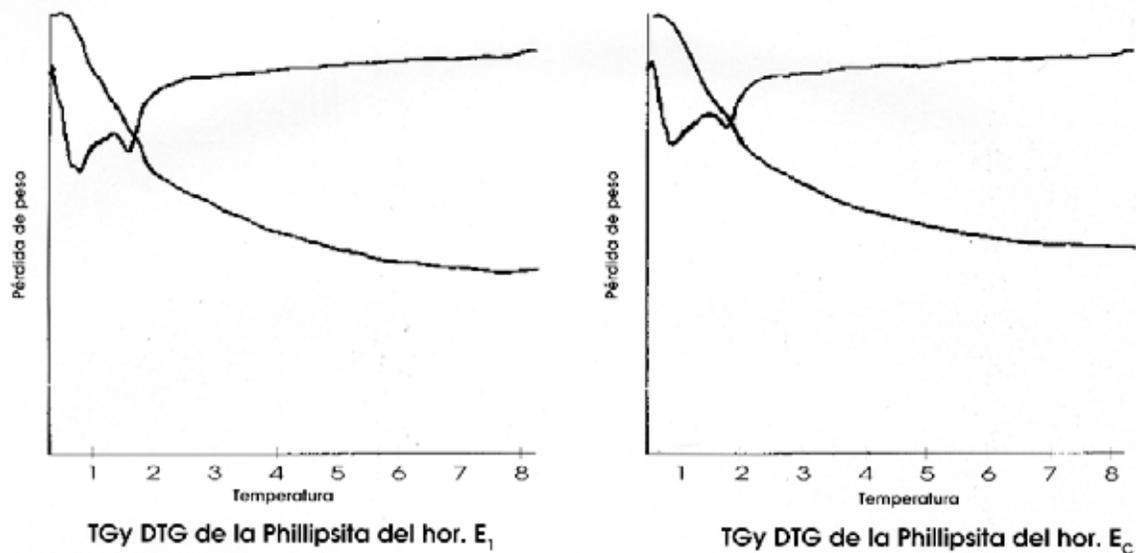
La phillipsita pura presenta una pérdida de peso a baja temperatura (90°C), que corresponde al 6.9% de pérdida de agua. A los 175°C sufre otra pérdida importante del 3% en pérdida de peso. Su pérdida total de peso es de 16.2% (fig 118).

Figura 118



La phillipsita del horizonte  $E_1$  tiene una pérdida de peso a baja temperatura ( $90^\circ\text{C}$ ) que corresponde a 5.4%, y otra a los  $165^\circ\text{C}$  con una pérdida de 4.5%. La pérdida de peso total sufrida por la muestra es de 17.1% (fig.119).

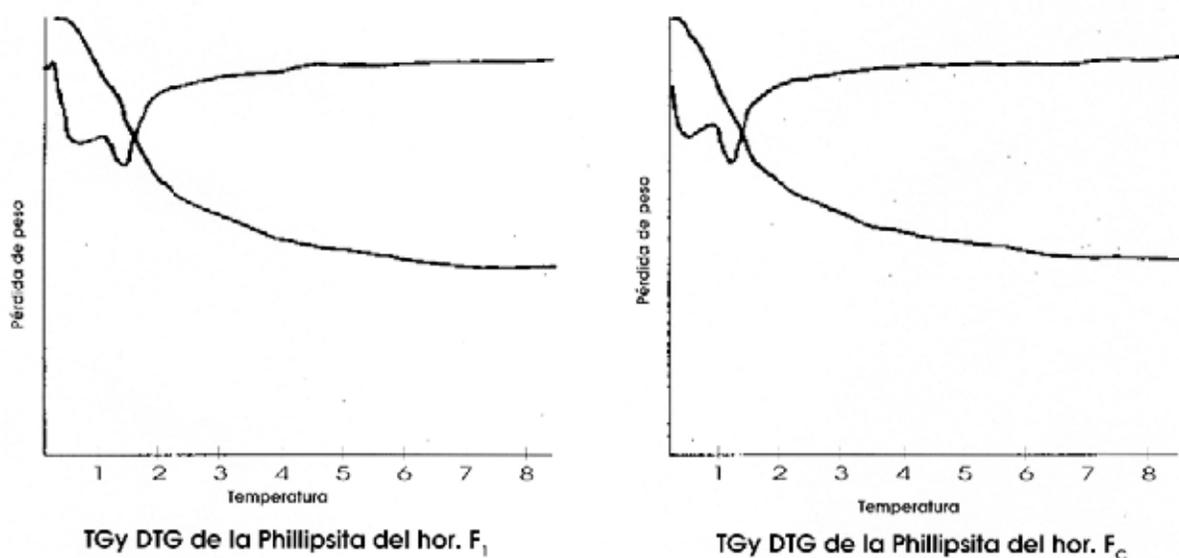
Figura 119



La phillipsita del horizonte  $E_c$  a los  $90^\circ$  presenta una pérdida de 7% y a los  $160^\circ\text{C}$  otra menor de 2.1%. La pérdida de peso total es de 15.9% (fig 119).

La phillipsita del horizonte  $F_1$  Con dos fases de pérdida de peso una a los  $90^\circ$  de 5.4% y otra a los  $190^\circ$  con un 6% de pérdida de peso. La pérdida de peso total de la muestra es de 17.1% (fig. 120).

Figura 120



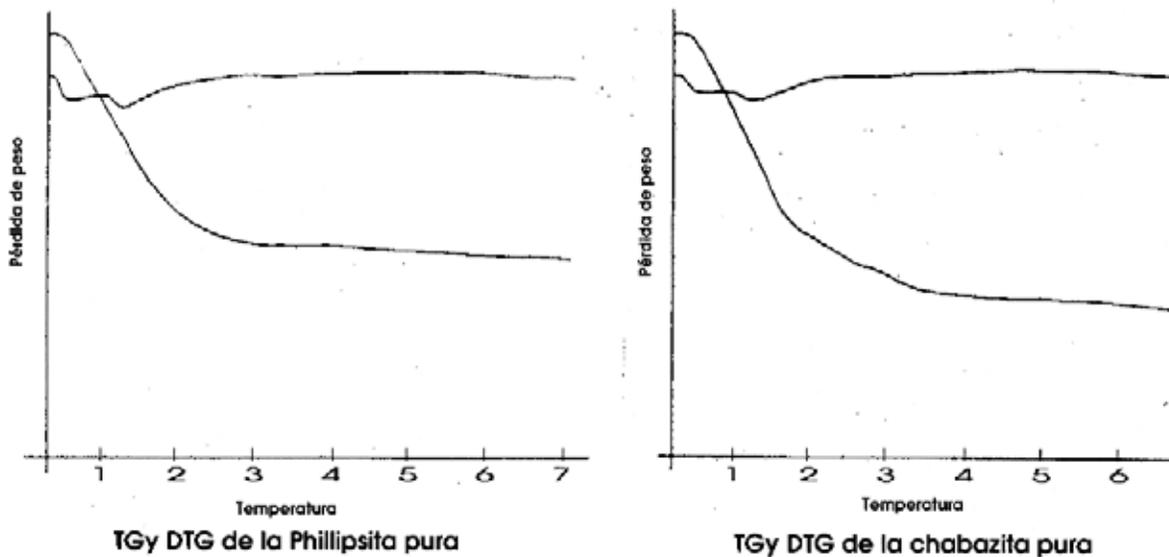
La phillipsita del horizonte  $F_c$  al igual que las anteriores presenta dos pérdidas de peso una a los  $90^\circ$  de 4.8% y otra a los  $180^\circ\text{C}$  de 5.7%. La pérdida de peso total es de 16.5% (fig.120).

También efectuamos el análisis de una muestra de chabazita pura para comprobar el comportamiento diferente de estas dos zeolitas. Esta presenta una pérdida de agua también a los  $90^\circ$  de un 5.1%. A los  $190^\circ\text{C}$  sufre otra pérdida de 4.5% y a los  $420^\circ$  presenta una nueva pérdida de agua de un 1.8%. La pérdida total de peso fue de 19.2% (fig.118).

Nuevamente repetimos este análisis termogravimétrico pero con otras condiciones, en atmósfera de aire y a una velocidad de  $10^\circ/\text{min.}$ , tal como se realizaron los trabajos de COLELLA et al (1982-1983), GENNARO et al(1989).

La phillipsita pura sufre dos pérdidas una a los  $90^\circ$  de 5.7% y otra a los  $156^\circ\text{C}$  de 3.9%. La pérdida total de peso es de 15.9% (fig 121.)

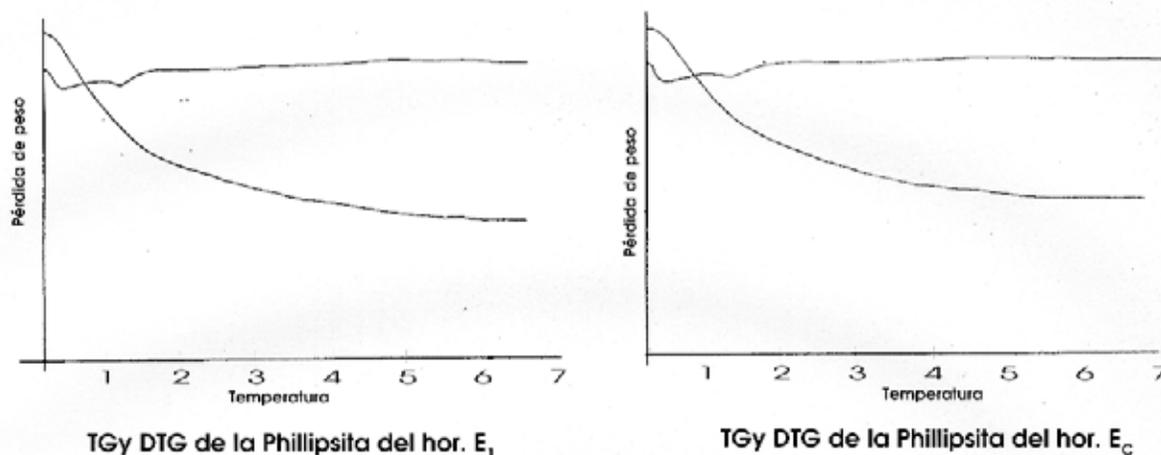
Figura 121



La phillipsita del horizonte  $E_1$  presenta una pérdida a los  $90^\circ\text{C}$  de 7.5% y otra a los  $164^\circ$  de 2.4%. La pérdida de peso total es de 17.4% (fig.122).

La phillipsita del horizonte  $E_c$  presenta una pérdida de agua a los  $90^\circ$  de 6.9% y otra a los  $166^\circ$  de 2.1%. La pérdida de peso total es de 15.9% (fig.122).

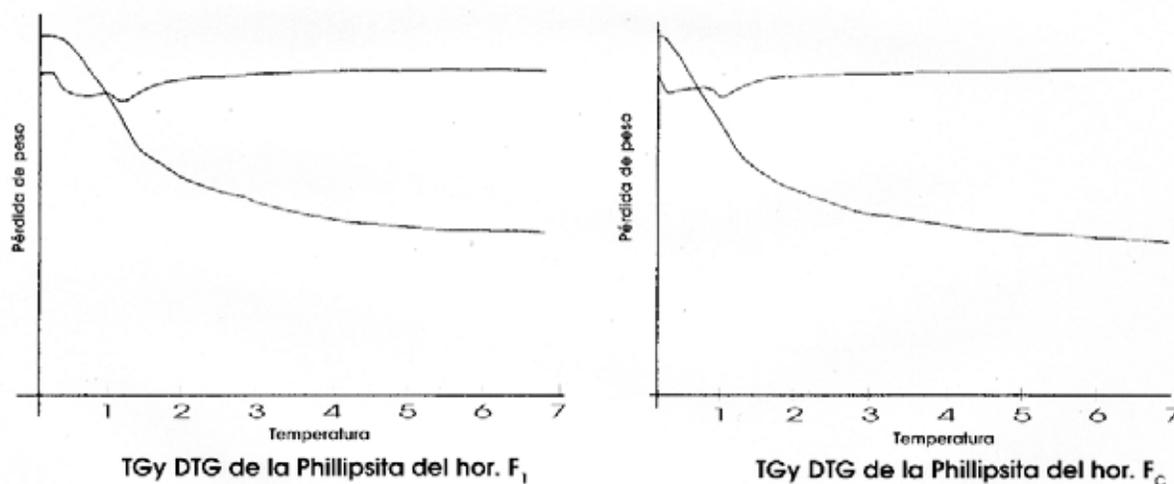
Figura 122



La phillipsita del horizonte F<sub>1</sub> muestra una pérdida de peso a los 90° de 5.7% y otra a los 160° de 4.2%. La pérdida total de peso es de 16.5% (fig.123).

La phillipsita del horizonte F<sub>c</sub> muestra una pérdida de peso a los 90° de 6% y otra a los 146° de 3%. La pérdida de peso total es de 17.4% (fig.123).

Figura 123



La chabazita pura en estas condiciones. Sufre una pérdida de agua a los 90° de 4.2% otra a los 160°C de 6.3% y otra de 1.2% a los 360°C. La pérdida total de peso es de 19.2% (fig.121).

Por último una observación importante que hemos de añadir es que la phillipsita que hasta ahora hemos usado como patrón la phillipsita del Lago Tecopa, tiene una pérdida total de agua inferior a las sufridas por las phillipsitas separadas de nuestros suelos, esto es debido a que es la más silíca conocida y por tanto con menos CCC y agua estructural (asociada a los cationes cambiables) que las de nuestros suelos. Por lo que no es la adecuada para utilizar como patrón, sin embargo nos seguiremos valiendo de ella para tener una referencia.

### III. COMPOSICION QUIMICA DE LAS PHILLIPSITAS SEPARADAS DE LOS SUELOS

Los resultados del análisis químico elemental tanto de la muestra pura (PHI) utilizada como patrón, como las phillipsitas separadas de los suelos (PHE<sub>1</sub>, PHE<sub>c</sub>, PHF<sub>1</sub>, PHF<sub>c</sub>) aparecen en la tabla 75, el contenido en los distintos elementos están expresados en % en peso como óxidos y corregidos al 100%.

TABLA 75.

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	H <sub>2</sub> O
PHI	57.48	14.29	0.78	4.51	6.55	0.01	0.22	15.67
PHE <sub>1</sub>	57.42	16.94	0.81	1.41	5.60	0.51	0.67	16.64
PHE <sub>c</sub>	56.96	18.16	0.88	2.22	5.13	0.45	0.72	15.48
PHF <sub>1</sub>	53.59	16.97	0.74	2.97	7.87	0.54	0.68	16.64
PHF <sub>c</sub>	56.70	17.85	0.76	3.78	4.03	0.15	0.68	16.05

En esta tabla se observa que las phillipsitas separadas de los suelos tienen en general, menores contenidos en Si, Na y K que la pura y mayor contenido en Al.

Las fracciones molares de los análisis corregidos de la tabla 75 aparece en la tabla 76.

TABLA 76

Muestra	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	H <sub>2</sub> O
PHI	0.960	0.280	0.010	0.005	0.000	0.145	0.140	0.871
PHE <sub>1</sub>	0.956	0.332	0.010	0.016	0.009	0.046	0.119	0.924
PHE <sub>c</sub>	0.948	0.356	0.011	0.018	0.008	0.072	0.109	0.860
PHF <sub>1</sub>	0.892	0.333	0.009	0.017	0.010	0.096	0.167	0.924
PHF <sub>c</sub>	0.944	0.350	0.009	0.017	0.003	0.122	0.086	0.892

Los contenidos en la celda unidad calculados en base a 32 átomos de oxígeno se muestran en la Tabla 77, en la que también aparecen los contenidos de la celda unidad de la phillipsita de las tobas de Tenerife T8 encontradas por GARCÍA HERNÁNDEZ, et al 1994

TABLA 77.

Muestra	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	H <sub>2</sub> O
PHI	12.26	3.59	0.13	0.07	0.00	1.87	1.78	11.15
PHE <sub>1</sub>	12.11	4.21	0.13	0.20	0.11	0.58	1.50	11.71
PHE <sub>c</sub>	11.85	4.45	0.14	0.23	0.10	0.90	1.36	10.75
PHF <sub>1</sub>	11.60	4.33	0.12	0.22	0.13	1.25	2.18	12.02
PHF <sub>c</sub>	11.96	4.43	0.11	0.22	0.04	1.55	1.09	11.30
T8	11.03	4.94	----	0.05	0.28	3.25	1.59	10.42

En las siguientes tablas 78 y 79 aparecen las relaciones más habituales que se encuentran en la bibliografía.

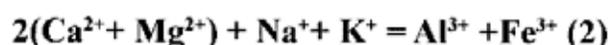
TABLA 78

Muestra	Si+Al	Si+Al+Fe	Si/Al	Si/Al+Fe	Si/Si+Al+Fe	Al+Fe
PHI	15.75	15.98	3.42	3.30	0.77	3.72
PHE <sub>1</sub>	16.32	16.45	2.88	2.79	0.74	4.34
PHE <sub>c</sub>	16.30	16.44	2.66	2.58	0.72	4.59
PHF <sub>1</sub>	15.93	16.05	2.68	2.61	0.72	4.45
PHF <sub>c</sub>	16.39	16.50	2.70	2.63	0.72	4.54
T8	15.97	----	2.23	2.23	0.69	----

TABLA 79

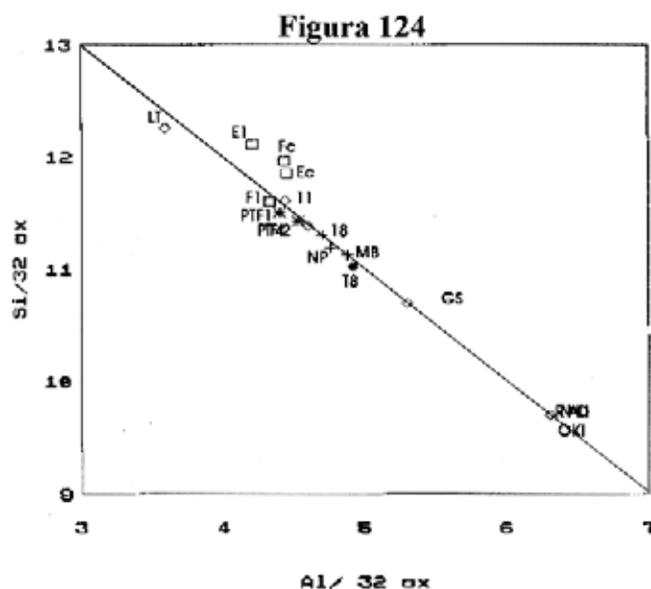
Muestra	Na+K(a)	Ca+Mg(b)	a/(a+b)	Sum.cat.	Ca+Mg/K+Na	Na/K	Ca/K	Ca/Na
PHI	3.65	1.87	0.661	3.79	0.02	1.05	0.00	0.00
PHE <sub>1</sub>	2.08	0.31	0.870	2.70	0.15	0.39	0.07	0.19
PHE <sub>c</sub>	2.26	0.33	0.873	2.92	0.15	0.66	0.07	0.11
PHF <sub>1</sub>	3.43	0.35	0.907	4.13	0.10	0.57	0.06	0.10
PHF <sub>c</sub>	2.64	0.26	0.910	3.16	0.10	1.42	0.04	0.03
T8	4.84	0.33	0.940	5.50	0.09	2.04	0.17	0.09

Para confirmar la exactitud de los análisis, dado que es muy difícil separar la zeolita de las impurezas, MING y MUMPTON (1989) recomiendan aplicar dos criterios dichos criterios son (1) cuando se recalcula en base a un particular número de átomos de oxígeno (en nuestro caso para la phillipsita es 32), la suma de Si+Al tiene que ser igual a la mitad de este número de oxígenos (en nuestro caso 16) si esta suma, no alcanza dicha cifra, se debe añadir el Fe, que no será una impureza y formará parte de la estructura; y (2) la suma de equivalentes de todos los cationes alcalinos y alcalino-térreos (cationes “cambiables”) debe ser igual a los equivalentes de  $Al^{3+} + Fe^{3+}$  o en base a sus átomos:



Si esta última igualdad no se cumple debe haber algo incorrecto en los análisis. Según los autores, si la suma de cationes es menor, puede haberse perdido Na durante el análisis, si esta suma es mayor, otras fases alcalinas o alcalino-térreas pueden estar presentes como impurezas en la muestra.

Si aplicamos estos dos criterios a nuestros análisis (tabla 78 y 79), vemos que la primera condición es solamente satisfecha por la muestra F<sub>1</sub> en la que el  $Fe^{3+}$  debe de formar parte de la estructura, al igual que la phillipsita utilizada como patrón, en cuanto al resto de las muestras ese Fe debe de ser una impureza, ya que la suma de (Si+Al) supera el 16, la mitad de los átomos de oxígeno. A pesar de no cumplir esta condición las seguiremos considerando pues existen diferencias importantes entre ellas. Esta condición queda comprobada al representar en la fig. 124, el contenido de Si frente al de Al de las phillipsitas procedentes de nuestro estudio, la phillipsita del lago Tecopa (L.T.) utilizada como patrón (SHEPPARD y FITZPATRICK, 1989), la phillipsita de Oki (O), (SHIBUE, 1981), las phillipsitas procedentes de las tobas italianas (NP, GS, MB) (DE GENNARO et al, 1983), la phillipsita estudiada por Rinaldi (RINALDI et al, 1974), las phillipsitas oceánicas (18,11) (SHEPPARD y GUDE, 1970) y las phillipsitas de Tenerife (PTF1, PTF42) estudiadas por DE GENNARO et al (1987) y la phillipsita de las tobas de Tenerife T8 (GARCÍA HERNÁNDEZ, et al, 1994). Donde se puede apreciar que las phillipsita del estudio que no satisfacen la primera condición (E1, Ec y Fc) se desplazan de la línea que marca la suma (Si + Al)=16.



Con respecto a la segunda condición, es de nuevo la  $F_1$  la más que se aproxima pues presenta una diferencia entre los dos valores de la igualdad (2) solo de 0.32, que bien podrían deberse a errores experimentales o quizá a existir otras fases alcalinas o alcalino-térreas que no han sido medidas, tal como  $\text{NH}_4^+$  que es probable que se encuentre en sus posiciones de cambio, puesto que estas muestras proceden de suelos cultivados y fertilizados químicamente, en esta muestra se ha determinado un 0.34% de  $\text{N}_2$ , que correspondería a 27.86 meq/100 g de  $\text{NH}_4^+$  si todo el  $\text{N}_2$  fuese  $\text{NH}_4^+$ .

Para el resto de las muestras esta diferencia es superior hasta un máximo de 1.67, la explicación podría ser la misma que la dada anteriormente, con respecto al  $\text{NH}_4^+$  e incluso otros cationes, que no son los habituales de esta zeolita en otros medios. A este respecto hemos de indicar que no existe referencia alguna en la bibliografía sobre la composición química de zeolitas en suelos cultivados, las únicas referencias existentes son las de zeolitas de los medios sedimentarios.

Por lo tanto, al igual que en el estudio de análisis de DRX tomamos como modelo a la muestra  $F_1$  por ser la más cristalina, coincidimos tomando esta muestra como la phillipsita más pura de las estudiadas; si bien la compararemos con las otras purificadas.

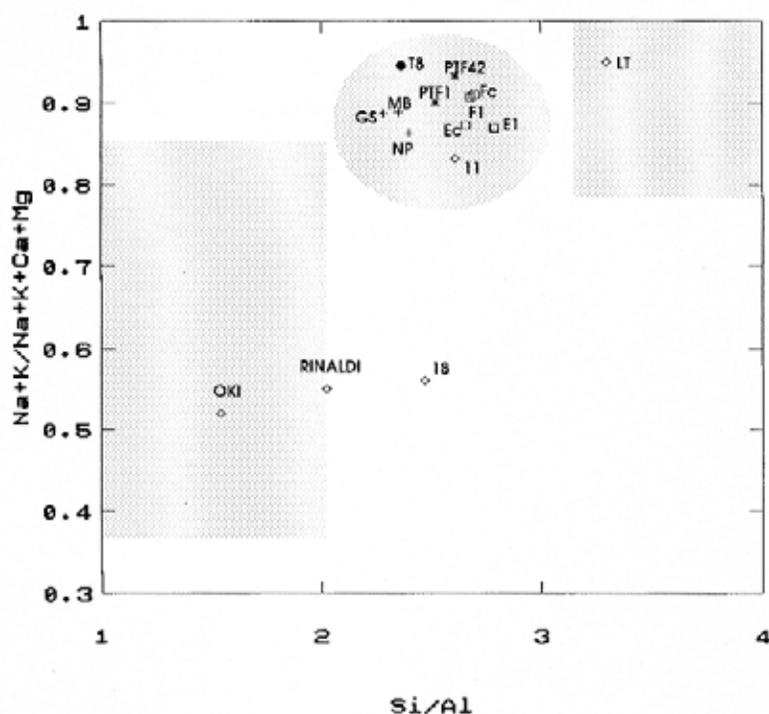
Su composición por tanto puede ser representada por la fórmula química calculada:



En la bibliografía encontramos que la fórmula química ideal, para la phillipsita es:  $\text{K}_2\text{Ca}_n\text{Na}_{2-n}\text{Al}_{4+n}\text{Si}_{12-n}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  donde  $n < 2$  (GALLI y GHITTONI, 1972). Si bien existe una gran variedad en la composición de las phillipsitas encontradas en la naturaleza

(GALLI y GHITTONI, 1972), en este sentido composicionalmente las zeolitas pueden ser agrupadas de acuerdo a la relación  $Si/(Al+Fe)$  que varía en las phillipsitas desde 1.3 hasta 3.4 (HAY, 1966). Dicha variabilidad es manifiesta en la figura 125 donde representamos la proporción de monovalentes a divalentes frente a la relación  $Si/(Al+Fe)$  de la phillipsitas citadas anteriormente.

Figura 125



Esta representación nos sugiere que las phillipsitas de nuestros suelos se pueden distinguir fácilmente de dos grupos de phillipsitas, las más aluminicas y las más silíceas según una clasificación basada en la relación  $Si/Al$  dada por SHEPPARD y GUDE (1970). Siendo las comprendidas entre 1.3 y 2.4 más aluminicas, procedentes de rocas ígneas máficas, este grupo generalmente tiene porcentajes de cationes alcalino-térreos más altos, que los otros dos grupos y en el que podemos enclavar a la phillipsita de Oki como la más aluminica, estando en el límite la phillipsita de Rinaldi.

Otro grupo, lo integran las más silíceas con la relación entre 2.6-3.4, la mayoría con  $Si/Al$  mayor de 3, proceden de tobas silíceas en depósitos lacustres salinos y tienen muy alto el porcentaje de cationes alcalinos. Dentro de este grupo se encuentra la phillipsita del Lago Tecopa que puede considerarse una de las silíceas de su especie.

Existe otro grupo intermedio de phillipsitas de 2.3 a 2.8, que proceden de medios oceánicos, estas son ricas en álcalis. Según la figura 125 en este grupo es donde se encuentran la mayoría de las phillipsitas señaladas anteriormente y la phillipsita de nuestro estudio siendo su relación  $Si/(Al+Fe)$  de 2.61, mucho más baja que la phillipsita utilizada como patrón, pertenece al grupo intermedio de las phillipsitas, muy análogas a las procedentes de los medios oceánicos.

Estos dos últimos grupos, oceánicas y lacustres, difieren en el catión alcalino predominante que viene dado por la relación  $Na/K$ . Las phillipsitas lacustres tienen sodio en exceso (HAY, 1964; SHEPPARD y GUDE, 1968), mientras que las oceánicas generalmente tienen potasio en exceso (SHEPPARD y GUDE, 1970). Dicha relación  $Na/K$  para nuestra phillipsita es de 0.57, hay un claro predominio de K en todas las muestras purificadas, por lo que se pueden considerar potásicas, a excepción de la muestra procedente de la  $F_c$  donde el predominio es de Na con una relación  $Na/K$  de 1.42 similar a la phillipsita patrón. En la figura 125 puede observarse que las más ricas en K se encuentran más abajo que las ricas en Na, nuestra phillipsita se encuentra próxima a las phillipsitas estudiadas en Tenerife por DE GENNARO et al (1989) y a la T8 de las tobas de Tenerife (GARCÍA HERNÁNDEZ, et al 1994), aunque el contenido de los cationes varía ya que nuestras phillipsitas parecen ser más potásicas mientras que las anteriormente citadas son más sódicas.

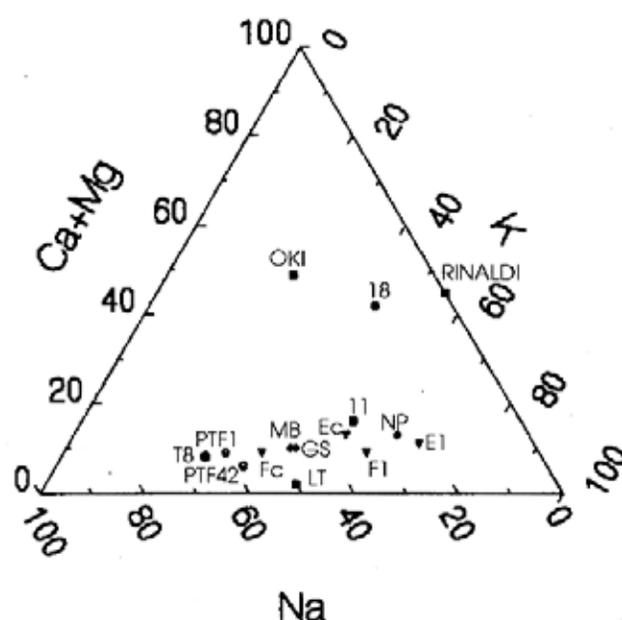
La relación  $Si/(Si+Al+Fe)$  que indica el porcentaje de Si en la estructura es de 0.72, lo que significa que existe un 72% de Si en la estructura.

En los cationes cambiables hay un claro predominio de K, en la tabla siguiente aparece el porcentaje en equivalentes de los cationes cambiables de la phillipsita patrón y la de nuestro estudio.

	Ca	Mg	Na	K
PHI	0	2	50	48
PHE <sub>l</sub>	5	8	24	63
PHE <sub>c</sub>	4	9	35	52
PHF <sub>l</sub>	3	6	33	58
PHF <sub>c</sub>	1	8	53	38
T8	5	1	63	31

La secuencia viene dada por:  $K > Na > Mg > Ca$ , con relación al Mg hemos de decir que aunque no se presenta en mucha cantidad, no es un catión frecuente en la phillipsita y cuya presencia puede ser debido en parte a la naturaleza del material de origen. La variabilidad en los cationes cambiables de las phillipsitas se pone de manifiesto en la representación triangular Na- K-(Ca + Mg) de la figura 126.

Figura 126



Respecto a las relaciones entre los cationes, los monovalentes (Na+K) que oscilan entre 2.08 y 3.43, exceden a los divalentes (Ca+Mg) que van desde 0.26 a 0.35, lo cual viene señalado por la relación  $(Ca + Mg)/(Na + K)$  que es de 0.10.

*Por lo tanto la phillipsita encontrada en los suelos de Fasnía tiene un contenido en Si intermedio entre las phillipsitas de los distintos medios, el Fe parece formar parte de su estructura, el predominio en los cationes cambiables es de K.*

*Las phillipsitas se encuentran en general cargadas de los cationes habituales Na, K, Ca, además de Mg, también es posible que se encuentre  $NH_4^+$  en sus posiciones de cambio, al permanecer en suelos altamente fertilizados.*



## **CONCLUSIONES**



Este estudio ha revelado que los suelos pumíticos del Sur de Tenerife presentan unas características muy peculiares en el complejo de cambio, derivadas en parte de la estructura vesicular de sus partículas y que responden a la naturaleza del material de origen, presentando unos valores de C.C.C considerablemente elevados considerando su textura gruesa. Se ha demostrado que la fracción arena es responsable de más de 56 % de la C.C.C. del suelo total.

En el transcurso de este estudio se diferenció claramente un grupo de suelos en el que fueron identificados minerales zeolíticos, fundamentalmente phillipsita, presentando en algunos casos contenidos importantes de este mineral que ha sido heredado del material de origen rico en zeolitas. A este grupo se le denominó "zeolita"; el resto de las muestras fueron reunidas en otro grupo que representó las propiedades generales de estos suelos y se denominó "pumita".

Los 4 perfiles estudiados en el capítulo 2 se corresponden a los dos grupos encontrados, siendo E y F pertenecientes al grupo "zeolita" y A y C al grupo "pumita".

## **1. CARACTERISTICAS MINERALOGICAS.**

El estudio mineralógico de la fracción arena señala que la mayoría de los minerales componentes de estos suelos pertenecen a la fracción ligera, obteniéndose como asociación

mineralógica: vidrio volcánico - feldespato, predominando el primero. Se destaca que la alteración sufrida en estos suelos ha sido moderada ya que persisten minerales fácilmente alterables. En relación a la fracción ligera encontramos que los contenidos en micas de alteración y vidrio volcánico son siempre significativamente menores en el grupo "zeolita". En cuanto a la fracción densa, las titanitas y los opacos de alteración son siempre significativamente superiores en el grupo "zeolita".

El análisis (DRX, SEM y TG) de los 4 perfiles estudiados en el capítulo 2 muestra que en los 2 perfiles del grupo zeolita (E y F) la presencia mayoritaria de phillipsita junto con feldespatos, aunque también se detecta la chabazita y otras posibles fases zeolíticas.

Generalmente la phillipsita aparece formando masas cristalinas pseudomorfas de los fragmentos vítricos. Los cristales de dicho mineral (5-20  $\mu\text{m}$  de largo y 1-3  $\mu\text{m}$  de ancho) tienen una típica simetría prismática pseudortorrómbica. No se observan en ningún caso signos de alteración, lo que parece sugerir la estabilidad de dicho mineral en este medio. La presencia preferencial de la phillipsita en el interior o como pseudomorfos de fragmentos vítricos, podría explicar en cierta medida la persistencia de dichos minerales en estos suelos.

Por otra parte los cristales de la chabazita son de pequeñas dimensiones (1 $\mu\text{m}$ ) y con formas romboédricas, semejando cubos, integrados uno dentro del otro. El pequeño tamaño del cristal es la probable causa de que no sean detectadas por DRX.

La phillipsita se encuentra distribuida en las tres fracciones estudiadas, aunque la mayor concentración del mineral se ha detectado en la fracción arena y limo así como en los horizontes profundos. En la fracción arcilla, junto con esta zeolita, se ha identificado esmectita que normalmente aparece asociada a las zeolitas. Los análisis termogravimétricos ponen de manifiesto en el grupo "zeolita" dos pérdidas importantes de agua, una primera de agua higroscópica (90°C) y una segunda pérdida (130°-150°C) atribuida al agua zeolítica.

Los suelos no zeolíticos (A y C) se caracterizan por la escasa cristalinidad de sus minerales; predominan feldespatos y en la fracción arcilla se presentan minerales de neoformación como la haloisita y arcillas fibrosas del tipo de las sepiolitas. Los análisis termogravimétricos de estos suelos muestran una pérdida importante y gradual de agua que se ha atribuido a la presencia de compuestos amorfos.

## 2. CARACTERISTICAS DEL COMPLEJO DE CAMBIO.

A. Con respecto al suelo total el grupo zeolita presentó tanto con Ba como con  $\text{NH}_4$ , mayores contenidos en Na y K que el grupo "pumita". Asimismo, los valores de C.C.C. (con Ba y  $\text{NH}_4$ ) fueron mayores en el grupo "zeolita". En el grupo "zeolita" tanto los contenidos de Na y K por un lado como los valores de C.C.C. por el otro están estrechamente correlacionados con el porcentaje en zeolitas.

Con respecto a la fracción arena existe la misma tendencia observada en el suelo total, lo que corrobora que las zeolitas están asociadas a esta fracción.

En el grupo zeolita el comportamiento de intercambio depende del extractante utilizado y responde a la selectividad de la zeolita presente en el suelo. Mientras que en el grupo pumita este comportamiento es independiente del extractante, a excepción del Na de cambio.

Respecto a la determinación de la C.C.C. en el grupo zeolita, tanto el método de BOWER como el de MERCER y AMES modificado son igualmente válidos y correlacionables con el porcentaje de zeolitas.

A partir de la estimación semicuantitativa del porcentaje de zeolita por DRX se establecieron 4 grupos de suelos entre los cuales existen diferencias significativas en el Na y K de cambio y la C.C.C. Asimismo estas variables discriminan los suelos pumíticos.

### B. SELECTIVIDAD

Los resultados ponen en evidencia la poca afinidad de la zeolita presente en los suelos por los cationes divalentes y por el Li, mostrando una marcada selectividad hacia el  $\text{K}^+$ . Este comportamiento es característico de la phillipsita, a excepción del Ba.

## 3. SALINIDAD-SODICIDAD

Un alto porcentaje de suelos se pueden considerar afectados por sales. Los resultados indican que los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  son los responsables de la salinidad en estos suelos. En cuanto la sodicidad existe un elevado porcentaje de suelos con un nivel de sodicidad alto, llegando incluso hasta alcanzar el 65% de ESP. Se ha demostrado que no se puede

aplicar la relación RSI-SAR establecida por el USSL en estos suelos ya que está basada en un coeficiente de intercambio Na-(Ca+Mg) muy inferior al encontrada en nuestros suelos.

#### 4. PHILLIPSITA SEPARADA DE LOS SUELOS.

##### A. CARACTERIZACION MINERALOGICA

El método seguido para la separación y purificación de las phillipsitas no es totalmente efectivo debido a que el vidrio parcialmente zeolitizado se incorpora a la fracción ligera junto con la phillipsita.

Este tratamiento ha confirmado el hecho de que las zeolitas aparezcan como pseudomorfos de los fragmentos vítricos y ha permitido ver, en ocasiones, la disposición de los cristales de la phillipsita paradójicamente hacia el interior.

Encontramos que la phillipsita purificada del horizonte F1 es la más cristalina y presenta efectos más intensos que las procedentes de los otros suelos, presentando unas características de difracción y un comportamiento térmico similares a las phillipsitas descritas en la bibliografía consultada.

##### B. COMPOSICION QUIMICA.

La composición de la phillipsita de estos suelos puede ser representada por la fórmula química:



Donde el Fe forma parte de su estructura. Se encuentra cargada de los cationes habituales Na, Ca y K con predominio de este último, además de Mg.

Tiene una composición intermedia en sílice, muy próximas a las phillipsitas de las tobas de Tenerife y se pueden distinguir fácilmente de las más alumínicas y más silíceas.

## **BIBLIOGRAFIA**



ALONSO, J.J. 1989.

Estudio volcanoestratigráfico y volcanológico de los piroclastos sálicos del Sur de Tenerife. Secretariado de Publicaciones. Universidad de La Laguna. 257pp.

AMES, L.L. 1960.

Cation sieve properties of clinoptilolite. *Am. Mineral.* 45:689-700.

AMES, L.L. 1964.

Some zeolite equilibria with alkali metal cations. *Amer. Mineral.* 49:127-145.

AMES, L.L. 1967.

Zeolite removal of ammonium ions from agriculture and other wastewaters. *Proc. Pac. Northwest Ind Waste Conf., 13th.* Wash. State Univ., Pullman.

ANCOECHEA, E., J.M. FUSTER, E. IBARROLA, A. CENDRERO, J. COELLO, F. HERNAN, J.M. CANTAGREL y C. JAMOND. 1989.

Volcanic evolution of the Island of Tenerife (Canary Islands) in the light of new K-Ar data. *J. Volcanol. Geth. Res.* vol. 44: 231-249.

ASDUROV, H.F., POPESCU, y M. CONSTANTINESCU. 1978.

Soluri si roci cu continut ridicat de potasiu schimbabil. *An. Inst. Cerc. Pedol. Agrochim.* 43:115-123.

BABCOCK, K. L. 1960.

Evidence for sodium fixation in salt-affected soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 24:85-86.

BALDAR, N.A., y L.D. WHITTIG. 1968.

Occurrence and synthesis of soil zeolites. *Soil Sci. Am. Proc.* 32:235-238.

BARBARICK, K.A., y H.J. PIRELA. 1984.

Agronomic and horticultural uses of natural zeolites: A review. p. 93-103. En W. G. Pond and F.A. Mumpton (ed.) *Zeo-agriculture: Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture.* Westview Press, Boulder, CO.

BARRER, R. M. 1950.

Ion-exchange and ion-sieve processes in crystalline zeolites. *J. Chem. Soc. London.* p.2372.

BARRER, R. M., y L.HINDS. 1953.

Ion-exchange in crystals of analcite and leucite. *J. Chem. Soc. London, Part 2:* 1879-1888.

BARRER, R.M. y B.M. MUNDAY. 1971.

Cation exchange reactions of a sedimentary phillipsite. *J. Chem. Soc.(A):* 2904-2909.

BARRER,R.M.,y J.KLINOWSKI. 1972.

Influence of framework charge density on ion-exchange properties of zeolites. *J.Chem.Soc.Faraday*. I. 68:1956-1963.

BARRER,R.M.1978.

Cation-exchange equilibria in zeolites and feldespathoids. p. 385-401. En L.B. Sand and F.A. Mumpton (ed.)*Natural zeolites: Occurrence, properties, use*. Pergamon Press Inc., Elmsford, NY.

BISH,D.L. 1984.

Effects of exchangeable cation composition on the thermal expansion/contraction of clinoptilolite. *Clay and Clay Mineral* 32: 444-452.

BLACK,C.A., D.D. EVANS,J.L. WHITE,L.E.ENSMINGER y F.E.CLARCK. 1965.

*Methods of Soil Analysis . Part 2*. American Society of Agronomy . INC., Publisher, Madison, Wisconsin, USA.

BOLES,J.R. 1977.

Zeolites in deep-sea sediments. p.132-164. En F.A.Mumpton (ed) *Mineralogy and geology of natural zeolites*. Short Course Notes 4. Mineral Soc. Am.,Washington, DC.

BOOTH,B. 1973.

The Granadilla pumice deposit of southern Tenerife, Canary Islands. *Proc. Geol.Assoc.* 84:353-370.

BOWER,C.A.; R.R. REITEMEIER y M.FIREMAN.1952.

Exchange cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Sci.* 73:251-261.

BOWER, C. A., y J.T. HATCHER. 1962.

Characterization of salt-affected soils with respect to sodium. *Soil Sci.* 93:275-280.

BRECK,D.W. 1974.

*Zeolite molecular sieves*. John Wiley and Sons, N.Y.

BROCKHEIM,J.G., y T.M. BALLARD.1975.

Hydrothermal soils of the crater of Mt. Baker, Washington. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39:997-1001.

BROGOWSKI,Z.,B. DOBRZANSKI, y J.KOCON.1980.

Morphology of natural zeolites soil as determined by electron microscopy. *Bull. Acad. Pol. Sci.* 27:115-117.

BROGOWSKI,Z.,B. DOBRZANSKI, J.KOCON y E. ZANIEWSKA-CHLIPALSKA. 1983.

The possibility of zeolites occurrence in the soils of Poland. *Zesz. Probl. Postepow Nank Roln.* 220: 489-494.

BROWN,G.,J.A. CATT, y A.H. WEIR. 1969.

Zeolites of clinoptilolite-heulandite type in sediments of south-east England. *Mineral. Mag.* 37:480-488.

CARRACEDO,J.C. 1979.

Palcomagnetismo e historia volcánica de Tenerife. *Aula de Cultura de Tenerife.* 82 pp.

COCHRAN,P.H.,L.BOERSMA,y C.T. YOUNGBERG. 1967.

Thermal properties of a pumice soil. *Soil Sci. Amer.Proc.* 31:454-459.

CHICHESTER F.W.,C.T.YOUNBERG y M.E.HARWARD. 1969.

Clay mineralogy of soils formed on Mazama Pumice. *Soil Sci. Amer. Proc.* 33: 115-120.

COLELLA,C., R. AIELLO y R. SERSALE. 1973.

Genesis, occurrence and properties of zeolitic tuff. *Rend. Soc. Ital. Min. Petr.* 29:439-451.

COLELLA,C., M. DE GENNARO,E. FRANCO, y R. AIELLO .1982.

Estimation of zeolite content in neapolitan yellow tuff.1. Phillipsite in nearly monozeolitic deposits. *Ren. Soc. Ital. Min. Petr.*38 (3):1423-1427.

COLELLA,C.,y R. AIELLO. 1988.

Ammonium removal from tannery sewages by selective ion exchange using natural phillipsite. *En Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites.*pp 491-500.

CURBELO MUJICA,C. 1982.

Contribución al estudio de los suelos ácidos de la Isla de Tenerife. *Memoria de Licenciatura.* Universidad de La Laguna.

DE GENNARO, M. y E. FRANCO.(1979).

Arricchimento e separazione delle zeoliti di rocce piroclastiche. *L'Industria Mineraria.* (30): 329-336.

DE GENNARO,M;C.COLELLA,E.FRANCO y R.AIELLO. 1983.

Italian zeolites 1. Mineralogical and technical features of Neapolitan yellow tuff. *Industrial Minerals.* 186:47-53.

DE GENNARO,M., P. DI GIROLAMO, P.MIRRA y V. MORRA. 1987.

Phillipsite in some pyroclastic flows from Tenerife (Canary Islands). *Rend. Acc.Sc.Fis. Mat.* 133-159.

DEL CASTILLO, M; A.RODRIGUEZ; I.TRUJILLO; y F.GUTIERREZ. 1991.

Sobre la presencia de phillipsita en suelos derivados de tobas sálicas (punitas) del sur de Tenerife. Islas Canarias. En Comunicaciones de la XVIII Reunión Nacional de Suelos, Tenerife, 1991. 493-506.

DONAHOE, R.J., y J.G. LIOU. 1984

Synthesis and characterization of zeolites in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . *Clays Clay Miner.* 32:433-443.

DUDAS M.J. y M.E. HARWARD. 1975a.

Weathering and authigenic halloysita in soil developed in Mazama Ash. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 39:561-566.

DUDAS M.J. y M.E. HARWARD. 1975b.

Inherited and detrital 2:1 type phyllosilicates in soils developed from Mazama Ash. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 39:571-576.

EL-NAHAL, M.A., y L.D. WHITTIG. 1973.

Cation exchange behavior of zeolitic sodic soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37:956-958.

ESPINO-MESA, M. 1990.

Caracterización de la acidez en suelos de origen volcánico. Tesis Doctoral. Universidad de La Laguna.

FERNANDEZ-CALDAS. 1981.

Capacidad de uso y fertilidad de los suelos de las Islas Canarias. I. Tenerife. Proyecto financiado por la CAYCIT. Ejecución CEBAT. 1977-1981.

FERNANDEZ-CALDAS, E., M. TEJEDOR, y P. QUANTIN. 1982.

Suelos de regiones volcánicas de Tenerife. Islas Canarias. CSIC-Secretariado de Publicaciones ULL, Colección Viera y Clavijo, IV, 250 pp.

FLANIGEN, E.M. y F.A. MUMPTON.

Commercial properties of natural zeolites. p. 165-175. En F.A. MUMPTON (ed.), *Mineralogy and geology of natural zeolites. Reviews in mineralogy vol. 4*, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

FRANKART, R.P. Y A.J. HERBILLON. 1970.

Présence et genèse d'analcime dans les sols sodique de la Basse Ruzizi (Burundi). *Bull Groupe Franc. Argiles* 22: 79-89.

FUGII, S. 1974.

Heavy metal adsorption by pulverized zeolites. *Japan Kokai* 74,079,849, 1 Aug. 1974. 2pp.

- FUSTER, J.M., V. ARAÑA, J.L. BRANDLE, M. NAVARRO, U. ALONSO y A. APARICIO. 1968.  
Geología y volcanología de las Islas Canarias. Tenerife. Inst. Lucas Mallada (España). Int. Symp. Volcanol., spec. Publ. 158 pp.
- GALLI, E. y A.G., GHITTONI. 1972.  
The crystal chemistry of phillipsites. *Amer. Mineral.* 57: 1125-1145.
- GARCIA HERNANDEZ J.E., J.E. NOTARIO, M.GLEZ. 1989a.  
Presencia de zeolitas en las tobas sálicas del sur de la Isla de Tenerife. *Abstr. XXIX Cong. Nac. Esp. Cer. y Vidrio*, 78.
- GARCIA HERNANDEZ J.E., J.S. NOTARIO y M. GONZALEZ. 1989b.  
Propiedades de intercambio iónico en tobas sálicas pumíticas del sur de la Isla de Tenerife. *An. Edaf. y Agrobiol.*
- GARCIA-HERNANDEZ, J.E.; GONZALEZ, M, NOTARIO, J.S. Y CACERES, J.M. 1993.  
Quantitative determination of phillipsite in tuffs based on its cation-exchange properties. *Reactive Polymers*, 19: 225-231.
- GARCIA-HERNANDEZ, J.E.; NOTARIO DEL PINO, J.S; GONZALEZ MARTIN, M; HERNAN REGUERA, F. y RODRIGUEZ LOSADA, J.A. 1994.  
Zeolites in pyroclastic deposits in southeastern Tenerife (Canary Islands). *Clays clay Miner.* En prensa.
- GIBSON, E.K., S.J. WENTWORTH, y D.S. MCKAY. 1983.  
Chemical weathering and diagenesis of a cold desert soil from Wright Valley, Antarctica: An analog of Martian weathering processes. *J. Geophys. Res.* 88:A912-A928.
- GONZALEZ MARTIN, M. 1994.  
Depuración de aguas residuales sobre zeolitas naturales. Tesis Doctoral. Universidad de La Laguna.
- GORBUNOV, N.I., y A.V. BOBROVITSKIY. 1973.  
Distribution, genesis, structure, and properties of zeolites. *Sov. Soil Sci.* 5:351-359.
- GOTTARDI, G. 1978.  
Mineralogy and crystal chemistry of zeolites. p 31-44. En L.B. Sand and F.A. Mumpton (ed.) *Natural zeolites*. Springer-Verlag New York, Inc., Secaucus, NJ.
- GRAHAM, R.C., y A.R. SOUTHARD. 1983.  
Genesis of a Vertisol and an associated Mollisol in northern Utah. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47:552-559.

GUDE,A.J., 3rd. 1981.

X-ray powder diffraction of common zeolites in sedimentary rocks. p 219-225. En F.A. MUMPTON (ed.), Mineralogy and geology of natural zeolites. Reviews in mineralogy vol. 4, Mineralogical Society of America, Washington,D.C.

GUPTA, R. K., C.P. SINGH, y I. P. ABROL. 1985.

Determining cation exchange capacity and exchangeable sodium in alkali soils. Soil Sci. 139:326-332.

HAGIWARA, H. 1980.

Fumigant insecticide composition. Japan Kokai 80,085,503, 27 Junio, 1980. 2pp.

HAUSEN,H. 1955.

Contributions to the geology of Tenerife. Soc. Sci.Fennica. Com.Phys. Math. 18-1. 271 pp.

HARWOOD,J.E. y A.L. KHUN.1970.

A colorimetric method for ammonia in natural waters. Water Resour. Res. 4: 805-811.

HAWKINS,D.B. 1981.

Kinetics of glass dissolution and zeolite formation under hydrothermal conditions. Clays Clay Miner. 229:331-340.

HAY,R.L. 1963.

Stratigraphy and zeolitic diagenesis of the John Day Formation of Oregon. Univ, Calif. Berkeley Publ. Geol.Sci. 42:199-262.

HAY,R.L.1964.

Phillipsite of saline lakes and soils. Amer. Mineral.49:1366-1378.

HAY,R.L. 1966.

Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks. GeolSoc.Amer.Pap.85, 135pp.

HAY,R.L. 1970

Silicate reactions in the three lithofacies of a semiarid basin Olduvai gorge,Tanzania. Mineral Soc. Amer. Spec. Pap. 3: 237-255.

HAY,R.L. 1978.

Geologic occurrence of zeolites. p 135-143. En L.B. Sand and F.A. Mumpton(eds.), Natural Zeolites: Occurrence,properties, use. Pergamon Press, New York.

HAYASHIZAKI, T y N, TSUNEJI. 1973

Acaricidal composition containing lime-nitrogen. Japan Kokai 73,031,888, Octubre 1973, 4pp.

HERSHEY,D.R.,J.L.PAUL y R.M.CARSON.1980.

Evaluation of potassium-enriched clinoptilolite as a potassium source of potting media. Hort. Sci. 15:87-89.

HOSS,H, y R.ROY. 1960.

Zeolite studies III: On natural phillipsite, gismondite, harmotome, chabazite, and gmelinite. Beit. zur Miner. Pet. 7:389-408.

HSU,S.C.,S.T.WANG y T.H. LIN.1967.

Effect of soil conditioner on Taiwan soils. I. Effects of zeolite on physio-chemical properties of soils. J. Taiwan Agric. Res. 16:50-57.

JACOB,J.S.y B.L. ALLEN. 1990.

Persistence of a zeolite in tuffaceous soils of the Texas Trans-Pecos. Soil Sci. Soc. Am. J. 54:549-554.

KASTNER, M. y S.A. STONECIPHER. 1978.

Zeolites in pelagic sediments of the Atlantic, Pacific and Indian Oceans. En L.B. Sand and F.A. Mumpton (eds.), Natural Zeolites: Occurrence, properties, use. Pergamon Press, New York.

KELLEY, W.P. 1948.

Cation exchange in soils. Waverly Press, Baltimore.

KELLEY, W.P. 1957.

Adsorbed Na<sup>+</sup>, cation-exchange-capacity and percentage Na<sup>+</sup>-saturation of alkali soils. Soil Sci. 41:367-382.

KILMER, V.J.,y L.J.ALEXANDER. 1949.

Methods of making mechanical analysis of soils. Soil Sci. 68:15-24.

KIRKMAN,J.H. 1976.

Clay mineralogy of Rotomahana sandy loam soil, North Island, New Zealand. N. Z. J. Geol. Geophys. 19:35-41.

KLAGES,M.G. 1978.

Clay minerals of Montana soils formed on volcanic parent materials. Soil Sci. Soc. Am.J. 42:830-833.

KOELLIKER,J.K.,J.R. MINER,M.L.HELLICKSON, y H.S.NAKAUE.1980.

A zeolite-packed air scrubber to improve poultry house environments. Trans. ASAE 23:157-161.

KONDO,N.y B. WAGAI. 1968.

Experimental use of clinoptilolite-tuff as dietary supplement for pigs. Yotonkai, May 1968, p:1-4.

LEVY,A. 1825.

Article X. Description of two minerals by Mr. A. Levy, M.A. of the University of Paris. Ann. Phil.New Ser. London. 10:361-363.

LEWIS,D. 1963.

En The hydrolysis of cations. C. F. Baes and R. E. Mesmer (eds.).1976. Wiley-Interscience, New York,p.96.

LEWIS,M.D.,F.D.MOORE,III,y K.L. GOLDSBERRY.1984.

Ammonium-exchanged clinoptilolite and granulated clinoptilolite with urea as nitrogen fertilizers. En W.G. Pond y F.A. Mumpton (eds.),Zeo-agriculture: Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture. Westview Press, Boulder,CO. p. 105-111.

LOVEDAY,J.1985.

Salt affected soils in Australia (Hungarian), Agrochemia es talajtan 34, 179.

MARINER,R.H.,y R.C. SURDAM. 1970.

Alkalinity and formation of zeolites in saline alkaline lakes. Science 170:977-980.

McCASLIN,B.D. y D.H. BOYLE.1980.

Report of research on "soil conditioners". New Mexico Univ. Agric. Sta. Res. Rept.411.

MERCER,B.W.,L.L. AMES,Jr,C.T. TOUHILL,W.J. VAN SLYKE, y R.B. DEAN. 1970.

Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange. J: Water Pollut. Control Fed. 42:R95-R107.

MERCER, B.W. y AMES,L.L. 1978.

Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment. En Natural Zeolites: Occurrence, properties, use, L.B. Sand y F.A. Mumpton (eds.) Pergamon Press, New York.

MINATO,H. 1968.

Characteristics and uses of natural zeolites. Koatsugasu 5:536-547.

MINER,J.R.1984.

Use of natural zeolites in treatment of animal wastes. p.257-262. En W.G.Pond and F.A.Mumpton (ed.) Zeo-agriculture: Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture. Westview Press, Boulder,CO.

MING,D.W., y J.B. DIXON. 1982

Zeolite distribution in soils on the Catahoula Formation of Texas Coastal Plain. Agron. Abstr.,p 282.

- MING D.W. y J.B. DIXON.1986.  
Clinoptilolite in South Texas soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50:1618-1622.
- MING,D.W., y J.B. DIXON.1987.  
Zeolites recent developments in soil mineralogy. *Transactions of the XIII Congress of the International Society of Soil Science: Symposia Papers,1987,vol.v*, pp 371-382 Hamburg, West Germany, Aug. 13-20, 1986.
- MING,D.W.,y J.B. DIXON. 1987.  
Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method. *Clays Clay Miner.* 35:463-468.
- MING, D.W. y J.B. DIXON.1988.  
Occurrence and weathering of zeolites in soil environments. En *Occurrence, properties and utilization of natural zeolites*, D. Kallo y H.S. Sherry (eds.). Akademiai Kiado. Budapest.
- MING,D.W.,y F.A. MUMPTON. 1989.  
Zeolites in soils. En J.B.Dixon and S.B. Weed (eds.), *Minerals in soil environments*, 2nd ed.,Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin.
- MUMPTON, F. A. 1973.  
Worldwide deposits and utilisation of natural zeolites. *Indust. Miner.* 73:30-45.
- MUMPTON,F.A., y W.C. ORMSBY. 1976.  
Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy. *Clays clay miner.* 24 :1-23.
- MUMPTON,F.A., y P.H. FISHMAN. 1977.  
The application of natural zeolites in animal science and aquaculture. *J. Anim. Sci.* 45:1188-1203.
- MUMPTON,F.A.1984.  
*Flammae et fumus proximi sunt: The role of natural zeolites in agriculture and aquaculture.* En W.G. Pond y F.A. Mumpton (cd) *Zeo-agriculture. use of natural zeolites in agriculture and aquaculture.* Westview Press, Boulder,CO.
- MUNSON,R.A. y R.A. SHEPPARD. 1974.  
Natural zeolites: Their properties, occurrences and uses. *Miner. sci: Eng.* 6:19-34.
- MURPHY,J. y J.R. RYLEY. 1962.  
A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *An. Chem. Acta.* 27: 31-36.

MURRAY, J. y A. F. RENARD. 1891.

Report on deep-sea deposits. Report on Scientific Results of the Voyage of H.M.S. Challenger During the Years 1873-76, Neill and Co., Edinburgh, 520 pp.

NAKAMURA, T y H. SHIMIZU. 1978.

Stabilization of agrochemicals with zeolite. Japan Kokai 78,115,810, 10 Sep.1980. 9pp.

NISHITA, H., R. M. HAUG y M. HAMILTON. 1968.

Influence of minerals on Sr90 and Cs137 uptake by bean plants. Soil Sci. 105:237-243.

NISHITA, H., y R. M. HAUG. 1972.

Influences of clinoptilolite on Sr90 and Cs137 uptakes by plants. Soil Sci. 114:149-157.

NORTHCOTE, K. L. y J. K. M. SKENE. 1972.

Australian soils with saline and sodic properties. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization Soil Publ. n. 27.

NOTARIO DEL PINO, J. S. 1992.

Síntesis de fertilizantes P-K de liberación lenta a partir de tobas ricas en zeolitas. Tesis Doctoral. Universidad de La Laguna.

OLSEN, S. R., C. V. COLE, F. S. WATANABE y L. A. DEAN. 1954.

Estimation of available phosphorus in soil by extraction with sodium bicarbonate. U.S. Dep. of Agric. Circ. 939.

OKAZAKI, R., H. W. SMITH y C. D. MOODIE. 1962.

Development of a cation exchange capacity procedure with few inherent error. Soil Sci. 93: 343-349.

OKAZAKI, R., H. W. SMITH y C. D. MOODIE. 1963.

Hydrolysis and salt retention errors in conventional cation exchange capacity procedures. Soil Sci. 96: 205-209.

OKAZAKI, R., H. W. SMITH y C. D. MOODIE. 1964.

Some problems in interpreting cation exchange capacity data. Soil Sci. 97: 202-208.

ONAGI, T. 1965.

Evaluation of treatment of chicken droppings with zeolite-tuff powder. Rpt. Yamagata Stock Raising Inst., Yamagata, Japan.

OVERSTREET, R., J. C. MARTIN, y H. M. KING. 1951.

Gypsum, sulfur and sulfuric acid for reclaiming and alkali soil of the Fresno series. Hilgardia 21:113-127.

OVERSTREET,R. y R. K. SCHULZ. 1958.

The effect of rice culture on a nonsaline sodic soil of the Fresno series. *Hilgardia* 27:319-332.

PASSAGLIA,E. D. PONGILUPPI y R. RINALDI. 1977.

Merlinoite, a new mineral of the zeolite group. *N. Jb. Miner.Mh.* 8:355-364.

PEREZ MATEOS, J. 1965.

Análisis mineralógico de arenas; métodos de estudio. *Manuales de Ciencia Actual*, nº 1. Publicaciones del Patronato Alonso de Herrera. CSIC. 250 pp.

PIRELA,H.J.,D.G. WESTFALL, y K.A. BARBARICK. 1984.

Use of clinoptilolite in combination with nitrogen fertilization to increase plant growth. p. 113-122. En W.G. Pond y F.A. Mumpton (ed.) *Zeo-agriculture: Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture*. Westview Press, Boulder,Co.

POLEMIO,M. y J.D. RHOADES. 1977.

Determining cation exchange capacity: A New procedure for calcareous and gypsiferous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41:524-527.

POND, W.G., y F.A. MUMPTON (eds.). 1984.

*Zeo-agriculture: Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture*. Westview Press, Boulder,Co.

POND,W.G. y J.YEN. 1984.

Physiological effects of clinoptilolite and synthetic zeolite A in animals. p 127-142. En W.G. Pond y F.A. Mumpton (ed.) *Zeo-agriculture: Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture*. Westview Press, Boulder,Co.

PORTEGIES ZWART,R.,A.P.A. WINK ,y J.VAN SCHUYLENBORGH. 1975.

The weathering of zeolitic and non-zeolitic calcareous material in a lacustrine plain in South-Central Italy. *Geoderma* 14:277-295.

RICHARDS,L.A.(ed). 1954.

Diagnosis and improvement of saline and alkaline soils, *USDA handbook nº 60*. U.S. Department of Agriculture, Washington D.C.

RINALDI,R.,PLUTH,J.J. y SMITH,J.V. 1974.

Zeolites of the phillipsite family. Refinement of the crystal structures of phillipsite and harmotome. *Acta Cryst.*B30:2426-2433.

RHOADES,J.D.,y B.B. KRUEGER. 1968.

Extraction of cations from silicate minerals during the determination of exchangeable cations in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 32:488-492.

RODRIGUEZ, C.M. 1976.

Estudio de los vertisoles y suelos con caracter vértico de las Islas Canarias Occidentales (Tenerife, La Palma y Gomera). Tesis Doctoral. Universidad de La Laguna.

RODRIGUEZ, A., N. FEDOROFF, M.L. TEJEDOR y E. FERNANDEZ-CALDAS. 1980.

Observaciones preliminares sobre la alteración en los suelos fersialíticos sobre materiales volcánicos (Islas Canarias). Anal. Edaf. y Agrob. XXXIX: 1923-1940.

RODRIGUEZ, A., M.C. PEREZ ANGLES, M.C. DIEZ DE LA LASTRA y E. FERNANDEZ CALDAS. 1982.

Estudio microscópico de algunos aridisoles de las Islas Canarias. An. Edaf. y Agrobiol., XLI (9-10) :1687-1746.

RODRIGUEZ, W. 1986.

La agricultura de exportación en Canarias (1940-1980). Consejería de Agricultura, Canarias. 521pp.

SCHULZ, R.K., R. OVERSTREET, y I. BARSHAD. 1964.

Some unusual ionic exchange properties of sodium in certain salt-affected soils. Soil Sci. 99 :161-165.

SERSALE, R. 1959.

Analogie costituzionali fra il tufo giallo napoletano ed il tufo giallo della Gran Canaria. Rend. Acc. Sc. Fis. Mat. (26): 441-453.

SERSALE, R. 1978.

Occurrences and uses of zeolites in Italy p.285-302. En L.B. Sand and F.A. Mumpton (eds.). Natural zeolites : Occurrence, properties, use. Pergamon Press, New York.

SHERMAN, J.D. 1977.

Ion exchange separations with molecular sieve zeolites. Linde Molecular Sieves. Ion exchange Bulletin. Union Carbide Corp., NY. pp 1-36.

SHIBUE, Y. 1981.

Cation-exchange reactions of siliceous and aluminous phillipsites. Clays & clay minerals. 29:397-402.

SHEPPARD, R.A. y A.J. GUDE 3rd. 1968.

Distribution and genesis of authigenic silicate minerals in tuff of Pleistocene Lake Tecopa, Inyo County, California. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 597, 38 pp.

SHEPPARD, R.A. y A.J. GUDE 3rd. 1969.

Diagenesis of tuffs in the Barstow Formation, San Bernardino County, California. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 634, 35pp.

- SHEPPARD,R.A.,A.J. GUDE 3rd, y J.J. GRIFFIN.1970  
Chemical composition and physical properties of phillipsite from the Pacific and Indian Oceans. Amer. Mineral. 55:2053-2062.
- SHEPPARD,R.A. y A.J. GUDE 3rd. 1971.  
Sodic harmotome in lacustrine pliocene tuff near Wikieup, Mohave County, Arizona. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 750, 50-55.
- SHEPPARD,R.A. y A.J. GUDE 3rd. 1973.  
Zeolites and associated authigenic silicate minerals in tuffaceous rocks of the Big Sandy Formation, Mohave County, California. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 830, 36pp.
- SHEPPARD,R.A.y J.J. FITZPATRICK. 1989.  
Phillipsite from silicic tuffs in saline, alkaline-lake deposits. Clays and Clay minerals, 37 n° 3:243-247.
- SHERRY,H.S. 1969.  
The ion-exchange properties of zeolites. En J.A. Marinsky(ed) Ion exchange. Vol.2. Marcel Dekker Inc.,N.Y. p. 89-93.
- SHERRY,H.S. 1971.  
Cation exchange on zeolites. En R.F. Gould (ed) Molecular sieve zeolites-I. Adv. Chem. Ser. 101:350-379.
- SOIL SURVEY STAFF.1975.  
Soil Taxonomy: A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. USDA-SCS Agric. Handb. 436.U.S. Gov. Print. Office, Washington,D.C.
- SOUTHARD, A.R., y P.T. KOLESAR. 1978.  
An exotic source of extractable potassium in some soils of northern Utah. Soil Sci. Soc. Am. J. 42:528-530.
- SPIERS,G.A., S. PAWLUK, y M.J. DUDAS. 1984.  
Authigenic mineral formation by solodization. Can.J.Soil.Sci. 64:515-532.
- STEINFINK,H. 1962.  
The crystal structure of the zeolite, phillipsite. Acta Cryst. 15:644-651.
- STONECIPHER, S.A. 1976.  
Origin, distribution, and diagenesis of phillipsite and clinoptilolite in deep-sea sediments: Chem. Geol. 17: 307-318.

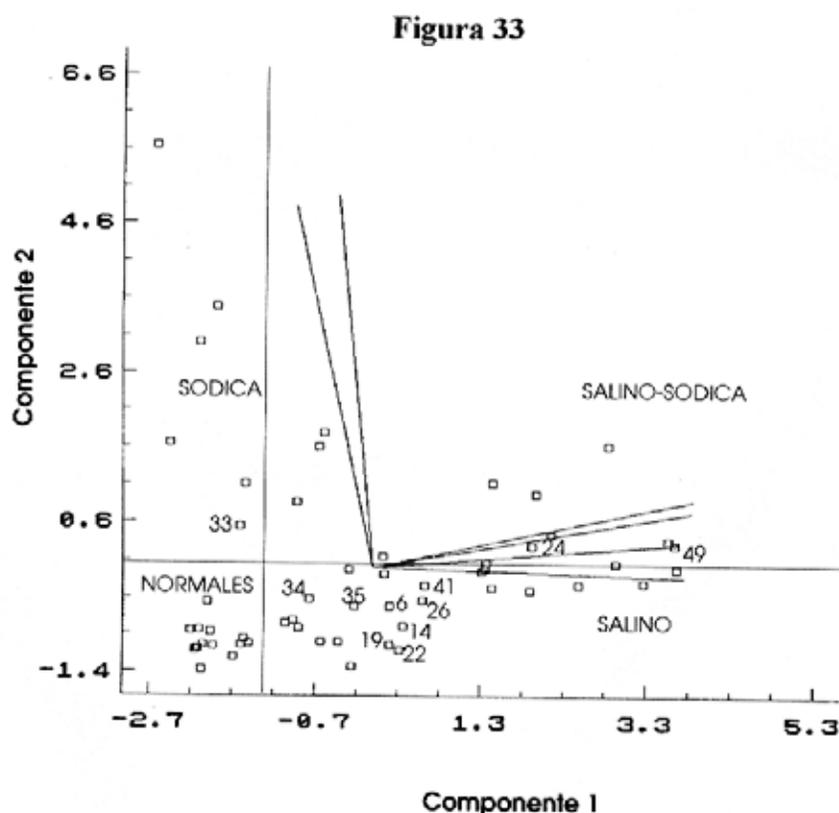
- STONECIPHER, S.A. 1978.  
Chemistry of deep-sea phillipsite, clinoptilolite, and host sediments. p.231-234. En L.B.Sand and F.A. Mumpton (eds.) Natural zeolites : Occurrence, properties, use. Pergamon Press,New York.
- SURDAM, R.C.,y R.A. SHEPPARD. 1978.  
Zeolites in saline, alkaline-lake deposits. p. 145-174. En L.B. Sand and F.A. Mumpton (ed.) Natural Zeolites: Occurrence,properties, use. Pergamon Press Inc., Elmsford, NY.
- TALIBUDEEN,O. y A.H. WEIR. 1972.  
Potassium reserves in a "Harvell" series soil. J.Soil Sci. 23:456-474.
- TORII,K. 1978.  
Utilization of natural zeolites in Japan. p.441-450. En L.B. Sand and F.A. Mumpton (ed.) Natural Zeolites: Occurrence,properties, use. Pergamon Press Inc., Elmsford, NY.
- TRAVNIKOVA,L.S.,B.P. GRANDUSOV, y N.P. CHIZHIKOVA. 1973.  
Zeolites in some soils. Soviet Soil Sci. 5:251.
- VARRO, S. 1977.  
Fertilizers containing slow-release nitrogen from organic wastes and zeolites. Ger. Offen. 2,534,659, 10 Feb. 1977. 14pp.
- VAUGHAN,D.E.W. 1978.  
Properties of natural zeolites. p. 353-371. En L.B. Sand and F.A. Mumpton (ed.) Natural zeolites: Occurrence, properties, use. Pergamon Press Inc., Elmsford,NY.
- WALKLEY,A.y I.A. BLACK. 1935.  
An examination of a rapid method for determining organic carbon and nitrogen in soils. Jour. Agr. Sci. 25:598-609.
- WATANABE,F.S. y S.R. OLSEN. 1965.  
Test of an ascorbic acid method for determining phosphorus in water and sodium bicarbonate extract from soil. Sol Sci. Soc. Am. Procc. 29: 667-668.
- WEBER, M. A., K. A. BARBARICK, y D.G. WESTFALL. 1984.  
Application of clinoptilolite to soil amended with municipal sewage sludge. p.263-271. En W.G. Pond y F.A. Mumpton (ed.) Zoo-agriculture: Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture. Westview Press, Boulder,Co.
- YOUNGBERG, C.T., y C.T. DYRNESS. 1964.  
Some physical and chemical properties of pumice soils in Oregon. Soil Sci. 97:391-399.

## FE DE ERRATAS

En la página 70, en la tabla que presenta las correlaciones existentes entre los diferentes parámetros del extracto saturado, faltó la correspondiente al K y la C.E. cuyo coeficiente de correlación es:  $r = 0.6357$  y el nivel de probabilidad es:  $p < 0.0001$ .

En la página 73, la figura 27 en la última gráfica, los rótulos de los ejes deben ser sustituidos por Cl(e.s.) meq/l y Cl(1:5) meq/l respectivamente.

En la página 84, la figura 33 debe de ser sustituida por la que se presenta en esta fe de erratas.



En la página 112 antes de A. Análisis de la Distribución de la Muestra, faltó el título del apartado: IV. COMPLEJO DE CAMBIO CON BARIO