

## Evaluación del $\text{CuCl}_2$ y del $\text{LaCl}_3$ como extractantes de aluminio en suelos ácidos de Galicia

M. URRUTIA, F. MACÍAS & E. GARCÍA-RODEJA

*Departamento de Edafología y Química Agrícola. Facultad de Biología. Universidad de Santiago  
15701 Santiago de Compostela. España*

### Resumen

URRUTIA, M., MACÍAS, F. & GARCÍA-RODEJA, E. (1995). Evaluación del  $\text{CuCl}_2$  y del  $\text{LaCl}_3$  como extractantes de aluminio en suelos ácidos de Galicia. *Nova Acta Científica Compostelana (Biología)*, 5: 173-182

Se estudia la eficacia de los cloruros de La y Cu para la extracción de Al de complejos organoaluminicos en suelos ácidos de Galicia; los resultados muestran su utilidad para extraer Al unido a materia orgánica (complejos de esfera externa e interna). El  $\text{LaCl}_3$  presenta alta especificidad para los complejos más lábiles (de esfera externa), extrayendo sólo Al cambiante en muestras con bajo contenido en materia orgánica. El  $\text{CuCl}_2$  extrae Al de complejos más estables (de esfera interna), pudiendo ser considerado como extractante válido para complejos de estabilidad baja a media (de esfera interna pero no quelatos); en ocasiones puede disolver formas amorfas inorgánicas de Al, aunque sólo ocurre en muestras en las que esta fracción constituye una parte importante del Al no cristalino total (p.e. en Andosoles y horizontes Bs de Podzoles).

**Palabras clave:** Complejos de esfera interna y externa, complejos Al-materia orgánica, técnicas de disolución selectiva, Andosoles, Podzoles, suelos aluminicos.

### Abstract

URRUTIA, M., MACÍAS, F. & GARCÍA-RODEJA, E. (1995). An assessment of  $\text{CuCl}_2$  and  $\text{LaCl}_3$  as extractants for aluminium in acid soils from Galicia. *Nova Acta Científica Compostelana (Biología)*, 5: 173-182

The efficiency of  $\text{LaCl}_3$  and  $\text{CuCl}_2$  to extract Al from aluminium-organic complexes in acid soils of Galicia is studied. Their ability as extractants of «active» forms of Al bonded to organic matter (outer- and inner-sphere complexes) is shown.  $\text{LaCl}_3$  is highly specific for the most labile complexes, extracting mainly exchangeable Al (outer sphere complexes) in samples with low organic matter content.  $\text{CuCl}_2$  extracts Al from more stable complexes (inner-sphere) and can be considered as a valid extractant for those with low to medium stability (inner-sphere but not chelates). In some cases it can solubilize amorphous inorganic Al, but only in samples where this Al fraction represents an important part of the total non-crystalline Al (i.e. in Andosols and Bs horizons of Podzols).

**Key words:** Organic matter-Al outer- and inner-sphere complexes, acid soils, selective dissolution techniques, Andosols, Podzols, aluminic soils.

### INTRODUCCION

La interacción entre Al y materia orgánica es una de las reacciones que más influyen en las propiedades, organización y evolución de los suelos ácidos. Participa en procesos como la reducción de la toxicidad por Al (EVANS &

KAMPRATH, 1970; HUE *et al.*, 1986; HARGROVE, 1986), en la amortiguación del pH y en los equilibrios sólido-disolución (THOMAS, 1975; BLOOM *et al.*, 1979a, b; BLOOM & MCBRIDE, 1979), además de contribuir a la «acidez potencial» (BHUMBLA & MCLEAN, 1965; SCHNITZER & GUPTA, 1965) debida al paso de Al a la disolución, que

puede ser causado por ligeros aumentos del pH o incrementos en la velocidad de mineralización de la materia orgánica.

El Al complejado no es fácilmente extraíble usando sales como KCl o  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (CABRERA & TALIBUDEEN, 1977; BLOOM *et al.*, 1979 b; HARGROVE & THOMAS, 1981 a, b; OATES & KAMPRATH, 1983 a), por lo que se ha propuesto el empleo de disoluciones de  $\text{CuCl}_2$  (JUO & KAMPRATH, 1979; SOON, 1993) o  $\text{LaCl}_3$  (BLOOM *et al.*, 1979 b) para su estudio. El  $\text{CuCl}_2$  debido a la afinidad del Cu por los mismos ligandos del Al y a que la acidez de la disolución (pH 3.3) favorece la depolimerización de los polímeros Al-OH, sin embargo, tiene el inconveniente de ser capaz de extraer polímeros hidroxil-alumínicos de los espacios interlaminares de filosilicatos 2:1. El  $\text{LaCl}_3$  se considera capaz de extraer una parte del Al complejado con materia orgánica, habiendo sido propuesto para estimar las necesidades de cal, reales (OATES & KAMPRATH, 1983b) o potenciales (URRUTIA *et al.*, 1987) de suelos ácidos.

El presente trabajo pretende evaluar las disoluciones de  $\text{LaCl}_3$  y  $\text{CuCl}_2$  como extractantes de Al ligado a compuestos orgánicos en suelos ácidos de Galicia, desarrollados sobre diferentes materiales de partida, que incluyen un amplio rango de horizontes y propiedades de diagnóstico.

## MATERIAL Y METODOS

### Material

Se seleccionaron 49 perfiles (125 horizontes) representativos de los principales tipos de suelos ácidos de Galicia, caracterizados por GARCÍA-RODEJA & MACÍAS (1984) como a continuación se indica:

*Suelos alumínicos*: Suelos ácidos desarrollados a partir de rocas graníticas o esquistos ricos en cuarzo a través de procesos tales como «aluminosialitización», «sialitización» o «alutización», cuyas propiedades derivan de la abundancia de formas «activas» de Al. Se trata principalmente de Cambisoles húmicos o dístricos y Regosoles úmbricos, aunque se incluyen Leptosoles y suelos «gleicos».

*Suelos podsólicos*: Término usado para describir suelos ácidos con horizonte eluvial (y espódico), formados por procesos hidrolíticos, donde los productos de alteración son transferidos, fundamentalmente en forma complejada, a horizontes subsuperficiales. Los horizontes espódicos tienen propiedades próximas a los horizontes A de suelos alumínicos o ándicos.

*Suelos ándicos*: Se definen en función de una alta velocidad de alteración y no por los procesos que actúan o los productos de alteración que se originan. Se forman a partir de rocas ricas en minerales alterables (p.e. gabros, anfibolitas o esquistos ricos en plagioclasa y biotita) cuando las condiciones del suelo favorecen la estabilización de las fases no cristalinas (GARCÍA-RODEJA *et al.*, 1987). Con objeto de conseguir un grupo más «típico» de estos suelos se incluyen 3 Andosoles sobre basaltos del Macizo Central (Cantal, Francia), descritos por CHESWORTH *et al.* (1983).

Todos los suelos utilizados presentan un elevado contenido en materia orgánica y, con pocas excepciones, un pH en agua entre 4 y 5, que coincide con el rango en que la complejación de Al por materia orgánica es máxima.

### Métodos

Los métodos de extracción empleados (extractante, pH y referencia) fueron:

KCl 1M (pH 5.0) (PRATT & BLAIR, 1961): Alk.

$\text{LaCl}_3$  0.33 M (pH 4.0) (HARGROVE & THOMAS 1981): Alla.

$\text{CuCl}_2$  0.5 M (pH 3.3) (JUO & KAMPRATH, 1979): Alcu.

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0.1M (pH 10.0) (BASCOMB, 1968): Alp

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0.2M (pH 3.0) (BLAKEMORE, 1978): Alo.

El Al extraído con estos métodos fué determinado mediante espectrofotometría de absorción atómica. En los extractos de pirofosfato se añadió «superfloc» 0.4% al centrifugar para evitar problemas derivados de la dispersión de arcilla. En todos los casos los resultados se expresan en  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  de suelo.

El carbono orgánico total ( $C_t$ ) y el soluble en pirofosfato ( $C_p$ ) se determinaron mediante oxidación con  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y se expresan en porcentaje. La clasificación de los suelos se realizó de acuerdo con la Leyenda Revisada del Mapa de Suelos del Mundo (FAO-UNESCO, 1989). En la Tabla I se incluye la clasificación de los suelos estudiados y los resultados obtenidos.

A lo largo del trabajo se hace referencia a las siguientes expresiones y relaciones:

$Al_p$ : Al total complejado con la materia orgánica.

$Al_p/C_p$  (relación atómica): Saturación de la materia orgánica con Al. Los valores más altos citados en la bibliografía se sitúan en el intervalo 0.16-0.20 (SCHNITZER & KHAN, 1972; HIGASHI *et al.*, 1981). Valores más elevados sugieren la disolución de formas inorgánicas no cristalinas de Al (BRUCKERT & METCHE, 1972; HIGASHI *et al.*, 1981).

$C_p/C_t$ : fracción del carbono total soluble en pirofosfato. Se considera como índice del grado de humificación de la materia orgánica.

$Al_o$ : Al no cristalino total (orgánico e inorgánico).

( $Al_o-Al_p$ ): Al no cristalino inorgánico.

$Al_k$ : Al fácilmente cambiante (complejos de esfera externa), no incluye Al en complejos orgánicos (BLOOM *et al.*, 1979 a, b).

( $Al_{cu}-Al_{la}$ ): Fracción de Al específicamente extraída por el  $\text{CuCl}_2$ .

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Relaciones entre extractantes

En todos los casos las cantidades de Al extraídas con las diferentes disoluciones salinas siguen el orden:  $Al_k \leq Al_{la} < Al_{cu} \ll Al_p \leq Al_o$ , que concuerda con el citado por otros autores (BLOOM *et al.*, 1979b; OATES & KAMPRATH, 1983a; HARGROVE & THOMAS, 1981a, 1984).

En más de la mitad de las muestras, aquellas donde la relación  $Al_p/C_p$  supera el valor de 0.2, el pirofosfato debe extraer formas inorgánicas de Al; en otras, con relación entre 0.16 y 0.20, es probable que esto suceda y no puede descartarse que también ocurra en algunas de las restantes (GARCÍA-RODEJA *et al.*, 1986). Sin embargo, a

pesar de las limitaciones que ofrece el pirofosfato para ser considerado como extractante exclusivo de Al ligado a componentes orgánicos, el  $Al_p$  se toma como referencia para comparar la eficacia de  $\text{LaCl}_3$  y  $\text{CuCl}_2$ .

La primera evidencia de la capacidad de los cloruros de La y Cu para extraer Al orgánicamente enlazado viene dada por las relaciones de  $Al_{la}$  y  $Al_{cu}$  con  $C_t$  ( $r=0.757^{***}$  y  $r=0.737^{***}$ ) y con  $C_p$  ( $r=0.756$  y  $r=0.839^{***}$ ). La influencia de la materia orgánica no depende únicamente de la cantidad sino también de su naturaleza, como parece sugerir la alta dispersión de los resultados (Fig. 1), en especial cuando se comparan  $Al_{la}$  y  $C_t$ .

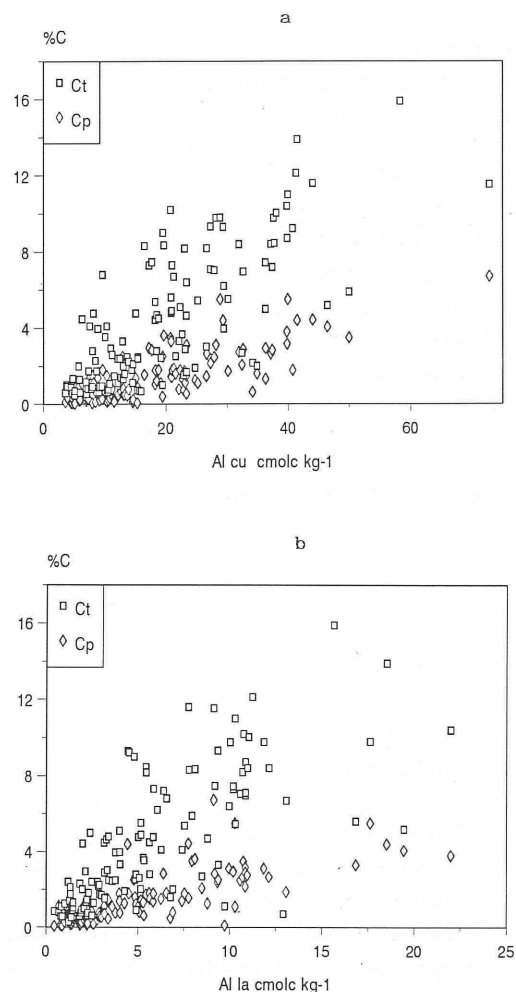


Fig. 1. Relaciones de  $Al_{cu}$  (a) y  $Al_{la}$  (b) con C total y C extraído con pirofosfato.

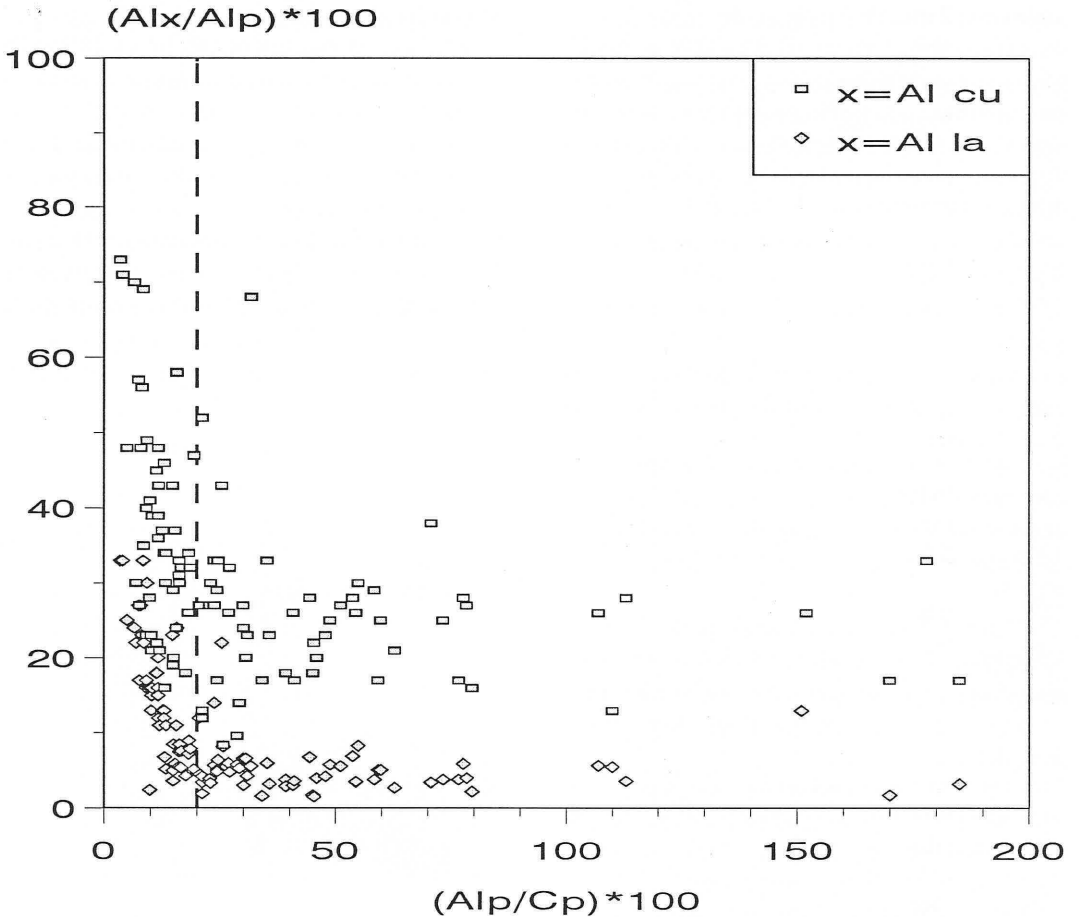


Fig. 2. Relación entre la eficacia de extracción de Al de  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{LaCl}_3$  ( $\text{Al}_x/\text{Al}_p$ ) y la relación  $\text{Al}_p/\text{C}_p$ .

Los porcentajes de Al extraído por los tres cloruros, en comparación con el  $\text{Al}_p$  fueron:

- KCl: 1.8-18.0 % (media 5 %)
- $\text{LaCl}_3$ : 1.5-35.0 % (media 9 %)
- $\text{CuCl}_2$ : 7.4-73.0 % (media 32%)

Con muy pocas excepciones, el  $\text{CuCl}_2$  extrae menos de la mitad del Al obtenido con pirofosfato y  $\text{Al}_{cu}$  es siempre mayor que  $\text{Al}_{la}$ .

La acción del pirofosfato sobre formas inorgánicas de de Al puede conducir a una subestimación de la eficacia de  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{LaCl}_3$  para extraer Al orgánicamente enlazado. Este hecho puede comprobarse en la Fig. 2, donde se representa la relación  $\text{Al}_p/\text{C}_p$  frente a las frac-

ciones de  $\text{Al}_p$  extraídas con  $\text{CuCl}_2$  ( $\text{Al}_{cu}/\text{Al}_p$ ) o  $\text{LaCl}_3$  ( $\text{Al}_{la}/\text{Al}_p$ ); cuando es seguro que el pirofosfato disuelve Al inorgánico ( $\text{Al}_p/\text{C}_p > 0.2$ ), ambos cloruros muestran su menor eficacia.

### Aluminio complejoado

#### Cloruros de K y La

El Alk es considerado Al fácilmente cambiabile, es decir, en complejos de esfera externa, procedente de posiciones de cambio orgánicas o inorgánicas (LIN & COLEMAN, 1960; BARNHISEL & BERTSCH, 1982). En horizontes B y C, Alk y  $\text{Al}_{la}$  son muy parecidos (Tabla I), especialmente cuando el contenido en materia orgánica es bajo

( $Ct < 2.5\%$ ); las diferencias *Alla-Alk* en estos casos varían entre  $-0.98$  y  $0.85$ , con una media de  $0.63 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , no encontrándose diferencias significativas entre la cantidad de Al que extraen ambos cloruros. En consecuencia, el  $\text{LaCl}_3$  parece extraer Al de complejos de esfera externa cuando el contenido en materia orgánica del horizonte es bajo, lo que indica que no disuelve Al inorgánico no cambiante y demuestra la especificidad de esta sal para formas de Al orgánicamente enlazadas.

### Cloruros de Cu y La

El *Alcu* es siempre notablemente mayor que el *Alla* (Tabla I). La diferencia entre ambos (*Alcu-Alla*), reflejo de la cantidad de Al específicamente extraíble con  $\text{CuCl}_2$ , varía entre  $1.3$  y  $63.7 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , lo que representa entre  $5$  y  $62\%$  del Al total ligado a la materia orgánica (*Alp*) y entre  $4$  y  $62\%$  del Al no cristalino total (*Alo*). Aunque la diferencia *Alcu-Alla* se relaciona de manera significativa con *Ct* ( $r=0.618^{***}$ ) y *Cp* ( $r=0.737^{***}$ ), la dispersión es muy alta, indicando que ni el contenido en carbono ni su fracción más humificada (*Cp*) son los únicos factores que explican la diferente eficacia de los cloruros de La y Cu en la extracción de Al.

La diferencia *Alcu-Alla*, también se relaciona significativamente con *Alp* ( $r=0.864^{***}$ ) y *Alo* ( $r=0.832^{***}$ ) (Fig. 3), pero cada uno de los grupos de suelos ácidos antes mencionados tiene comportamientos diferentes.

La máxima eficacia del  $\text{LaCl}_3$  para extraer Al ligado a materia orgánica (*Alp*) se da en los horizontes A, E y Bh de los podsoles y en los suelos gleicos, es decir, en muestras donde los complejos Al-materia orgánica son particularmente «lábil»; generalmente los valores más altos corresponden a muestras con un grado intermedio de humificación ( $Cp/Ct$ :  $0.2-0.6$ ), algo ya encontrado en muestras de turba (URRUTIA *et al.*, 1988). Las menores eficacias ( $3-7\%$ ) se dan en los Andosoles, donde la estabilidad de los complejos es máxima (GARCÍA-RODEJA *et al.*, 1987), y en horizontes B y C con escaso contenido en materia orgánica, donde el  $\text{LaCl}_3$  sólo extrae Al cambiante.

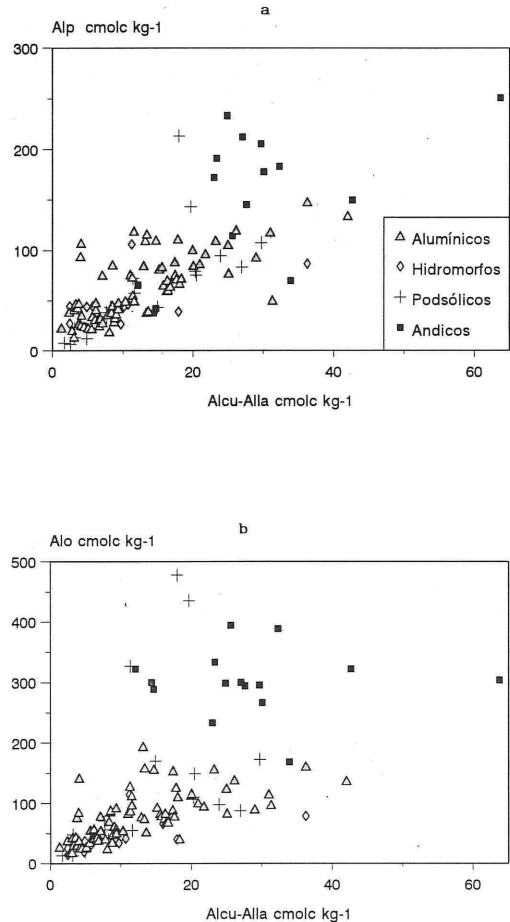


Fig. 3. Relación de *Alcu-Alla* con (a) Al total ligado a materia orgánica (*Alp*) y (b) Al no cristalino total (*Alo*), en diferentes tipos de suelos.

Aunque *Alcu* es mayor que *Alla*, prueba de que el  $\text{CuCl}_2$  es capaz de liberar Al no accesible al  $\text{LaCl}_3$ , el tipo de complejos existentes en los distintos suelos puede explicar diferencias en la eficacia de extracción; la razón estriba en que el  $\text{Cu}^{2+}$  se une directamente a los grupos funcionales de la materia orgánica formando complejos de esfera interna (aunque no necesariamente quelatos), mientras que La y K parecen mantener las esferas de hidratación (BLOOM, 1981).

La diferencia *Alcu-Alla* es máxima en suelos aluminicos (sobre todo en Cambisoles húmicos y Regosoles úmbricos) y mínima ( $<10 \text{ cmol}_c$

TABLA I. Material de partida, Clasificación y Formas de aluminio

| PERF  | hor | MP | FAO | pH  | Ct%   | Cp%  | Alk  | Alla  | Alcu | Alp   | Alo   |
|-------|-----|----|-----|-----|-------|------|------|-------|------|-------|-------|
| A2 16 | Ah  | E  | CMd | 4.5 | 7.30  | 1.78 | 3.63 | 5.84  | 20.9 | 81.5  | 93.8  |
|       | Bw  |    |     | 4.9 | 2.40  | 0.86 | 1.49 | 1.20  | 12.5 | 73.7  | 128.8 |
|       | BC  |    |     | 5.1 | 0.86  | 0.06 | 0.86 | 0.44  | 4.5  | 25.7  | 38.3  |
| A2 17 | Ah  | E  | CMu | 4.2 | 8.17  | 1.73 | 4.08 | 5.44  | 23.1 | 71.7  | 78.8  |
|       | Bw  |    |     | 4.7 | 2.24  | 0.77 | 4.06 | 2.89  | 13.9 | 76.1  | 83.8  |
|       | BC  |    |     | 4.9 | 1.26  | 0.27 | 1.11 | 1.01  | 4.7  | 27.7  | 32.2  |
| A3 28 | Ah  | N  | CMu | 4.5 | 9.78  | 3.11 | 2.57 | 11.83 | 28.1 | 70.6  | 83.8  |
|       | Bw  |    |     | 4.3 | 2.43  | 1.09 | 1.98 | 3.61  | 19.2 | 83.9  | 83.2  |
|       | BC  |    |     | 4.5 | 1.29  | 0.17 | 2.52 | 2.60  | 5.9  | 47.1  | 31.1  |
| A3 X  | A   | F  | RGu | 4.5 | 2.52  | 1.59 | 3.15 | 4.84  | 21.6 | 64.4  | 68.8  |
| B2 1  | Ah  | F  | GLu | 4.2 | 10.20 | 3.48 | 5.17 | 10.72 | 20.7 | 43.3  | 44.4  |
|       | ABg |    |     | 4.4 | 4.77  | 1.36 | 3.38 | 5.83  | 15.1 | 44.8  | 41.6  |
| B2 2  | Ah  | N  | CMd | 4.3 | 7.09  | 2.15 | 2.74 | 10.83 | 27.3 | 60.8  | 68.8  |
|       | BA  |    |     | 4.3 | 3.67  | 1.32 | 2.92 | 5.29  | 22.7 | 88.6  | 89.9  |
|       | Bw  |    |     | 4.7 | 0.75  | 0.13 | 0.87 | 1.33  | 10.4 | 37.1  | 62.2  |
| B3 31 | A   | C  | CMu | 4.5 | 0.58  | 0.06 | 0.89 | 0.88  | 4.7  | 27.5  | 31.1  |
|       | AB  |    |     | 4.8 | 5.10  | 1.78 | 2.24 | 3.99  | 22.3 | 72.6  | 41.1  |
|       | Bw  |    |     | 4.7 | 2.48  | 0.45 | 2.48 | 3.40  | 13.7 | 49.7  | 54.9  |
| B3 X  | A   | C  | CMu | 4.4 | 2.79  | 1.23 | 2.86 | 4.89  | 18.5 | 40.0  | 52.7  |
|       | Ah  |    |     | 4.4 | 7.44  | 2.93 | 3.85 | 10.17 | 36.3 | 120.3 | 138.7 |
| B4 34 | 2C  | GR | RGu | 4.3 | 0.53  | 0.30 | 0.72 | 1.37  | 7.0  | 34.4  | 55.5  |
|       | Ah  |    |     | 4.4 | 8.72  | 3.16 | 4.75 | 10.83 | 39.8 | 93.2  | 90.5  |
| B6 4  | C   | GR | RGu | 4.4 | 0.63  | 0.24 | 1.61 | 2.24  | 9.1  | 32.6  | 38.8  |
|       | AE  |    |     | 4.2 | 4.77  | 1.09 | 2.73 | 5.01  | 8.2  | 23.1  | 13.3  |
| B6 5  | Bs1 | C  | PZb | 4.5 | 2.48  | 0.77 | 1.55 | 3.78  | 15.4 | 57.5  | 54.9  |
|       | Bs2 |    |     | 4.5 | 1.69  | 0.54 | 0.97 | 3.02  | 23.3 | 79.2  | 109.9 |
|       | C   |    |     | 5.2 | 0.20  | 0.17 | 1.02 | 1.33  | 9.1  | 33.3  | 56.0  |
| B7 24 | A   | GR | CMu | 4.1 | 5.90  | 3.50 | 3.30 | 7.94  | 49.9 | 134.5 | 137.6 |
|       | Bw  |    |     | 4.4 | 3.32  | 0.77 | 1.76 | 4.03  | 22.1 | 67.3  | 111.0 |
|       | 2C  |    |     | 4.7 | 0.77  | 0.20 | 2.02 | 2.27  | 10.6 | 38.4  | 70.5  |
| B7 X  | AE  | GR | PZb | 4.2 | 6.69  | 1.87 | 4.94 | 13.05 | 21.3 | 43.3  | 40.0  |
|       | Bhs |    |     | 4.2 | 2.01  | 1.59 | 1.96 | 5.14  | 34.9 | 107.5 | 172.6 |
|       | C   |    |     | 4.4 | 0.94  | 0.26 | 1.09 | 1.94  | 9.6  | 38.4  | 70.5  |
| C1 32 | A   | S  | GLu | 4.3 | 5.37  | 1.78 | 3.43 | 7.54  | 18.2 | 46.2  | 41.6  |
|       | 2Bg |    |     | 4.7 | 1.12  | 0.10 | 3.92 | 9.72  | 14.6 | 44.0  | 37.2  |
|       | 2Cr |    |     | 4.7 | 0.72  | 0.05 | 4.94 | 12.89 | 15.3 | 44.4  | 25.0  |
| C3 23 | A   | C  | CMu | 4.6 | 4.89  | 1.41 | 2.38 | 5.17  | 20.9 | 65.7  | 79.4  |
|       | Bw  |    |     | 4.5 | 0.61  | 0.24 | 1.87 | 1.83  | 6.0  | 35.7  | 26.1  |
| C7 21 | A   | E  | CMd | 5.1 | 4.43  | 1.04 | 0.99 | 1.99  | 18.2 | 60.2  | 75.4  |
|       | Bw  |    |     | 4.7 | 1.16  | 0.20 | 1.59 | 1.41  | 7.0  | 25.3  | 35.5  |
|       | BC  |    |     | 4.7 | 0.92  | 0.05 | 2.49 | 4.90  | 8.0  | 14.0  | 18.9  |
| CE 15 | A   | N  | CMu | 4.2 | 7.04  | 2.47 | 3.82 | 10.55 | 27.9 | 71.9  | 81.6  |
|       | AB  |    |     | 4.2 | 2.89  | 1.13 | 1.31 | 3.18  | 23.1 | 100.8 | 113.7 |
|       | BC  |    |     | 4.3 | 0.69  | 0.03 | 1.00 | 1.33  | 5.1  | 28.6  | 30.5  |
| D3 20 | Au1 | E  | CMu | 4.7 | 2.40  | 0.86 | 1.59 | 2.48  | 15.4 | 84.8  | 77.7  |
|       | Au2 |    |     | 4.8 | 1.32  | 0.49 | 0.97 | 1.48  | 13.1 | 50.0  | 97.7  |
|       | Bw1 |    |     | 4.8 | 0.80  | 1.13 | 0.93 | 0.69  | 7.8  | 28.2  | 54.9  |
|       | Bw2 |    |     | 4.8 | 0.80  | 0.04 | 0.99 | 0.63  | 7.3  | 25.1  | 43.8  |
|       | C   |    |     | 4.7 | 0.50  | 0.05 | 0.39 | 0.42  | 1.7  | 22.9  | 27.7  |
| D5 26 | A   | GR | CMu | 4.7 | 2.94  | 0.54 | 1.66 | 2.14  | 11.0 | 33.3  | 48.8  |
|       | AB  |    |     | 4.3 | 2.16  | 0.63 | 1.38 | 2.83  | 34.1 | 50.4  | 97.7  |
| E2 X  | A   | N  | CMd | 4.5 | 8.41  | 2.65 | 2.63 | 12.11 | 37.2 | 77.3  | 83.8  |
|       | BA  |    |     | 4.8 | 3.02  | 1.46 | 1.45 | 3.33  | 26.6 | 109.9 | 157.1 |
|       | Bw1 |    |     | 4.8 | 1.06  | 0.31 | 0.74 | 1.47  | 10.8 | 42.2  | 93.1  |
|       | Bw2 |    |     | 4.9 | 0.30  | 0.29 | 0.79 | 1.24  | 9.7  | 45.5  | 86.0  |
| E3 24 | A   | P  | LPu | 4.3 | 7.46  | 2.83 | 2.50 | 9.17  | 17.7 | 85.7  | 88.8  |
| E3 X  | Ag  | P  | GLu | 4.5 | 9.23  | 1.78 | 3.62 | 4.51  | 40.7 | 86.6  | 78.8  |
| E6 25 | A   | GR | RGu | 4.6 | 6.96  | 2.88 | 5.14 | 10.83 | 32.6 | 96.6  | 95.5  |

MP: Material de partida (E, esquistos; N, neises; F, filitas; P, pizarras; C, cuarcitas; S, sedimentos; GR, granitos; GB, gabros; B, basaltos; MB, rocas metabásicas).

FAO: Clasificación FAO-UNESCO (1989). L: Leptosol (u, úmbrico); R: Regosol (u, úmbrico; d, dístico); CM: Cambisol (u, húmico; d, dístico; a, ándico); GL: Gleisol (u, úmbrico; d, dístico); AN: Andosol (u, úmbrico); PZ: Podzol (b, cámbico; h, háptico).

pH: pH en agua; Ct: carbono total; Cp: carbono extraído con pirofosfato; Al: formas de aluminio en  $\text{cmol}_e \text{kg}^{-1}$  (k, KCl; la,  $\text{LaCl}_3$ ; cu,  $\text{CuCl}_2$ ; o, oxalato; p, pirofosfato). nd: no determinado.

TABLA I. Material de partida, Clasificación y Formas de aluminio (continuación)

| PERF  | hor | MP  | FAO  | pH  | Ct%   | Cp%  | Alk  | Alla  | Alcu | Alp   | Alo   |
|-------|-----|-----|------|-----|-------|------|------|-------|------|-------|-------|
| E6 X  | A   | GR  | RGU  | 4.4 | 7.29  | 2.96 | 4.75 | 10.17 | 17.2 | 75.6  | 78.8  |
| F2 10 | Ag  | P   | GLd  | 4.3 | 8.19  | 2.65 | 2.64 | 10.67 | 26.6 | 65.0  | 65.5  |
|       | Bg  |     |      | 4.3 | 1.74  | 0.58 | 1.72 | 2.92  | 8.7  | 44.2  | 31.1  |
| F2 8  | A   | P   | CMg  | 3.9 | 4.69  | 1.26 | 6.64 | 8.78  | 18.5 | 26.6  | 33.8  |
|       | Bg  |     |      | 4.0 | 1.59  | 0.49 | 3.21 | 6.78  | 13.3 | 30.9  | 40.0  |
| F2 9  | Ag  | P   | GLd  | 4.4 | 3.53  | 0.63 | 3.41 | 5.33  | 10.1 | 23.5  | 19.4  |
|       | Bg  |     |      | 4.4 | 0.93  | 0.38 | 1.44 | 1.45  | 3.9  | 27.3  | 14.4  |
| F4 11 | A   | MB  | CMu  | 4.8 | 4.65  | 1.50 | 2.02 | 3.28  | 23.3 | 85.0  | 116.5 |
|       | Bw  |     |      | 5.2 | 2.11  | 0.22 | 1.20 | 1.31  | 14.6 | 38.6  | 74.9  |
|       | C   |     |      | 4.5 | 0.63  | 0.05 | 2.48 | 2.49  | 10.5 | 19.3  | 25.0  |
| F4 12 | A   | E   | CMu  | 4.6 | 5.52  | 1.73 | 2.85 | 5.15  | 30.1 | 105.7 | 124.9 |
|       | 2Bw |     |      | 4.3 | 1.74  | 0.26 | 1.79 | 1.32  | 7.4  | 31.5  | 46.6  |
|       | 2C  |     |      | 4.7 | 0.59  | 0.11 | 1.45 | 0.78  | 3.6  | 20.6  | 19.4  |
| F4 14 | Ah1 | GR  | CMua | 4.2 | 8.40  | 2.74 | 4.13 | 10.94 | 31.9 | 87.0  | 101.0 |
|       | Ah2 |     |      | 4.1 | 11.54 | 6.72 | 5.51 | 9.11  | 72.8 | 250.9 | 304.1 |
| F4 X  | A   | GR  | RGU  | 4.5 | 7.20  | 2.83 | 4.24 | 6.39  | 37.4 | 118.3 | 115.4 |
| F5 29 | A   | E   | CMd  | 4.6 | 4.80  | 1.46 | 1.16 | 3.39  | 20.8 | 76.1  | 154.3 |
|       | Bw  |     |      | 4.6 | 2.29  | 0.12 | 1.75 | 1.84  | 8.5  | 32.2  | 48.3  |
| G1 18 | Ah  | P   | CMd  | 3.9 | 8.31  | 1.55 | 4.28 | 7.77  | 16.5 | 29.1  | 35.5  |
|       | BA  |     |      | 4.6 | 2.39  | 0.40 | 3.08 | 2.79  | 12.1 | 48.4  | 51.1  |
|       | BC  |     |      | 4.5 | 1.48  | 0.12 | 3.21 | 2.23  | 11.6 | 45.1  | 57.7  |
| G2 19 | Ah  | MB  | LPu  | 4.8 | 11.60 | 4.43 | 2.88 | 7.74  | 44.0 | 148.3 | 161.5 |
| G2 30 | A   | MB  | CMua | 5.5 | 4.99  | 1.32 | 0.55 | 2.39  | 36.3 | 69.9  | 168.7 |
|       | Bw  |     |      | 5.0 | 1.11  | 0.49 | 0.32 | 0.84  | 12.2 | 55.5  | 87.7  |
| MC 22 | Ag  | P   | GLd  | 4.3 | 9.33  | 2.38 | 2.61 | 9.33  | 27.3 | 39.1  | 40.0  |
| PE    | Ah  | MB  | CMu  | 4.9 | 8.35  | 3.61 | 2.97 | 8.10  | 19.6 | 119.2 | 113.2 |
|       | Bw  |     |      | 4.9 | 0.91  | 0.20 | 1.31 | 1.38  | 9.2  | 36.4  | 41.1  |
|       | C   |     |      | 4.9 | 0.46  | 0.05 | 0.98 | 0.56  | 5.0  | 24.4  | 26.1  |
| And1  | Ah1 | B   | ANu  | 4.8 | 12.13 | nd   | 3.73 | 11.20 | 41.3 | 177.8 | 266.7 |
|       | Ah2 |     |      | 4.8 | 10.04 | nd   | 4.04 | 11.00 | 38.1 | 212.3 | 300.0 |
|       | AB  |     |      | 4.7 | 6.20  | nd   | 3.22 | 6.05  | 29.4 | 191.1 | 333.3 |
|       | Bw  |     |      | 4.9 | 1.81  | nd   | 1.98 | 2.32  | 14.4 | 65.5  | 322.2 |
|       | C   |     |      | 4.9 | 0.70  | nd   | 1.33 | 1.26  | 15.6 | 37.8  | 300.0 |
| And2  | Ah1 | B   | ANu  | 4.8 | 9.77  | nd   | 3.00 | 10.00 | 37.6 | 145.5 | 294.4 |
|       | AB  |     |      | 4.6 | 3.96  | nd   | 1.91 | 3.78  | 29.4 | 114.4 | 394.4 |
|       | C   |     |      | 4.8 | 0.67  | nd   | 1.27 | 1.29  | 16.0 | 42.2  | 288.9 |
| And3  | Ah1 | B   | ANu  | 4.6 | 15.90 | nd   | 5.68 | 15.62 | 58.3 | 150.0 | 322.2 |
|       | Ah2 |     |      | 5.1 | 8.46  | nd   | 2.36 | 5.43  | 37.7 | 183.3 | 388.9 |
| P M6  | A   | C   | PZh  | 4.1 | 4.48  | 1.08 | 2.99 | 3.16  | 6.3  | 13.3  | 47.8  |
|       | E   |     |      | 4.6 | 1.34  | 0.66 | 2.18 | 2.18  | 4.8  | 6.7   | 32.2  |
|       | Bh  |     |      | 4.3 | 5.45  | 1.10 | 5.58 | 10.28 | 25.2 | 43.3  | 170.0 |
|       | Bs1 |     |      | 4.6 | 1.53  | 0.72 | 0.79 | 3.19  | 22.9 | 143.3 | 435.5 |
|       | Bs2 |     |      | 4.9 | 1.40  | 0.64 | 0.79 | 1.26  | 12.7 | 72.2  | 326.7 |
|       | BC  |     |      | 4.9 | 1.00  | 0.39 | 1.79 | 1.43  | 19.4 | 213.3 | 477.8 |
| P PB  | A   | Q P | Zh   | 3.7 | 3.97  | 1.39 | 2.72 | 4.00  | 8.9  | 12.2  | 18.9  |
|       | E   |     |      | 4.3 | 1.02  | 0.39 | 0.65 | 2.07  | 3.8  | 7.8   | 13.3  |
|       | Bh  |     |      | 4.1 | 5.19  | 4.06 | 1.46 | 19.43 | 46.4 | 83.3  | 87.8  |
|       | Bs  |     |      | 4.5 | 2.69  | 2.06 | 3.43 | 8.48  | 32.4 | 94.4  | 97.8  |
|       | BC  |     |      | 4.8 | 1.91  | 1.27 | 1.30 | 4.28  | 24.7 | 75.5  | 148.9 |
| Gr P1 | Au1 | GR  | RGU  | 4.7 | 6.80  | 1.80 | 3.00 | 6.55  | 9.7  | 41.3  | 43.3  |
|       | Au2 |     |      | 5.2 | 2.60  | 0.80 | 2.44 | 5.08  | 11.2 | 41.5  | 42.2  |
| GR P2 | Au1 | GR  | RGU  | 5.3 | 3.30  | 2.50 | 5.27 | 9.37  | 12.9 | 43.3  | 44.4  |
|       | Au2 |     |      | 5.8 | 2.00  | 0.80 | 3.29 | 6.91  | 13.1 | 48.3  | 57.8  |
| GR P3 | A   | GR  | RGU  | 4.8 | 2.80  | 1.50 | 3.02 | 5.64  | 8.0  | 38.7  | 38.3  |
| GR SA | Ah1 | GR  | RGU  | 5.3 | 10.40 | 3.80 | 6.20 | 21.97 | 39.8 | 111.4 | 126.7 |
|       | Ah2 |     |      | 5.0 | 4.10  | 1.50 | 2.05 | 6.26  | 10.3 | 107.3 | 142.2 |
| GR R  | A   | GR  | RGU  | 4.6 | 5.60  | 3.30 | 8.95 | 16.83 | 20.8 | 94.2  | 85.5  |
| F TC  | Ah  | P   | GLd  | 5.0 | 9.80  | 5.50 | 3.68 | 17.60 | 28.8 | 106.1 | 114.4 |
|       | Bg  |     |      | 5.4 | 4.10  | 1.40 | 2.43 | 7.40  | 7.6  | 90.4  | 76.6  |
| E CM  | Au1 | E   | CMd  | 4.8 | 6.40  | 3.10 | 6.95 | 9.95  | 23.3 | 116.4 | 158.9 |
|       | Au2 |     |      | 4.7 | 4.50  | 1.80 | 5.91 | 5.62  | 18.8 | 109.8 | 194.4 |
| E TC  | Ah  | E   | CMd  | 5.9 | 9.00  | 2.50 | 1.88 | 4.78  | 19.5 | 110.2 | 156.7 |
|       | Bw  |     |      | 5.8 | 2.00  | 0.90 | 1.80 | 1.98  | 5.7  | 47.7  | 76.7  |
| Gb 1  | Ah1 | GB  | ANu  | 5.4 | 13.90 | 4.40 | 3.21 | 18.50 | 41.5 | 172.2 | 233.3 |
|       | Ah2 |     |      | 5.6 | 11.00 | 5.50 | 1.88 | 10.26 | 39.9 | 205.5 | 295.5 |
|       | AB  |     |      | 5.9 | 9.30  | 4.40 | 1.41 | 4.44  | 29.3 | 233.3 | 298.9 |

kg<sup>-1</sup>) en los suelos donde la eficacia del LaCl<sub>3</sub> es máxima. En suelos aluminicos, *Alcu-Alla* aumenta linealmente con *Cp* y *Alp*; de la esta última relación (Fig. 3a) pueden destacarse dos hechos: i) Los valores más altos de *Alp* y *Alcu-Alla* corresponden a Cambisoles húmicos y Regosoles úmbricos con «propiedades ándicas» y ii) En Andosoles y horizontes Bs de podsoles, *Alcu-Alla* es menor de lo que cabría esperar de su contenido en *Alp*. De estos resultados se puede concluir que el CuCl<sub>2</sub> es capaz de extraer Al complejoado con materia orgánica (complejos de esfera interna, formados por reacciones de cambio de ligando) no accesible al LaCl<sub>3</sub>, pero que existe un límite en su poder extractante (complejos de mayor estabilidad como los quelatos). Así se explica que, para una cantidad dada de *Alp*, el CuCl<sub>2</sub> sea capaz de extraer más Al de suelos aluminicos que de Andosoles o de horizontes Bs de podsoles bien desarrollados.

Por consiguiente, el CuCl<sub>2</sub> puede considerarse como un extractante válido de Al complejoado con materia orgánica en complejos de estabilidad baja a media (complejos de esfera interna), mientras que el LaCl<sub>3</sub> puede usarse para complejos de mínima estabilidad (especies de Al menos hidroxiladas y menos polimerizadas, que pueden representar el Al reactivo en la acidez del suelo, tal como HARGROVE & THOMAS, 1984, señalaron). Ambos cloruros son mejores que el pirofosfato para estimar las fracciones más activas del Al orgánicamente enlazado (complejos de esfera interna y externa).

### Al inorgánico y extracción con CuCl<sub>2</sub>

Diversos autores (JUO & KAMPRATH, 1979, HARGROVE & THOMAS, 1981) plantearon la posibilidad de que el CuCl<sub>2</sub> fuese capaz de extraer Al inorgánico, principalmente formas hidroxiladas de espacios interlaminares y superficies de los minerales de la arcilla. Este hecho parece confirmarse, en los suelos aquí estudiados, por la buena relación entre *Alcu-Alla* y *Alo* (Fig. 3b).

En función del contenido en Al no cristalino pueden separarse dos grupos de muestras, i) aquellas donde la mayor parte del Al no cristalino está complejoado con la materia orgánica (*Alo=Alp*), grupo formado principalmente por

Cambisoles, Regosoles y suelos gleicos, y ii) muestras donde existe una proporción importante de Al inorgánico no cristalino (*Alo>>Alp*), que agrupa a los Andosoles y horizontes Bs de podsoles y A de Cambisoles con propiedades ándicas. Para comparar Al inorgánico no cristalino con *Alcu-Alla*, se utilizan las muestras donde el Al inorgánico no cristalino (*Alo-Alp*) supera el 25% del Al no cristalino total (*Alo*) (el criterio es válido para las muestras usadas en este trabajo y no se pretende que tenga validez general).

En el primer grupo de muestras *Alcu-Alla* crece linealmente con *Cp* (Fig. 4a), especialmente en horizontes A y AB ( $r=0.897^{***}$ ), pero no tiene relación con el Al inorgánico no cristalino (*Alo-Alp*). En este caso el CuCl<sub>2</sub> extrae fundamentalmente Al ligado a la materia orgánica.

El comportamiento del segundo grupo es diferente, *Alcu-Alla* aumenta linealmente con la cantidad de Al inorgánico no cristalino hasta un máximo tras el cual la tendencia se invierte (Fig. 4b), coincidiendo con las muestras de los Andosoles y los horizontes Bs de podsoles. Estos resultados evidencian la acción del CuCl<sub>2</sub> sobre formas inorgánicas de Al.

## CONCLUSIONES

Los resultados del trabajo contribuyen a aclarar la utilidad de los cloruros de La y Cu para extraer formas «activas» de Al ligado a la materia orgánica (complejos de esfera interna y externa) en una amplia variedad de suelos ácidos.

El LaCl<sub>3</sub> parece presentar una elevada especificidad para los complejos más lábiles (de esfera externa y los de esfera interna con Al menos polimerizado e hidroxilado), extrayendo únicamente Al cambiante (complejos de esfera externa) en muestras con bajo contenido en materia orgánica.

El CuCl<sub>2</sub>, más fuerte que el LaCl<sub>3</sub> y menos eficaz que el pirofosfato, extrae Al de complejos bastante estables en suelos aluminicos. Puede considerarse válido para estimar Al complejoado con materia orgánica en complejos de estabilidad media (de esfera interna aunque no quelatos). En algunos casos puede extraer Al de compo-

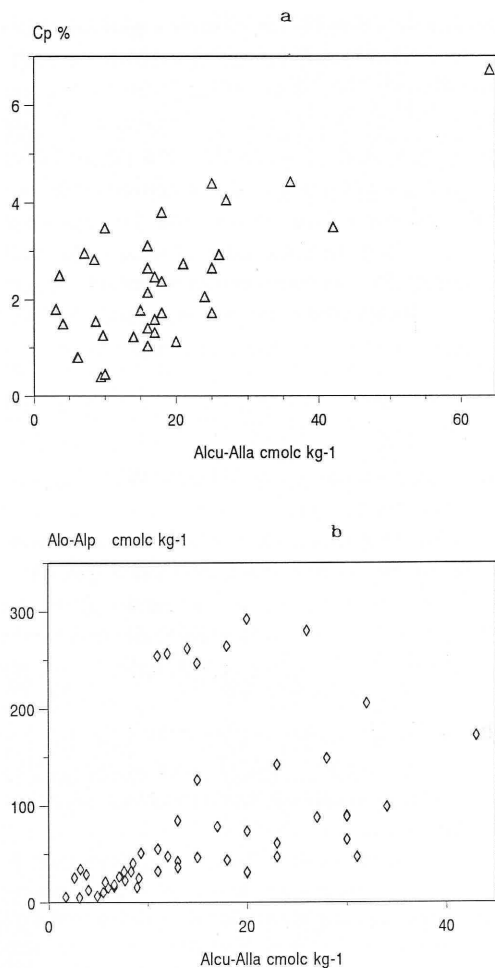


Fig. 4. Relación de Alcu-Alla con (a) C extraíble con pirofosfato, en suelos donde el aluminio complejoado con la materia orgánica representa la mayor parte del Al no cristalino, y (b) Al inorgánico no cristalino (Alo-Alp), en muestras donde esta forma de Al representa una fracción importante del Al no cristalino total.

nentes inorgánicos no cristalinos; la medida en que esto ocurre es difícil de cuantificar, aunque sólo es importante en suelos donde esta fracción de Al contribuye de manera destacada al Al no cristalino total y parece depender de la mineralogía y otras propiedades de estos componentes. El efecto es particularmente claro en algunos horizontes espódicos y en Andosoles.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- BARNHISEL, R. & BERTSCH, P.M. (1982). Aluminum. In: Page, A.L., Miller, R.H. & Keeney, D.R. (Eds.), *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties* (2nd Edition): 275-300. American Society of Agronomy, Madison, Wi.
- BASCOMB, C.L. (1968). Distribution of pyrophosphate extractable iron and organic carbon in soils of various groups. *J. Soil Sci.*, **19**: 251-260.
- BHUMBLA, D.R. & MCLEAN, E.O. (1965). Aluminum in soils. VI: Changes in pH-dependent acidity, cation exchange capacity and extractable aluminium with additions of lime to acid surface soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **29**: 370-374.
- BLAKEMORE, L.C. (1978). Exchange complex dominated by amorphous material. In: Smith, G. D. (Ed.), *The Andisol Proposal*: 21-22. ICOMAND, New Zealand.
- BLOOM, P.R. (1981). Metal-organic matter interactions in soils. In: Dowdy, R.H. (Ed.), *Chemistry in the Soil Environment*: 129-150. Am. Soc. of Agron., Madison, Wi.
- BLOOM, P.R. & MCBRIDE, M.B. (1979). Metal ion binding with hydrogen ions in acid-washed peat. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**: 687-692.
- BLOOM, P.R., MCBRIDE, M.B. & WEAVER, R.M. (1979a). Aluminum organic matter in acid soils: buffering and solution aluminum activity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**: 488-493.
- BLOOM, P.R., MCBRIDE, M.B. & WEAVER, R.M. (1979b). Aluminum organic matter in acid soils: salt-extractable aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**: 813-815.
- BRUCKERT, S. & METCHE, M. (1972). Dynamique du fer et de l'aluminium en milieu podzolique. Caractérisation des complexes organométalliques des horizons spodiques. *Bull. ENSAIA*, **14**: 263-275.
- CABRERA, F. & TALIBUDEEN, O. (1977). Effect of soil pH and organic matter on labile aluminium in soils under permanent grass. *J. Soil Sci.*, **28**: 259-270.
- CHESWORTH, W., DEJOU, J., KIMPE, C. DE, LARROQUE, P., MACÍAS, F., GARCÍA, C. & GARCÍA-RODEJA, E. (1983). Étude comparative des processus de fersiallitzation et d'andosolitzation développés sur basaltes du Massif central Français. *C.R. Acad. Sci., Paris*, **296**: 1651-1654.
- EVANS, C.E. & KAMPRATH, E.J. (1970). Lime response as related to percent Al saturation, solution Al and organic matter content. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **34**: 893-896.

- FAO-UNESCO (1989). *Soil Map of the World - Revised Legend*. Roma.
- GARCÍA-RODEJA, E. & MACÍAS, F. (1984). Caracterización de suelos ácidos (Andosoles-Podosoles-Suelos aluminicos) de Galicia: Relación con los procesos de edafogénesis. *Actas 1er Cong. Nac. de la Ciencia del Suelo* (Madrid): 589-602.
- GARCÍA-RODEJA, E., SILVA, B., GARCÍA, C. & MACÍAS, F. (1986). Propiedades de los suelos desarrollados sobre las anfibolitas de «Santiago-Ponte Ulla». *An. Edafol. Agrobiol.*, **45**: 1271-1297.
- GARCÍA-RODEJA, E., SILVA, B. & MACÍAS, F. (1987). Andosols developed from non volcanic materials in Galicia (NW Spain). *J. Soil Sci.*, **38**: 573-591.
- HARGROVE, W.L. (1986). The solubility of aluminum-organic-matter and its implication in plant uptake of aluminum. *Soil Sci.*, **142**: 179-181.
- HARGROVE, W.L. & THOMAS, G.W. (1981a). Extraction of aluminum from aluminum organic-matter complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**: 151-153.
- HARGROVE, W.L. & THOMAS, G.W. (1981b). Effect of organic matter on exchangeable aluminum and plant growth in acid soils. In: Dowdy, R.H. (Ed.), *Chemistry in the Soil Environment*: 151-166. Am. Soc. of Agron., Madison, WI.
- HARGROVE, W.L. & THOMAS, G.W. (1984). Extraction of aluminum from aluminum organic-matter in relation to titrable acidity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**: 1448-1460.
- HIGASHI, T., CONNICK, F. DE & GELAUDE, F. (1981). Characterization of some spodic horizons of the Campine (Belgium) with DCB, pyrophosphate and sodium hydroxide tetraborate. *Geoderma*, **25**: 131-142.
- HUE, N.W., CRADDOCK, G.R. & ADAMS, F. (1986). Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**: 28-34.
- JUO, A.S.R. & KAMPRATH, E.J. (1979). Copper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminum pool in acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**: 35-38.
- LIN, C. & COLEMAN, M.T. (1960). The measurement of exchangeable aluminum in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **24**: 444-446.
- OATES, D.M. & KAMPRATH, E.J. (1983a). Soil acidity and liming. I: Effect of the extracting solution cation and pH on the removal of aluminum from acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**: 686-689.
- OATES, D.M. & KAMPRATH, E.J. (1983b). Soil acidity and liming. II: Evaluation of using aluminum extracted by various chloride salts for determining lime requirements. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**: 690-692.
- PRATT, P.F. & BAIR, F.L. (1961). A comparison of three reagents for the extraction of aluminum from soils. *Soil Sci.*, **91**: 357-359.
- SCHNITZER, M. & GUPTA, U.P. (1965). Determination of acidity in soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **29**: 275-277.
- SCHNITZER, M. & KHAN, S.V. (1972). *Humic substances in the environment*. Marcel Dekker eds., New York.
- SOON, Y.K. (1993). Fractionation of extractable aluminum in acid soils. A review and a proposed procedure. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **24**: 1638-1708.
- THOMAS, G.W. (1975). The relationship between organic matter content and exchangeable aluminum in acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **39**: 591.
- URRUTIA, M.M., GARCÍA-RODEJA, E. & MACÍAS, F. (1987). Comparación de distintos métodos para estimar las necesidades de cal en suelos ácidos de Galicia. In: ANQUE (Ed.), *Métodos de Análisis y control de Calidad*. EFCE Pub. Ser., **68**: 341-347.
- URRUTIA, M.M., GARCÍA-RODEJA, E. & MACÍAS, F. (1988). Aplicación de disoluciones no tamponadas para la extracción de aluminio «activo» ligado a la materia orgánica en turbas naturales y aluminizadas. *An. Edafol. Agrobiol.*, **47**: 1525-1540.