

APLICACION DE UN METODO DE FRACCIONAMIENTO DE ESPECIES ALUMINICAS A SOLUCIONES DE SUELOS DE GALICIA

E. Alvarez y R. Calvo

*Departamento de Edafología y Química Agrícola
Fac. de Biología. Universidad de Santiago.*

RESUMEN

Se aplica una metodología de especiación de Al a la fase líquida de suelos de Galicia, caracterizados genéricamente por una acusada acidez y elevado porcentaje de Al de cambio. El método utilizado considera separadamente fracciones superiores e inferiores a 0.45 micras, previa digestión ácida, (Al en suspensión y Al total del filtrado). Para el fraccionamiento de esta segunda fracción se sigue el procedimiento propuesto por Driscoll (1984), separando formas de Al soluble en ácido, Al no lábil y Al lábil. Por último, para la especiación del Al lábil (formas Al^{3+} y complejos Al-F, Al-OH y Al-SO₄) se aplica el programa de cálculo Solmineq-88.

Los resultados ponen de manifiesto la importancia que pueden llegar a adquirir las formas de Al probablemente ligadas a la materia orgánica (Alsa y AlnL) y el dominio de los complejos Al-F, dentro de la fracción Al lábil. La actividad del Al^{3+} resulta muy baja (normalmente inferior a $0.03 \mu\text{mol L}^{-1}$) lo que reduce de forma notoria las previsiones de toxicidad en estos suelos.

Palabras clave: Especiación de aluminio. Solución de suelo.

SUMMARY

APPLICATION OF A PROCEDURE TO FRACTIONATE SOIL SOLUTION ALUMINIUM SPECIES

An aluminium speciation procedure is applied to the liquid phase from soils of Galicia, which are mainly characterized by strong acidity and high percentages of exchangeable aluminium. The method used considers different fractions, higher and lower than 0.45 μm , with previous acid digestion (suspension-Al and total-Al on filtered sample). For fractionating this second form, we use the procedure proposed by Driscoll (1984), separating acid-soluble Al, non-labile-Al and labile Al forms. Finally for labile-Al speciation (Al^{3+} and complexes Al-F, Al-OH y Al-SO₄) the Solmineq-88 software package applied.

Results indicate the importance that Al forms can achieve probably bonded to organic matter, and the dominance of Al-F complexes in the labile fraction. Aquo Al activity (Al^{3+}) is very low (often lower than $0.03 \mu\text{mol L}^{-1}$), which reduces expectation of Al toxicity risks in this soils.

Key words: Aluminum speciation. Soil solution.

INTRODUCCION

Una de las propiedades más frecuentemente señaladas en los suelos de Galicia es su marcado *carácter aluminico*. El Al aparece como tercer componente en importancia de los materiales geológicos de la zona, resultando relativamente incrementado por la intensidad de los procesos de alteración, que retiran de los suelos importantes cantidades de elementos alcalinos y alcalinotérreos e, incluso, Si. Mineralógicamente los suelos evolucionan hacia la neoformación de arcillas ricas en Al (aluminosilicatos 1:1 y gibsitita) y, tanto en el complejo de cambio como ligado orgánicamente, el Al adquiere importancia relevante (Macías *et al.*, 1982; Mombiela y Mateo, 1984; García-Rodeja y Macías, 1984; Urrutia *et al.*, 1988). El carácter tóxico por Al ha sido señalado como una de las principales limitaciones a la fertilidad química de estos suelos, que cumplen generalmente con los requisitos de *ca-*

rácter -alico señalados por Buol (1972).

En los últimos años viene siendo analizada la concentración de Al existente en las soluciones obtenidas por desplazamiento, centrifugación o mediante lisímetros (Fernández y Macías, 1987; Calvo *et al.*, 1987). Los valores obtenidos en muestras filtradas por $0.45 \mu\text{m}$ se encuentran normalmente entre 0.01 y 0.25 ppm, según los materiales geológicos. No obstante, el grado de toxicidad de estas soluciones sólo puede ser correctamente valorado si se considera la actividad de determinadas especies, tales como el Al^{+3} o las formas hidroxiladas positivamente cargadas.

El objetivo de este estudio es contribuir al conocimiento de la geoquímica del Al en suelos forestales representativos de Galicia, así como realizar una mejor aproximación a la valoración del carácter realmente tóxico de las soluciones de sus horizontes superficiales.

MATERIAL Y METODOS

Se analiza la solución de 56 muestras de horizontes superficiales de suelos forestales de Galicia, bajo *Quercus robur*, *Pinus radiata* y *Eucalyptus globulus*, desarrollados sobre granito de dos micas y esquistos ricos en biotita. Los suelos se clasifican como *Entic Haplumbrepts* y *Typic Haplumbrepts* (USDA, 1975). Se trata de suelos ácidos, con pH comprendidos entre 4.5 y 5.0, ricos en materia orgánica (superior al 10% en los horizontes A), con una satu-

ración del complejo de cambio por Al superior al 60%, e importantes cantidades de Al complejado orgánicamente (Alvarez, 1990).

La toma de muestras se realizó en la primavera de 1988, siguiéndose posteriormente el siguiente protocolo:

La disolución de suelo se extrae mediante el desplazamiento, en columna, de muestras en condiciones de humedad de capacidad de campo, procediendo lo más rápidamente

posible desde su llegada al laboratorio. Se utilizan columnas de polietileno de 125 cm de longitud y 3 cm de diámetro interior, en las que se introducen las muestras tratando de reducir al mínimo la distorsión de su estructura y golpeando ligeramente la columna a intervalos cortos, a fin de evitar la formación de grietas y grandes poros. Se sigue el método descrito por Adams (1974), que utiliza como solución desplazante, que se hace fluir por gravedad, K-sulfocianuro al 0.4%. Se recogen alícuotas de la solución efluente hasta tanto no se detecte la presencia del desplazante, para lo que se utiliza como indicador FeCl_3 0.5 N. La solución es almacenada en frigorífico a 3 °C (utilizando recipientes de polietileno), previa filtración de una fracción, por membranas con porosidad de 0.45 μm , procediendo a los análisis (fundamentalmente a los relativos a las formas de Al) lo más rápidamente posible.

La solución es analizada para pH, conductividad eléctrica, Si, Ca, Mg, Na, K, y materia orgánica, según ha sido recogido en otras publicaciones (Fernández y Macías, 1987; Calvo *et al.*, 1987). La concentración de SO_4^{2-} se determina por turbidimetría según Bardseley y Landcaster (1960); el F libre mediante electrodo selectivo, en un equipo de alta resolución Solartrom 7061; el F total se determina de forma similar, utilizando previamente una solución TISAB II, que fija la fuerza iónica total, descompleja el fluoruro y ajusta el pH de la solución para estabilizar la medida (Orion, 1976).

El fraccionamiento del Al separa las siguientes formas (Fig. 1):

— *Al reactivo (Alr)*: valorado direc-

tamente de la solución filtrada. Se determina por colorimetría con violeta de pirocatecol (PVC), según Dougan y Wilson (1974), midiendo la absorbancia a los 4 minutos de haberse añadido la hexamina (Seip *et al.*, 1984). Esta fracción es comparable a la denominada por Driscoll (1984) *Al monomérico total*, valorada según el método de la Hidroxiquinolina (Barnes, 1973). En nuestro caso hemos adoptado la nomenclatura de Lazerte *et al.* (1984), *Al reactivo*, y prescindido de aplicar el término "monomérico", tras comprobar que un polímero inorgánico fabricado a partir de AlCl_3 por hidrólisis con NaOH, a temperatura de 80 °C y durante 30 minutos (Johansson, 1960), reaccionaba con el PVC de manera similar a las formas monoméricas y era retenido por una resina de cambio como lo hacían los monómeros de tipo inorgánico.

— *Al total del filtrado (AITF)*: valorado como el anterior, dejando mayor tiempo para la formación de color (40 minutos) (Seip *et al.*, 1984), sobre una muestra sometida previamente a una digestión ácida (con HCl 2M, a 80 °C durante 30 minutos).

— *Al soluble en ácido (Alsa)*: se calcula por diferencia entre el *Al total del filtrado* y el *Al reactivo (AITF-Alr)*.

— *Al total en la fase líquida (AIT)*: de la muestra sin filtrar y sometida a digestión ácida, procediendo como para el *AITF*.

— *Al en suspensión (Als)*: vendría dado por la diferencia entre el *Al total en la fase líquida* y el *Al total del filtrado (AIT-AITF)*.

— *AlnL*: El fraccionamiento del *Al reactivo* se realiza siguiendo básicamente la metodología propuesta por Driscoll (1984), que utiliza una resina de cambio iónico (Amberlita IR-120) saturada con H^+ y Na^+ , de tal manera que el pH y la fuerza iónica de la muestra a procesar no sufran alteración por el paso a su través. Las muestras se pasaron por triplicado por la columna, cuidando de que el tiempo de contacto fuese inferior a un minuto, despreciando el volumen inicial y recogiendo posteriormente 5 mL, suficientes para el análisis. Antes de introducir una nueva muestra se limpia la columna con una solución de NaCl de fuerza iónica similar a la media de las diso-

luciones que van a ser procesadas. En el efluente se determina el Al, por complejación con PVC, inmediatamente después del procesado, considerando esta fracción como el *Al no lábil* existente en la solución (*AlnL*).

— *AIL*: La concentración de *Al lábil*, retenido por la resina, se determina por diferencia entre el *Al reactivo* y el *AlnL*. Incluye especies inorgánicas libres (Al^{3+}), así como complejadas por aniones tales como el F^- , SO_4^{2-} y OH^- . Su especiación se realiza a partir de la concentraciones de F total, SO_4^{2-} , *AIL* y pH de la solución, aplicando el programa de cálculo Solmineq-88 (Kharaka *et al.*, 1989).

RESULTADOS Y DISCUSION

Los valores de Al total de la fase líquida de estos suelos oscila entre 3 y 85 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Una parte importante de este Al corresponde a fracciones colodales, superiores a 0.45 μm , existentes en suspensión (*Als*) (Fig. 2 a). La importancia de esta fracción resulta generalmente superior sobre esquistos que sobre granitos, tanto en términos absolutos como de proporcionalidad respecto al AIT. No existe relación significativa con el pH o la cantidad de materia orgánica en solución, explicándose, probablemente, las variaciones existentes como una consecuencia del elevado contenido en arcilla y de la mayor facilidad de dispersión, características de los suelos sobre esquistos de Ordenes (Silva *et al.*, 1984).

El Al soluble en ácido (*Alsa*) representa también una fracción no

reactiva del Al existente en la fase líquida, pero que, como la anterior, puede ser movilizadado a través de los horizontes de suelo. Su importancia es variable, siempre superior en granitos que en esquistos (Fig. 2 a y 3), existiendo una cierta relación con el contenido de compuestos orgánicos en solución ($r = 0.62$) y, sólo en el caso de los granitos, con el Al en suspensión ($r = 0.66$), por lo que no puede descartarse que, en estos materiales, ambas fracciones pudieran responder a un mismo proceso de formación.

El Al reactivo suele ser la fracción mayoritaria y, dentro de él, se observan proporciones variables entre el *Al no lábil* y el *Al lábil*. El *AlnL* presenta una elevada correlación con la concentración de materia orgánica en solución ($r = 0.92$) (Fig. 4), de acuerdo con los resultados obte-

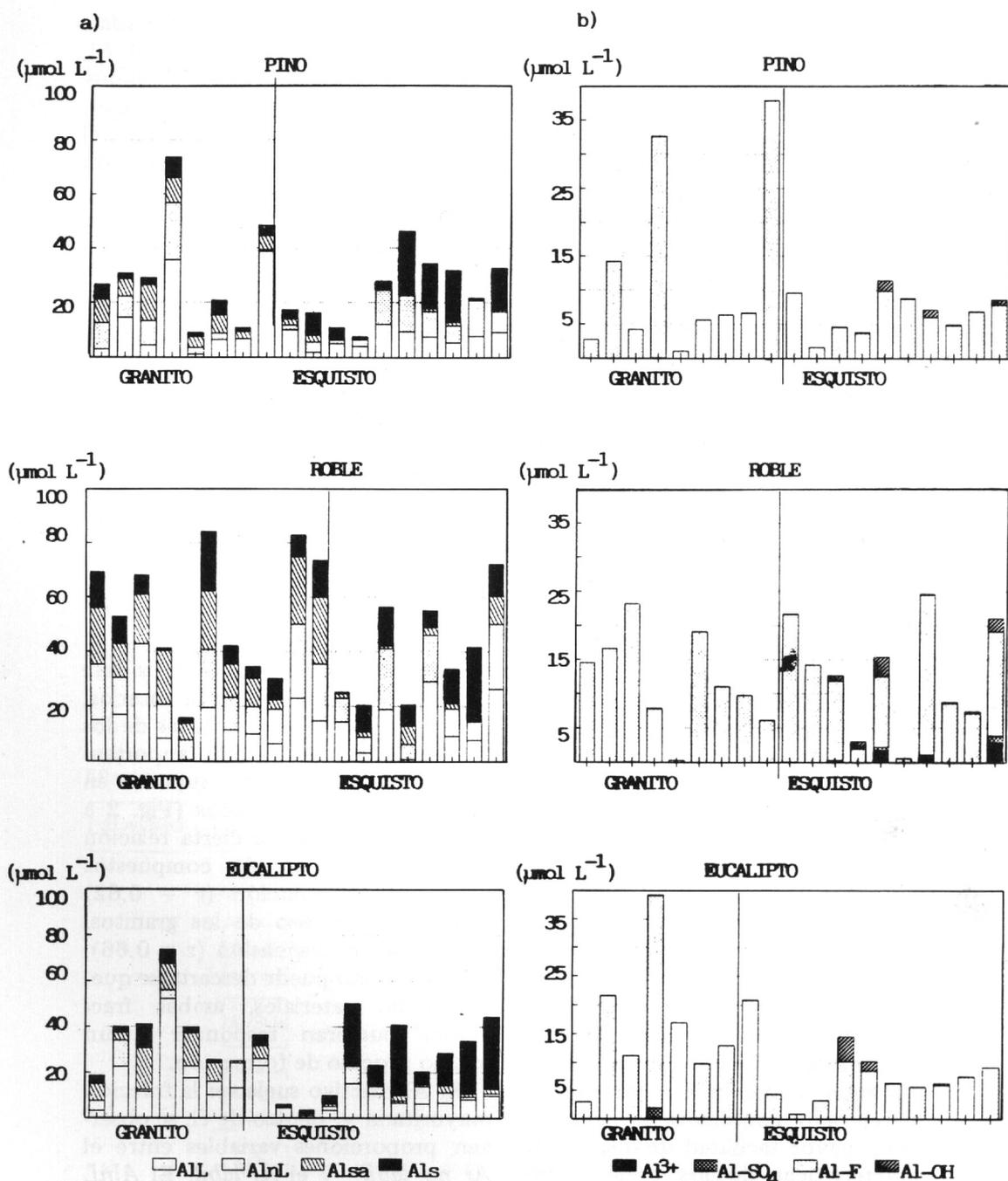


FIG. 2a.—Al en suspensión, soluble en ácido, no lábil y lábil en solución de horizontes A de los suelos forestales analizados. 2b.—Especies de Al lábil (Al³⁺, Al-F, Al-SO₄, Al-OH) (unidades en μmol L⁻¹).

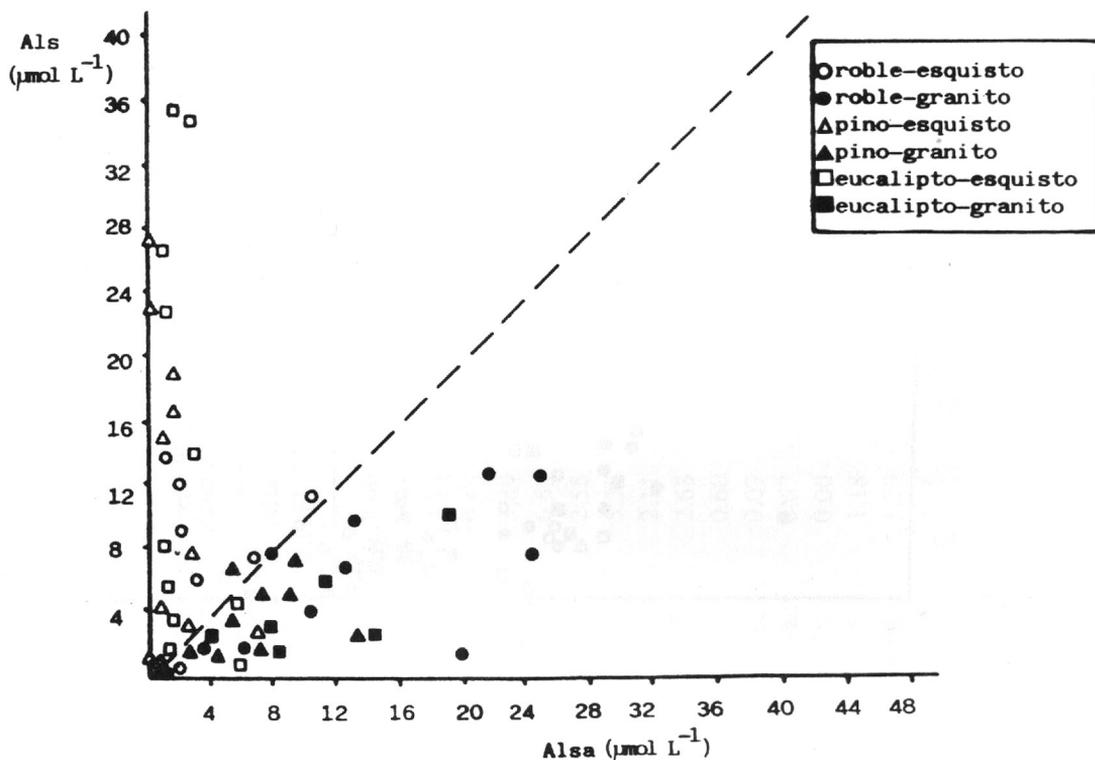


FIG. 3.—Relación entre el Al en suspensión y el Al soluble en ácido.

nidos por David y Driscoll (1984), quienes atribuyen a esta fracción un carácter orgánicamente complejo. Llama la atención lo particularmente elevados que resultan los valores de $AlnL$ en los suelos situados bajo robledal, en contraste con algunos resultados que atribuyen a otras especies, generalmente coníferas, un mayor poder complejante y movilizador de Fe y Al, característicos de los procesos de podsolización. Los resultados obtenidos por David y Driscoll (1984) en suelos podsólicos de Adirondack son una prueba de ello. Hay que señalar que nuestro ensayo ha sido realizado

en primavera, época en que se manifiesta una mayor actividad de los procesos de descomposición de hojarasca, especialmente en robledales (Calvo *et al.*, 1979). No puede descartarse, pues, que estos resultados no representen más que una situación temporal.

Las concentraciones de AlL suelen dominar sobre las de $AlnL$, oscilando, en parte, de acuerdo con las variaciones de pH ($r = -0.58$). Los valores más elevados se observan cuando el pH es inferior a 4.7.

La aplicación del programa Solmineq (Kharaka *et al.*, 1989) a los valores de pH, AlL , F total y sul-

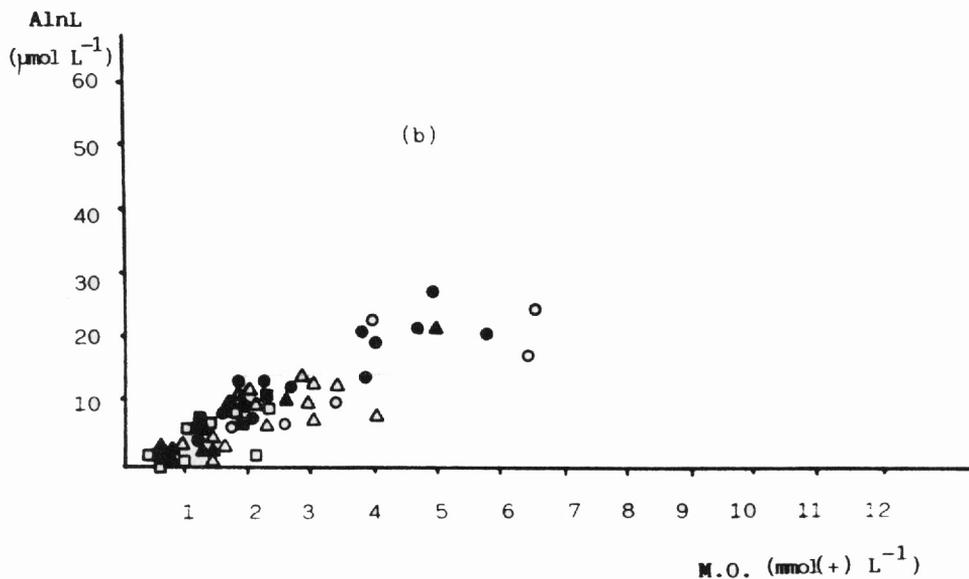
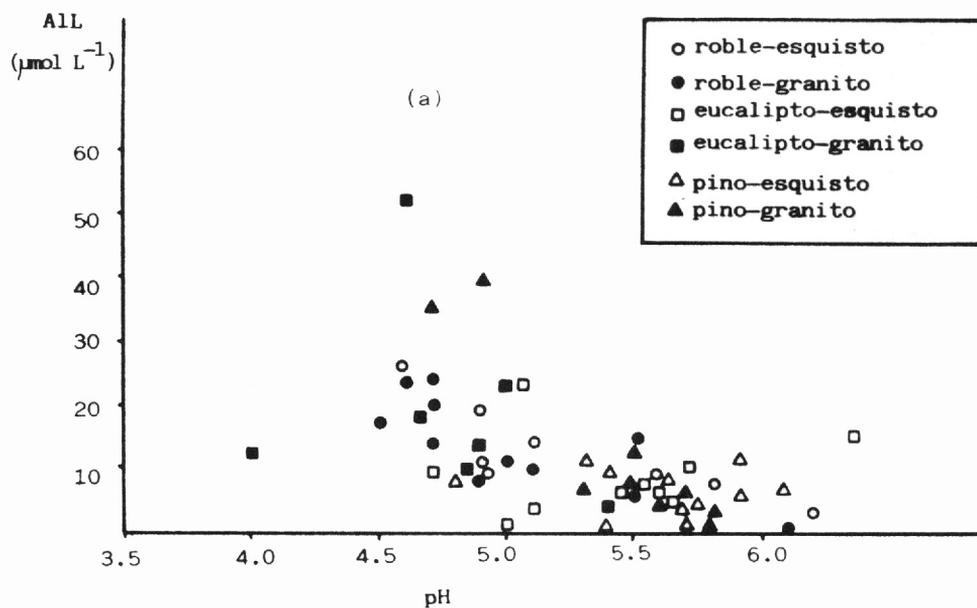


FIG. 4.—Relaciones Al lábil/pH y Al no lábil/mat. orgánica en solución.

TABLA 1

*Especies de Al en solución (Al total; Al total del filtrado; en suspensión; soluble en ácido; reactivo; no lábil y lábil)
(G: granito; E: esquistos; P: pino; R: roble E: eucalipto).*

| Muestra | pH | M. O. (mmol L ⁻¹) | Al | | | | Al (μmol L ⁻¹) | | |
|---------|-----|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|----------------------------|-------|-------|
| | | | AIT | AITF | Als | Alsa | Al r | Al nL | AIL |
| 01PG | 5.8 | 1.90 | 26.59 | 21.14 | 5.45 | 8.66 | 12.48 | 9.66 | 2.82 |
| 02PG | 5.5 | 1.65 | 30.59 | 28.59 | 2.00 | 6.41 | 22.18 | 7.70 | 14.48 |
| 03PG | 5.6 | 1.80 | 29.00 | 26.37 | 2.63 | 13.15 | 13.22 | 8.96 | 4.26 |
| 04PG | 4.7 | 4.90 | 73.48 | 65.85 | 7.63 | 9.15 | 56.70 | 21.14 | 35.56 |
| 05PG | 5.8 | 0.90 | 9.03 | 7.40 | 1.63 | 3.89 | 3.51 | 2.48 | 1.03 |
| 08PG | 5.3 | 1.20 | 20.74 | 15.29 | 5.45 | 6.55 | 8.74 | 2.29 | 6.45 |
| 09PG | 5.5 | 0.70 | 10.85 | 9.25 | 1.60 | 2.55 | 6.70 | 0.00 | 6.70 |
| 10PG | 4.9 | 1.40 | 48.51 | 44.59 | 3.92 | 5.37 | 39.22 | 0.40 | 38.82 |
| 07PE | 5.3 | 1.30 | 17.29 | 13.85 | 3.44 | 2.11 | 11.74 | 1.66 | 10.08 |
| 08PE | 5.8 | 1.40 | 16.11 | 8.03 | 8.08 | 2.63 | 5.40 | 3.70 | 1.70 |
| 09PE | 5.7 | 0.80 | 10.85 | 6.74 | 4.11 | 0.60 | 6.14 | 1.29 | 4.85 |
| 11PE | 5.8 | 1.50 | 7.44 | 6.44 | 1.00 | 0.07 | 6.37 | 2.40 | 3.97 |
| 14PE | 5.9 | 3.40 | 27.77 | 25.29 | 2.48 | 0.67 | 24.62 | 12.48 | 12.14 |
| 19PE | 5.4 | 2.80 | 46.33 | 22.55 | 23.78 | 0.00 | 22.55 | 13.22 | 9.33 |
| 20PE | 6.1 | 2.95 | 34.22 | 17.77 | 16.45 | 1.18 | 16.59 | 9.11 | 7.48 |
| 21PE | 5.9 | 3.00 | 31.81 | 12.88 | 18.93 | 1.29 | 11.59 | 6.33 | 5.26 |
| 22PE | 4.8 | 3.05 | 21.55 | 20.88 | 0.67 | 0.18 | 20.70 | 13.03 | 7.67 |
| 23PE | 5.7 | 4.00 | 32.62 | 17.18 | 15.44 | 0.59 | 16.59 | 7.44 | 9.15 |

TABLA 1 (Continuación)

*Especies de Al en solución (Al total; Al total del filtrado; en suspensión; soluble en ácido; reactivo; no lábil y lábil)
(G: granito; E: esquistos; P: pino; R: roble E: eucalipto).*

| Muestra | pH | M. O. (mmol L ⁻¹) | AIT | AITF | Als | Alsa (μmol L ⁻¹) | Al r | Al nL | AIL |
|---------|-----|----------------------------------|-------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------|-------|
| 01RG | 5.5 | 5.70 | 69.29 | 56.00 | 13.29 | 20.74 | 35.26 | 20.40 | 14.86 |
| 02RG | 4.5 | 3.80 | 52.85 | 43.00 | 9.85 | 12.60 | 30.40 | 13.59 | 16.81 |
| 03RG | 4.7 | 4.00 | 68.11 | 60.92 | 7.19 | 18.18 | 42.74 | 18.62 | 24.12 |
| 04RG | 4.9 | 1.80 | 41.22 | 40.33 | 0.89 | 19.71 | 20.62 | 12.51 | 8.11 |
| 05RG | 6.1 | 1.50 | 15.70 | 13.70 | 2.00 | 6.07 | 7.63 | 7.33 | 0.30 |
| 06RG | 4.7 | 4.70 | 84.22 | 62.29 | 21.93 | 21.59 | 40.70 | 21.29 | 19.41 |
| 08RG | 5.0 | 2.60 | 42.29 | 35.40 | 6.89 | 12.22 | 23.18 | 11.81 | 11.37 |
| 09RG | 5.1 | 1.90 | 34.44 | 30.22 | 4.22 | 10.45 | 19.77 | 9.85 | 9.92 |
| 10RG | 5.5 | 2.20 | 30.14 | 22.37 | 7.77 | 3.52 | 18.85 | 12.51 | 6.34 |
| 11RG | 4.6 | 4.90 | 82.88 | 74.81 | 8.07 | 24.67 | 50.14 | 27.22 | 22.92 |
| 12RG | 4.7 | 3.80 | 73.48 | 60.00 | 13.48 | 24.67 | 35.33 | 20.77 | 14.56 |
| 01RE | 5.1 | 2.05 | 25.18 | 24.62 | 0.56 | 1.66 | 22.96 | 8.74 | 14.22 |
| 02RE | 6.2 | 2.50 | 20.33 | 10.85 | 9.48 | 2.11 | 8.74 | 5.59 | 3.15 |
| 03RE | 4.9 | 3.95 | 56.29 | 42.29 | 14.00 | 1.18 | 41.11 | 22.25 | 18.86 |
| 04RE | 5.4 | 1.70 | 20.51 | 12.88 | 7.63 | 6.74 | 6.14 | 5.55 | 0.59 |
| 12RE | 4.2 | 6.40 | 55.18 | 48.88 | 6.30 | 2.85 | 46.03 | 16.96 | 29.07 |
| 15RE | 5.6 | 3.30 | 33.62 | 21.00 | 12.62 | 1.97 | 19.03 | 9.88 | 9.15 |
| 18RE | 5.8 | 2.20 | 41.70 | 14.29 | 27.41 | 0.11 | 14.18 | 6.51 | 7.67 |
| 19RE | 4.6 | 6.50 | 72.22 | 60.44 | 11.78 | 10.30 | 50.14 | 23.88 | 26.26 |

TABLA 1 (Continuación)

*Especies de Al en solución (Al total; Al total del filtrado; en suspensión; soluble en ácido; reactivo; no lábil y lábil)
(G: granito; E: esquistos; P: pino; R: roble E: eucalipto).*

| Muestra | pH | M. O. (mmol L ⁻¹) | Al (μmol L ⁻¹) | | | | | | |
|---------|-----|----------------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | AIT | AITF | Als | Alsa | Al r | Al nL | ALL |
| 01RG | 5.5 | 5.70 | 69.29 | 56.00 | 13.29 | 20.74 | 35.26 | 20.40 | 14.86 |
| 02RG | 4.5 | 3.80 | 52.85 | 43.00 | 9.85 | 12.60 | 30.40 | 13.59 | 16.81 |
| 03RG | 4.7 | 4.00 | 68.11 | 60.92 | 7.19 | 18.18 | 42.74 | 18.62 | 24.12 |
| 04RG | 4.9 | 1.80 | 41.22 | 40.33 | 0.89 | 19.71 | 20.62 | 12.51 | 8.11 |
| 05RG | 6.1 | 1.50 | 15.70 | 13.70 | 2.00 | 6.07 | 7.63 | 7.33 | 0.30 |
| 06RG | 4.7 | 4.70 | 84.22 | 62.29 | 21.93 | 21.59 | 40.70 | 21.29 | 19.41 |
| 08RG | 5.0 | 2.60 | 42.29 | 35.40 | 6.89 | 12.22 | 23.18 | 11.81 | 11.37 |
| 09RG | 5.1 | 1.90 | 34.44 | 30.22 | 4.22 | 10.45 | 19.77 | 9.85 | 9.92 |
| 10RG | 5.5 | 2.20 | 30.14 | 22.37 | 7.77 | 3.52 | 18.85 | 12.51 | 6.34 |
| 11RG | 4.6 | 4.90 | 82.88 | 74.81 | 8.07 | 24.67 | 50.14 | 27.22 | 22.92 |
| 12RG | 4.7 | 3.80 | 73.48 | 60.00 | 13.48 | 24.67 | 35.33 | 20.77 | 14.56 |
| 01RE | 5.1 | 2.05 | 25.18 | 24.62 | 0.56 | 1.66 | 22.96 | 8.74 | 14.22 |
| 02RE | 6.2 | 2.50 | 20.33 | 10.85 | 9.48 | 2.11 | 8.74 | 5.59 | 3.15 |
| 03RE | 4.9 | 3.95 | 56.29 | 42.29 | 14.00 | 1.18 | 41.11 | 22.25 | 18.86 |
| 04RE | 5.4 | 1.70 | 20.51 | 12.88 | 7.63 | 6.74 | 6.14 | 5.55 | 0.59 |
| 12RE | 4.2 | 6.40 | 55.18 | 48.88 | 6.30 | 2.85 | 46.03 | 16.96 | 29.07 |
| 15RE | 5.6 | 3.30 | 33.62 | 21.00 | 12.62 | 1.97 | 19.03 | 9.88 | 9.15 |
| 18RE | 5.8 | 2.20 | 41.70 | 14.29 | 27.41 | 0.11 | 14.18 | 6.51 | 7.67 |
| 19RE | 4.6 | 6.50 | 72.22 | 60.44 | 11.78 | 10.30 | 50.14 | 23.88 | 26.26 |

TABLA 1 (Continuación)

*Especies de Al en solución (Al total; Al total del filtrado; en suspensión; soluble en ácido; reactivo; no lábil y lábil)
(G: granito; E: esquisto; P: pino; R: roble E: eucalipto).*

| Muestra | pH | M. O. (mmol L ⁻¹) | Al (μmol L ⁻¹) | | | | Al r | Al nL | AIL |
|---------|-----|----------------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | AIT | AITF | Als | Alsa | | | |
| 01EG | 5.4 | 1.30 | 18.83 | 15.11 | 3.72 | 7.67 | 7.44 | 4.29 | 3.15 |
| 02EG | 5.0 | 2.20 | 40.11 | 37.62 | 2.49 | 3.55 | 34.07 | 11.44 | 22.63 |
| 03EG | 4.0 | 0.60 | 41.22 | 30.92 | 10.30 | 18.37 | 12.55 | 0.88 | 11.67 |
| 04EG | 4.6 | 1.25 | 73.48 | 67.40 | 6.08 | 11.52 | 55.88 | 3.70 | 52.18 |
| 05EG | 4.7 | 1.25 | 39.85 | 37.18 | 2.67 | 14.18 | 23.00 | 5.37 | 17.63 |
| 06EG | 4.9 | 1.80 | 25.81 | 24.25 | 1.56 | 8.22 | 16.03 | 5.88 | 10.15 |
| 07EG | 4.9 | 2.60 | 25.18 | 25.14 | 0.04 | 0.88 | 24.26 | 10.92 | 13.34 |
| 16EE | 5.0 | 1.25 | 36.66 | 31.81 | 4.85 | 5.52 | 26.29 | 3.14 | 23.15 |
| 24EE | 5.7 | 0.75 | 6.03 | 5.22 | 0.81 | 0.56 | 4.66 | 0.18 | 4.48 |
| 25EE | 5.0 | 0.75 | 3.62 | 1.81 | 1.81 | 0.89 | 0.92 | 0.00 | 0.92 |
| 26EE | 5.1 | 0.70 | 9.85 | 6.22 | 3.63 | 1.00 | 5.22 | 1.85 | 3.37 |
| 27EE | 6.3 | 2.20 | 50.30 | 23.55 | 26.75 | 0.59 | 22.96 | 7.77 | 15.19 |
| 28EE | 5.7 | 1.40 | 23.37 | 14.63 | 8.74 | 0.63 | 14.00 | 3.14 | 10.86 |
| 29EE | 5.5 | 0.60 | 41.07 | 10.00 | 31.07 | 2.56 | 7.44 | 0.74 | 6.70 |
| 30EE | 5.6 | 1.75 | 20.51 | 14.88 | 5.63 | 0.88 | 14.00 | 7.81 | 6.19 |
| 31EE | 5.5 | 1.05 | 28.59 | 14.37 | 14.22 | 3.19 | 11.18 | 4.48 | 6.70 |
| 32EE | 4.9 | 2.10 | 33.88 | 10.51 | 23.37 | 1.18 | 9.33 | 1.11 | 8.22 |
| 33EE | 4.7 | 0.65 | 44.48 | 12.70 | 31.78 | 1.89 | 10.81 | 1.11 | 9.70 |

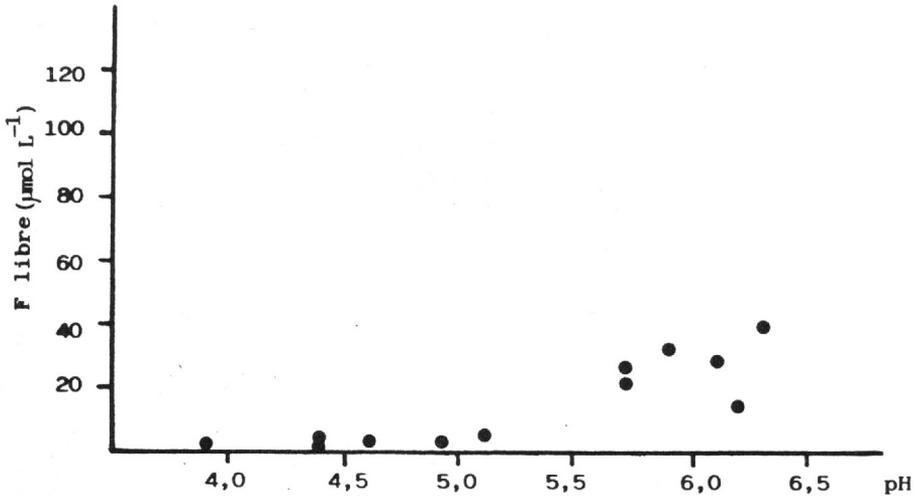


FIG. 5.—Contenido de *F* libre en muestras que presentan especies *Al-OH* y su distribución con el pH.

datos, da como resultado que la fracción mayoritaria de *AIL*, prácticamente el 100%, se encuentra formando complejos con el fluor (Fig. 2 b), lo que resulta particularmente importante en los suelos sobre granito. En esquistos, si bien las formas *Al-F* siguen siendo dominantes, hay, en ocasiones, pequeñas cantidades de especies de *Al* hidroxiladas (*Al-OH*) e, incluso trazas de Al^{3+} o complejos *Al-SO₄*.

El parámetro que controla la formación de complejos *Al-F* resulta ser el *AIL*, de manera que prácticamente todo el *AIL* existente se liga al *F* (según una relación molar *AlF-Al-F* muy próxima a 1) y resultando generalmente un exceso de *F* libre (Tabla 2).

La presencia de especies *Al-OH* no se explica exclusivamente por las

variaciones de pH, ni por la competitividad del ión *F*; su formación es independiente de la relación *AlF-F_t*, apareciendo tanto en muestras en las que esta relación es superior como inferior a 1. Según se desprende de la Fig. 5, los iones OH^- compiten con el *F* (presencia de *F* libre y complejos *Al-OH*) a pH por encima de 5.0, mientras que bajas concentraciones de OH^- (pH < 5.0) aparecen especies *Al-OH* solamente cuando el *F* ha sido totalmente consumido en la formación de complejos *Al-F*.

La baja actividad que presenta el ión Al^{3+} (generalmente inferior a $0.03 \mu\text{mol L}^{-1}$) pone de manifiesto la escasa importancia real que cabría atribuir a este elemento como causante de toxicidad, en las soluciones de estos suelos.

TABLA 2

Conductividad eléctrica y concentraciones de flúor, sulfatos y nitratos.

| Muestra | C. E. ($\mu\text{S m}^{-1}$) | SO_4^{2-} (mg L^{-1}) | NO_3^- | F libre | F total ($\mu\text{mol L}^{-1}$) | AIL/FT |
|---------|-----------------------------------|--|-----------------|---------|---------------------------------------|--------|
| 01PG | 1.21 | 6.75 | 0.95 | 41.21 | 46.32 | 0.06 |
| 02PG | 2.04 | 6.75 | 3.51 | 81.54 | 259.03 | 0.05 |
| 03PG | 0.98 | 8.86 | 2.86 | 78.02 | 84.22 | 0.05 |
| 04PG | 1.70 | 2.27 | 6.60 | 9.49 | 75.80 | 0.43 |
| 05PG | 1.30 | 4.38 | 0.68 | 73.58 | 203.20 | 0.01 |
| 06PG | 1.85 | 3.31 | 1.26 | 21.20 | 203.20 | 0.03 |
| 08PG | 1.68 | 3.59 | 5.50 | 38.83 | 97.90 | 0.06 |
| 09PG | 1.42 | 4.13 | 0.90 | 28.71 | 85.27 | 0.08 |
| 10PG | 2.44 | 5.42 | 1.07 | 2.37 | 167.90 | 0.23 |
| 07PE | 4.09 | 6.03 | 1.16 | 11.50 | 43.69 | 0.22 |
| 08PE | 6.16 | 13.10 | 4.31 | 34.27 | 35.80 | 0.04 |
| 09PE | 4.48 | 1.47 | 1.98 | 34.27 | 35.79 | 0.13 |
| 11PE | 3.11 | 7.03 | 1.63 | 23.82 | 26.32 | 0.14 |
| 14PE | 3.93 | 16.65 | 1.00 | 30.89 | 31.06 | 0.37 |
| 19PE | 4.04 | 25.26 | 0.00 | 10.92 | 25.48 | 0.34 |
| 20PE | 3.75 | 11.60 | 1.16 | 27.84 | 29.48 | 0.24 |
| 21PE | 4.12 | 10.50 | 0.00 | 34.23 | 35.79 | 0.14 |
| 22PE | 3.91 | 25.26 | 6.84 | 8.00 | 16.84 | 0.41 |
| 23PE | 3.55 | 16.65 | 0.00 | 23.82 | 24.21 | 0.35 |
| 01RG | 1.76 | 7.81 | 7.77 | 78.71 | 13.68 | 1.06 |
| 02RG | 1.59 | 2.80 | 12.94 | 22.92 | 787.89 | 0.02 |
| 03RG | 1.59 | 0.74 | 13.21 | 2.09 | 65.27 | 0.35 |
| 04RG | 0.99 | 11.76 | 3.66 | 14.98 | 36.85 | 0.21 |
| 05RG | 1.95 | 4.91 | 1.32 | 46.56 | 50.01 | 0.01 |
| 06RG | 1.59 | 4.13 | 11.69 | 16.79 | 240.04 | 0.08 |
| 08RG | 1.37 | 1.48 | 5.96 | 13.29 | 73.69 | 0.15 |
| 09RG | 1.55 | 9.93 | 15.23 | 47.06 | 126.30 | 0.08 |
| 10RG | 1.27 | 10.71 | 16.53 | 32.05 | 43.16 | 0.14 |
| 11RG | 1.60 | 3.34 | 1.55 | 3.00 | 55.27 | 0.39 |
| 12RG | 1.27 | 4.91 | 6.74 | 10.91 | 87.91 | 0.16 |
| 01RE | 4.55 | 13.61 | 6.80 | 5.56 | 21.58 | 0.59 |
| 02RE | 3.42 | 16.14 | 6.05 | 14.92 | 16.32 | 0.18 |
| 03RE | 4.23 | 28.81 | 15.97 | 2.68 | 14.74 | 1.04 |
| 04RE | 3.31 | 5.01 | 3.22 | 8.87 | 12.11 | 0.05 |
| 12RE | 4.65 | 26.28 | 3.38 | 0.86 | 39.48 | 0.62 |
| 15RE | 3.59 | 10.58 | 0.00 | 25.09 | 34.21 | 0.26 |
| 18RE | 3.89 | 28.30 | 9.60 | 18.36 | 35.79 | 0.20 |
| 19RE | 3.69 | 40.97 | 6.20 | 2.11 | 21.58 | 0.97 |

TABLA 2 (Continuación)

Conductividad eléctrica y concentraciones de flúor, sulfatos y nitratos.

| Muestra | C. E. ($\mu\text{S m}^{-1}$) | SO ₄ ²⁻ — (mg L ⁻¹) — | NO ₃ ⁻ — (mg L ⁻¹) — | F libre — (mg L ⁻¹) — | F total ($\mu\text{mol L}^{-1}$) | AlL/FT |
|---------|-----------------------------------|--|---|--------------------------------------|---------------------------------------|--------|
| 01EG | 1.24 | 8.07 | 0.68 | 25.47 | 38.43 | 0.08 |
| 02EG | 1.62 | 8.07 | 1.07 | 2.17 | 66.32 | 0.33 |
| 03EG | 1.78 | 7.02 | 1.68 | 16.33 | 57.38 | 0.20 |
| 04EG | 1.90 | 13.87 | 1.48 | 2.26 | 91.63 | 0.43 |
| 05EG | 1.51 | 8.32 | 3.10 | 10.03 | 60.01 | 0.28 |
| 06EG | 1.35 | 8.32 | 0.91 | 30.39 | 50.01 | 0.20 |
| 07EG | 1.94 | 9.39 | 0.91 | 5.00 | 56.85 | 0.23 |
| 16EE | 3.58 | 14.12 | 8.30 | 1.37 | 58.96 | 0.35 |
| 24EE | 2.85 | 0.01 | 0.83 | 34.27 | 35.79 | 0.12 |
| 25EE | 3.06 | 1.98 | 1.56 | 26.43 | 39.84 | 0.02 |
| 26EE | 3.58 | 0.01 | 3.22 | 15.71 | 25.27 | 0.37 |
| 27EE | 3.59 | 20.71 | 0.00 | 38.03 | 39.74 | 0.37 |
| 28EE | 3.28 | 19.18 | 4.57 | 21.47 | 21.58 | 0.47 |
| 29EE | 3.19 | 4.50 | 0.79 | 19.35 | 25.27 | 0.26 |
| 30EE | 3.42 | 26.79 | 0.00 | 7.21 | 31.06 | 0.19 |
| 31EE | 3.22 | 4.50 | 3.07 | 12.12 | 18.95 | 0.33 |
| 32EE | 3.47 | 10.06 | 2.41 | 17.44 | 20.53 | 0.37 |
| 33EE | 3.51 | 7.40 | 7.53 | 18.37 | 21.11 | 0.29 |

CONCLUSIONES

El método aplicado permite realizar un amplio fraccionamiento del aluminio en la fase acuosa del suelo. Los resultados obtenidos en suelos forestales de Galicia ponen de manifiesto la importancia de las formas complejadas, sobre todo con flúor, y de las fracciones probablemente ligadas a la materia orgánica.

Por el contrario, resulta despreciable la actividad de las especies libres (Al^{3+}) y de los complejos hidroxilados (Al-OH). La especiación permite reducir sensiblemente anteriores previsiones de toxicidad aluminica en este tipo de suelos, basadas en los valores de concentración total de Al en solución.

BIBLIOGRAFIA

- ADAMS, F., 1974. Soil solution. In: The Plant Root and its Environment. E. W. Carson (Ed): 441-481.
- ALVAREZ, E., 1991. Estudio de las diferentes formas de aluminio presentes en solución de suelos de Galicia. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago.
- BARDSELEY, C. E. and LANDCASTER, J. D., 1960. Determination of reserve sulfur and solubles sulfates in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 24: 265-268.
- BARNES, R., 1973. The determination of specific forms of aluminum in natural water. Chem. Geol., 13: 177-191.
- BUOL, S. W., 1972. Fertility capability classification system. In: Agronomic-Economic Research on Tropical Soils, Annual Report for 1971. Soil Sci. Dep., N. C. State Univ., Raleigh, NC: 45-50.
- CALVO DE ANTA, R., PAZ GONZALEZ, A. y DIAZ-FIERROS, F., 1979. Contribución al estudio de los sistemas forestales: actividad biológica en suelos desarrollados bajo *Q. robur* y *P. radiata*. Trab. Comp. de Biología, 8: 145-154.
- CALVO DE ANTA, R., FERNANDEZ MARCOS, M. L. y VEIGA VILA, A., 1987. Composición de la solución del suelo en medios naturales de Galicia. An. Edafol. Agrobiol., 46: 621-641.
- DAVID, M. B. and DRISCOLL, C. T., 1984. Aluminium speciation and equilibria in soil solution of a Haplorthod in the Adirondack Mountains (New York, USA). Geoderma, 33: 297-318.
- DOUGAN, W. K. and WILSON, A. L., 1974. The absorptiometric 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 aluminium in dilute acidic waters. Int. J. Environ. Ana. Chem., 16: 267-283.
- FERNANDEZ, M. L. y MACIAS, F., 1987. Variación estacional de la composición de la disolución de suelos de Galicia en relación con el tipo de horizonte y material original. An. Edafol. Agrobiol., 46: 53-65.
- GARCIA-RODEJA, E. y MACIAS, F., 1984. Caracterización de suelos ácidos (Podzoles, Andosoles— Suelos alúmnicos) de Galicia. Relación con los procesos edafogeofúmicos. Actas 1.º Congr. Nac. Cienc. del Suelo: 589-602.
- JOHANSSON, G., 1960. On the crystal structures of some basic aluminium salts. Acta Cem. Scand., 14: 771-773.
- KHARAKA, Y., GUNTER, W., AGGARWAL, P., PERKINS, E. and DEBRAAL, J., 1989. Solmineq. 88: A Computer Program for Geochemical Modeling of Water-Rock interactions. U. S. Geological Survey. Denver.
- LAZERTE, B. D., 1984. Forms of aqueous aluminum in acidified catchments of Central Ontario: a methodological analysis. Can. J. Fish. Aquat. Sci., 41: 766-776.
- MACIAS, F., CALVO, R., GARCIA, C., GARCIA-RODEJA, E. y SILVA, B., 1982. El material original: su formación e influencia en las propiedades de los suelos de Galicia. An. Edafol. Agrobiol., 41: 1747-1768.
- MOMBIELA, F. y MATEO, M. E., 1984. Necesidades de cal para praderas en terrenos a monte. I. Su relación con el Al cambiante en suelos sobre granitos y pizarras de Galicia. An. INIA. Ser. Agrícola, núm. 25: 129-143.
- ORION, 1976. Instructions manual: fluoride electrodes. Orion Research Inc. Cambridge, MA.

- SEIP, H. M., MULLER, L. y NAAS, A., 1984. Aluminium speciation: comparison of two spectrophotometric analytical methods and observed concentrations in some acidic aquatic systems in Southern Norway. *Water, Air & Soil Pollut.*, 23: 81-95.
- SILVA, B., GARCIA-RODEJA, E. y MACIAS VAZQUEZ, F., 1984. Caracterización y génesis de los suelos sobre esquistos de Las Mariñas (La Coruña). *An. Edafol. Agrobiol.*, 43: 523-546.
- USDA, 1975. *Soil Taxonomy*. U. S. Department of Agriculture.
- URRUTIA, M. GARCIA-RODEJA, E. y MACIAS, F., 1988. Aplicación de disoluciones no tamponadas para la extracción de Al "activo" ligado a la materia orgánica en suelos de Galicia. *An. Edafol. Agrobiol.*, 47: 1289-1301.

Recibido: 6-6-91.
Aceptado: 22-11-91.