

RETENCIÓN DE SULFATOS EN SUELOS DE GALICIA: II. PREDICCIÓN DE LA ADSORCIÓN DE SULFATOS EN SUELOS DERIVADOS DE ROCAS ÁCIDAS DEL NOROESTE DE ESPAÑA

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

Departamento de Edafología e Química Agrícola, Facultad de Biología,
Universidade de Santiago de Compostela, 15706-Santiago de Compostela.

Abstract: The validity of equations used to predict SO_4^{2-} sorption parameters for Langmuir and Freundlich isotherms was tested. The equations were derived in a previous study, in which the parent material was used as the criterion for aggregating characterization data of soils from A Coruña (NW Spain). Soils from Ourense (NW Spain), derived from acidic parent material, were used to validate the different models. There was significant correlation between all of the observed and fitted potential SO_4^{2-} sorption data ($P < 0.01$). However, a trend of decreasing the r values (from 0.86 to 0.67) was observed when the heterogeneity of the data base used in the development of the equations increased. Furthermore, comparison of the means of observed and fitted data by a Student's t test confirmed that when soil data were aggregated without distinguishing between acidic and basic parent materials, the accuracy of the prediction tended to decrease.

Key words: Sulfate sorption, prediction, isotherms, Langmuir, Freundlich.

Resumen: En este trabajo se examinó la validez de distintas ecuaciones de predicción de la adsorción de SO_4^{2-} en suelos forestales. Estas ecuaciones fueron obtenidas en un estudio anterior a partir de propiedades químicas de suelos forestales de la provincia de A Coruña, utilizando el material original como criterio de agregación de datos. Para validar las distintas ecuaciones se utilizaron suelos de la provincia de Ourense desarrollados a partir de rocas ácidas. Los valores de los coeficientes de correlación (r) obtenidos entre los datos de adsorción potencial de SO_4^{2-} experimentales y los datos estimados a partir de las distintas ecuaciones fueron todos ellos significativos ($P < 0.01$). Sin embargo, se observó una tendencia a disminuir el valor de r (de 0.86 a 0.67) con el aumento de la heterogeneidad en la base de datos utilizada para el desarrollo de las distintas ecuaciones. Asimismo, con el uso de la prueba de t de Student para medias de muestras emparejadas se detectó una clara disminución del ajuste de la predicción para el caso de las ecuaciones en las que en su derivación no se hizo distinción entre los distintos materiales originales.

Palabras clave: adsorción de sulfatos, predicción, isoterma, Langmuir, Freundlich.

INTRODUCCIÓN

Los procesos de retención de SO_4^{2-} en el suelo (adsorción y/o precipitación) pueden disminuir o, al menos, retrasar los daños causados por la deposición ácida ya que con su

fijación disminuye la pérdida de cationes básicos del sistema. La predicción de la retención de SO_4^{2-} a partir de propiedades de los suelos podría ser de utilidad para aplicaciones en modelos matemáticos de ecosistemas regionales (Comfort et al., 1992) utiliza-

dos para predecir, por ejemplo, la respuesta de las aguas superficiales a variaciones de la deposición de compuestos de S. Para obtener una buena predicción es indispensable conseguir la máxima similitud entre los suelos utilizados en el proceso de agregación de datos (Shaffer y Stevens, Jr., 1991; MacDonald et al., 1994). MacDonald et al. (1994) sugirieron la agrupación de suelos en función de la taxonomía de los mismos para predecir la adsorción de SO_4^{2-} en suelos. Por otro lado, Camps Arbestain et al. (1999) utilizaron el material original y el tipo de horizonte (superficial/subsuperficial) como criterios de agregación de datos para poder predecir los parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich a partir de propiedades de los suelos y, con ello, predecir la adsorción de SO_4^{2-} en un rango de concentración de este anión en la disolución del suelo. El objetivo de este trabajo fue validar las ecuaciones obtenidas en dicho estudio utilizando suelos no incluidos en la base de datos original. Concretamente, se estudiaron aquellas ecuaciones aplicables a horizontes superficiales de suelos derivados de materiales ácidos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los Suelos Estudiados

Los suelos utilizados para estudiar la validez de algunos de los modelos matemáticos descritos en Camps Arbestain et al. (1999) corresponden a horizontes superficiales de suelos forestales de la provincia de Ourense desarrollados a partir de granitos (suelos O4, O17, O22), esquistos (suelos O2, O24, O26), filitas (suelos O3, O18), pizarras (suelos O16, O21), y sedimentos cuaternarios (suelo O19) (Tabla 1) (Fig. 1). La temperatura media y la precipitación media anual de la provincia de Ourense varían entre 6 y 14°C y entre 600 y 1800 mm año⁻¹, respectivamente. Las muestras de suelos se secaron a temperatura ambiente y se separó la fracción gruesa del suelo de la tierra fina con un tamiz de 2 mm de luz. Las principales propiedades de los suelos analizadas fueron pH en H₂O, pH en KCl 0.01 M, pH en FNa (Fielde 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 piro-

TABLA 1. Localización de los puntos de muestreo.

	Localización	Vegetación	Material Original	Clasificación
O4	Verín	Monte bajo	Granitos	Entic Haplumbrept
O17	Trives-Alto Cerceira	Monte bajo	Granitos	Entic Haplumbrept
O22	Maceda-Vilaredo	Robledal	Granitos	Typic Haplumbrept
O2	Celanova-Vilar de Santos	Pinar	Esquistos	Entic Haplumbrept
O24	Doade	Pinar + tojo	Esquistos	Typic Haplumbrept
O26	Viñao-Cusanca	Pinar + tojo + brezo	Esquistos	Typic Haplumbrept
O3	Vilardevós	Pinar	Filitas	Lithic Haplumbrept
O18	Alto Rodicio	Monte bajo	Filitas	Entic Haplumbrept
O16	Seixo	Monte bajo	Pizarras	Lithic Udorthent
O21	Laza-Alberguería	Monte bajo	Pizarras	Entic Haplumbrept
O19	Os Milagros	Pinar	Sedimentos cuaternarios	Typic Hapludult

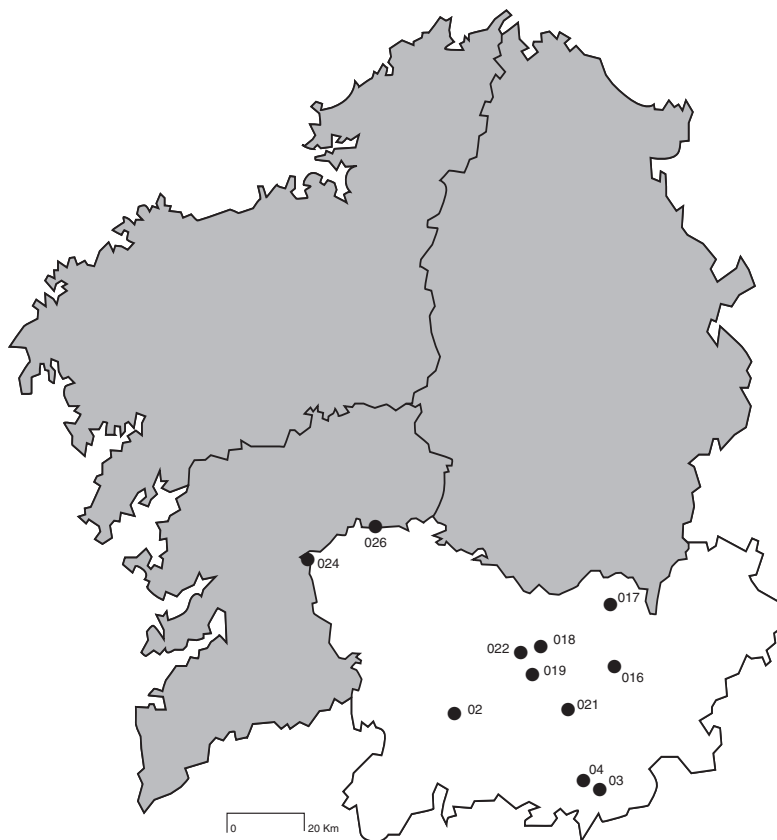


FIGURA 1. Localización de los puntos de muestreo.

fosfato sódico (Fe_p y Al_p) (Bascomb, 1968), 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 0.005 M a pH 4.5. El contenido en “oxi-hidróxidos de Fe cristalinos” (Fe_c) se estimó a partir de la diferencia entre los valores de Fe_d y de Fe_o .

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 0.4 ó 1.6 mM con un pH inicial de 3.0 y una fuerza iónica de 5.73 mM ajustada con KCl. Las suspensiones se agitaron durante 24 h, 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 utiliza el término “adsorción” si bien no se ha descartado mediante trabajo experimental la posibilidad de precipitación) se calculó como la diferencia entre la concentración inicial y la de *equilibrio*. En este trabajo se define *sulfato 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 ultra-

pura (Nat-H₂O) seguida por 30 mL de KH₂PO₄ 0.016 M (Nat-PO₄), modificación del método de Fuller et al. (1985). El *sulfato potencialmente adsorbido* se calculó, de acuerdo con MacDonald et al. (1994), añadiendo al SO₄²⁻ adsorbido el total nativo (Tot-Nat = Nat-H₂O + Nat-PO₄). Las extracciones y los análisis se realizaron por duplicado.

Ecuaciones de Predicción

Las ecuaciones de predicción de los parámetros de las ecuaciones de Langmuir (b, K)

y Freundlich (α , β) (Tabla 2) se obtuvieron mediante la realización de regresiones múltiples por pasos sucesivos (SPSS, 1996) a partir de propiedades químicas de suelos del entorno de las Centrales Térmicas de As Pontes y Meirama (A Coruña) (Camps Arbestain et al., 1999). Los materiales de partida de dichos suelos son muy diversos e incluyen rocas ácidas¹ (granitos y filitas) y rocas básicas¹ (esquistos biotíticos y anfibolitas). Los datos utilizados para la obtención de las distintas ecuaciones se agregaron tenien-

Tabla 2. Ecuaciones de predicción de las constantes de Langmuir (b, K) y de Freundlich (α , β) 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 (SO₄²⁻ nativo extraído con KH₂PO₄), Nat-H₂O (SO₄²⁻ nativo extraído con H₂O), y Tot-Nat (SO₄²⁻ nativo total) en mmol kg⁻¹; Al_n y Al_o en g kg⁻¹.

Parámetro	ecuación de regresión	identificación ecuación
<u>Suelos desarrollados a partir de rocas ácidas (horizontes superficiales)</u>		
b	-5.052+1.413Nat-PO ₄ +0.779pH-FNa	}[3]-Langmuir
K	1.059+2.260Nat-PO ₄ +0.269Al _n	
α	-4.980+1.476Nat-PO ₄ +0.707pH-FNa	}[4]-Freundlich
β	0.621-1.968E-02Al _o -0.162Nat-H ₂ O	
<u>Suelos desarrollados a partir de rocas ácidas (todos los horizontes)</u>		
b	1.123+1.849Nat-PO ₄ +0.133Al _n	}[5]-Langmuir
K	-28.636+3.910Nat-PO ₄ +8.776pH-KCl	
α	0.658+2.023Nat-PO ₄ +0.133Al _n	}[6]-Freundlich
β	0.951-4.487E-02Tot-Nat-0.140pH-KCl	
<u>Todos los suelos (horizontes superficiales)</u>		
b	-6.933+1.292Nat-PO ₄ +1.019pH-FNa	}[7]-Langmuir†
K	-43.924+12.460pH-KCl+3.363Nat-PO ₄	
α	-12.078+1.463Nat-PO ₄ +3.691pH-KCl	}[8]-Freundlich
β	1.006-4.267E-02Tot-Nat-0.150pH-KCl	
<u>Todos los suelos (todos los horizontes)</u>		
b	-7.735+1.362Nat-PO ₄ +2.722pH-KCl	}[9]-Langmuir
K	-41.390+3.875Nat-PO ₄ +20.356pH-KCl-3.429pH-FNa	
α	-9.708+1.271Nat-PO ₄ +3.184pH-KCl	}[10]-Freundlich
β	0.960-2.250E-02Tot-Nat-0.149pH-KCl	

† Esta ecuación fue rechazada en el estudio previo (trabajando con los suelos incluidos en la base de datos utilizada para el desarrollo de la ecuación) por no ofrecer una predicción satisfactoria (Camps Arbestain et al., 1999).

¹ 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.

do en cuenta una serie de criterios, de los cuales se pretende validar en este estudio los siguientes: a) horizontes superficiales – material original ácido, b) todos los horizontes – material original ácido, c) horizontes superficiales – material original ácido + básico, d) todos los horizontes – material original ácido + básico.

Las ecuaciones de predicción de cada uno de los parámetros, descritas en la Tabla 2, fueron sustituidas en sus respectivas ecuaciones, Langmuir [1] y Freundlich [2], para dar lugar a las ecuaciones [3] a [10] (Tabla 2).

$$[1] \text{ SO}_4^{2-} \text{ potencialmente adsorbido} = \frac{b K \text{ SO}_4^{2-\text{eq}}}{1 + K \text{ SO}_4^{2-\text{eq}}}$$

$$\beta$$

$$[2] \text{ SO}_4^{2-} \text{ potencialmente adsorbido} = \alpha \text{ SO}_4^{2-\text{eq}}$$

Se tuvo en cuenta el SO_4^{2-} nativo ya que estas ecuaciones fueron diseñadas originalmente para relacionar la cantidad total de una determinada sustancia adsorbida con su concentración en equilibrio en la disolución del suelo (Nodvin et al., 1986). Las ecuaciones resultantes se utilizaron para predecir la adsorción de SO_4^{2-} a partir de valores de concentración de SO_4^{2-} en la disolución del suelo ($\text{SO}_4^{2-\text{eq}}$). El ajuste entre los valores de SO_4^{2-} adsorbido obtenidos experimentalmente y los valores estimados se evaluó mediante análisis de correlación y pruebas de t de Student para medias de muestras emparejadas (SPSS, 1996).

RESULTADOS

Los Suelos Estudiados

Los suelos estudiados que, en concreto, corresponden a horizontes superficiales, son todos ellos ácidos, con una baja capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE) y una baja saturación de bases, características típicas de suelos localizados en ambientes abier-

tos y sustractivos. La alteración de rocas graníticas y de rocas metamórficas ricas en cuarzo es lenta, lo que explica que estos suelos muestren, en su mayoría, una evolución incipiente (Tabla 3). En estos horizontes la fracción arcilla está generalmente dominada por mica fuertemente degradada a vermiculita con presencia de islotes de hidróxidos de Al en la intercapa (Macías y Calvo de Anta, 1992). Este proceso de aluminosialitización es común en horizontes ricos en materia orgánica de suelos desarrollados sobre estos materiales en zonas de climatología templado-húmeda y, ello explica, al menos en parte, que las principales propiedades químicas de estos suelos de la provincia de Ourense (Tabla 3) tengan valores similares a los de los suelos de la provincia de A Coruña, formados a partir de granitos y filitas, utilizados para el desarrollo de las ecuaciones de predicción. Dada la similitud entre ambos grupos de datos se consideró correcto el uso de estas ecuaciones para el presente estudio.

Asimismo, se detectó una baja capacidad de adsorción de SO_4^{2-} en estos horizontes superficiales (Tabla 3) que coincide con resultados obtenidos en estudios realizados con suelos formados a partir de materiales similares (Merino y García-Rodeja, 1996; Camps Arbostain et al., 1999). La menor adsorción se observó en suelos derivados de filitas y de granitos, aumentando en aquellos formados a partir de pizarras, sedimentos cuaternarios y esquistos. Dicho aumento estaría principalmente asociado a un mayor contenido de oxi-hidróxidos de Al y/o Fe de estos últimos (Tabla 3). Además del mayor o menor contenido de superficies reactivas, otro factor que posiblemente influye en la retención de SO_4^{2-} en estos horizontes superficiales, es la competición entre el SO_4^{2-} y el C orgánico disuelto por las superficies de adsorción que afectaría de forma negativa a la retención de SO_4^{2-} (Inskeep, 1989; Evans y Anderson, 1990).

Tabla 3. Propiedades seleccionadas de los suelos estudiados.

Ident.	H ₂ O	pH	KCl	FN _a	C org.	CICE	Al _n	Al _o	Al _p	Fe _d	Fe _o	Fe _p	Fe _c	SO ₄ ²⁻ nativo		SO ₄ ²⁻ poten. adsorbido.‡
														H ₂ O	KH ₂ PO ₄	
														mmol kg ⁻¹		
														g kg ⁻¹ †		
														cmol(+) kg ⁻¹		
Granitos																
O4	4.55	3.57	7.86	40.9	8.2	2.2	1.9	3.3	2.6	0.6	0.7	2.0	0.11	0.04	0.31	0.30
O17	4.49	3.70	8.68	27.2	7.5	1.9	2.5	2.9	4.3	2.2	1.2	2.1	0.14	0.13	0.80	1.16
O22	4.70	3.74	9.00	27.0	4.9	2.9	2.6	3.9	3.7	1.9	1.6	1.8	0.16	0.09	0.62	1.19
Esquistos																
O2	4.65	3.97	9.64	73.9	6.2	9.2	8.0	11.6	12.9	4.7	5.4	8.2	0.38	0.54	1.89	2.58
O24	4.72	3.86	8.85	39.5	3.6	7.0	3.2	3.3	14.8	4.1	3.7	10.7	0.14	0.27	1.56	2.92
O26	4.80	3.79	8.63	28.3	18.4	10.3	2.2	2.2	15.7	2.6	2.1	13.1	0.11	0.10	0.94	1.82
Filitas																
O3	4.84	3.84	8.38	24.6	3.1	1.6	1.6	2.1	22.7	1.5	1.9	21.2	0.09	0.12	0.75	0.95
O18	4.53	3.47	7.62	72.8	7.1	2.4	2.1	2.3	9.5	2.4	2.0	7.1	0.14	0.06	0.17	0.22
Pizarras																
O16	4.67	3.70	8.88	86.0	8.0	3.3	6.0	6.8	17.1	10.2	8.1	6.9	0.10	0.06	1.22	2.27
O21	4.67	3.78	8.56	50.5	4.4	4.0	2.7	2.7	16.0	2.9	2.6	13.1	0.13	0.18	1.07	1.70
Sedimentos Cuaternarios																
O19	4.26	3.53	8.83	54.8	8.6	6.3	3.9	7.3	10.0	6.7	6.0	3.3	0.25	0.50	1.47	2.33

†Al_n=extracción con NaOH; Al_o, Fe_o = extracción con oxalato amónico; Al_p, Fe_p = extracción con pirofosfato sódico; Fe_d = extracción con ditionito-citrato; Fe_c = Fe_d - Fe_o.

‡Adsorción potencial de SO₄²⁻ = SO₄²⁻ adsorbido a 0.4 ó 1.6 mM + SO₄²⁻ nativo total.

Ecuaciones de predicción

Los coeficientes de correlación obtenidos entre los valores experimentales de adsorción potencial de SO_4^{2-} de los suelos de Ourense y los valores estimados a partir de las ecuaciones de predicción descritas en la Tabla 2 fueron todos ellos significativos a $P < 0.01$ (Tabla 4). Sin embargo, se observa una tendencia a disminuir el valor de r (de 0.86 a 0.67) cuando aumenta la heterogeneidad de los datos utilizados para el desarrollo de las distintas ecuaciones. Así, cuando los datos se agregaron sin distinción entre los distintos materiales de partida y/o tipos de horizontes (superficiales/subsuperficiales), el ajuste de la predicción fue menor (Tabla 4). Además, se demostró mediante pruebas de t de Student que las medias de los valores estimados y las de los valores obtenidos experimentalmente fueron significativamente diferentes a $P < 0.05$ para las ecuaciones [5], [8], [9] y [10], y a $P < 0.10$ para la ecuación [6] (Tabla 4). Sólo la ecuación [3] (Langmuir,

horizontes superficiales – material de partida ácido) y la ecuación [4] (Freundlich, horizontes superficiales – material de partida ácido) consiguieron predecir la adsorción de SO_4^{2-} satisfactoriamente (Fig. 2).

Así, el uso del material original y la separación entre horizontes superficiales y subsuperficiales como criterios de agregación de datos parece razonable para el caso de suelos desarrollados a partir de materiales ácidos. De hecho, la mejora de la predicción obtenida separando los horizontes superficiales de los subsuperficiales es esperada dadas las diferencias existentes en la capacidad de adsorción de SO_4^{2-} entre ambos tipos de horizontes en suelos formados sobre este tipos de materiales (Camps Arbertain et al., 1999).

CONCLUSIONES

La predicción de los parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich permite estimar la adsorción potencial de SO_4^{2-} en

Tabla 4. Coeficientes de correlación y nivel de significación de las pruebas de t de Student para medias de muestras emparejadas entre los valores observados y valores estimados de adsorción potencial de SO_4^{2-} ($n=22$).

Criterio de agregación s de dato	Langmuir			Freundlich		
	Ident. Ecuación	r	Prueba t de Student (Probabilidad)	Ident. Ecuación	r	Prueba t de Student (Probabilidad)
rocas ácidas/horizontes superficiales	[3]	0.86**	0.58	[4]	0.82**	0.71
rocas ácidas/todos los horizontes	[5]	0.83**	0.01*	[6]	0.79**	0.06
todos los suelos/horizontes superficiales	[7]	(ecuación rechazada)		[8]	0.74**	0.00**
todos los suelos/todos los horizontes	[9]	0.67**	0.00**	[10]	0.70**	0.00**

*, ** Significativo a los niveles de probabilidad de 0.05 y 0.01, respectivamente.

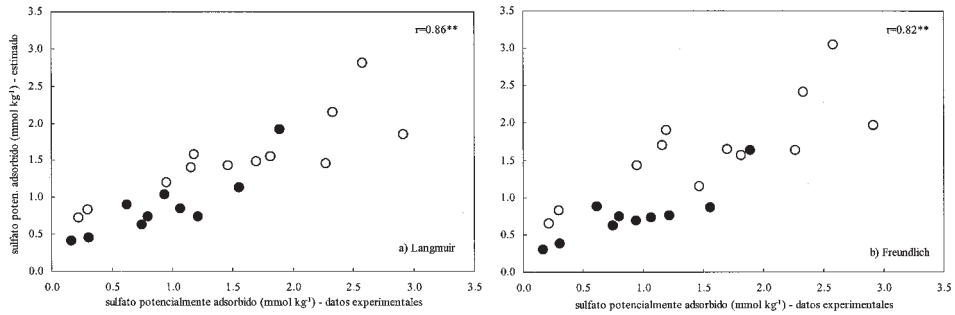


FIGURA 2. Representación de los valores de adsorción potencial de SO_4^{2-} obtenidos experimentalmente y los valores estimados a partir de las ecuaciones [3] (a) y [4] (b). Las concentraciones iniciales de SO_4^{2-} en el estudio experimental fueron 0.4 (●) y 1.6 mM (○).

un rango de concentración de SO_4^{2-} en la disolución del suelo, por lo que podría ser de utilidad en modelos matemáticos utilizados para la predicción de las Cargas Críticas de Acidez. Sin embargo, el uso de éstas y otras ecuaciones que utilizan datos de propiedades de los suelos para predecir la adsorción de SO_4^{2-} tiene el inconveniente de que a menudo la base de datos analíticos de los suelos a estudiar está incompleta (MacDonald y Hart, 1990). En todo caso, las ecuaciones obtenidas en este estudio, si bien consiguen una predicción satisfactoria de la adsorción de SO_4^{2-} y representan una primera aproximación a la modelización de este/estos proceso/s, parten de una base de datos pequeña (al discriminar suelos en función de unas características determinadas el total de suelos seleccionados disminuyó), por lo que, la generalización de estas ecuaciones a otros suelos podría resultar incorrecta.

REFERENCIAS

- Bascomb, C.L. (1968). Distribution of pyrophosphate extractable iron and organic carbon in soils of various groups. *J. Soil Sci.* **19**, 251-256.
- 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.
- 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). Parent material influence on sulfate sorption in forest soils from northwestern Spain. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (en prensa).
- Camps Arbestain, M., Barreal, M.E. y Macías, F. (1999). Retención de sulfatos en suelos de Galicia: I. Ajuste de las isothermas de adsorción de sulfatos a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. *Edafología* (este volumen).
- Comfort, S.D., Dick, R.P. y Baham, J. (1992). Modeling soil sulfate sorption characteristics. *J. Environ. Qual.* **21**, 426-432.
- Evans, A., Jr. y Anderson, T.J. (1990). Aliphatic acids: Influence on sulfate mobility in a forested Cecil soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **54**, 1136-1139.

- 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.
- 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.
- Inskeep, W.P. (1989). Adsorption of sulfate by kaolinite and amorphous iron oxide in the presence of organic acids. *J. Environ. Qual.* **18**, 379-385.
- 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, J.B., Jr. (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**, 1803-1810.
- Merino, A. y García-Rodeja, E. (1996). Mobility of sulphate in experimentally acidified soils from Galicia (NW Spain). *Water, Air, and 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.
- Peech, M., Alexander, L.T., 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, D.L., Jr. (1991). Evaluation of procedures for aggregating nonlinear sulfate adsorption isotherm data. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55**, 684-692.
- SPSS. (1996). Chicago, IL.