

RETENCIÓN DE SULFATOS EN SUELOS DE GALICIA: I. AJUSTE DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE SULFATOS A LAS ECUACIONES DE LANGMUIR Y FREUNDLICH.

M. CAMPS ARBESTAIN, M.E. BARREAL y F. MACÍAS

Departamento de Edafología e Química Agrícola,
Facultade de Bioloxía, Universidade de Santiago de Compostela, 15706 Santiago de Compostela.

Abstract: Sulfate sorption isotherms (0.0-1.6 mM SO_4^{2-} , initial pH 3.0) were generated for 24 acid forest soils from the surroundings of two-lignite-fueled power-generating plants in NW Spain (As Pontes and Meirama, A Coruña). Soils derived from biotitic schist and amphibolite showed generally high SO_4^{2-} sorption capacities in accordance with the high levels of extractable Fe and Al that they contain. Soils developed from granite and phyllite exhibited lower SO_4^{2-} sorption potentials that can be related to the lower content of reactive surfaces, sorption being particularly low in surface horizons rich in organic acids. A good fit to both Langmuir and Freundlich equations was obtained for the data, by means of non linear regressions. Stepwise multiple regression analysis was used to identify which combination of soil properties produced the best prediction of the Langmuir and Freundlich parameters (b , K , α , β). The predictions obtained were generally adequate, although further studies using soils not included in the data base are required to fully validate the equations.

Key words: Sulfate sorption, isotherms, Langmuir, Freundlich, acid deposition.

Resumen: Se generaron isotermas de adsorción de SO_4^{2-} (0.0-1.6 mM SO_4^{2-} , pH inicial 3.0) en 24 suelos forestales ácidos del entorno de las Centrales Térmicas de As Pontes y Meirama (A Coruña). Los suelos desarrollados a partir de esquistos biotíticos y anfíbolitas mostraron, en general, una elevada capacidad de adsorción de SO_4^{2-} en concordancia con sus elevados contenidos en oxi-hidróxidos de Fe y Al, mientras que los suelos desarrollados a partir de granitos y filitas exhibieron una menor capacidad de adsorción, siendo particularmente baja en horizontes superficiales con abundancia de ácidos orgánicos libres. Se obtuvo un buen ajuste de los datos a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich mediante regresión no lineal. Se realizaron regresiones múltiples por pasos sucesivos para predecir los parámetros de ambas ecuaciones (b , K , α , β) a partir de propiedades de los suelos. La predicción resultó, en general, buena, si bien es necesaria su validación definitiva utilizando suelos no incluidos en la base de datos.

Palabras clave: Adsorción de sulfatos, isotermas, Langmuir, Freundlich, deposición ácida.

INTRODUCCIÓN

Los procesos de retención de SO_4^{2-} (adsorción y/o precipitación) constituyen un importante efecto amortiguador de los daños

causados por los aportes ácidos debido al hecho de que su fijación evita la pérdida de cationes básicos del sistema. El mecanismo mediante el cual se adsorbe SO_4^{2-} no se conoce en detalle pero se asume de forma general

que, además de la retención electrostática ejercida por cargas positivas existentes en las superficies de las partículas del suelo (adsorción no-específica), también tiene lugar un mecanismo de intercambio de ligandos (adsorción específica) (Parfitt, 1978; Marsh et al., 1987; Zhang et al., 1987). La adsorción de SO_4^{2-} en suelos está principalmente asociada a óxidos e hidróxidos de Fe y Al y a compuestos alofánicos (Chao et al., 1964; Parfitt, 1978), caracterizados por tener cargas superficiales variables dependientes del pH. La adsorción de SO_4^{2-} llega a ser por tanto considerable en suelos ácidos con elevada carga variable, como es el caso de los suelos de Galicia derivados de rocas básicas y meta-básicas (Merino y García-Rodeja, 1996; Camps Arbostain et al., 1999), actuando en éstos como un importante mecanismo de protección frente a un impacto acidificante.

El potencial de adsorción de SO_4^{2-} en suelos se ha descrito con frecuencia utilizando funciones de partición no lineales o isotermas como ecuaciones hiperbólicas (Langmuir) o exponenciales (Freundlich) (Singh, 1984; Bolan et al., 1993). Diversos mecanismos pueden estar relacionados con la retención de SO_4^{2-} en suelos, como las reacciones de precipitación o las de adsorción (Weaver et al., 1985), por lo que un buen ajuste de los datos a una determinada ecuación no indica necesariamente el que tenga lugar un determinado mecanismo (Hsu y Rennie, 1962). Sin embargo, el ajuste a dichas ecuaciones puede ser de utilidad cuando simplemente se intenta encontrar relaciones numéricas para describir los datos (Harter y Smith, 1981).

La predicción de los parámetros de las distintas ecuaciones a partir de propiedades

de los suelos podría ser de utilidad para aplicaciones en modelos matemáticos de ecosistemas regionales (Comfort et al., 1992) utilizados para predecir, por ejemplo, la respuesta de las aguas superficiales a variaciones de la deposición atmosférica. Para obtener una buena predicción de los distintos parámetros es indispensable maximizar la similitud entre los suelos utilizados en el proceso de agregación de datos (Shaffer y Stevens, 1991; MacDonald et al., 1994). MacDonald et al. (1994) sugirieron la agrupación de suelos en función de la taxonomía de los mismos. En este trabajo, a raíz de los resultados obtenidos en estudios previos sobre suelos forestales de Galicia (Camps Arbostain et al., 1999), se consideró la posibilidad de utilizar el material original como criterio de agregación de datos para poder predecir los parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich a partir de las propiedades de los suelos.

Los objetivos de este estudio fueron los siguientes: a) generar isotermas de adsorción¹ de SO_4^{2-} trabajando con suelos del norte de las provincias de A Coruña y Lugo para determinar su capacidad de retención de SO_4^{2-} , b) evaluar el ajuste de los datos obtenidos a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich y, finalmente c) predecir los parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich a partir de propiedades de los suelos utilizando al material original (roca ácida/básica²) y el tipo de horizonte (superficial/subsuperficial) como criterios de agregación de datos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los suelos estudiados

Se utilizaron suelos del entorno de las Centrales Térmicas de As Pontes y Meirama

¹ En este trabajo se utiliza el término "adsorción" a pesar de que no se ha descartado mediante trabajo experimental la posibilidad de precipitación.

² La definición de roca ácida y roca básica *sensu stricto* es sólo aplicable a rocas ígneas. Sin embargo, en este trabajo este criterio se ha utilizado de forma más genérica, incluyendo también a rocas metamórficas en uno u otro grupo.

(A Coruña). El área de estudio está delimitada por dos círculos de 20 km de radio cada uno, centrados en las Centrales Térmicas de As Pontes y Meirama, respectivamente, y por las tangentes paralelas comunes a ambos círculos (Fig. 1) (superficie total = 3.416 km²). La temperatura media anual es de 12°C y la precipitación total anual varía entre 1100 y 1900 mm año⁻¹. Se seleccionaron 24 parcelas dentro del área descrita teniendo en cuenta: a) su proximidad a las estaciones de control de las Centrales Térmicas, b) zona forestal, c) accesibilidad y, d) representatividad de los suelos dentro de cada zona. El área de estudio incluye suelos formados a partir de materiales originales muy distintos incluyendo granitos (suelos P15, PM10, PM14, PM13, P19, P22), filitas (suelos P18, P27, P12, P17, F2), esquistos biotíticos (suelos M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9, M20, M21, P16) y

anfibolitas (suelo P11) (Fig. 1). La clasificación de los suelos según el Soil Survey Staff (1997) y las características de los distintos lugares se describen en la Tabla 1. Los suelos estudiados, si bien todos ellos son suelos ácidos, son muy diversos no sólo desde el punto de vista litológico sino también en cuanto a las distintas etapas de desarrollo de edafogénesis en las que se encuentran, pudiéndose distinguir Inceptisoles, Andisoles y Ultisoles.

Análisis de suelos

Las muestras de suelos se secaron a temperatura ambiente y se tamizaron a través de un diámetro de poro de 2 mm. Los métodos utilizados para la caracterización química de los suelos están descritos en detalle en Camps Arbostain et al. (1999). Las principales propiedades de los suelos analizadas fueron pH en H₂O, pH en KCl 0.01 M, pH en FNa

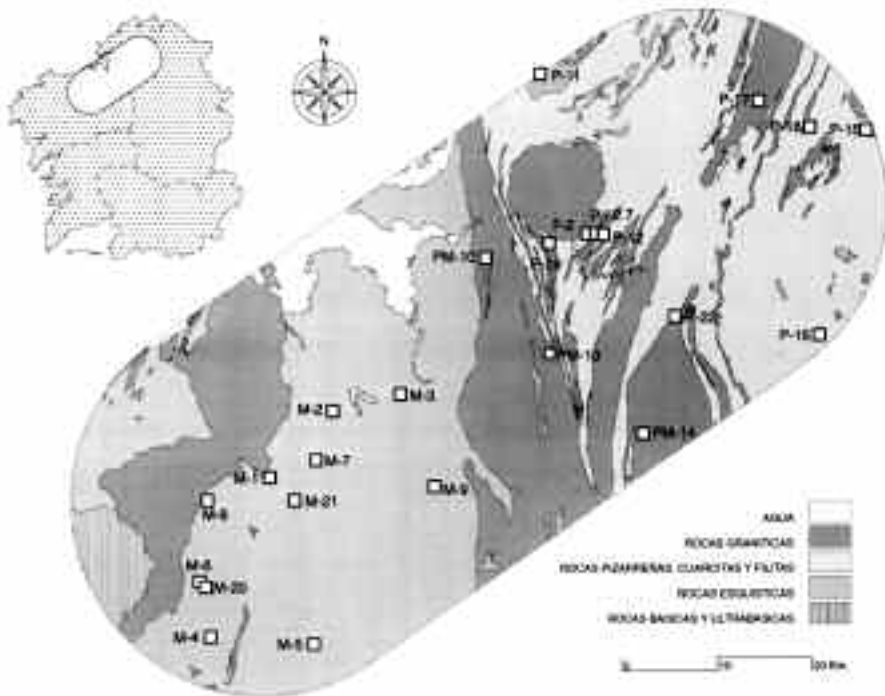


FIGURA 1. Litología de la zona y localización de los puntos de muestreo.

TABLA 1. Descripción de los puntos de muestreo.

	Localización	Vegetación	Material Original	Clasificación	Altitud (m)
M1	Pontoxo	Pinar	Esquistos biotílicos	Lithic Haplumbrept	250
M2	San Vicente de Vigo	Pinar	Esquistos biotílicos	Andic Kanhaplohumult	170
M3	Infesta-Monte Vilar	Pinar	Esquistos biotílicos	Andic Haplumbrept	150
M4	Pazo Moraleda	Pinar	Esquistos biotílicos	Andic Haplumbrept	305
M5	Tordoia-Paradela	Pinar	Esquistos biotílicos	Alic Fulvudand	330
M6	Vilagudín	Pinar	Esquistos biotílicos	Andic Haplumbrept	270
M7	Sarandons	Pinar	Esquistos biotílicos	Andic Haplumbrept	250
M8	Cerceda-Pao do Lobo	Pinar	Esquistos biotílicos	Andic Haplumbrept	370
M9	Cesuras-Paraxón	Pinar	Esquistos biotílicos	Andic Haplumbrept	360
M21	Pontoxo	Bosque mixto caducifolio	Esquistos biotílicos	Andic Haplumbrept	250
M20	Vilagudín	Bosque mixto caducifolio	Sed. coluv. esquistos	Fluventic Haplumbrept	250
P16	Vilalba-Mourence	Pinar	Sed. coluv. esquistos	Andic Haplumbrept	470
P15	C. da Cruz-Viveiró	Pinar	Granitos	Entic Haplumbrept	560
PM10	Taboada-Andrade	Pinar	Granitos	Typic Humaquept	350
PM14	Embalse de San Xoan	Pinar	Granitos	Entic Haplumbrept	660
PM13	Irixoa	Pinar	Granodioritas	Typic Haplumbrept	320
P19	Central Eume	Bosque mixto caducifolio	Neises	Typic Haplumbrept	300
P22	Moman	Pinar	Neises	Typic Haplumbrept	620
P18	Sanche	Bosque mixto caducifolio	Filitas	Andic Haplumbrept	580
P27	Fraga Redonda 2	Pinar	Filitas	Typic Haplumbrept	550
P12	Fraga Redonda	Pinar	Filitas	Typic Humaquept	550
P17	Grañas	Pinar	Filitas	Andic Haplumbrept	52
F2	Goente	Pinar	Filitas	Entic Haplumbrept	560
P11	Moeche-Portolamas	Pinar	Anfibolitas	Andic Haplumbrept	240

(Fieldes y Perrot, 1966), C orgánico, Fe extraído en ditionito-citrato (Fe_d) (Holmgren, 1967), Fe y Al extraídos en oxalato amónico (Fe_o y Al_o) (Blakemore, 1978), Fe y Al extraídos en pirofosfato sódico (McKeague, 1967) (Fe_p y Al_p), Al extraído en NaOH 0.5 M (Al_n) (Borggaard, 1985, después de Hashimoto y Jackson, 1960), cationes de cambio extraídos con NH_4Cl 1 M (Peech et al., 1947) y protones de cambio valorados con NaOH 0.005M a pH 4.5. El contenido en "óxidos e hidróxidos de Fe cristalinos" (Fe_c) se estimó a partir de la diferencia entre los valores de Fe_d y de Fe_o . Los rangos de los valores obtenidos correspondientes a las distintas propiedades químicas estudiadas se describen en la Tabla 2 agrupándose los suelos en función del tipo de roca y del tipo de horizonte.

Los estudios de adsorción de SO_4^{2-} se realizaron añadiendo a 3 g de suelo 30 mL de una disolución de K_2SO_4 a distintas concentraciones (0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 y 1.6 mM SO_4^{2-}) con un pH inicial de 3.0 y una fuerza iónica de 5.73 mM ajustada con KCl. Estos valores de pH y de concentraciones se seleccionaron teniendo en cuenta los datos de los aportes por agua de lluvia y deposición seca existentes en la zona. Las suspensiones se agitaron durante 24 h y, posteriormente, se separaron por centrifugación a 2100xg y se filtraron a través de 0.45 μm . El sulfato de los extractos se midió por cromatografía iónica (Dionex-4500i) (Dionex, Sunnyvale, CA). El *sulfato adsorbido* se calculó como la diferencia entre la concentración inicial y la de *equilibrio*. En este trabajo se define *SO₄²⁻ en equilibrio* al presente en la disolución del suelo después de agitar las suspensiones durante 24 h. El *sulfato nativo* se determinó mediante extracción secuencial (1 h) de 3 g de muestra de suelo con 30 mL de agua ultrapura ($Nat-H_2O$) seguida por 30 mL de KH_2PO_4 0.016 M ($Nat-PO_4$), modificación del método de Fuller et al. (1985). El *sulfato potencialmente adsorbido* se calculó, de acuerdo con

MacDonald et al. (1994), añadiendo al SO_4^{2-} adsorbido el total nativo ($Tot-Nat = Nat-H_2O + Nat-PO_4$). Las extracciones y los análisis se realizaron por duplicado.

Ajuste de las curvas

Las isotermas de adsorción de SO_4^{2-} obtenidas se ajustaron a las ecuaciones de Langmuir [1] y de Freundlich [2],

$$[1] SO_4^{2-} \text{ potencialmente adsorbido} = \frac{b K SO_4^{2-}{}_{eq}}{1 + K SO_4^{2-}{}_{eq}}$$

$$[2] SO_4^{2-} \text{ potencialmente adsorbido} = \alpha SO_4^{2-}{}_{eq}{}^\beta$$

donde b, K, α y β son parámetros de dichas ecuaciones. Se tuvo en cuenta el SO_4^{2-} nativo ya que estas ecuaciones fueron diseñadas en su momento para relacionar la cantidad total de una determinada sustancia adsorbida con su concentración en equilibrio en la disolución del suelo (Nodvin et al., 1986). El ajuste de las curvas se obtuvo mediante regresión no lineal (BMDP, 1993) estimando los parámetros mediante mínimos cuadrados utilizando una modificación del algoritmo de Gauss-Newton. Se comparó el ajuste de ambas ecuaciones a los distintos grupos de datos mediante los cuadrados medios residuales (RMS). Aproximaciones similares fueron utilizadas con anterioridad por Singh (1984) y Barrow (1978) trabajando con isotermas de adsorción de sulfatos y fosfatos, respectivamente.

Predicción de los parámetros b, K, α y β a partir de propiedades de los suelos.

Después de la determinación de los parámetros de las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich se construyó una base de datos con los valores de estas constantes junto con los valores de 15 propiedades químicas de estos suelos (pH- H_2O , pH-KCl, pH-FNa, Al_n , Al_o , Al_p , Fe_d , Fe_o , Fe_p , Fe_c , $Nat-H_2O$, $Nat-PO_4$, Tot-Nat, C orgánico y Capacidad

TABLA 2. Rango y medias de las principales propiedades químicas de los suelos estudiados agrupadas en función de los criterios de agrupación utilizados en este estudio (no se han incluido los horizontes P18-Ah y F2-Ah1).

Propiedades	Suelos derivados de rocas ácidas				Suelos derivados de rocas básicas				Todos los suelos			
	Horizontes superficiales (n=9)		Todos los horizontes (n=21)		Horizontes superficiales (n=13)		Todos los horizontes (n=19)		Horizontes superficiales (n=22)		Todos los horizontes (n=40)	
	Rango	Media	Rango	Media	Rango	Media	Rango	Media	Rango	Media	Rango	Media
pH-H ₂ O	4.2-4.9	4.5	3.8-5.0	4.6	4.6-5.3	5.0	4.6-5.3	4.9	4.2-5.3	4.8	3.8-5.3	4.7
pH-KCl	3.3-4.1	3.8	3.3-4.3	3.9	4.0-4.5	4.2	4.0-4.6	4.2	3.3-4.5	4.0	3.3-4.6	4.0
pH-FNa	7.7-10.8	9.2	7.7-11.2	9.3	9.8-11.3	10.6	9.5-11.3	10.4	7.7-11.3	10.1	7.7-11.3	9.8
Al _h (g kg ⁻¹)	1.5-13.8	7.5	0.9-20.3	8.4	8.5-21.0	14.1	8.5-22.5	14.6	1.5-21.0	11.4	0.9-22.5	11.3
Al ₀ (g kg ⁻¹)	1.8-11.1	7.5	0.8-15.8	6.2	6.9-22.3	13.6	3.4-22.3	12.0	1.8-22.3	11.1	0.8-22.3	8.9
Al _p (g kg ⁻¹)	1.3-9.5	6.3	0.5-16.5	6.1	5.3-19.6	9.9	3.4-19.6	9.4	1.3-19.6	8.4	0.5-19.6	7.7
Fe _d (g kg ⁻¹)	4.6-23.5	13.9	1.3-58.8	15.0	11.5-40.8	23.8	7.9-40.8	23.9	4.6-40.8	19.7	1.3-58.8	19.2
Fe ₀ (g kg ⁻¹)	2.8-10.8	7.1	0.5-24.0	6.6	5.5-10.6	7.2	2.9-11.3	7.1	2.8-10.8	7.2	0.5-24.0	6.8
Fe _p (g kg ⁻¹)	2.9-9.8	6.1	0.3-11.0	5.8	1.9-10.5	5.4	1.9-10.5	5.5	1.9-10.5	5.7	0.3-11.0	5.6
Fe _c (g kg ⁻¹)	1.2-13.3	6.7	0.8-34.8	8.4	3.7-30.2	16.6	3.7-30.2	16.8	1.2-30.2	12.6	0.8-34.8	12.4
Nat-H ₂ O †	0.2-1.1	0.5	0.1-1.1	0.4	0.2-0.9	0.6	0.2-0.9	0.5	0.2-1.1	0.5	0.1-1.1	0.5
Nat-PO ₄ †	0.0-3.7	0.7	0.0-4.0	0.8	0.4-3.7	1.6	0.4-11.5	2.4	0.0-3.7	1.2	0.0-11.5	1.6
Tot-Nat †	0.3-4.6	1.2	0.2-4.6	1.2	0.7-4.6	2.2	0.7-11.9	3.0	0.3-4.6	1.8	0.2-11.9	2.0
C org. (g kg ⁻¹)	30.5-117.6	66.8	1.8-117.6	40.6	38.0-105.7	62.5	6.98-105.7	49.2	30.5-117.6	64.2	1.8-117.6	44.7
CICE ‡	4.8-15.5	8.3	1.6-15.5	6.6	2.8-6.6	4.3	0.9-6.6	3.9	2.8-15.5	6.0	0.9-15.5	5.3

† Unidades en mmol SO₄²⁻ kg⁻¹.

‡ Unidades en cmol(+) kg⁻¹.

de Intercambio Catiónico Efectiva, CICE). Se realizaron análisis de regresión múltiple por pasos sucesivos (SPSS, 1996) para identificar qué combinación de las 15 variables introducidas predecía mejor los valores de los distintos parámetros. Los datos se agregaron teniendo en cuenta: tipo de material original (roca ácida, básica, roca ácida + básica) y tipo de horizonte (superficial, superficial + subsuperficial). Las ecuaciones de regresión múltiple se obtuvieron incluyendo hasta un máximo de dos variables independientes si la adición de una nueva variable independiente no suponía un aumento significativo en la explicación de la varianza.

Las ecuaciones de regresión obtenidas para predecir los distintos parámetros (b , K , α y β) fueron substituidas en sus respectivas ecuaciones (Langmuir y Freundlich). Estas nuevas ecuaciones se utilizaron para predecir la adsorción de SO_4^{2-} de los suelos en un rango de concentraciones de SO_4^{2-} en *equilibrio*. Las relaciones entre valores observados y valores estimados de SO_4^{2-} adsorbido se evaluaron mediante análisis de correlación y pruebas de t de Student para medias de muestras aparejadas (SPSS, 1996).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Isotermas de Adsorción de Sulfatos

Las isotermas de adsorción de SO_4^{2-} obtenidas en este estudio (Fig. 2a-d) no son lineares y esta no linealidad está probablemente relacionada con la menor afinidad del SO_4^{2-} por las superficies reactivas a medida que aumenta su concentración en la disolución y, por otro lado, con la existencia de un número finito de dichas superficies (Marsh et al., 1987). Los suelos estudiados derivados de rocas básicas son, en general, homogéneos en sus características, por lo que su respuesta frente a la adsorción de SO_4^{2-} tiende a ser bastante uniforme. Sin embargo, los suelos formados a partir de rocas ácidas son más heterogéneos, especialmente los suelos deri-

vados de granitos, debido a las distintas direcciones y velocidades que adquieren los procesos de alteración en los mismos, en respuesta a variaciones mineralógicas, texturales o incluso tectónicas. Por ello, las respuestas a la adsorción de SO_4^{2-} son más diversas (Camps Arbertain et al., 1999). A pesar de ello, en un intento de generalizar los comportamientos de los suelos en función de la litología, dada la imposibilidad de representar en este trabajo todas las isotermas obtenidas, se han representado en la Fig. 2a-d algunas isotermas representativas para cada tipo de material original estudiado.

Dentro del conjunto de suelos estudiados, los suelos desarrollados a partir de rocas ácidas tienen una baja capacidad de adsorción (Fig. 2a-b). Son suelos con un contenido relativamente bajo de óxidos e hidróxidos de Fe con tendencia a aumentar en suelos desarrollados a partir de granodioritas ricas en biotita y de neises debido a la mayor presencia de minerales ricos en Fe en estos últimos materiales. En estos suelos la mayor adsorción se observa en los horizontes subsuperficiales donde la presencia de gibbsita asociada a minerales haloisíticos es a menudo abundante en la fracción arcilla. La menor capacidad de adsorción se observa, con diferencia, en los horizontes superficiales donde la competición por las superficies de adsorción entre el SO_4^{2-} y el C orgánico disuelto afecta de forma negativa a la retención de SO_4^{2-} . Cuando la materia orgánica ha alcanzado cierto grado de estabilización y su acidez disminuye (generalmente en los horizontes Ah2), la presencia de complejos organoaluminicos pasa a ser importante con lo que la capacidad de adsorción de SO_4^{2-} aumenta (Camps Arbertain et al., 1999).

Los suelos desarrollados a partir de esquistos biotíticos y de anfíbolitas tienen una importante capacidad de adsorción de SO_4^{2-} (Fig. 2c-d) que, se debe por un lado a la abundancia de asociaciones minerales de baja cristalinidad (alófana y halloisita) y de com-

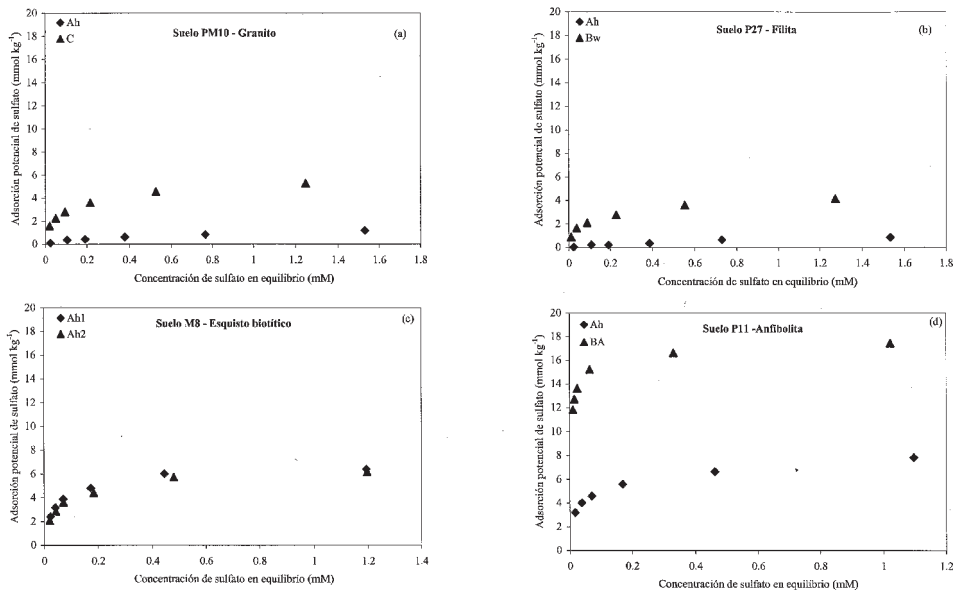


FIGURA 2. Isotermas de adsorción de sulfatos de los perfiles (a) PM10, Typic Humaquept, (b) P27, Typic Haplumbrept, (c) M8, Andic Haplumbrept y, (d) P11, Andic Haplumbrept.

puestos organoaluminicos en horizontes superficiales, que confieren a menudo a estos suelos propiedades ándicas (García-Rodeja et al., 1987) (Tablas 1 y 2) y, por otro, a la elevada presencia de óxidos e hidróxidos de Fe producto de la alteración de los minerales ferromagnesianos presentes en estos materiales (Macías y Calvo de Anta, 1992). En el caso concreto del suelo desarrollado a partir de anfibolitas el horizonte subsuperficial (Bw) muestra, además de una muy elevada capacidad de adsorción, una gran afinidad por el SO_4^{2-} (elevada adsorción a bajas concentraciones) característica de suelos muy alterados con predominio de formas cristalinas de Fe en los que la asociación dominante en la fracción arcilla es caolinita-goethita (Curtin y Syers, 1990; Camps y Macías, 2000).

Ajuste de las curvas

Los datos de adsorción obtenidos experimentalmente se ajustaron mediante regresiones no lineales (BMDP, 1993) a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich para estimar los valores de los distintos parámetros (b , K , α y β). Una vez estimados dichos parámetros (Tabla 3) se sustituyeron en sus respectivas ecuaciones para generar las distintas isotermas de adsorción. Algunas de las isotermas obtenidas mediante el procedimiento descrito están representadas en la Fig. 3a-d y corresponden a los mismos perfiles que aparecen en la Fig. 2a-d. Se observa que el ajuste es bueno para ambas ecuaciones aunque si nos atenemos a los valores de los cuadrados medios residuales (RMS) (Tabla 3) éstos son menores para la ecuación de Freundlich, por lo que su ajuste es mejor. Otros autores también han encontrado resultados similares en la compa-

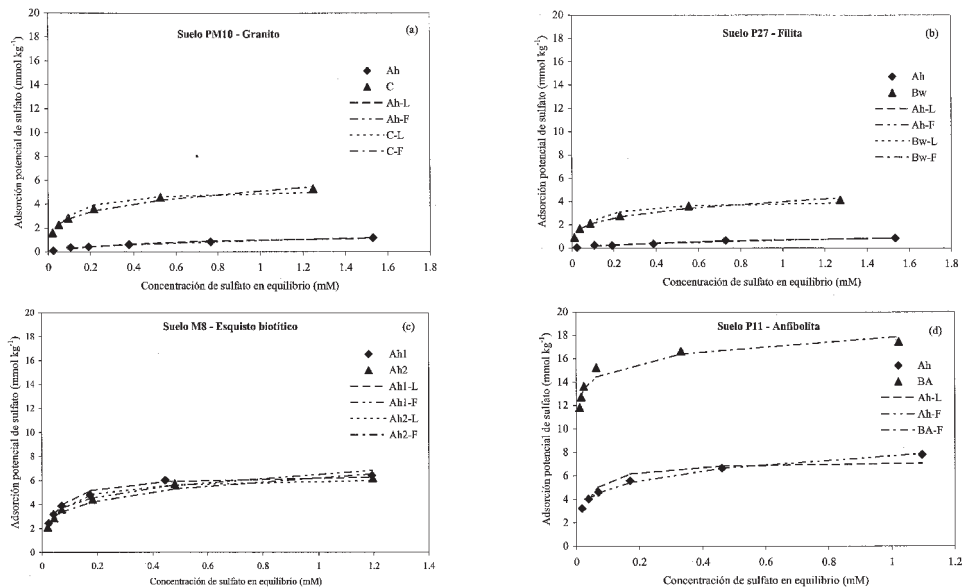


FIGURA 3. Ajuste de las isothermas de adsorción de sulfatos a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich mediante regresión no lineal: (a) PM10, Typic Humaquept, (b) P27, Typic Haplumbrept, (c) M8, Andic Haplumbrept y, (d) P11, Andic Haplumbrept.

ración del ajuste entre las ecuaciones de Freundlich y Langmuir (Singh, 1984; Bolan et al., 1993).

Desarrollo de los modelos de predicción

Las ecuaciones de predicción de los parámetros b , K , α y β a partir de las propiedades de los suelos se obtuvieron mediante la realización de regresiones múltiples por pasos sucesivos (SPSS, 1996). Se consiguió un buen ajuste de los distintos parámetros para cada uno de los criterios considerados tal como indican sus respectivos coeficientes de correlación (Tablas 4 y 5). Además, con la realización de las pruebas de t de Student no se detectaron diferencias significativas ($P < 0.05$) (datos no mostrados) entre los valores de b , K , α y β obtenidos mediante las ecuaciones de predicción y aquellos obtenidos ajustando los datos experimentales a las

ecuaciones de Langmuir y Freundlich mediante regresiones no lineales.

Las propiedades de los suelos que más intervienen en las ecuaciones de predicción son Nat-PO_4 , pH-KCl , pH-FNa , y Al_n (Tablas 4 y 5), propiedades que juegan un papel importante en la adsorción de SO_4^{2-} y que están relacionadas con la propia capacidad de retención de SO_4^{2-} , la presencia/ausencia de ácidos orgánicos libres y la reactividad de las formas aluminicas tales como complejos organoaluminicos, alofanos, imogolitas y haloisitas esferoidales e hidróxidos de pequeño tamaño de partícula. Estos resultados concuerdan con las relaciones obtenidas en estudios previos entre las distintas propiedades químicas y la adsorción potencial de SO_4^{2-} en estos suelos (Camps Arbustain et al., 1999). Los coeficientes de correlación obtenidos en dicho trabajo entre la adsorción potencial de

TABLA 3. Valores de los parámetros de las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich (b, K, α , β) y valores de los cuadrados medios residuales (RMS) obtenidos tras la realización del ajuste de los datos experimentales a ambas ecuaciones utilizando regresión no lineal.

		<u>Langmuir</u>			<u>Freundlich</u>		
		b	K	RMS [†]	α	β	RMS
<u>Esquistos biotíticos</u>							
M1	Ah	3.92	7.24	0.072	3.52	0.33	0.018
M2	Ah	6.48	10.29	0.133	6.14	0.28	0.021
	BA	6.05	10.89	0.144	5.81	0.29	0.029
M3	Ah	4.35	7.16	0.107	3.94	0.35	0.014
M4	Ah	6.87	13.79	0.147	6.91	0.29	0.180
	Bw	6.78	21.19	0.278	7.12	0.26	0.091
M5	Ah	8.13	20.00	0.324	8.37	0.24	0.040
M6	Ah	8.60	17.84	0.133	8.54	0.21	0.057
	BA	13.82	37.54	0.247	14.16	0.14	0.112
M7	Ah	6.15	15.91	0.085	6.16	0.27	0.175
M8	Ah1	6.53	21.51	0.051	6.57	0.22	0.206
	Ah2	6.26	19.02	0.086	6.29	0.24	0.158
M9	Ah	4.61	7.77	0.368	4.21	0.30	0.041
M21	Ah	4.33	7.00	0.071	3.90	0.34	0.012
<u>Material coluvial derivado de esquistos</u>							
M20	Ah	4.83	8.96	0.110	4.56	0.34	0.040
P16	Ah	7.36	19.66	0.291	7.67	0.26	0.066
	2Bw	5.77	16.69	0.294	5.89	0.29	0.286
<u>Granitos/Granodioritas/Neises</u>							
P15	Ah1	4.10	6.64	0.101	3.64	0.34	0.002
	Ah2	5.39	7.72	0.058	5.01	0.36	0.070
	C	3.95	7.11	0.046	3.57	0.36	0.044
PM10	Ah	1.50	1.92	0.005	0.95	0.50	0.002
	C	5.27	13.74	0.109	5.16	0.27	0.046
PM14	Ah	4.16	3.12	0.032	3.12	0.45	0.007
PM13	Ah1	2.39	5.06	0.027	1.98	0.36	0.002
	Ah2	5.20	9.51	0.132	4.99	0.34	0.049
	Bw	4.24	28.75	0.244	4.43	0.21	0.019
P19	Ah	1.90	3.79	0.007	1.45	0.33	0.022
	AB	4.27	13.01	0.127	4.16	0.26	0.013
P22	Ah	2.87	4.92	0.114	2.41	0.38	0.022
<u>Filitas</u>							
P18	Ah	3.90	0.46	0.083	1.19	0.68	0.075
	BA	10.83	24.85	0.292	11.45	0.23	0.240
P27	Ah	1.38	1.06	0.003	0.68	0.60	0.004
	Bw	4.09	14.32	0.098	4.04	0.28	0.038
P12	Ah	1.90	3.59	0.022	1.46	0.42	0.008
	Bg	3.79	6.06	0.068	3.31	0.36	0.007
P17	Ah	8.03	11.73	0.063	7.57	0.22	0.061
F2	Ah1	0.43	2.02	0.003	0.27	0.51	0.003
	Ah2	0.84	2.44	0.010	0.58	0.46	0.005
	Cg/Cr	1.50	3.68	0.024	1.16	0.41	0.010
	C/R	0.99	3.45	0.012	0.75	0.39	0.003
<u>Anfibolitas</u>							
P11	Ah	7.29	31.64	0.380	7.75	0.20	0.018
	BA				17.86	0.08	0.357

† RMS=Cuadrados medios residuales.

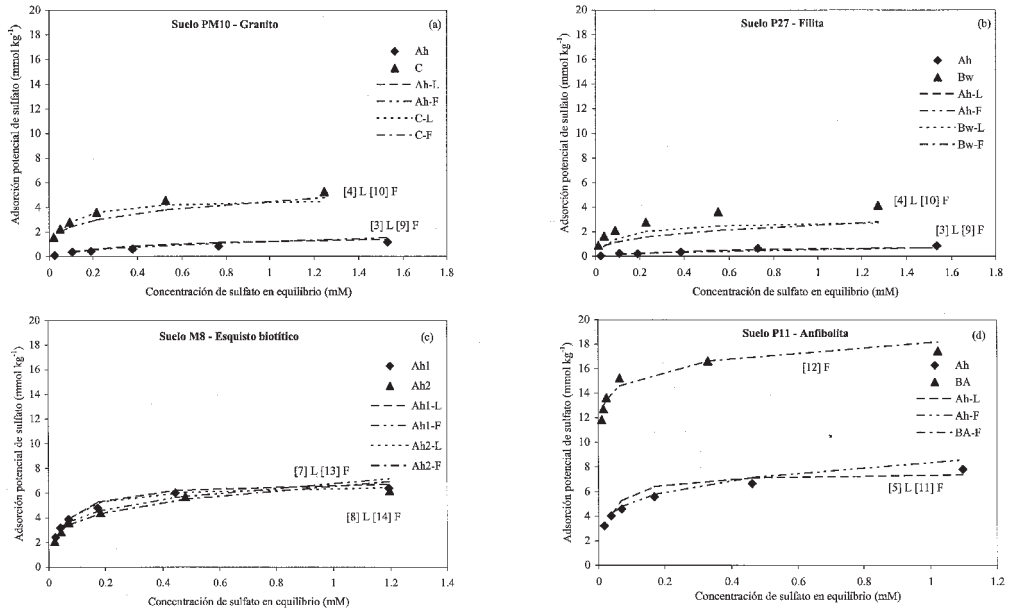


FIGURA 4. Predicción de las isothermas de adsorción de sulfatos con las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Los parámetros de dichas ecuaciones se obtuvieron a partir de propiedades de los suelos. (a) PM10, Typic Humaquept, (b) P27, Typic Haplumbrepts, (c) M8, Andic Haplumbrept y, (d) P11, Andic Haplumbrept. En cada Figura se especifica la ecuación utilizada para cada predicción.

SO_4^{2-} (concentración inicial de SO_4^{2-} 0.4 mM) y pH-KCl, pH-FNa y Al_n fueron 0.80, 0.80, y 0.77, respectivamente, para los horizontes superficiales y 0.63, 0.51 y 0.67, respectivamente, para todos los horizontes, siendo en todos ellos significativos a $P < 0.01$.

Las ecuaciones de regresión obtenidas para estimar las distintas constantes de Langmuir y Freundlich se sustituyeron en las Ec. [1] y [2] para dar lugar a las ecuaciones [3] a [14] (identificadas en las Tablas 4 y 5). Estas nuevas ecuaciones se utilizaron para predecir el potencial de adsorción de SO_4^{2-} de los suelos estudiados a distintas concentraciones de SO_4^{2-} en equilibrio a partir de propiedades químicas de los suelos. Los resultados de los análisis estadísticos reflejan una buena predicción a tenor de los valores de los coeficientes de correlación obtenidos entre

los datos experimentales y los estimados (Tabla 6). Sin embargo, mediante la prueba de *t* de Student se detectaron diferencias significativas ($P < 0.05$) entre la adsorción potencial de SO_4^{2-} estimada con la Ec. [7] y la adsorción obtenida experimentalmente (datos no mostrados). De hecho, la Ec. [7] tiende a predecir una mayor adsorción de la real, por lo que esta ecuación no se consideró válida para realizar predicciones.

Dada la imposibilidad de representar en este trabajo todas las isothermas generadas a partir de las distintas ecuaciones de predicción descritas en las Tablas 4 y 5, sólo algunas de ellas vienen representadas en la Fig. 4a-d. Se observa, en general, un buen ajuste, excepto para los horizontes subsuperficiales de los suelos derivados de rocas ácidas, donde tanto las predicciones con la ecuación

TABLA 4. Ecuaciones obtenidas mediante regresiones múltiples para estimar los parámetros de la ecuación de Langmuir a partir de propiedades químicas de los suelos. Las unidades de las propiedades de los suelos que intervienen en las distintas ecuaciones son las siguientes: Nat-PO₄, Nat-H₂O y Tot-Nat, en mmol SO₄²⁻ kg⁻¹; Al_n, Fe_o, Al_o y Al_p en g kg⁻¹; CICE en cmol(+) kg⁻¹.

Parámetros	Ecuaciones de regresión	Identificación de la Ec. de Langmuir	R
<u>Granitos y Filitas (horiz. superf.) (n=9)</u>			
b	= -5.052+1.413Nat-PO ₄ +0.779pH-FNa	} Ec. [3]	0.98**
K	= 1.059+2.260Nat-PO ₄ +0.269Al _n		0.96**
<u>Granitos y Filitas (todos los horiz.) (n=21)</u>			
b	= 1.123+1.849Nat-PO ₄ +0.133Al _n	} Ec. [4]	0.94**
K	= -28.636+3.910Nat-PO ₄ +8.776pH-KCl		0.80**
<u>Esquistos biotít. y Anfibolitas (horiz. superf.) (n=13)</u>			
b	3.802+1.445Nat-PO ₄	} Ec. [5]	0.92**
K	-174.714+41.155pH-KCl+2.124Fe _o		0.91**
<u>Esquistos biotít. y Anfibolitas (todos los horiz.†) (n=18)</u>			
b	4.248+1.191Nat-PO ₄	} Ec. [6]	0.96**
K	-98.819+3.416Nat-PO ₄ +25.693pH-KCl		0.91**
<u>Todos los suelos (horiz. superf.) (n=22)</u>			
b	= -6.933+1.292Nat-PO ₄ +1.019pH-FNa	} Ec. [7]	0.96**
K	= -43.924+12.460pH-KCl+3.363Nat-PO ₄		0.87**
<u>Todos los suelos (todos los horiz.‡) (n=39)</u>			
b	= -7.735+1.362Nat-PO ₄ +2.722pH-KCl	} Ec. [8]	0.95**
K	= -41.390+3.875Nat-PO ₄ +20.356pH-KCl -3.429pH-FNa		0.90**

** Significativo a P<0.01.

† El horizonte P11-BA no se incluyó en el análisis de regresión múltiple.

de Langmuir (Ec. [4]) como las obtenidas con la ecuación de Freundlich (Ec. [10]) son menores que los valores experimentales, acentuándose las diferencias en los suelos sobre filitas. Posiblemente la inclusión en el desarrollo de estas ecuaciones de horizontes con comportamientos muy dispares respecto a la adsorción de SO₄²⁻ tiende a disminuir el ajuste de la predicción.

La principal ventaja de utilizar las ecuaciones desarrolladas en este trabajo en las que se predicen los parámetros de las ecuaciones

de Langmuir y Freundlich con respecto a la utilización de índices de predicción de adsorción de SO₄²⁻ (MacDonald y Hart, 1990; MacDonald et al., 1994) es que las primeras permiten la predicción a partir de un rango de concentraciones de SO₄²⁻ en equilibrio, mientras que las segundas sólo predicen la adsorción de SO₄²⁻ a partir de una cantidad inicial de SO₄²⁻ fija. En cualquiera de los casos, tanto las ecuaciones desarrolladas como los índices de predicción tienen en común el uso de propiedades de los suelos como variables

TABLA 5. Ecuaciones obtenidas mediante regresiones múltiples para describir los parámetros de la ecuación de Freundlich a partir de propiedades químicas de los suelos. Las unidades de las propiedades de los suelos que intervienen en las distintas ecuaciones son las siguientes: Nat-PO₄, Nat-H₂O y Tot-Nat, en mmol SO₄²⁻ kg⁻¹; Al_n, Fe_o, Al_o y Al_p en g kg⁻¹; CICE en cmol(+) kg⁻¹.

Parámetros	Ecuaciones de regresión	Identificación de la Ec. de Freundlich	R
	<u>Granitos y Filitas (horiz. superf.) (n=9)</u>		
α	-4.980+1.476Nat-PO ₄ +0.707pH-FNa	} Ec. [9]	0.98**
β	0.621-1.968E-02Al _o -0.162Nat-H ₂ O		0.90**
	<u>Granitos y Filitas (todos los horiz.) (n=21)</u>		
α	0.658+2.023Nat-PO ₄ +0.133Al _n	} Ec. [10]	0.94**
β	0.951-4.487E-02Tot-Nat-0.140pH-KCl		0.85**
	<u>Esquistos biotíticos y Anfibolitas (horiz. superf.) (n=13)</u>		
α	-13.163+1.365Nat-PO ₄ +4.020pH-KCl	} Ec. [11]	0.94**
β	0.308-4.838E-02Nat-PO ₄ +1.110E-02CICE		0.94**
	<u>Esquistos biotíticos y Anfibolitas (todos los horiz.) (n=19)</u>		
α	4.130+1.226Nat-PO ₄	} Ec. [12]	0.98**
β	0.365-2.164E-02Tot-Nat-4.416E-03Al _p		0.94**
	<u>Todos los suelos (horiz. superf.) (n=22)</u>		
α	-12.078+1.463Nat-PO ₄ +3.691pH-KCl	} Ec. [13]	0.97**
β	1.006-4.267E-02Tot-Nat-0.150pH-KCl		0.91**
	<u>Todos los suelos (todos los horiz.) (n=40)</u>		
α	-9.708+1.271Nat-PO ₄ +3.184pH-KCl	} Ec. [14]	0.96**
β	0.960-2.250E-02Tot-Nat-0.149pH-KCl		0.88**

** Significativo a P<0.01.

independientes de las ecuaciones y, en ocasiones, dicho uso queda limitado al no existir una analítica completa de los suelos en cuestión (MacDonald y Hart, 1990).

CONCLUSIONES

Los suelos desarrollados a partir de anfibolitas y esquistos biotíticos tienen, en general, una elevada capacidad de adsorción de SO₄²⁻ en concordancia con sus elevados contenidos en oxi-hidróxidos de Fe y Al, por lo que en estos suelos la adsorción de SO₄²⁻ constituye un importante mecanismo de protección frente a un impacto acidificante. Los suelos derivados de granitos y filitas mues-

tran una menor capacidad de adsorción de SO₄²⁻, siendo particularmente baja en horizontes superficiales con abundancia de ácidos orgánicos libres. El ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich es satisfactorio por lo que ambas ecuaciones pueden considerarse adecuadas para describir los datos de adsorción de SO₄²⁻. Se obtuvo también una buena predicción de los parámetros de dichas ecuaciones a partir de propiedades de los suelos. Estas nuevas ecuaciones podrían ser de utilidad para modelizaciones matemáticas de ecosistemas a nivel regional, si bien, es necesaria su validación definitiva con suelos distintos a los utilizados en la base de datos.

TABLA 6. Coeficientes de correlación obtenidos entre los valores de adsorción potencial de SO_4^{2-} experimentales y los valores estimados a partir de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich (ecuaciones [3] a [14]).

		Concentración inicial de SO_4^{2-}					
		0.1 mM	0.2 mM	0.4 mM	0.8 mM	1.6 mM	0.1-1.6 mM
		<u>Granito y Filita (horiz. superf.)n=9</u>					
Ec.[3]	0.99**	0.99**	0.99**	0.99**	0.98**	0.98**	n=45 0.98**
Ec.[9]	0.98**	0.98**	0.98**	0.99**	0.97**	0.98**	0.98**
		<u>Granito y Filita (todos los horiz.)n=21</u>					
Ec.[4]	0.91**	0.92**	0.94**	0.95**	0.94**	0.94**	n=105 0.94**
Ec.[10]	0.95**	0.94**	0.93**	0.93**	0.93**	0.94**	0.94**
		<u>Esquisto biotít. y Anfib. (horiz. superf.)n=13</u>					
Ec.[5]	0.93**	0.92**	0.93**	0.93**	0.94**	0.95**	n=65 0.95**
Ec.[11]	0.98**	0.96**	0.94**	0.91**	0.94**	0.97**	0.97**
		<u>Esquisto biotít. y Anfib. (todos los horiz.)</u>					
Ec.[6]	0.97**	0.96**	0.97**	0.96**	0.96**	0.97**	n=90(L),95(F) n=18(L),19(F) 0.97**
Ec.[12]	0.99**	0.98**	0.98**	0.97**	0.98**	0.98**	0.98**
		<u>Todos los suelos (horiz. superf.)</u>					
Ec.[7]	0.94**	0.96**	0.96**	0.96**	0.96**	0.96**	n=100(L), 110(F) 0.96**
Ec.[13]	0.98**	0.97**	0.96**	0.96**	0.96**	0.97**	0.97**
		<u>Todos los suelos (todos los horiz.)</u>					
Ec.[8]	0.95**	0.94**	0.95**	0.95**	0.94**	0.95**	n=185(L), n=37(L)†,39(F)‡ n=195(F) 0.95**
Ec.[14]	0.96**	0.95**	0.94**	0.93**	0.94**	0.95**	0.95**

** Significativo a $P < 0.01$.

† Los horizontes P12-Ah y P27-Ah no se incluyeron ya que sus valores de K estimados fueron ≤ 0 (Ec. [7] y [8]).

‡ El horizonte P11-BA no se incluyó ya que el valor de β estimado fue 0 (Ec. [14]).

REFERENCIAS

- Blakemore, L.D. (1978). Exchange complex dominated by amorphous material (ECDAM). in *The Andisol Proposal*. G.D. Smith, (ed.) Soil Bureau DSIR, New Zealand, 21-22.
- Barrow, N.J. (1978). The description of phosphate adsorption curves. *J. Soil Sci.* **29**, 447-462.
- BMDP Statistical Software Inc. (1993). Cork, Ireland.
- Bolan, N.S., Syers, J.K. y Sumner, M.E. (1993). Calcium-induced sulfate adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **57**, 691-696.
- Borggaard, O.K. (1985). Organic matter and silicon in relation to the crystallinity of soil iron oxides. *Acta Agric. Scand.* **35**, 398-406.

- Camps Arbestain, M., Barreal, M.E. y Macías, F. (1999). Sulfate sorption in forest soils in an acidic deposition environment: Influence of parent material. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (en prensa).
- Camps, M. y Macías, F. (2000). Respuesta a la acidificación y adsorción de sulfatos en suelos ándicos y ferrálicos desarrollados a partir de anfibolitas en Galicia (NW Spain). *Edafología* (en prensa).
- Comfort, S.D., Dick, R.P. y Baham, J. (1992). Modeling soil sulfate sorption characteristics. *J. Environ. Qual.* **21**, 426-432.
- Curtin, D. y Syers, J.K. (1990). Mechanisms of sulphate adsorption by two tropical soils. *J. Soil Sci.* **41**, 295-304.
- Chao, T.T., Harward, M.E. y Fang, S.C. (1964). Iron and aluminum coatings in relation to sulfate adsorption characteristics of soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **28**, 632-635.
- Fieldes, M. y Perrot, K.W. (1966). The nature of allophane in soils. III. Rapid field and laboratory test for allophane. *N. Z. J. Sci.* **9**, 623-629.
- Fuller, R.D., David, M.B. y Driscoll, C.T. (1985). Sulfate adsorption relationships in forested Spodosols of the Northeastern USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **49**, 1034-1040.
- García-Rodeja, E., Macías, F. y Guitián, F. (1987). Andosols developed from non-volcanic materials in Galicia, NW Spain. *J. Soil Sci.* **38**, 573-591.
- Harter, R.D. y Smith, G. (1981). Langmuir equation and alternate methods of studying "adsorption" reactions in soils. in *Chemistry in the Soil Environment*. American Society of Agronomy. 167-182.
- Hashimoto, I. y Jackson, M.L. (1960). Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. *Clays Clay Miner.* **7**, 102-113.
- Holmgren, G.G. (1967). A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **31**, 210-211.
- Hsu, P.H. y Rennie, D.A. (1962). Reaction of phosphorus in aluminum systems. II. Precipitation of phosphate by exchangeable aluminum on a cation exchange resin. *Can. J. Soil Sci.* **42**, 210-221.
- MacDonald, N.W., Burton, A.J., Witter, J.A. y Richter, D.D. (1994). Sulfate adsorption in forest soils of the Great Lakes region. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **58**, 1546-1555.
- MacDonald, N.W. y Hart, Jr, J.B. (1990). Relating sulfate adsorption to soil properties in Michigan forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **54**, 238-245.
- Macías, F., y Calvo de Anta, R. (1992). Caractérisation pédogéochimique des sols de la Galice (NW Espagne) en relation avec la diversification lithologique. Mise en évidence d'un milieu de transition entre les domaines tempérés et subtropicaux humides. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **315**(II), 1803-1810.
- Marsh, K.B., Syers, J.K. y Tillman, R.W. (1987). Charge relationships of sulfate adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **51**, 318-323.
- McKeague, J.A. (1967). An evaluation of 0.1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in Podzols and some other soils. *Can. J. Soil Sci.* **47**, 95-99.
- Merino, A. y García-Rodeja, E. (1996). Mobility of sulphate in experimentally acidified soils from Galicia (NW Spain). *Water Air Soil Pollut.* **87**, 23-37.
- Nodvin, S.C., Driscoll, C.T. y Likens, G.E. (1986). Simple partitioning of anions and dissolved organic carbon in a forest soil. *Soil Sci.* **142**, 27-35.

- Parfitt, R.L. (1978). Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.* **30**, 1-50.
- Peech, M., L.T. Alexander, Dean, L.A. y Reed, J.F. (1947). *Methods of soil analysis for soil fertility investigations*. U.S.D.A. Cir. 757. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.
- Shaffer, P.W. y Stevens, Jr, D.L. (1991). Evaluation of procedures for aggregating nonlinear sulfate adsorption isotherm data. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55**, 684-692.
- Singh, B.R. (1984). Sulfate sorption by acid forest soils: 1. Sulfate adsorption isotherms and comparison of different adsorption equations in describing sulfate adsorption. *Soil Sci.* **138**, 189-197.
- Soil Survey Staff (1997). *Keys to Soil Taxonomy*. 7th ed. Soil Conservation Service. U.S. Department of Agriculture. Pocahontas Press, Blacksburg, VA.
- SPSS, (1996). Chicago, IL.
- Weaver, G.T., Khanna, P.K. y Beese, F. (1985). Retention and transport of sulfate in a slightly acid forest soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **49**, 746-750.
- Zhang, G.Y., Zhang, X.N. y Yu, T.R. (1987). Adsorption of sulphate and fluoride by variable charge soils. *J. Soil Sci.* **38**, 29-38.