

RESPUESTA A LA ACIDIFICACIÓN Y ADSORCIÓN DE SULFATOS EN SUELOS ÁNDICOS Y FERRÁLICOS DESARROLLADOS A PARTIR DE ANFIBOLITAS EN GALICIA (NW ESPAÑA)

M. CAMPS ARBESTAIN y F. MACÍAS

Universidad de Santiago de Compostela, Dpto. Edafología y Química Agrícola, Facultad de Biología, 15706-Santiago de Compostela.

Abstract. In this study SO_4^{2-} sorption and acidification processes related to external inputs were investigated in two soils (Typic Fulvudand and Andic Hapludox) developed on an amphibolitic massif. These soils represent the initial and the final stages of the pedogenic processes on this material. Samples were taken from two horizons with very contrasting mineralogical characteristics: the horizon with andic properties (Ah) of the former soil, and the kandic horizon (Bo) of the latter. Sulfate sorption studies were conducted using K_2SO_4 solutions (ranging from 0.4 to 3.2 mM) adjusted to different pH values (from 2.0 to 5.5). Sorption was high in the Bo horizon, which was rich in crystalline Fe compounds, even at low SO_4^{2-} concentrations and high pH values (within the pH range studied), while sorption in the Ah horizon, in which Al compounds dominate in the colloidal fraction, was more pH-dependent and increased greatly at low pH values.

Key words: sulfate sorption, soil acidification, andic properties, kandic horizon, parent material.

Resumen. En este trabajo se investigó la adsorción de SO_4^{2-} y los procesos de acidificación por aportes externos en dos suelos formados sobre un macizo anfibolítico (Typic Fulvudand y Andic Hapludox), que representan las fases inicial y final de desarrollo de los procesos de edafogénesis sobre estos materiales. Se tomaron muestras del horizonte con propiedades ándicas (Ah) del primero y del horizonte kándico (Bo) del segundo, con características mineralógicas muy contrastadas entre ellos. Los estudios de adsorción de SO_4^{2-} se realizaron utilizando disoluciones de K_2SO_4 (de 0.4 a 3.2 mM) ajustadas a distintos valores de pH (de 2.0 a 5.5). La adsorción fue intensa en el horizonte Bo, rico en compuestos de Fe cristalinos, incluso a bajas concentraciones de SO_4^{2-} y valores de pH elevados (dentro del rango estudiado), mientras que la del horizonte Ah, con predominio de compuestos aluminicos en la fracción coloidal, fue mucho más dependiente del pH, incrementándose fuertemente a valores muy bajos.

Palabras clave: adsorción de sulfatos, acidificación de suelos, propiedades ándicas, horizonte kándico, material original.

INTRODUCCIÓN

La adsorción de SO_4^{2-} en suelos está principalmente asociada a la presencia de oxi-hidróxidos de Fe y Al, así como de aluminosilicatos de bajo grado de orden (Chao

et al., 1964; Parfitt, 1978). También se ha observado que se produce una mayor retención de aniones en presencia de complejos organoaluminicos y, en menor medida, de complejos organoférricos (Wada y Gunjigake, 1979; Shoji y Fujiwara, 1984).

Por otro lado, este proceso se ve a menudo inhibido por aniones orgánicos debido a la competición de éstos con SO_4^{2-} por las superficies reactivas (Inskeep, 1989; Evans y Anderson, 1990). La adsorción de SO_4^{2-} generalmente aumenta cuando el sistema es acidificado artificialmente, debido al incremento de carga superficial positiva que los suelos de carga variable adquieren al disminuir el pH (Chao et al., 1964; Zhang et al., 1987; Courchesne y Hendershot, 1989). Además, la adsorción de este anión es un proceso dependiente de la concentración y, como tal, se ve influido por la diferencia de concentraciones existentes entre la disolución entrante y la concentración de la disolución con la que el suelo se encontraba previamente en equilibrio (Chao et al., 1962; Dahlgren et al., 1990).

De todo lo mencionado se deduce que la adsorción de SO_4^{2-} en suelos va a ser importante en suelos ácidos con predominio de carga variable. A pesar de que existe una evolución de los suelos convergente en el tiempo (Chesworth, 1973), no cabe duda que el material original a partir del cual se desarrolla un suelo determina en muchos casos el contenido y características de los minerales secundarios. La retención de SO_4^{2-} llega a ser considerable en suelos derivados de rocas básicas y metabásicas, caracterizados por sus elevados contenidos en oxi-hidróxidos de Fe y Al, mientras que dicha retención es generalmente menor en suelos desarrollados a partir de materiales más ácidos (Merino y García-Rodeja, 1996; Camps Arbestain et al., 1999).

Dado que los procesos edáficos y, en particular, el tipo y grado de alteración también influyen sobre las características mineralógicas de los suelos, el objetivo de este trabajo fue investigar la variación de la capacidad de adsorción de SO_4^{2-} y los procesos de acidificación por aportes externos en suelos formados a partir de un mismo material original (anfíbolita), pero con características minera-

lógicas muy contrastadas entre ellos debido a su diferente grado de evolución, incipiente y con carácter ándico, en un caso y, en el sistema residual (Chesworth, 1973), próximo al equilibrio termodinámico y con carácter ferrálico, en otro. En ambos suelos hay un predominio de coloides de carga variable ligados, en el primer suelo, a superficies aluminicas y, en el segundo, a superficies ferrálicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los suelos estudiados

Se seleccionaron dos tipos de suelos: un Andosol úmbrico y un Ferralsol húmico según FAO (1990), que corresponden a un Typic Fulvudand y un Andic Hapludox según SSS (1997), respectivamente. Ambos suelos se encuentran dentro de una misma zona, un macizo anfíbolítico cercano a Santiago. De cada uno de estos suelos se tomaron muestras de un horizonte representativo: un horizonte con propiedades ándicas (Ah) del primero y un horizonte kándico (Bo) del segundo (SSS, 1997). La vegetación es de matorral, con tojo (*Ulex europaeus* L.) como especie dominante. La temperatura media anual de la zona es de 13°C y la precipitación total media anual de 1290 mm año⁻¹.

Análisis de suelos

En las muestras secas al aire y tamizadas a través de un diámetro de poro de 2 mm, se realizaron las siguientes determinaciones: pH en H_2O y 0.01 M KCl en relación 1:2.5; pH en FNa (Fieldes y Perrot, 1966); cationes intercambiables y Capacidad de Intercambio Catiónico Efectiva (CICE) (Peech et al., 1947); Fe y Al extraíbles con pirofosfato de Na (Bascomb, 1968) (Fe_p , Al_p) y oxalato amónico (Blakemore, 1978) (Fe_o , Al_o); Fe extraíble con ditionito-citrato (Holmgren, 1967) (Fe_d) y finalmente Al extraíble en NaOH 0.5 M (Al_n) (Borggaard, 1985; después de Hashimoto y Jackson, 1960). Se

asume que la extracción con pirofosfato recupera formas de Al y Fe ligadas fundamentalmente a la materia orgánica, aunque es una extracción poco selectiva y puede incluir formas inorgánicas de bajo grado de orden así como algunas formas cristalinas. El oxalato extrae, además de formas de Al y Fe ligadas a la materia orgánica, oxi-hidróxidos de Fe y Al amorfos, imogolita, y constituyentes alofánicos. El tratamiento con ditionito-citrato extrae los mismos componentes que el oxalato excepto alofanos e imogolita y, además, extrae oxi-hidróxidos de Fe cristalinos (Wada, 1989). Finalmente, con el tratamiento con NaOH se extraen todas las formas de Al mencionadas junto con otras de baja cristalinidad (como la criptogibbsita) no extraídas por los reactivos anteriores. La determinación de los distintos cationes se realizó por espectrofotometría de absorción o emisión atómica según correspondiera. El estudio mineralógico de la fracción coloidal se realizó mediante técnicas de DRX, ATD, ATG e IR.

Estudios de adsorción de SO_4^{2-}

Los estudios de adsorción de SO_4^{2-} se realizaron añadiendo a 2 g de suelo 20 mL de una disolución K_2SO_4 (0.4, 0.8, 1.6, 3.2 mM) ajustada previamente a distintos valores de pH (2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.5 y 5.5) con HCl. Estudios previos han demostrado una disminución de la adsorción con un aumento de la fuerza iónica de la disolución (Bolan et al., 1986). Para evitar diferencias adicionales entre los distintos tratamientos asociadas a variaciones en dicha fuerza que pudieran interferir en la interpretación de los resultados se ajustó la misma con KCl. Las suspensiones se agitaron durante 24 h y seguidamente se midió el pH. Los extractos fueron separados mediante centrifugación y filtrados, eliminando posteriormente el exceso de iones Cl^- con una resina de intercambio saturada con Ag. Finalmente se determinó el SO_4^{2-} presente en los extractos mediante cromatografía iónica (Dionex-4500i, Dionex

Corp., Sunnyvale, CA). También se determinaron Al, Fe, Si, Ca y Mg presentes en los extractos por espectrofotometría de absorción atómica. El *sulfato adsorbido* (*adsorción relativa de SO_4^{2-}*) se calculó por diferencia entre el añadido y el restante en la disolución en equilibrio. El *sulfato nativo* se determinó mediante extracción secuencial (1h) de 3 g de muestra de suelo con 30 mL de agua ultrapura seguida por 30 mL de KH_2PO_4 0.016 M, 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 (SO_4^{2-} extraído con H_2O + SO_4^{2-} extraído con KH_2PO_4). En este trabajo se utiliza el término "adsorción" a pesar de que no se haya descartado mediante trabajo experimental la posibilidad de precipitación. Todas las extracciones y análisis se realizaron por duplicado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los suelos estudiados

Se trata de dos horizontes que, a pesar de proceder del mismo material de partida, presentan propiedades muy diferentes relacionadas con el grado de evolución. Cabe destacar la mayor acidez en agua del horizonte con propiedades ándicas, su elevado contenido de carbono orgánico y la fuerte reactividad que presenta al test del FNa, esta última explicable por el elevado contenido de formas de Al reactivas extraíbles con oxalato, y en menor medida, con pirofosfato (Tabla 1). La fracción coloidal está constituida por complejos organoaluminicos y organoférricos, haloisitas esferoidales y compuestos de bajo grado de orden muy ricos en Al y Fe. Con estos coloides cabe esperar que las superficies reactivas sean fundamentalmente las de los diferentes compuestos aluminicos presentes en la fracción coloidal, tanto orgánicos como inorgánicos, así como los minerales primarios, en vías de alteración procedentes del material de par-

TABLA 1. Valores de las principales propiedades químicas de los horizontes estudiados.

Hz.	pH	pH- FNa	C	Cationes de cambio				CICE†	Al _h	Al _o	Al _p	Fe _d	Fe _o	Fe _p	SO ₄ ²⁻ nativo			
				Ca	Mg	Al	Na									K		
H ₂ O		KCl	g kg ⁻¹					cmol(+) kg ⁻¹					mmol kg ⁻¹					
Ah	4.60	4.35	11.34	72.9	0.2	0.2	1.5	0.3	0.1	2.2	28.1	24.0	11.4	54.9	10.9	5.4	0.45	5.01
Bo	5.16	4.11	7.78	4.6	0.8	3.1	1.4	0.2	0.0	5.5	11.0	2.6	1.4	125.2	1.7	0.6	0.12	2.50

† CICE, Capacidad de Intercambio Catiónico Efectiva.

tida que ya presentan cierta transformación con aparición de fases secundarias, fundamentalmente gibbsita más o menos cristalina pseudomórfica de las plagioclasas, y oxihidróxidos de Fe y arcillas 1:1 de baja cristalinidad en el caso de los ferromagnesianos.

En el horizonte kándico destaca la abundancia de formas cristalinas de Fe extraíbles con ditionito-citrato, siendo la asociación dominante en la fracción arcilla, caolinita-goethita. No contiene apenas minerales primarios alterables y, por tanto, las superficies reactivas son fundamentalmente las sesquioxídicas ricas en Fe y, en menor medida, los enlaces Al-OH de borde de las caolinitas.

Así, se trata de dos horizontes, un Ah y un Bo, de dos suelos, un Typic Fulvudand y un Andic Hapludox, que representan claramente las fases inicial y final de desarrollo de

los procesos de edafogénesis sobre materiales anfibolíticos, respectivamente. El Andisol se desarrolló en una zona de rejuvenecimiento reciente de una vertiente en la que actuaron procesos erosivos y coluviales, mientras que el Oxisol se formó en superficies geomorfológicas finiterciarias de elevada estabilidad en las que no se produjeron los procesos mencionados.

Estudios de adsorción de sulfatos

Los resultados obtenidos de los estudios de adsorción de SO_4^{2-} muestran una mayor *retención relativa* de este anión en el horizonte Bo a cualquiera de los valores de pH de la disolución inicial y de concentración estudiados, llegando en algunos casos a duplicar los valores de adsorción del horizonte con propiedades ándicas (Fig. 1). Estas diferen-

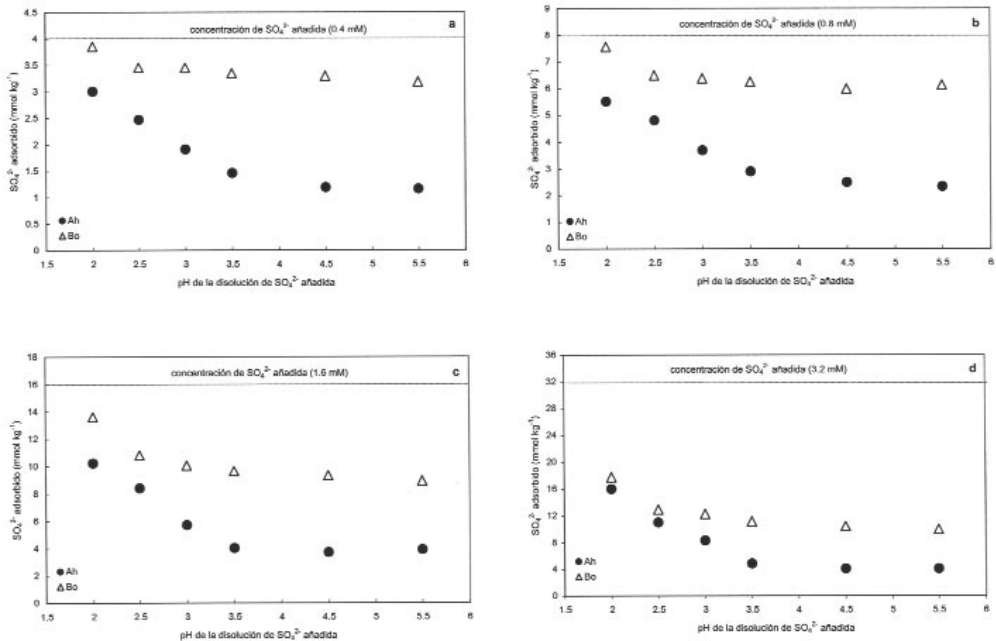


FIGURA 1. Adsorción relativa de SO_4^{2-} en los suelos estudiados (un horizonte Ah con propiedades ándicas y un horizonte B kándico) representada en función de los distintos valores de pH de las disoluciones añadidas y según las concentraciones de SO_4^{2-} de estas disoluciones. (a) 0.4 mM, (b) 0.8 mM, (c) 1.6 mM, y (d) 3.2 mM.

cias entre ambos horizontes tienden a disminuir si se compara la adsorción de SO_4^{2-} para un mismo valor de pH de la disolución en equilibrio, p.e. a pH 4.5, y para una determinada concentración de SO_4^{2-} añadida, p.e. a 3.2 mM (Fig. 2). Por otro lado, el contenido inicial de SO_4^{2-} nativo es superior en el horizonte Ah, 5.5 mmol kg^{-1} , frente a 2.6 mmol kg^{-1} del horizonte kándico. Por ello, si se considera la *adsorción potencial de SO_4^{2-}* ésta llega a ser, para algunos valores de pH y de concentración de SO_4^{2-} , superior en el horizonte superficial del Andisol.

El horizonte kándico tiene una gran afinidad por el SO_4^{2-} . Esto se observa por un lado, en la elevada tasa de adsorción que tiene lugar a bajas concentraciones (96% a pH 2.0 y 80% a pH 5.5, ambos con una concentración inicial de SO_4^{2-} 0.4 mM, frente a valores de 75% y 29%, respectivamente, para el horizonte Ah) y, por otro lado, en el hecho de que pese a tener una elevada concentración en SO_4^{2-} nativo su extractabilidad en H_2O es muy baja (Tabla 1). Esta elevada afinidad por el SO_4^{2-} detectada en el horizonte kándico también fue observada por Curtin y Syers (1990) trabajando a su vez con suelos muy alterados.

Tal como se aprecia en las Figuras 1 y 2,

la adsorción de SO_4^{2-} aumenta con el descenso del pH (inicial y en equilibrio) y con el incremento de la concentración de SO_4^{2-} , aunque el comportamiento de los dos suelos estudiados no es exactamente el mismo. El horizonte superficial del Andisol muestra un incremento de la adsorción de SO_4^{2-} al disminuir el pH mucho más acentuado (para cada una de las concentraciones de SO_4^{2-} estudiadas) que el correspondiente al horizonte sub-superficial del Oxisol. De hecho, en este último horizonte apenas se detecta ningún incremento en la retención de SO_4^{2-} a bajas concentraciones (0.4 mM) debido principalmente a la gran afinidad de este suelo por este anión, mientras que a concentraciones superiores de 0.4 mM el aumento de la adsorción con la disminución del pH, si bien se reconoce, no llega a ser tan acusado como en el horizonte Ah.

La mayor adsorción de SO_4^{2-} detectada al acidificar la disolución de un suelo se debe principalmente al aumento de la carga positiva que éste adquiere en dicho proceso, como se ha descrito ampliamente en la literatura (Kamprath et al., 1956; Chao et al., 1964; Zhang et al., 1987). Diversos trabajos describen además la existencia de un máximo de adsorción de SO_4^{2-} a valores de pH de equili-

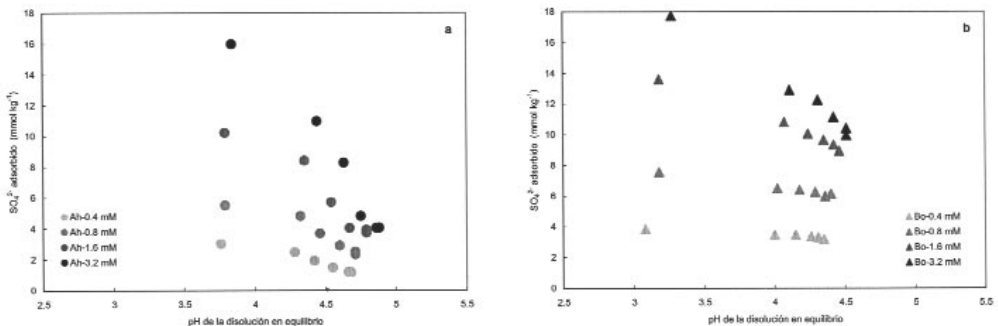


FIGURA 2. Adsorción relativa de SO_4^{2-} en los suelos estudiados representada en función de los distintos valores de pH de las disoluciones en equilibrio y según las distintas concentraciones de SO_4^{2-} de las disoluciones añadidas. (a) un horizonte Ah con propiedades ándicas y, (b) un horizonte B kándico.

brio bajos (Chao et al., 1964; Xue y Harrison, 1991) por debajo de los cuales la adsorción disminuye. Dichos autores asociaron este fenómeno a la solubilización de compuestos aluminicos que se produce con la acidificación del sistema, y por tanto, a la disminución de las superficies reactivas existentes. En el presente estudio se observa en ambos horizontes un aumento del Al en disolución a medida que desciende el pH, siendo este aumento más acentuado en el horizonte con propiedades ándicas (Fig. 3). Sin embargo, el Al liberado a la disolución representa sólo una pequeña fracción (<5%) del Al reactivo de estos suelos (Tabla 1). Posiblemente por ello en este estudio no se observa ningún máximo de adsorción de SO_4^{2-} a los valores de pH estudiados, si bien en el horizonte Ah, rico en compuestos aluminicos, se detecta una cierta tendencia a estabilizarse la adsorción de SO_4^{2-} a valores de pH de equilibrio menores de 4.0 (Fig. 2). Esta tendencia no se observa en el horizonte kándico, caracterizado por su elevado contenido en oxi-hidróxidos de Fe.

Capacidad de amortiguación

En cada uno de los tratamientos realizados el pH de equilibrio, en igualdad de con-

diciones, es siempre más elevado en el horizonte Ah que en el Bo (Fig. 4) lo que implica que su capacidad de amortiguación es mayor. Se observa, además, que estas diferencias en la capacidad de amortiguación son aún más acusadas en el intervalo de pH inicial entre 2.0 a 2.5 (Fig. 4). En efecto, se comprueba que a estos valores de pH iniciales, los valores de pH en equilibrio correspondientes al horizonte con propiedades ándicas son 3.8 y 4.3, respectivamente (concentración inicial de SO_4^{2-} 0.4 mM), mientras que para el horizonte kándico el efecto amortiguador en este intervalo de pH, si bien también se reconoce, es menos acusado llegando a descender el pH hasta valores próximos a 3 cuando el pH de la disolución inicial es de 2.0 (concentración inicial de SO_4^{2-} 0.4 mM) (Fig. 4).

Este efecto se debe sin duda al distinto contenido de compuestos de Al reactivo de estos horizontes ya que en el horizonte Ah abundan estos compuestos, mientras que en el horizonte Bo predominan los compuestos de Fe, y la respuesta de estos últimos a las variaciones de pH debe ser escasa en el rango considerado. Esto se demuestra por el hecho de que no se identifica Fe solubilizado en ningún caso, mientras que las concentraciones de Al disuelto aumentan considerablemente

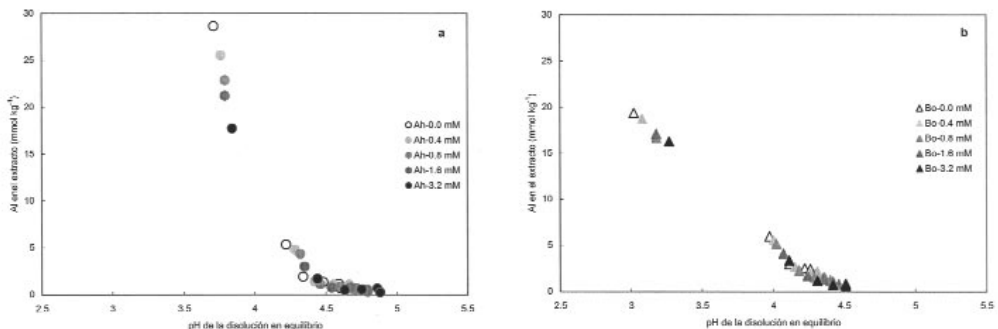


FIGURA 3. Concentración de Al en los extractos resultantes de los estudios de adsorción de SO_4^{2-} representada en función de los distintos valores de pH de las disoluciones en equilibrio y según las distintas concentraciones de SO_4^{2-} de las disoluciones añadidas. (a) un horizonte Ah con propiedades ándicas y, (b) un horizonte B kándico.

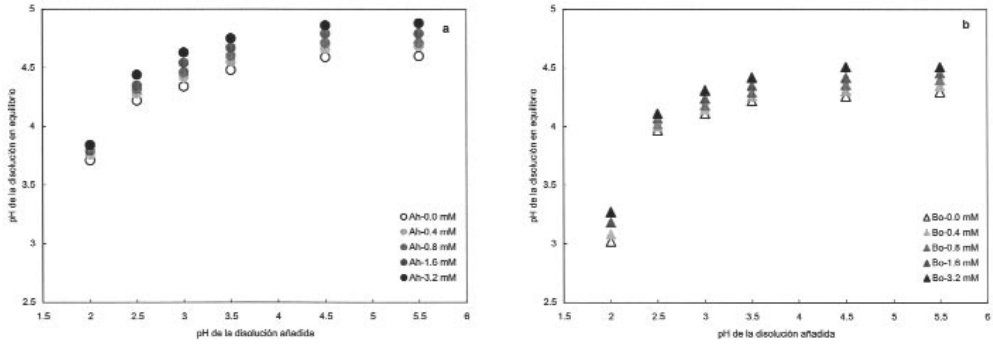


FIGURA 4. Valores de pH de las disoluciones en equilibrio resultantes de los estudios de adsorción de SO_4^{2-} representados en función de los distintos valores de pH de las disoluciones añadidas y según las distintas concentraciones de SO_4^{2-} de las mismas. (a) un horizonte Ah con propiedades ácidas y, (b) un horizonte B kádico.

por debajo de un valor de pH de la disolución en equilibrio de 4.5, especialmente en el horizonte con propiedades ácidas (Fig. 3).

El origen del Al liberado por un suelo ácido puede ser muy diverso: Al intercambiable, hidróxidos de Al, así como Al procedente de la alteración mineral. Además, en suelos ácidos ricos en materia orgánica, como es el caso del horizonte Ah, otra fracción importante procede del Al asociado a la materia orgánica (Walker et al., 1990). En este estudio

no se investigó este aspecto, pero de los datos disponibles se desprende que la cantidad de Al liberada a valores de pH bajos (8.6 y 5.8 $\text{cmol}(+) \text{Al kg}^{-1}$ para los horizontes, Ah y Bo, respectivamente; pH inicial 2.0) es muy superior al Al intercambiable (Tabla 1). En el caso concreto del horizonte superficial del Andisol, una pequeña fracción de este Al solubilizado podría proceder de la disolución de formas aluminosilicatadas, tal como sugieren los datos de Si en disolución (Fig. 5),

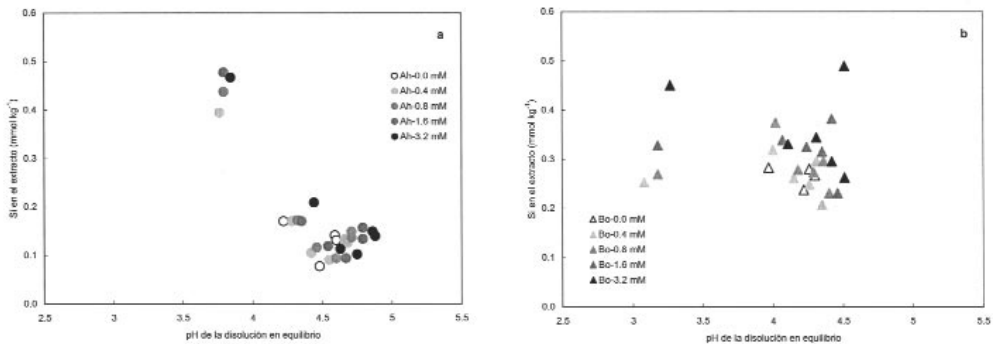


FIGURA 5. Concentración de Si en los extractos resultantes de los estudios de adsorción de SO_4^{2-} representada en función de los distintos valores de pH de las disoluciones en equilibrio y según las distintas concentraciones de SO_4^{2-} de las disoluciones añadidas. (a) un horizonte Ah con propiedades ácidas y, (b) un horizonte B kádico.

mientras que la mayor parte del Al liberado estaría probablemente asociada a la disolución de complejos organoaluminicos y/o compuestos minerales de Al de bajo grado de orden, coincidiendo con los resultados obtenidos por Merino et al., (1994) trabajando con suelos representativos de Galicia. Por otro lado, en el horizonte kándico, a diferencia del horizonte con propiedades ándicas, no se distingue un aumento claro de Si en disolución al disminuir el pH de la disolución.

Capacidad de amortiguación y adsorción de sulfatos

Contrastando las Fig. 2 y 4 se observa en ambos suelos que, para un determinado valor de pH de la disolución añadida, el pH de la disolución final es mayor cuanto mayor es la adsorción de SO_4^{2-} , lo que sugiere que este anión desplaza a hidroxilos presentes en las superficies de adsorción (Curtin y Syers, 1990). Esta mayor adsorción de SO_4^{2-} acompañada por un incremento de pH conlleva, a su vez, una menor solubilización de Al en ambos suelos (Fig. 3), así como de cationes básicos, aunque en este último caso su efecto es menos claro (datos no mostrados). Esta menor salida de cationes básicos y de Al es de gran significación en la disminución de los daños de los aportes acidificantes por los suelos con estas propiedades.

CONCLUSIONES

A efectos de sintetizar la respuesta de estos dos horizontes, puede concluirse que la adsorción del suelo rico en oxi-hidróxidos de Fe es intensa incluso a bajas concentraciones de SO_4^{2-} y valores de pH elevados (dentro del rango estudiado) mientras que la del horizonte Ah del Andisol, rico en compuestos aluminicos de bajo grado de orden y complejos organometálicos, es mucho más dependiente del pH y se incrementa fuertemente cuando el pH del sistema de agresión es muy bajo (<3.0). En conclusión puede deducirse de

este estudio que el comportamiento de estos suelos, aún procediendo del mismo material original, con igual vegetación y condiciones climáticas, está fuertemente influido por el grado de evolución edáfica que han alcanzado. Por ello, en este caso concreto no sería correcto el uso de aproximaciones como las realizadas en el método adoptado en Europa para la determinación de Cargas Críticas de Acidez (de Vries et al., 1993), que establece la respuesta de los suelos frente aportes acidificantes con presencia de sulfatos por la naturaleza litológica del material original, ignorando la mineralogía de los suelos y propiedades superficiales. En cualquier caso, las diferencias detectadas entre estos dos suelos, al menos en cuanto a la retención de sulfatos concierne, se acortan (en términos relativos) si se comparan con otros procedentes de otros materiales, como es el caso de suelos desarrollados a partir de rocas ácidas, tal como indicaron Camps Arbostain et al. (1999) tras estudiar la adsorción de SO_4^{2-} en suelos derivados de distintos materiales originales (rocas cuarcíticas, filíticas, graníticas, esquísticas, básicas, metabásicas, ultrabásicas y calcáreas).

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.
- Bolan, N.S., Syers, J.K. y Tillman, R.W. (1986). Ionic strength effects on surface charge and adsorption of phosphate by soils. *J. Soil Sci.* 37, 379-388.
- 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). Relating sulfate sorption in forest soils to lithological classes, as defined to calculate Critical Loads of Acidity. *Sci. Total Environ.* (en prensa).
- Chao, T.T., Harward, M.E. y Fang, S.C. (1962). Adsorption and desorption phenomena of sulfate ions in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **26**, 234-237.
- 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. Proc.* **28**, 632-635.
- Chesworth, W. (1973). The residua system of chemical weathering: A model for the chemical breakdown of silicate rocks at the surface of the earth. *J. Soil Sci.* **24**, 69-81.
- Courchesne, F. y Hendershot, W.H. (1989). Sulfate retention in some podzolic soils of the Southern Laurentians, Quebec, *Can. J. Soil Sci.* **69**, 337-350.
- Curtin, D. y Syers, J.K. (1990). Mechanism of sulphate adsorption by two tropical soils. *J. Soil Sci.* **41**, 295-304.
- Dahlgren, R.A., McAvoy, D.C. y Driscoll, C.T. (1990). Acidification and recovery of a Spodosol Bs horizon from acidic deposition. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 531-537.
- de Vries, W., Posch, M., Reinds, G.J. y Kämäri, J. (1993). *Critical Loads and their Exceedance on Forest Soils in Europe*. DLO Winand Staring Centre, Wageningen, The Netherlands,
- Evans, Jr. A. y Anderson, T.J. (1990). Aliphatic acids: Influence on sulfate mobility in a forested Cecil soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **54**, 1136-1139.
- FAO (1990). *Mapa mundial de suelos. Leyenda revisada*. Informe sobre recursos mundiales de suelos N°60. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Roma.
- 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.
- Inskip, W.P. (1989). Adsorption of sulfate by kaolinite and amorphous iron oxide in the presence of organic ligands. *J. Environ. Qual.* **18**, 379-385.
- Kamprath, E.J., Nelson, W.L. y Fitts, J.W. (1956). The effect of pH, sulphate and phosphate concentrations on the adsorption of sulphate by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **20**, 463-466.
- 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.
- Merino, A., Alvarez, E. y García-Rodeja, E. (1994). Response of some soils of Galicia (NW Spain) to H₂SO₄ acidification. *Water, Air, and Soil Pollut.* **74**, 89-101.
- Merino, A. y García-Rodeja, E. (1996). Mobility of sulphate in experimentally acidified soils from Galicia (NW Spain). *Water Air and Soil Pollut.* **87**, 23-27.

- Parfitt, R.L. (1978). Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.* **30**, 1-50.
- 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.
- Shoji, S. y Fujiwara, F. (1984). Active aluminum and iron in the humus horizons of Andosols from Northeastern Japan: Their forms, properties, and significance in clay weathering. *Soil Sci.* **137**, 216-226.
- Soil Survey Staff (1997). Keys to Soil Taxonomy. 7th ed. Soil Conservation Service. U.S.D.A. Pocahontas Press, Blacksburg, VA.
- Wada, K. (1989). Allophane and imogolite. in *Minerals in Soil Environments*, J.B. Dixon y S.B. Weed, (eds.) 2nd ed. SSSA Book Ser. 1. SSSA, Madison, WI, 1051-1087.
- Wada, K. y Gunjigake, N. (1979). Active aluminum and iron and phosphate adsorption in Ando soils. *Soil Sci.* **128**, 331-336.
- Walker, W.J., Cronan, C.S. y Bloom, P.R. (1990). Aluminum solubility in organic soil horizons from northern and southern forested watersheds. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **54**, 369-374.
- Xue, D. y Harrison, R.B. (1991). Sulfate, aluminum, iron, and pH relationships in four Pacific-Northwest forest subsoil horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55**, 837-840.
- 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.