

MEDICIÓN DE CATIONES INTERCAMBIABLES EN SUELOS AFECTADOS POR SALES DE LA REGIÓN SEMIÁRIDA PAMPEANA

Carolina Beroisa¹, Nanci Kloster^{1,2*}, Laura Antonela Iturri^{1,3}

¹ Universidad Nacional de La Pampa, Santa Rosa, provincia de La Pampa, Argentina

² INTA, Estación Experimental Agropecuaria "Ing. Ag. Guillermo Covas", Anguil, provincia de La Pampa, Argentina

³ Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP, CONICET-UNLPam), Santa Rosa, provincia de La Pampa, Argentina.

RESUMEN

La determinación de cationes intercambiables en suelos salinos y/o sódicos, por extracción con acetato de amonio, no permite distinguir las proporciones de cationes intercambiables de sus formas solubles. Para cuantificar sólo los cationes intercambiables en este tipo de suelos, se evaluaron dos métodos alternativos: 1) lavado previo con alcohol de los iones en solución y 2) diferencia entre los cationes extraídos con acetato de amonio y en el extracto de pasta saturada. Los métodos alternativos permitieron cuantificar calcio, magnesio y sodio en suelos con conductividad eléctrica < 40 dS m⁻¹. Por simplicidad operativa, el método 1 resultaría la mejor alternativa.

Palabras clave: porcentaje de saturación de bases, porcentaje de sodio intercambiable, sodio

MEASUREMENT OF EXCHANGEABLE CATIONS IN SALT-AFFECTED SOILS OF THE SEMIARID PAMPEAN REGION

ABSTRACT

The determination of exchangeable cations in salt- and/or sodium-affected soils using ammonium acetate does not allow to distinguish between exchangeable cations and their forms in soil solution. To quantify only the exchangeable cations in this type of soils, two alternative methods were evaluated: 1) pre-washing with ethanol of the ions in soil solution and 2) difference between the cations extracted with ammonium acetate and in the saturated soil paste extract. The alternative methods allowed to quantify calcium, magnesium and sodium in < 40 dS m⁻¹ electrical conductivity soils. Due to operative simplicity, method 1 proved to be the best alternative.

Keywords: bases saturation percent, exchangeable sodium percent, sodium

* Autor de contacto:
kloster.nanci@inta.gob.ar

Recibido:
27-12-22

Recibido con revisiones:
20-03-23

Aceptado:
21-03-23

INTRODUCCIÓN

La región Semiárida Pampeana (RSP) es un territorio importante desde el punto de vista económico debido a sus características ambientales y a su diversidad de suelos, transformándola en una zona agrícola y ganadera por excelencia (Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca [MINAGRI], 2018). Una particularidad de la región es el avance notable de los procesos de salinización en secano, asociado con el avance de manejos agrícolas y silvopastoriles en ambientes de riesgo hídrico, e.g. campos en posiciones bajas del relieve, y el desmonte en amplias regiones (Viglizzo et al., 2010). El reemplazo de vegetación perenne, como pasturas y forestales, por cultivos, causa disminuciones en la cantidad total de agua evapotranspirada, lo

cual promueve excesos hídricos y ascenso por recarga de las napas freáticas. El ascenso del nivel freático cargado en sales genera procesos de salinización y/o sodificación superficial del suelo en muchas áreas de la RSP (Jobbágy et al., 2008). La composición del agua de las napas freáticas determina cuál de estos procesos es predominante (Peinemann 1997). Por otra parte, muchos de estos ambientes de riesgo hídrico han sido afectados por inundaciones en años con precipitaciones por encima de la normal para la región, asociadas con el fenómeno climático ENSO (El Niño Southern Oscillation) (Companucci y Agosta, 2008). En los últimos 20 años, condiciones más húmedas que la normal para la RSP (Belmonte et al., 2016) han desencadenado un ascenso del nivel freático con la consecuente salinización y/o sodificación de los horizontes superficiales de los suelos (C. Álvarez, comunicación personal, 2022). De aquí que, al momento de cuantificar los cationes intercambiables, resulte necesario considerar el posible aporte de sales generado por las fluctuaciones del nivel freático.

El avance de los procesos de salinización y/o sodificación en seco en RSP plantea un desafío metodológico a los laboratorios de análisis de suelo. Un suelo se considera salino cuando la conductividad eléctrica (CE) del extracto de pasta saturada excede el valor de 4 dS m^{-1} , mientras que un suelo se considera sódico cuando el porcentaje de sodio intercambiable (PSI, porcentaje de la carga neta negativa de la superficie de los coloides que está ocupada por el catión sodio) es mayor a 15 %. Tanto en suelos salinos como en suelos sódicos, el método clásico de extracción de cationes intercambiables con acetato de amonio 1 mol L^{-1} pH 7, no permite discriminar los cationes adsorbidos a la fase sólida del suelo (intercambiables) de los que están en la solución del suelo (Millán, 2020). Esto conlleva a una sobreestimación de la cuantificación de los cationes intercambiables y, por lo tanto, del cálculo del porcentaje de saturación de bases (PSB) y PSI, siendo este último un parámetro necesario para calcular la dosis de correctores para el tratamiento de suelos sódicos.

Para cuantificar efectivamente los cationes intercambiables y evitar o disminuir la sobreestimación de los valores de PSB y PSI, algunas metodologías de laboratorio proponen el lavado previo del suelo con una solución de etanol al 40% v/v para eliminar los cationes en la solución del suelo, antes de realizar la extracción de los cationes intercambiables (Millán, 2020; Red INTA de Laboratorios de Suelo, Agua y Material Vegetal [RILSAV], 2015). Otras metodologías proponen descontar la fracción de cationes en la solución del suelo, la cual es obtenida a partir del extracto de la pasta saturada del suelo, al total de cationes cuantificados por el método clásico de extracción de cationes intercambiables del suelo (Soil Survey Staff, 2014). En suelos sódicos y/o salinos, Richards et al. (1973) proponen estimar un valor de PSI potencial a partir de la Relación de Adsorción de Sodio (RAS) determinada en el extracto de la pasta saturada del suelo. Aunque esta metodología se plantea como una mejor herramienta de diagnóstico de suelos sódicos, no hay en la literatura una manera de calcular dosis de correctores a partir de la RAS (Millán, 2020). Tampoco se han evaluado aún estos métodos de forma exhaustiva en suelos afectados por sales y/o sodio de la RSP, ni su utilidad para determinar el PSI.

El objetivo de este trabajo es evaluar la aptitud de dos métodos alternativos para la determinación de cationes intercambiables en suelos afectados por sales y/o sodio de la RSP, así como su utilidad para calcular el PSI.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron 9 sitios con suelos ubicados en posiciones deprimidas del relieve de la provincia de La Pampa, que manifestaron visualmente presencia de sales y/o sodio. Todos los suelos se desarrollan a partir de sedimentos loésicos del pleistoceno y el holoceno (Zárate, 2003). Los suelos pertenecen a establecimientos privados y han estado sometidos a agricultura continua desde, al menos, los últimos 80 años. Los suelos no fueron fertilizados ni irrigados.

En cada sitio, se tomaron muestras, por triplicado, de los primeros 20 cm de profundidad, a partir de las cuales se formó una muestra compuesta. Las muestras se caracterizaron de acuerdo a su valor de pH actual, en relación suelo:agua destilada 1:2,5 y conductividad eléctrica (CE) en extracto de pasta saturada (Sparks, 1996). En base a los valores de esas variables, los suelos se clasificaron como normales ($\text{pH} < 8,5$ y $\text{CE} < 4 \text{ dS/m}$), salinos ($\text{pH} < 8,5$ y $\text{CE} > 4 \text{ dS/m}$), sódicos ($\text{pH} > 8,5$ y $\text{CE} < 4 \text{ dS/m}$) o salino sódicos ($\text{pH} > 8,5$ y $\text{CE} > 4 \text{ dS/m}$) (Richards et al., 1973).

Para el análisis de los cationes intercambiables sodio, potasio, calcio y magnesio, se utilizaron dos métodos propuestos en la literatura: método 1) extracción de cationes intercambiables con acetato de amonio 1 mol L^{-1} pH 7 (Sparks, 1996), previa realización de 3 lavados consecutivos de los iones en la solución del

suelo sobre cada muestra, con 10 mL de etanol 40 % v/v (RILSAV, 2015) y método 2) cálculo de cationes intercambiables por diferencia entre los cationes extraídos con acetato de amonio 1 mol L⁻¹ a pH 7 y los cationes solubles obtenidos en el extracto de la pasta saturada de suelo (Soil Survey Staff, 2014, p.394). Además, para el caso del método 1, se determinó la CE de la suspensión resultante luego de cada lavado con etanol, con el objeto de evaluar la efectividad de cada etapa de lavado en la eliminación de iones.

La cuantificación de calcio, magnesio, sodio y potasio en el extracto de acetato de amonio y en el extracto de pasta saturada de suelo, se realizó mediante espectrometría de emisión y absorción atómica por llama (Sparks, 1996) empleando un equipo PinAAcle 900H (Perkin Elmer, Shelton, USA). La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se determinó mediante destilación de amonio y valoración (Sparks, 1996). La CIC obtenida por el Método 1 se comparó frente al método de extracción clásico sin lavados previos con etanol. Con las concentraciones de los cationes intercambiables obtenidos por los métodos 1 y 2, se calcularon el PSB [Eq.1] y el PSI [Eq.2]:

$$PSB = \frac{(\text{calcio} + \text{magnesio} + \text{sodio} + \text{potasio})}{CIC} * 100 \quad [Eq.1]$$

donde calcio, magnesio, sodio y potasio representan la concentración de cada catión intercambiable y la CIC en unidades de cmol_c kg⁻¹.

$$PSI = \frac{(\text{sodio})}{CIC} * 100 \quad [Eq.2]$$

donde sodio y CIC representan la concentración de sodio y la CIC en unidades cmol_c kg⁻¹.

También se calcularon el RAS [Eq.3] y el PSI potencial [Eq.4] (Richards, 1973; Soil Survey Staff, 2014) a partir de las concentraciones de los cationes en la solución del suelo:

$$RAS = \frac{\text{sodio}}{\sqrt{\frac{(\text{calcio} + \text{magnesio})}{2}}} \quad [Eq.3]$$

donde calcio, magnesio y sodio representan la concentración de los elementos en la solución del suelo en unidades mmol L⁻¹.

$$PSI_{\text{potencial}} = \frac{100 \times (-0,0126 + 0,01475 \times RAS)}{[1 + (-0,0126 + 0,01475 \times RAS)]} \quad [Eq.4]$$

El PSI calculado por la [Eq.4] corresponde al PSI potencial, calculado de acuerdo con el modelo empírico propuesto por Riverside (Richards et al., 1973). Los valores de PSI obtenidos a partir de la cuantificación de sodio intercambiable por los métodos 1 y 2 se compararon con los de PSI potencial, calculado a partir del RAS obtenido de las concentraciones de sodio, calcio y magnesio solubles.

Todas las determinaciones se realizaron por triplicado. La comparación de los métodos 1 y 2 se realizó por test *t* de comparación de medias y análisis de regresión lineal simple. Se utilizó ANOVA para la validación del modelo propuesto ($\alpha = 0,05$). En todos los casos se utilizó Microsoft Excel/2019 e InfoStat/Profesional version 1.1 (Di Rienzo et al., 2002).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los suelos presentaron pH entre 7,0 y 10,4 y CE entre 0,36 y 47,80 dS m⁻¹. Cuatro de los suelos seleccionados clasificaron como suelos salino-sódicos (CE > 4 dS m⁻¹ y pH > 8,5), uno clasificó como salino (CE > 4 dS m⁻¹ y pH < 8,5), uno clasificó como normal (CE < 4 dS m⁻¹ y pH < 8,5) y otros tres suelos como sódicos (CE < 4 dS m⁻¹ y pH > 8,5) (Richards et al., 1973). Esto indica que la mayoría de los suelos presentan concentraciones elevadas de cationes y/o sodio en la solución del suelo y, por tanto, que es esperable que también abunden sus formas intercambiables en el complejo de cambio del suelo, excepto para el suelo clasificado como normal.

La CE en la solución obtenida luego del primer lavado de las muestras de suelo con etanol al 40% v/v disminuyó significativamente (en promedio, 95 % de la CE inicial de las muestras) en comparación con la CE de la solución obtenida luego del segundo y tercer lavado (respectivamente, 98 % y 99 % de la CE inicial) (Figura 1). Esto indica que el primer lavado es el que desplazó la mayor proporción de los iones de la solución del suelo. En los suelos con las más altas CE (> 40,0 dS m⁻¹), la CE luego del tercer lavado fue superior a 0,05 dS m⁻¹, tal como se observa en el detalle de la Figura 1. Éste último es el valor de CE propuesto por Millán (2020) como el umbral para minimizar la interferencia de los iones de la solución del suelo en la determinación de los cationes intercambiables. Dado que para las muestras con alta CE los tres lavados con etanol no fueron suficientes para disminuir la CE por debajo del valor umbral, se necesitan más estudios para conocer cuántos lavados deberían efectuarse en muestras de suelo de la RSP con CE > 40,0 dS m⁻¹.

La oración resaltada es errónea. Ver "fe de errata" en el número 2 del volumen 41 de Ciencia del Suelo.

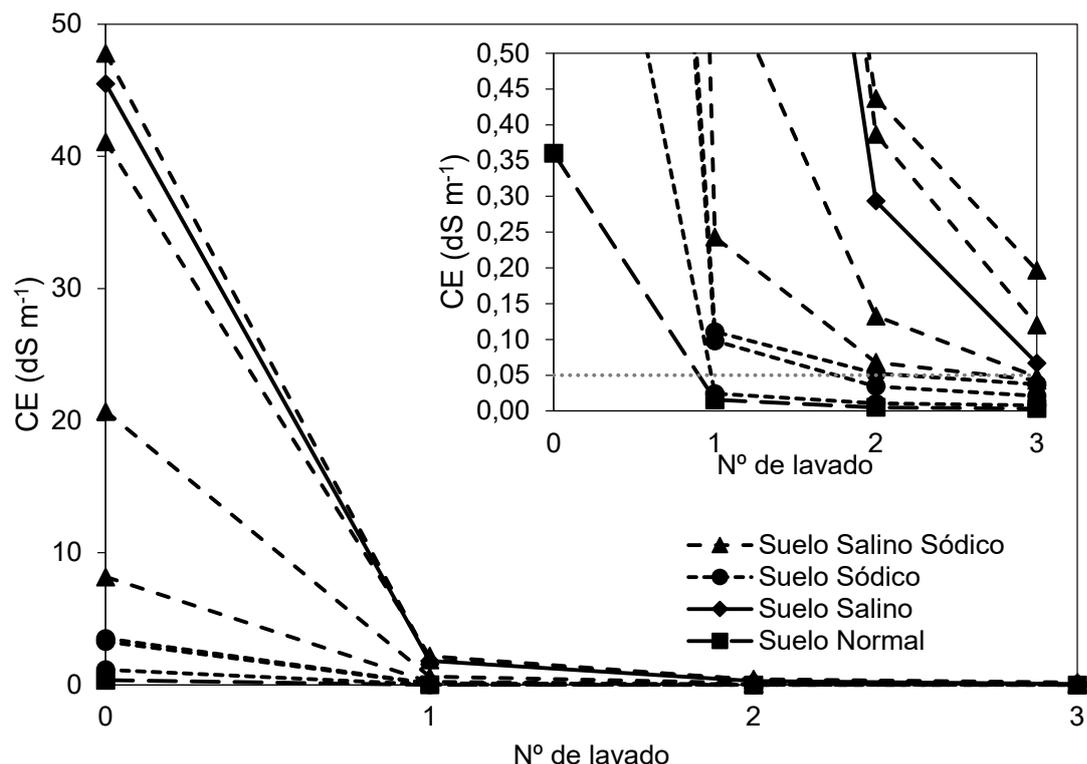


Figura 1. Conductividad eléctrica en la solución del suelo en función del número de lavados realizados con etanol (Nº de lavado) para suelos categorizados como salino sódicos, sódicos, salinos y normal. El gráfico interno muestra el detalle de la influencia del lavado para la conductividad eléctrica <math>< 0,5 \text{ dS m}^{-1}</math>, la línea punteada horizontal es el valor umbral

Figure 1. Electrical conductivity in the soil solution as a function of the number of washings with ethanol (Nº de lavado) for soils classified as saline-sodic, sodic, saline, and normal. The inner graph shows the influence of washing in the electrical conductivity <math>< 0.5 \text{ dS m}^{-1}</math>, the horizontal dotted line is the threshold value

Los suelos presentaron concentraciones de sodio, potasio, calcio y magnesio intercambiables entre 0,2 y $13,0 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, 0,2 y $3,5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, 3,2 y $29,3 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ y 0,5 y $9,6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, respectivamente (Figura 2). Los métodos 1 y 2 mostraron similar desempeño (en general, $R^2 > 0,8$) en la determinación de las concentraciones de sodio ($p < 0,05$), calcio ($p < 0,0001$), magnesio ($p < 0,01$) y CIC ($p < 0,01$) (Figura 2). Esto posiblemente esté indicando que los lavados realizados fueron suficientes como para minimizar desviaciones por el aporte de los cationes sodio, calcio y magnesio de la solución del suelo. Los métodos difirieron en cuanto a las concentraciones de K determinadas ($R^2 \sim 0,4$, $p > 0,05$) (Figura 2). Mediante el método 1 no se detectaron distintos niveles de K entre las muestras, mientras que sí mediante el método 2. Esto podría deberse al desplazamiento del catión potasio, débilmente adsorbido al complejo de cambio del suelo por su bajo poder relativo de reemplazo (Molina, 2014, p. 131-135), con los lavados con etanol. Este efecto no habría sido tan pronunciado para los cationes calcio y magnesio, de mayor poder relativo de reemplazo que el potasio y, por tanto, más fuertemente adsorbidos. Si bien la tendencia encontrada para el potasio intercambiable podría esperarse para el catión sodio, cuyo poder relativo de reemplazo es el más bajo, dado que este se encuentra en abundancia en la mayoría de las muestras en estudio, posiblemente la influencia de los lavados no fue significativa como para ser detectable. Debería analizarse la concentración de los cationes intercambiables en el etanol usado en los lavados en las muestras de suelo, a efectos de evaluar su posible enriquecimiento, principalmente, en potasio. Como el método de cuantificación (espectrometría) utiliza llama aire-acetileno, para poder corroborar esta hipótesis sería necesario la volatilización previa del etanol y la re-suspensión del residuo en agua.

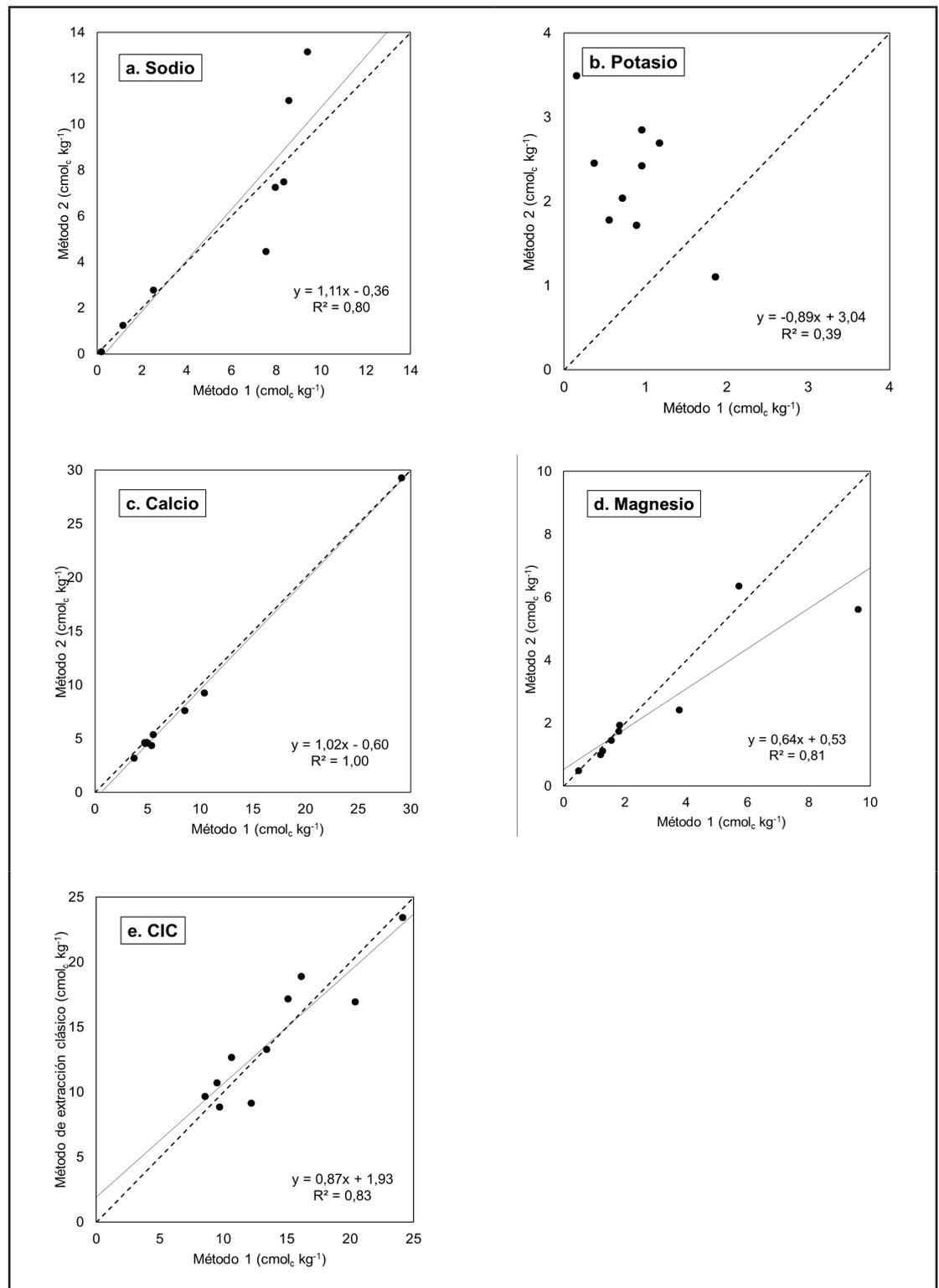


Figura 2. Cationes intercambiables a) sodio, b) potasio, c) calcio y d) magnesio cuantificados por los métodos 1 (extracción con acetato de amonio previo lavado con etanol) y 2 (cálculo a partir de la diferencia entre extracción con acetato de amonio y cationes solubles). e) Capacidad de intercambio catiónico (CIC) determinada por el método 1 y el método de extracción clásico. La línea punteada representa la recta $y=x$.

Figure 2. Exchangeable cations a) sodium, b) potassium, c) calcium and d) magnesium quantified by methods 1 (extraction with ammonium acetate after washing with ethanol) and 2 (exchangeable cations calculation as the difference between extraction with ammonium acetate and soluble cations). e) Cation exchange capacity (CEC) determined by method 1 and the classical extraction method. The dotted line represents the line $y=x$.

El PSB calculado a partir de los resultados obtenidos mediante el método 1 fue cercano o mayor a 100 % en todos los suelos. Esto indica que los lavados realizados, no serían suficientes para minimizar el aporte de cationes de la solución del suelo a la determinación de sus formas intercambiables, aunque en la solución de lavado se alcanzaron valores de CE inferiores al umbral propuesto de 0,05 dS m⁻¹.

El PSI calculado a partir de la determinación de sodio intercambiable por el método 1 mostró similares valores que el PSI calculado por el método 2 ($R^2 = 0,9$). Esto indica que ambos métodos son aceptables para determinar el PSI. Cuando se compara el PSI calculado por el método 1 y el PSI potencial, estimado a partir del RAS [Eq. 4], los resultados son similares hasta valores de PSI 30 %. Por encima de ese valor, el PSI potencial mostró valores muy por debajo del PSI calculado a partir de las concentraciones de sodio intercambiable determinadas por el método 1. Las subestimaciones del PSI potencial se deberían a que, para todos los casos, las soluciones de los suelos presentaron concentraciones de sodio más bajas que la de una solución saturada de cloruro de sodio (281 g L⁻¹), aunque por encima de la que define la Organización para la Agricultura y Alimentación [FAO] (1987), para aguas para riego, como de riesgo creciente de sodicidad (mayor a 0,69 g L⁻¹).

Los resultados mostraron que el modelo propuesto por Riverside para estimar el PSI a partir del RAS calculado a partir de las concentraciones de sodio, calcio y magnesio de la solución del suelo, sólo aplicaría para suelos con PSI calculado inferiores a 30 %. La aplicación en suelos de la RSP del modelo lineal definido para suelos de USA, no se recomendaría para suelos cuya concentración de sodio en solución supere los 0,69 g L⁻¹ que la FAO define para un agua de riesgo creciente de sodicidad, ya que podría ocasionar errores para evaluar la dosis de aplicación de correctores. La pérdida de linealidad entre el RAS y el PSI a valores de PSI mayores al 30 % está asociada a la influencia de numerosas variables, tales como la cantidad y composición de los minerales de arcilla, la fuerza iónica de la solución del suelo, entre otros (Qadir y Schubert, 2002). Chi et al. (2011) en un estudio sobre la estimación de PSI a partir del RAS de suelos afectados por sodio de China, propone realizar un ajuste logarítmico entre el RAS y el PSI. Sin embargo, más suelos afectados por sales y/o sodio de la RSP deberían analizarse para validar el ajuste logarítmico.

CONCLUSIÓN

Para suelos salinos, sódicos y salino-sódicos de la región Semiárida Pampeana se concluye que: a), ambos métodos propuestos presentaron un buen desempeño para la determinación de CIC, sodio, calcio y magnesio intercambiable; .b) se recomienda la realización de 3 lavados con solución de etanol al 40 % para disminuir la CE remanente en la solución a valores < 0,05 dS m⁻¹ para suelos con CE < 40,0 dS m⁻¹.y c) la estimación del PSI a partir del RAS sólo aplicaría para suelos con PSI calculado inferiores a 30 %. Debido a la mayor simplicidad operativa del método 1 respecto del 2, el método 1 resultaría en la mejor alternativa para su implementación en los laboratorios que analizan suelos afectados por sales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dra. R. Fernández por proveer las muestras de suelo. Este estudio fue financiado por los proyectos POIRe UNLPam 2019-02,158-19 FA-UNLPam, INTA RIST I049 e INTA PE I042.

REFERENCIAS

- Belmonte, M.L., Casagrande, G.A., Deanna, M.E., Olguín Páez, E., Farrell, A., Babinec, F.J. (2016). *Estadísticas Agroclimáticas de la EEA Anguil Ing. Agr. Guillermo Covas*. Ediciones INTA, Anguil.
- Chi, C.M., Zhao, C.W., Sun, X.J & Wang Z.C. (2011). Estimating Exchangeable Sodium Percentage from Sodium Adsorption Ratio of Salt-Affected Soil in the Songnen Plain of Northeast China. *Pedosphere*, 21(2), 271-276. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(11\)60127-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(11)60127-6).
- Compagnucci, R. y Agosta, E. (2008). La precipitación de verano en el centro-oeste de Argentina y los fenómenos interanual El Niño/Oscilación Sur (ENOS) e interdecádico "tipo" ENOS. *Geoacta*33, 97-103. <https://revistas.unlp.edu.ar/geoacta/article/view/13574>.
- Di Rienzo, J.A., Balzarini, M., Casanoves, F., González, L., Tablada, M. y Robledo, C.W. (2002). Infostat/Profesional version 1.1.
- FAO. (1987). *La Calidad del Agua en la Agricultura*. Estudio FAO, Riego y Drenaje, 29.
- Jobbágy, E., Nosetto, M., Santoni, C. y Baldi, G. (2008). El desafío ec hidrológico de las transiciones entre sistemas leñosos y herbáceos en la llanura Chaco-Pampeana. *Ecología Austral*, 18(3), 305-322. https://ojs.ecologiaaustral.com.ar/index.php/Ecologia_Austral/article/view/1377.
- Millán, G. (2020). Capacitación SAMLA-PROINSA por el Día Mundial del Suelo 2020. <https://youtu.be/ixqMIKjZHbU>.

- MINAGRI, Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación Argentina. (2018). Obtenido de www.minagri.gob.ar.
- Molina, F.V. (Ed.)(2014). *Soil Colloids, properties and ion binding*. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Peinemann, N. (Ed.)(1997). *Formación, Clasificación, Manejo y Recuperación de Suelos Salinos y Sódicos*. Ediciones SUR.
- Qadir, M. & Schubert, S. (2002). Degradation Process and Nutrient Constraints in Sodic Soils. *Land Degradation & Development*, 13, 275-294. <https://doi.org/10.1002/ldr.504>
- Richards, L. A.(Ed.) (1973). *Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos*. Manual 60. México, DF: Limusa.
- RILSAV, Red INTA de Laboratorios de Suelo, Agua y Vegetales. (2015). Procedimiento Técnico: Extracción de bases intercambiables y determinación de capacidad de intercambio catiónico.
- Soil Survey Staff. (2014). *Kellogg Soil Survey Laboratory Methods Manual*. Soil Survey Investigations Report No. 42, Version 5.0. R. Burt and Soil Survey Staff (Ed.). U.S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service.
- Sparks, D L. (1996). *Methods of soil analysis*. Part 3. Chemical methods. Madison. SSSA-ASA.
- Viglizzo, E., Carreño, L., Pereyra, H., Ricard, F., Clatt, J. y Pincén, D. (2010). Dinámica de la frontera agropecuaria y cambio tecnológico. En E.F. Viglizzo y E. Jobbágy (Ed.), *Expansión de la frontera agropecuaria en Argentina y su impacto ecológico-ambiental*. Ediciones INTA. Buenos Aires (pp. 102).
- Zárate, M.A. (2003). Loess of South America. *Quaternary Science Reviews*, 22, 1987-2006. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(03\)00165-3](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(03)00165-3).