

Variaciones en las formas de aluminio en disolución en suelos de Galicia acidificados con ácido sulfúrico

E. ALVAREZ, A. MERINO & E. GARCÍA-RODEJA

*Departamento de Edafología y Química Agrícola. Facultad de Biología
Universidad de Santiago. 15706 Santiago de Compostela*

Resumen

ALVAREZ, E., MERINO, A. & GARCÍA-RODEJA, E. (1993). Variaciones en las formas de aluminio en disolución en suelos de Galicia acidificados con ácido sulfúrico. *Nova Acta Científica Compostelana (Biología)*, 4: 69-79

En este trabajo se estudia el efecto del aporte de una disolución de H_2SO_4 sobre las formas de Al en disolución y las fases minerales que controlan la actividad de este elemento en algunos suelos de Galicia. El ensayo ha consistido en 5 operaciones sucesivas de equilibrado de muestras de suelo con una disolución de H_2SO_4 a pH 3 y análisis de las disoluciones resultantes. En comparación con los suelos naturales, los tratamientos han provocado fuertes incrementos de la concentración de Al^{+3} y Al ligado a sulfato, así como cambios en las fases minerales que ejercen el control en la actividad del Al. A valores de pH 4.0, o superiores, las fases minerales que controlan la actividad de este elemento, son: gibbsita, caolinita, jurbanita y alunita, mientras que, en el rango 3.7-3.2, las disoluciones se encuentran en equilibrio con jurbanita y alunita.

Palabras clave: Aluminio, sulfato, gibbsita, alunita, jurbanita, basaluminita, caolinita, acidificación.

Abstract

ALVAREZ, E., MERINO, A. & GARCÍA-RODEJA, E. (1993). Variations in aluminium species in solutions from soils of Galicia (NW Spain) acidified with sulphuric acid. *Nova Acta Científica Compostelana (Biología)*, 4: 69-79

The effect of the addition of H_2SO_4 solution on Al forms in solution and the mineral phases controlling Al activity in several soils from Galicia (NW Spain) was studied. The experiment consisted on 5 consecutive equilibration operations of soil samples with a H_2SO_4 solution of pH 3, and analysis of the resulting solutions. In comparison with natural soils, this treatment produced large increases in Al^{+3} and sulfate-bonded Al concentrations, as well as changes in the mineral phases controlling Al activity. At pH \geq 4.0 the minerals controlling Al activity were gibbsite, kaolinite, jurbanite and alunite, while in the 3.7-3.2 pH range the solutions were in equilibrium with jurbanite and alunite.

Key words: Aluminium, sulphate, gibbsite, alunite, jurbanite, basaluminite, kaolinite, acidification.

INTRODUCCION

Numerosos estudios han puesto de manifiesto un incremento de la movilidad de Al en suelos y aguas superficiales afectados por disoluciones ácidas de minas (NORDSTROM & BALL, 1986; ALVAREZ *et al.*, 1993) o por deposición ácida (MULDER *et al.*, 1987; MATZNER, 1989). Las for-

mas inorgánicas de Al, en particular el Al^{+3} , son tóxicas para muchos organismos, por lo que, en algunas zonas afectadas por aportes de ácidos, la elevada concentración de este elemento ha originado efectos adversos en vegetales (ANDERSSON & KELLY, 1984) y, cuando ha sido transferido a ecosistemas acuáticos, en peces (SEIP, 1980).

En la mayor parte de los medios edáficos y acuáticos de carácter moderadamente ácido, la concentración de Al se encuentra controlada por la solubilidad de fases minerales tipo gibbsita y caolinita, mientras que en aguas ácidas procedentes de la escorrentía de minas o de suelos afectados por deposición ácida puede darse también la formación de minerales sulfatoalumínicos, mecanismo que controlaría tanto la concentración de Al como la del SO_4^{2-} (NORDSTROM & BALL, 1986; KHANNA *et al.*, 1987).

En Galicia, los trabajos realizados sobre disolución de suelos naturales (FERNÁNDEZ *et al.*, 1979; ALVAREZ *et al.*, 1992) y en aguas superficiales (MACÍAS *et al.*, 1991) muestran una escasa movilización de Al, un predominio de los complejos Al-F y un control de la concentración de Al por gibbsita y caolinita, si bien las disoluciones de muchos suelos presentan condiciones de insaturación para estos minerales. Paralelamente, las aguas de áreas con explotaciones mineras que presentan valores de pH muy ácidos ($\text{pH} < 4.5$) y elevadas concentraciones de SO_4^{2-} ($> 70 \text{ mg L}^{-1}$) muestran una situación muy diferente: el Al se encuentra en concentración importante, ligado mayoritariamente al SO_4^{2-} y con cantidades importantes de Al^{+3} , mientras que el control de la concentración de Al lo ejercen minerales sulfatoalumínicos, como jurbanita y alunita (ALVAREZ *et al.*, 1993).

La existencia en Galicia de varias explotaciones mineras cuyas aguas de escorrentía contienen elevadas concentraciones de SO_4^{2-} , así como de dos grandes centrales térmicas con niveles muy importantes de emisión de SO_2 , justifican los estudios sobre la química del Al en suelos y aguas superficiales afectados por aportes de H_2SO_4 . Los objetivos del presente trabajo son determinar los cambios que se producen en las formas de Al en disolución, con especial interés en el Al^{+3} , y conocer las fases minerales que controlan la actividad del Al en algunos suelos de Galicia cuando éstos son sometidos a una fuerte acidificación por H_2SO_4 .

MATERIAL Y METODOS

Material

Han sido seleccionados 19 horizontes pertenecientes a 9 perfiles representativos de los suelos de Galicia. Los suelos se desarrollan sobre areniscas, esquistos, anfibolitas, gabros y rocas graníticas. La clasificación (USDA, 1975) y nomenclatura asignada a cada uno de ellos se encuentra recogida en la Tabla I y algunos datos generales en la Tabla II.

TABLA I. Nomenclatura, material geológico y clasificación de los perfiles empleados

Perfil	Material geológico	Horizontes	Clasificación
Ar	Areniscas	A, E, Bh, Bs	Typic Haplorthod
E1	Esquistos	A, Bw	Umbric Dystrochrept
E2		A, Bw	Typic Haplumbrept
G1	Granitos	A, BC	Andic Haplumbrept
G2		Ah ₁ , Ah ₂	Lithic Dystrandept
P1	Pizarras	Ag, Bg	Aeric-humic Haplaquept
P2		A	Typic Humaquept
Gb	Gabros	Au1, AB	Typic Dystrandept
Af	Anfibolitas	A, 2BC	Oxic Dystrandept

TABLA II. Algunas propiedades físicas y químicas seleccionadas. Ar= suelo derivado de areniscas; E1 y E2 de esquistos; Gb de gabbros; G1 y G2 de granitos; P1 y P2 de pizarras; Af, de anfibolitas

	Prof. (cm)	pH		Arc.	C	CICe	Suma		Al _n	Al _{cu}	Al _d	Al _o	Al _p
		H ₂ O	KCl				Bases	cmol _c kg ⁻¹					
Ar.A	0- 10	5.0	3.5	6.0	3.2	3.34	0.75	2.59	4.67	7.8	6.7	7.8	
Ar.E	0- 30	5.9	4.1	4.7	0.9	1.27	0.58	0.69	1.00	2.2	1.1	2.2	
Ar.Bh	30- 42	5.0	3.9	24.0	4.4	6.29	0.93	5.36	2.84	62.2	62.2	65.5	
Ar.Bs	42- 80	5.6	4.4	13.3	1.3	2.87	0.39	2.48	7.78	66.7	66.6	62.2	
Gb.Ah1	0- 15	5.4	4.5	38.3	13.9	4.66	0.83	3.83	41.49	242.2	242.2	176.6	
Gb.AB	38- 55	5.9	5.0	11.4	9.3	2.23	0.73	1.50	29.32	272.2	272.2	171.1	
E1.A	0- 20	4.6	4.4	17.0	4.8	2.98	1.13	1.85	20.31	88.9	154.4	76.7	
E1.Bw	20- 70	4.6	4.1	17.4	2.3	2.00	0.67	1.33	8.47	37.8	47.8	32.2	
E2.A	0- 30	4.7	4.1	18.0	2.4	2.70	0.90	1.80	15.40	65.5	77.7	84.4	
E2.Bw	30- 75	4.8	4.3	16.2	0.8	1.99	0.56	1.43	7.81	44.4	55.5	27.8	
G1.A	0- 45	4.4	4.4	15.6	8.7	5.36	1.83	3.53	39.82	74.4	90.0	93.3	
G1.BC	45- 100	4.4	4.4	12.0	0.6	3.29	0.26	3.03	9.06	22.2	38.9	32.2	
G2.Ah ₁	0- 20	4.2	3.5	9.0	8.4	9.87	1.04	8.83	31.90	71.1	101.1	86.7	
G2.Ah ₂	20- 40	4.1	4.1	14.1	11.5	7.57	0.56	7.01	72.82	240.0	304.4	251.1	
P1.Ag	0- 20	4.3	3.7	23.6	8.2	9.74	1.35	8.39	26.62	55.5	65.5	65.5	
P1.Bg	20- 80	4.3	4.0	16.1	1.7	2.88	0.51	2.37	8.67	74.4	31.1	44.4	
P2.A	0- 15	4.3	4.0	19.7	7.5	5.39	0.85	4.54	17.70	28.9	88.9	85.5	
Af.A	0- 20	5.3	4.6	15.0	11.4	1.80	0.46	1.34	35.98	200.0	248.3	192.4	
Af.2BC	70- 140	5.6	4.5	18.7	2.2	1.76	1.20	0.56	6.00	51.1	35.5	18.7	

Arc= arcilla; C= carbono; CICe= capacidad de intercambio efectiva; Al_n= Al extraído con NH₄Cl; Al_{cu}, con CuCl₂; Al_d, con DCB; Al_o, con NH₄ oxalato; Al_p, con Na pirofosfato.

Procedimiento

Las muestras de suelo han sido equilibradas con una disolución de H₂SO₄ de pH 3, que contiene 46 mg L⁻¹ de SO₄²⁻. A 10 g de suelo seco al aire y tamizado (< 2 mm) se añaden 200 mL de esta disolución, lo que supone el aporte de 1.96 cmol_c de SO₄²⁻ kg⁻¹ de suelo. El conjunto suelo-disolución es agitado durante 5 minutos, mantenido en reposo durante 24 horas y agitado nuevamente durante otros 5 minutos. La disolución de equilibrio se obtiene mediante filtrado por 0.45 µm. Posteriormente, se recupera la muestra limpiando cuidadosamente el filtro con nueva disolución de tratamiento. Esta operación se

repite un total de 5 veces, realizándose los tratamientos por duplicado. Al final del ensayo se comprobó que la pérdida de suelo no superaba 0.1g.

Análisis químicos

En las disoluciones de equilibrio se han determinado pH, SO₄²⁻, Ca, Mg, Na, K, Si, Al y F. El SO₄²⁻ ha sido determinado usando un autoanalizador Technicon; Ca y Mg han sido medidos por espectrofotometría de absorción atómica; Na y K, por espectrofotometría de emisión; Si, por colorimetría con molibdato amónico (COREY & JACKSON, 1953) y, F total, por

electrodo selectivo empleando solución TISAB II-Orion como decomplexante.

El fraccionamiento del Al ha sido realizado según el esquema general propuesto por DRISCOLL (1984), incluyendo las modificaciones propuestas por ALVAREZ & CALVO (1992). El procedimiento incluye la determinación de Al total (AITF) en muestra filtrada, por el método colorimétrico del pirocatecol violeta (DOUGAN & WILSON, 1974), previa digestión ácida; por el mismo método y con un tratamiento ácido suave se obtiene el Al reactivo (Al_r). La diferencia entre estas dos formas se denomina Al soluble en ácido (Al_{sa}) que incluye polímeros, coloides y/o complejos orgánicos (DRISCOLL, 1984). El Al reactivo se separa en dos fracciones, no lábil y lábil, mediante una resina de cambio iónico (Amberlita IR-120) (DRISCOLL, 1984); la fracción no lábil (Al_{nl}) representa complejos monoméricos orgánicos, mientras que el Al lábil (Al_L) incluye Al^{3+} y complejos monoméricos inorgánicos con F^- , OH^-

y SO_4^{2-} (DRISCOLL, 1984); la distribución del Al lábil en especies se ha obtenido a partir de los valores de pH, concentración de Al_L , SO_4^{2-} y F total, mediante la aplicación del programa de cálculo Solmineq-88 (KHARAKA *et al.*, 1989).

Los índices de saturación (IS) han sido calculados mediante la siguiente relación:

$$IS = \log (PAI / K_{sp})$$

donde PAI es el producto de la actividad iónica y K_{sp} , el producto de solubilidad para cada mineral considerado. Los valores de IS positivos, negativos y cero indican que la disolución se encuentra saturada, desaturada o en equilibrio con la fase mineral de que se trate. Se han calculados los IS para gibbsita ($Al(OH)_3$), caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), jurbanita ($AlOHSO_4$), basaluminita ($Al_4(OH)_{10}SO_4$) y alunita ($KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$), cuyas constantes de equilibrio se muestran en la Tabla III.

TABLA III. Datos termodinámicos de las fases minerales

Fases minerales		pK_{sp}	Referencias
Gibbsita	$Al(OH)_3 = Al^{+3} + 3OH^-$	33.9	MAY <i>et al.</i> , 1979
Caolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5H_2O = 2Al^{+3} + 2H_4SiO_4 + 6OH^-$	76.4	HEGELSON <i>et al.</i> , 1969
Jurbanita	$AlSO_4OH = Al^{+3} + SO_4^{2-} + OH^-$	17.8	NORDSTROM, 1982
Alunita	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6 = K^+ + 3Al^{3+} + 2SO_4^{2-} + 6OH^-$	85.4	NORDSTROM, 1982
Basaluminita	$Al_4(SO_4)(OH)_{10} = 4Al^{+3} + SO_4^{2-} + 10OH^-$	117.6	NORDSTROM, 1982

RESULTADOS Y DISCUSION

pH de las disoluciones

En el primer tratamiento las disoluciones de los suelos de gabros (Gb) y anfíbolitas (Af), así como las de los horizontes superficiales de esquistos (E1 y E2) y granitos (G1 y G2), presentan valores de pH ligeramente superiores a 4 (Tabla IV). Valores cercanos a 3 se observan en los horizontes eluviales del podsol (Ar), mientras que el resto presenta valores comprendidos entre 3.7 y 4.

El descenso de pH con los sucesivos tratamientos es importante en todas las muestras, de tal modo que en el último tratamiento sólo dos casos, las muestras Gb.AB y Af.A, mantienen valores de 4, mientras que en la mayoría de las disoluciones desciende a 3.5.

En un trabajo anterior en el que se evalúan los efectos del aporte de H_2SO_4 sobre las propiedades de los suelos (MERINO *et al.*, 1993), el descenso del pH de estas disoluciones de equilibrio se encuentra condicionada por la capacidad de retención de SO_4 y por la liberación de cationes básicos y/o Al del suelo.

TABLA IV. Composición química de las disoluciones de equilibrio empleadas

Suelos	TRATAMIENTO 1					TRATAMIENTO 3					TRATAMIENTO 5				
	pH	SO ₄ ²⁻	Suma Bases	AITF	Si	pH	SO ₄ ²⁻	Suma Bases	AITF	Si	pH	SO ₄ ²⁻	Suma Bases	AITF	Si
		mg L ⁻¹	mg L ⁻¹				mg L ⁻¹	mg L ⁻¹				mg L ⁻¹	mg L ⁻¹		
Ar.A	3.23	39.6	10.60	0.41	0.87	3.09	47.2	2.34	0.92	0.43	3.00	47.0	1.22	0.80	0.45
Ar.E	2.95	39.4	2.72	0.74	0.53	3.02	42.6	0.34	0.39	0.32	3.00	43.6	0.50	0.23	0.39
Ar.Bh	3.71	33.0	6.44	4.15	0.69	3.58	44.4	1.08	6.52	0.38	3.48	44.7	0.60	2.58	0.44
Ar.Bs	3.90	30.8	2.09	5.45	1.10	3.77	46.3	0.36	7.34	1.06	3.52	46.1	0.41	6.85	1.17
Gb.Ah ₁	4.21	25.8	4.68	3.03	1.84	3.96	41.2	0.72	6.71	1.24	3.83	43.4	0.67	6.19	1.18
Gb.AB	4.32	16.1	4.52	1.44	2.03	4.06	35.3	0.57	5.93	1.43	4.00	41.6	0.54	5.64	1.37
E1.A	4.23	27.1	6.30	2.82	3.14	3.96	42.1	1.25	6.62	2.21	3.88	46.7	0.71	6.99	2.14
E1.Bw	3.99	27.7	2.49	4.15	1.98	3.66	45.9	0.25	6.39	1.73	3.45	42.0	0.40	5.80	0.48
E2.A	4.03	27.9	2.59	3.88	1.19	3.82	45.8	0.45	7.24	1.02	3.58	44.3	0.40	6.57	1.12
E2.Bw	3.86	27.1	0.89	4.97	2.37	3.70	45.3	0.65	6.45	2.22	3.45	42.9	0.28	5.68	2.68
G1.A	4.11	38.1	4.44	4.54	1.52	3.80	44.0	0.46	7.06	0.91	3.69	43.4	0.43	5.92	0.92
G1.BC	3.89	36.4	4.66	5.86	1.69	3.66	45.8	0.27	6.66	1.73	3.42	45.2	0.51	5.65	1.58
G2.Ah ₁	4.18	44.4	3.72	6.16	1.05	3.96	46.7	0.62	6.50	0.59	4.03	31.6	0.41	6.35	0.58
G2.Ah ₂	3.60	30.3	2.47	5.67	1.31	3.45	42.1	0.53	7.21	0.91	3.40	43.8	0.40	7.61	0.90
P1.Ag	3.93	37.2	6.21	5.51	1.21	3.65	43.6	0.95	5.97	0.65	3.49	43.9	0.54	5.47	0.66
P1.Bg	3.77	30.5	1.22	3.98	0.68	3.44	44.4	0.17	4.40	0.45	3.24	42.9	0.26	3.89	0.55
P2.A	3.77	43.1	13.74	3.15	0.92	3.51	44.0	0.45	4.05	0.52	3.33	43.6	0.88	4.75	0.60
Af.A	4.28	25.3	8.92	2.06	1.74	4.11	35.3	1.05	6.14	1.26	4.03	37.9	0.82	7.37	1.22
Af.2BC	4.27	26.7	8.09	0.15	4.71	3.83	44.0	7.83	0.53	2.47	3.38	37.1	5.52	1.68	2.63

AITF= Aluminio total

Retención de SO_4^{2-}

Los procesos de retención en estos suelos han causado reducciones variables en la concentración de SO_4^{2-} de las disoluciones de tratamiento. La máxima pérdida de SO_4^{2-} de la disolución ácida se produce en la primera adición y desciende progresivamente en los siguientes hasta alcanzar, en muchos casos, la concentración de la disolución de tratamiento (Tabla IV).

Considerando la pérdida de SO_4^{2-} de las disoluciones de la primera adición como índice de la capacidad del suelo para retener SO_4^{2-} (por ser éste el tratamiento donde las diferencias son mayores), pueden establecerse diferentes categorías. Las muestras con menor retención de SO_4^{2-} (inferior al 20 % del añadido) son los horizontes superficiales de suelos de granito (G1 y G2), de pizarra (P1 y P2) y los horizontes eluviales del podsol (Ar.A y Ar.E). Las muestras que retienen más del 40 % de SO_4^{2-} son las de esquisto (E1 y E2), anfíbolita (Af) y gabro (Gb). Los horizontes iluviales del podsol presentan niveles intermedios de retención.

Especiación de Al en disolución

Los niveles de Al total (Al_{TP}) obtenidos en el primer tratamiento en suelos sobre rocas básicas (gabros y anfíbolitas) oscilan entre 76 y 112 $\mu\text{mol L}^{-1}$ en horizontes A y entre 5 y 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ en los horizontes B (Tabla IV), correspondiendo los contenidos más elevados a las muestras del suelo de gabros (Gb); estos valores aumentan en los sucesivos tratamientos alcanzando en la quinta extracción 273 y 209 $\mu\text{mol L}^{-1}$ en horizontes A y B, respectivamente. En los suelos sobre rocas ácidas (esquistos, granitos, pizarras y areniscas) la cantidad liberada de Al es muy importante ya en la primera extracción (a excepción de los horizontes A y E del podsol, Ar), con contenidos que oscilan entre 104 y 228 $\mu\text{mol L}^{-1}$ en horizontes A y entre 147 y 217 $\mu\text{mol L}^{-1}$ en los B, obteniéndose en la quinta extracción valores de hasta 259 y 282 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente (Tabla IV).

La especiación del Al total en disolución pone de manifiesto que la fracción soluble en ácido (Al_{sa}) es, en general, mucho menos abundante que la reactiva (Al_r), si bien aquella llega a

alcanzar, en alguna extracción, unos porcentajes máximos del 35% en suelos de rocas ácidas y del 5% en los de rocas básicas. Dentro de la fracción reactiva del Al (Al_r), los contenidos de Al no lábil (Al_{nl}) (complejos con materia orgánica soluble, DRISCOLL, 1984) son poco importantes, siempre inferiores a 16 $\mu\text{mol L}^{-1}$ en la primera extracción y apenas detectables en las restantes (Fig. 1). Por tanto, el predominio del Al lábil (Al_l) es prácticamente general; las concentraciones más bajas se obtienen en el primer tratamiento, incrementando bruscamente en el tercero (Fig. 1). No se observan diferencias significativas entre los horizontes superficiales y subsuperficiales, a excepción del suelo sobre anfíbolitas que presenta contenidos mucho más bajos en horizontes profundos.

El incremento de la concentración de Al lábil y el descenso del Al no lábil con los sucesivos aportes de ácido puede deberse a varios mecanismos: cambios en el pKa de los grupos -COOH individuales que provocarían una liberación de Al^{3+} y una mayor labilidad de los complejos, o, también, modificaciones en la configuración polimérica que podrían alterar la afinidad Al-ligando así como la solubilidad de los ligandos orgánicos, por lo que puede liberarse Al^{3+} (JAMES & RIHA, 1984).

Los valores de Al_l pueden relacionarse con el pH de la disolución y el tipo de suelo, variando en la primera extracción, entre 64 y 186 $\mu\text{mol L}^{-1}$ en los suelos sobre rocas ácidas (granitos, esquistos y pizarras), 10 y 86 $\mu\text{mol L}^{-1}$ sobre rocas básicas (gabros y anfíbolitas) y contenidos muy escasos en los horizontes A y E del perfil Ar (areniscas). Estos niveles guardan, en general, un buen paralelismo con el pH, coincidiendo los valores de Al_l más altos con los pH más ácidos (con la excepción lógica del horizonte A del podsol en el que material original y génesis del suelo explican los bajos contenidos en todas las formas de Al soluble). En la tercera extracción las diferencias en el contenido de Al_l entre los suelos de diferentes materiales se reducen considerablemente, con la excepción de las muestras con escasa liberación de Al (horizontes eluviales del suelo Ar y 2BC del Af). En la quinta extracción se superan, con frecuencia, los 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

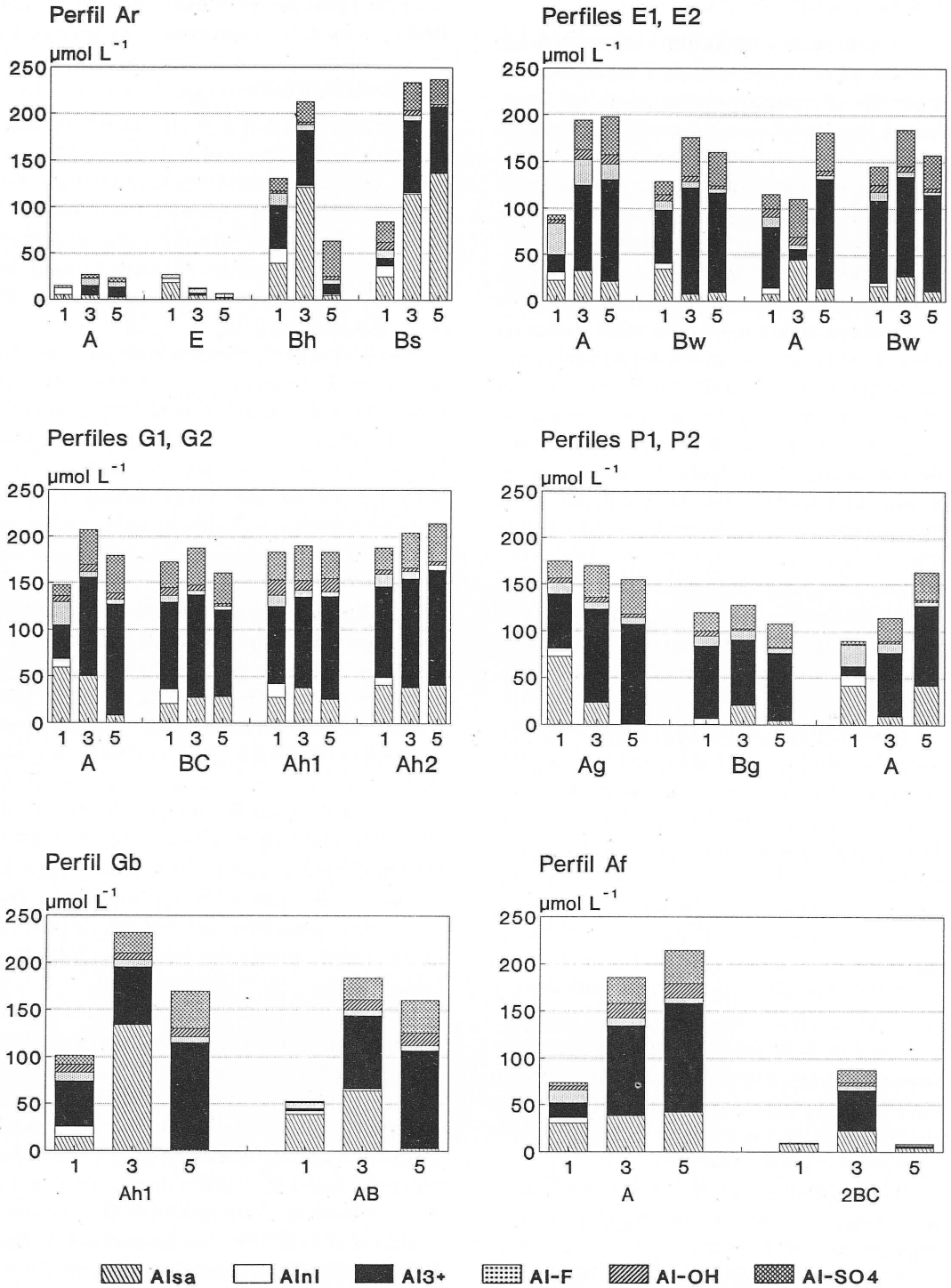


Fig. 1. Especiación de Al en las soluciones de equilibrio. Al_{sa} = Al soluble en ácido; Al_{nl} = no lábil; Al³⁺ = Al monomérico; Al-F, Al-OH y Al-SO₄ = Al complejoado a F, OH y SO₄, respectivamente. Al_{sa} y Al_{nl}, expresados en concentración; Al³⁺, Al-F, Al-OH y Al-SO₄, expresados en actividad.

Fraccionamiento del Al lábil (Al_L)

La distribución del Al lábil (Al_L) en especies muestra que los complejos Al-F representan en la primera extracción porcentajes de Al_L variables en función del tipo de material original y del horizonte, y supone, en términos medios, 20 y 30 % del Al_L en horizontes superficiales de rocas básicas y ácidas, respectivamente, y 80 y 6 % en los horizontes B de las mismas. Las especies Al-F disminuyen con los sucesivos tratamientos debido al descenso progresivo de F total; así, en la quinta extracción supone, en todos los suelos considerados, tan sólo un 3% del Al lábil. Paralelamente al descenso de las formas Al-F se observa, desde la primera a la quinta extracción, un incremento de Al libre (Al^{3+}), cuya actividad llega a superar los $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ tanto en rocas básicas como en ácidas, representando en la quinta extracción alrededor de un 70% del Al lábil.

Las especies hidroxiladas de Al ($Al-OH$) suponen un porcentaje muy pequeño del Al lábil (en general inferior al 8%) en todos los suelos y sus valores descienden con los sucesivos tratamientos.

El contenido en especies ligadas a SO_4^{2-} ($Al-SO_4$) aumenta también con los sucesivos aportes de ácido (Fig. 1) representando, en la quinta extracción, en términos medios un 24% del Al_L . Los horizontes que presentan menor capacidad de retención de SO_4^{2-} (Ar.Bs; G2.Ah1; P1.A) son los que tienen una concentración más elevada de $Al-SO_4$ y una menor relación $Al^{3+}/Al-SO_4^{2-}$ (próxima a 2). Los suelos que poseen una alta retención de SO_4^{2-} (de gabros, anfíbolitas y esquistos), y, por tanto, una menor disponibilidad de este anión para formar complejos solubles, son los que tienen en el primer tratamiento los más bajos contenidos en especies $Al-SO_4$, que aumentan en los sucesivos tratamientos debido al descenso de SO_4^{2-} retenido.

El predominio de Al^{3+} y los importantes contenidos en monómeros ligados a SO_4^{2-} constituyen la principal diferencia con la especiación de Al lábil (Al_L) en disolución de suelos naturales de Galicia, en donde los complejos Al-F representan más del 90% del Al lábil (ALVAREZ & CALVO, 1992; ALVAREZ *et al.*, 1992), aproximándose a lo observado en arroyos afec-

tados por aguas ácidas de mina (ALVAREZ *et al.*, 1993)

Equilibrios minerales

Con el fin de conocer qué fases minerales controlan la concentración de Al en estas disoluciones, se han calculado los índices de saturación para gibbsita, alunita, jurbanita, basaluminita y caolinita. El tipo de minerales que ejerce el control de la actividad del Al se encuentra relacionado con el pH y con la concentración de Al de las disoluciones (Fig. 2).

Las disoluciones con baja concentración de Al (menos de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$) se encuentran en el campo de la disolución de todos los minerales considerados (Fig. 2); se trata de las procedentes de los horizontes eluviales del podsol y del horizonte 2BC del suelo de anfíbolitas (Af). En relación con ello, en este último horizonte es apreciable también una elevada concentración de Si.

Las disoluciones con valores de pH superiores a 4, pero con mayor concentración de Al, se presentan saturadas para caolinita, gibbsita y alunita y en equilibrio con la jurbanita. Las disoluciones con pH en torno a 3.7 se encuentran en condiciones de equilibrio con todos los minerales considerados, con la excepción de la basaluminita. A valores de pH más ácidos la gibbsita y la caolinita comienzan a ser inestables, mientras que se mantiene el control por la jurbanita y, en menor medida, por la alunita. Por último, las disoluciones con valores de $pH < 3.2$ se encuentran insaturadas para todos los minerales.

El control simultáneo de gibbsita, caolinita, jurbanita y alunita encontrado durante los primeros aportes de H_2SO_4 sería consecuencia de sus valores de pH y concentración de SO_4^{2-} y Al, intermedios para los dos mecanismos de control propuestos por NORDSTROM & BALL (1986). Según estos autores, a valores de pH superiores a 4.5 el control de la actividad del Al se produce mediante el equilibrio con un mineral de tipo gibbsita o similar, mientras que a valores de pH inferiores a 4.5 y elevadas concentraciones de SO_4^{2-} el control se realizaría por minerales sulfatoaluminicos, tales como alunita y jurbanita.

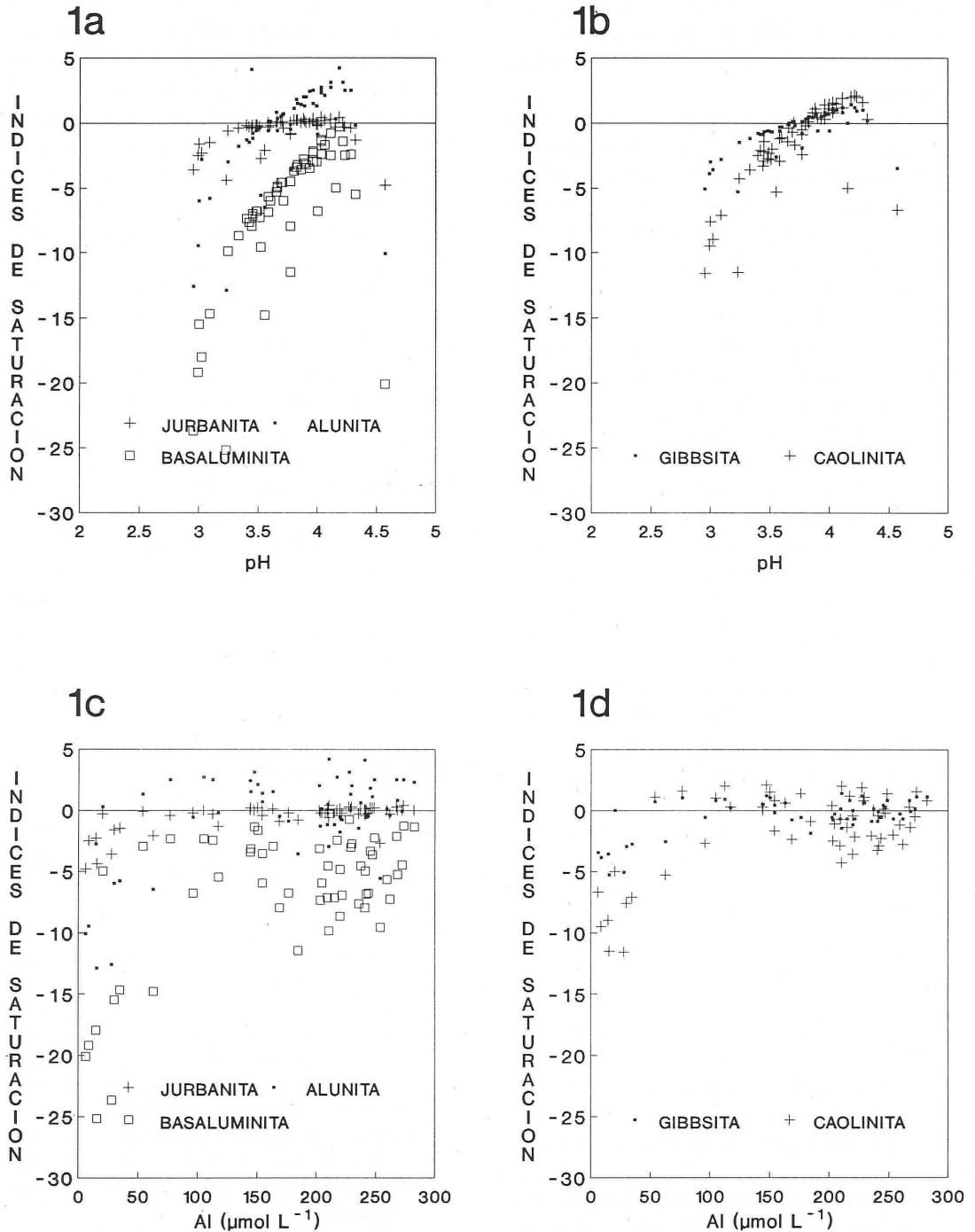


Fig. 2. Índices de saturación de algunos minerales de Al seleccionados en función del pH (1) y la concentración de Al_r (reactivo) (2) de la solución. (1a, 2a) jurbanita, basaluminita y alunita; (1b, 2b) gibbsita y caolinita.

Los valores de pH (en general, entre 3.5 y 4.3), de SO_4^{2-} (entre 167 y 462 $\mu\text{mol L}^{-1}$) y de Al (entre 53 y 228 $\mu\text{mol L}^{-1}$) de muchas de las disoluciones de los primeros tratamientos permitirían la coexistencia de ambos procesos: el equilibrio con gibbsita y con minerales sulfatoaluminicos.

En algunos casos se ha propuesto un control de la actividad del Al por polímeros hidroxialuminicos de las intercapas expandibles de los minerales 2:1 (DAHLGREN *et al.*, 1989). En los suelos de Galicia es frecuente la presencia de gibbsita así como de vermiculitas hidroxialuminicas (MACÍAS *et al.*, 1981; GARCÍA-RODEJA *et al.*, 1987; ROMERO, 1989), por lo que parece posible que estas dos fases participen en el control del Al en los valores de pH encontrados. Sin embargo, la formación de minerales sulfatoaluminicos en el suelo ha sido cuestionada por algunos investigadores, puesto que su presencia no ha podido ser confirmada mediante las técnicas de identificación de minerales. En este sentido, no existen evidencias directas de precipitación de jurbanita, ni siquiera en disoluciones ácidas de minas o en suelos seriamente afectados por deposición ácida, teóricamente saturadas para este mineral. Por ello, KARATHANASIS *et al.* (1988) han sugerido la formación de un mineral amorfo o de estequiometría similar a la jurbanita, mientras que KHANNA *et al.* (1987) proponen la formación de jurbanita como sólido impuro, en asociación con gibbsita. La presencia de alunita, no obstante, ha sido confirmada en suelos afectados por elevadas concentraciones de SO_4^{2-} (KARATHANASIS *et al.*, 1988).

La formación de minerales sulfatoaluminicos puede representar, además, un mecanismo de retención de SO_4^{2-} simultáneo a la adsorción específica sobre óxidos de Fe y Al, puesta de manifiesto en estos suelos por la relación entre estos componentes y la retención de SO_4^{2-} (MERINO & GARCÍA-RODEJA, 1992 a, b). Estas observaciones coinciden con las propuestas de algunos investigadores, para quienes el control de la actividad de Al y SO_4^{2-} en suelos afectados por deposición de SO_4^{2-} se efectuaría a través de la intervención simultánea de gibbsita y jurbanita (KHANNA *et al.*, 1987), o de gibbsita y alunita (COURCHESNE & HENDERSHOT, 1990).

CONCLUSIONES

La adición de una disolución de H_2SO_4 a pH 3 en los suelos considerados en este estudio provoca un descenso acusado del pH de las disoluciones, así como un fuerte incremento de la concentración de Al, con predominio de las formas Al^{+3} y Al-SO_4 frente a los complejos Al-F, mayoritarios en suelos naturales de Galicia. El incremento de la concentración de SO_4^{2-} en disolución es importante en suelos con poca capacidad de retención (granitos, pizarras y horizontes eluviales de areniscas).

El aporte de esta disolución ácida supone, también, cambios en las fases minerales que ejercen el control de la actividad del Al. Así, cuando la disolución alcanza valores de pH entre 4 y 3.7, diferentes minerales, como gibbsita, caolinita y minerales sulfatoaluminicos (jurbanita y alunita), parecen controlar la actividad del Al. Por debajo del valor de pH de 3.7 se producen condiciones de insaturación para gibbsita y caolinita, mateniéndose en equilibrio para jurbanita y alunita. La formación de minerales sulfatoaluminicos puede representar en estos suelos un mecanismo adicional de retención de SO_4^{2-} al de adsorción específica sobre óxidos de Fe y Al.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ALVAREZ, E & CALVO, R. (1992). Aplicación de un método de fraccionamiento de especies aluminicas a soluciones de suelos de Galicia. *Suelo y Planta*, **2**: 215-230.
- ALVAREZ, E., MARTÍNEZ, A. & CALVO, R. (1992). Geochemical aspects of aluminium in forest soils in Galicia (NW Spain). *Biogeochemistry*, **16**: 167-180.
- ALVAREZ, E., PÉREZ, A. & CALVO, R. (1993). Aluminium speciation in surface waters and soil solutions in areas of sulphide mineralization in Galicia (NW Spain). *Sci. Total Envir.*, **133**: 17-37.
- ANDERSSON, F. & KELLY, J. M. (1984). Aluminum toxicity to trees. *Int. Workshop, Uppsala, Sweden, 16-17 May*. Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Suecia.
- COREY, R. B. & JACKSON, M. C. (1953). Silicate analysis by rapid semichromochemical system. *Analytical Chemistry*, **25**: 1233-1238.

- COURCHESNE, F. & HENDERSHOT, W. H. (1990). The role of basic aluminum sulfate minerals in controlling sulfate retention in the mineral horizons of two Spodosols. *Soil Sci.*, **150**: 571-578.
- DAHLGREN, R. A., DRISCOLL, C. T. & McAVOY, D. C. (1989). Aluminum precipitation and dissolution rates in Spodosol Bs horizons in the Northeastern USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**: 1045-1052.
- DOUGAN, W. K. & WILSON, A. L. (1974). The adsorptiometric determination of aluminium in water. A comparison of some chromogenic reagents and development of an improved method. *Analyst*, **99**: 413-430.
- DRISCOLL, C. T. (1984). A procedure for the fractionation of aqueous aluminum in dilute acidic waters. *Int. J. Environ. Analyt. Chem.*, **16**: 567-583.
- FERNÁNDEZ, M. L., MACÍAS, F. & GUITIÁN, F. (1979). A contribution to the study of the stability of clay minerals from the soil solution composition at different pF values. *Clay Minerals*, **14**: 29-37.
- GARCÍA-RODEJA, E., SILVA, B. M. & MACÍAS, F. (1987). Andosols developed from non-volcanic materials in Galicia, NW Spain. *J. Soil Sci.*, **38**: 573-591.
- HEGELSON, H. C., GARRELS, R. M. & MacKENZIE, F. P. (1969). Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions: II Applications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**: 455-481.
- JAMES, B. R. & RIHA, S. J. (1984). Soluble aluminum in acidified organic horizons of forest soils. *Can. J. Soil Sci.*, **64**: 637-646.
- KARATHANASIS, A. D., EVANGELOU, V. P. & THOMPSON, Y. L. (1988). Aluminum and iron equilibria in soil solutions and surface waters of acid mine watersheds. *J. Environ. Qual.*, **17**: 534-543.
- KHANNA, P. K., PRENZEL, J., MEIWES, K. J., ULRICH, B. & MATZNER, E. (1987). Dynamics of sulfate retention by acid forest soils in an acidic deposition environment. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**: 446-562.
- KHARAKA, Y. K., GUNTER, D., AGGARWAL, P. K., PERKINS, E. H. & DEBRAAL, D. (1989). SOLMINEQ-88: A Computer Programme for Geochemical Modelling of Water-Rock Interactions. U.S. Geological Survey. Menlo Park, California, 420 pp.
- MACÍAS, F., ALVAREZ, E. & CALVO, R. (1991). Minerales secundarios de sistemas edáficos y control de la concentración de aluminio en ríos de Galicia. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe* (en prensa).
- MACÍAS, F., GARCÍA, C. & GARCÍA-RODEJA, E. (1981). Mineralogía de las arcillas en suelos y alteraciones sobre materiales graníticos de Galicia. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, **3**: 387-414.
- MATZNER, E. (1989). Acidic precipitation: case study Solling. In: Adriano, D.C. & Havas, M. (Eds.), *Acidic Precipitation, Vol. 1. Case Studies*: 39-83. Springer-Verlag. Berlin.
- MAY, H. M., HELMKE, P. A. & JACKSON, M. L. (1979). Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxy-aluminum ions in aqueous solution at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**: 681-692.
- MERINO, A., ALVAREZ, E. & GARCÍA-RODEJA, E. (1993). Response of some soils of Galicia (NW Spain) to H₂SO₄ acidification. *Water Air Soil Pollut.*, **74** (en prensa).
- MERINO, A. & GARCÍA-RODEJA, E. (1992 a). Efectos de la acidificación con H₂SO₄ sobre algunos suelos de Galicia. *XVIII Reunión Nacional de Suelos (Santa Cruz de Tenerife)*: 99-106.
- MERINO, A. & GARCÍA-RODEJA, E. (1992 b). Capacidad de adsorción de sulfato en suelos de Galicia. *III Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo (Pamplona)*: 139-144.
- MULDER, J., VAN GRINSVEN, J. J. M. & VAN BREEMEN, N. (1987). Impacts of acid atmospheric deposition on woodland soils in the Netherlands: III Aluminum chemistry. *Soil Sci. Am. J.*, **51**: 1640-1646.
- NORDSTROM, D. K. (1982). The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system Al₂O₃-SO₃-H₂O at 298 K. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**: 681-692.
- NORDSTROM, D. K. & BALL, J. W. (1986). The geochemical behaviour of aluminum in acidified surface water. *Science*, **232**: 54-56.
- ROMERO, R. (1989). *Familias mineralógicas en suelos sobre granitos de la provincia de La Coruña*. Tesis Doctoral (inéd.). Universidad de Santiago, Santiago de Compostela.
- SEIP, H. M. (1980). Acidification of fresh waters: sources and mechanisms. In: Drablos, D. & Tollan, A. (Eds.), *Ecological Effects of Acid Precipitation*: 358-566. Johs. Grefslie Trykkeri A/S, Mysen, Noruega.
- USDA (1975). *Soil Taxonomy*. Agricultural Handbook, **436**. Soil Conservation Service, USDA, Washington.