

Aluminio y estabilidad mineral en suelos del entorno de As Pontes

Aluminium and mineral stability in soils from the As Pontes region

ALVAREZ, E.; MERINO, A.; URRUTIA, M. M.; CALVO, R. M.; GARCIA-RODEJA, E.

Se estudian las fracciones de Al potencialmente liberable de la fase sólida (Al cambiabile, potencial lábil y potencial máximo), las formas de Al presentes en disolución de suelo y los índices de saturación para ciertos minerales de Al (gibbsita, gibbsita microcristalina, caolinita, alunita, jurbanita y basaluninita), en horizontes A y B de suelos derivados de diferentes materiales de partida representativos de la zona de estudio (rocas graníticas, neises, esquistos, filitas, sedimentos cuarzosos y rocas metabásicas). Los resultados muestran que los suelos de granito, filita y neis presentan los mayores niveles de Al cambiabile, potencial lábil, potencial máximo y Al total en disolución; los suelos derivados de rocas metabásicas muestran importantes contenidos de Al potencial máximo y escasos niveles de las formas más lábiles y Al total en disolución. Los esquistos presentan valores intermedios para estas formas de Al. Los índices de saturación mineral indican que, con independencia del material original y tipo de horizonte, un importante número de muestras se sitúan en el campo de la disolución para todos los minerales considerados. Cuando se dan condiciones de sobresaturación, la caolinita es el mineral más estable mientras que la gibbsita es el que más frecuentemente controla la actividad del Al^{3+} en disolución.

Palabras clave: Al potencialmente liberable, Al en disolución, índices de saturación mineral.

Al fractions susceptible to be liberated from the solid phase, Al forms in soil solutions and the saturation indexes for certain Al-minerals (gibbsite, microcrystalline gibbsite, kaolinite, alunite, jurbanite and basalunite) are studied in the A and B horizons of soils derived from different parent materials representative of the studied area (granitic rocks, gneisses, schists, phyllites, quartzous sediments and metabasic rocks). The results show that the soils from granite, phyllite and gneiss had the highest levels of exchangeable, labile potential, maximum potential Al in the solid phase and total Al in soil solution; the soils derived from metabasic rocks showed high quantities of maximum potential Al and low levels of

the most labile forms and total Al in solution. The schist displayed intermediate values for these Al forms. The mineral saturation indexes indicate that many samples, independently of the parent material and horizon type, are situated in the dissolution field for the minerals considered. When oversaturation conditions are produced, kaolinite is the most stable mineral and gibbsite the one that, most frequently, controls Al^{3+} activity in solution.

Key words: Potentially liberated Al, Al in solution, mineral saturation indexes.

ALVAREZ, E.; MERINO, A.; URRUTIA, M. M.; CALVO, R. M.; GARCIA-RODEJA, E. (Dpto. de Edafología y Q. Agrícola. Fac. de Biología. Univ. de Santiago de Compostela).

INTRODUCCION

El importante poder amortiguador de los suelos de Galicia ha sido relacionado con la presencia de altos contenidos de geles aluminicos (GUITIAN y MUÑOZ, 1960) y con fenómenos de hidrólisis de arcillas 2:1 y 1:1 como proceso asociado al control de la acidez de determinados sistemas (CHESWORTH y MACIAS, 1981). En este tipo de suelos la existencia de un impacto ácido no conlleva, necesariamente, un descenso neto de los valores de pH (con la excepción de los suelos desarrollados sobre materiales pobres en Al) aunque sí podría observarse un aumento de la movilización de Al así como un descenso de la capacidad de amortiguación de ácidos del sistema (McFEE, W. W., 1980, 1983; KLOPATECK *et al.*, 1980; REUSS y JOHNSON, 1986). Por tanto, para detectar la existencia de un proceso de acidificación es importante el estudio de la disolución del suelo, en particular del contenido de Al, dada la rapidez con que responde esta fase a cualquier cambio que se produzca en el sistema; también es interesante determinar, en la fracción sólida, el Al potencialmente liberable, susceptible de moverse.

Con este trabajo se pretende conocer el

estado actual de distintas fracciones de Al en las fases sólida y líquida con el fin de utilizar los datos como nivel de referencia para hacer un estudio de seguimiento enfocado a posibles efectos de la lluvia ácida en horizontes A y B de suelos localizados en un área de 30 Km. alrededor de la Central Térmica de As Pontes.

MATERIAL Y METODOS

Para el presente estudio se tomaron 33 muestras de horizontes superficiales y 26 de horizontes subsuperficiales de suelos naturales desarrollados sobre diferentes materiales geológicos: granito, filita, esquisto micácico, esquisto y neis de la serie Ollo de Sapo, cuarcitas y rocas metabásicas (granulita y anfíbolita). Las muestras se recogieron en un área de 30 Km. alrededor de As Pontes. La disolución de suelo se analizó durante seis períodos distintos durante los años 1988 y 1989; la fracción sólida se analizó una única vez, en muestras recogidas el año 1988.

El análisis de Al en fase sólida incluye extracciones con distintas sales: KCl 1M (PRATT y BAIR, 1961), $LaCl_3$ 0.33M (HARGROVE y THOMAS, 1981); $CuCl_2$ 0.5M (JUO y KAMPRATH, 1979). Estas ex-

tracciones nos permiten considerar las fracciones de Al con mayor potencialidad para pasar a la disolución: Al cambiabile (extraído con KCl, AlK), potencial lábil (Al extraído con LaCl_3 0.33M menos Al extraído con KCl 1M, AlLak) y potencial máximo (Al extraído con CuCl_2 0.5M menos Al extraído con KCl); de todos ellos la última forma es la que representa los complejos organoaluminicos más estables (URRUTIA *et al.*, 1988).

La disolución del suelo se extrajo por el método de desplazamiento (ADAMS, F., 1974). Esta disolución se pasa por un filtro de $0.45 \mu\text{m}$ y en ella se determinan: pH, F total mediante electrodo selectivo (ORION, F., 1976); SO_4 y NO_3 por cromatografía iónica; Si por colorimetría (COREY y JACKSON, 1953); Ca y Mg por espectrofotometría de absorción atómica; Na y K por espectrofotometría de emisión; Al total (AlTf) por colorimetría (DOUGAN y WILSON, 1974) previa digestión ácida. Para el fraccionamiento del Al se siguió el método de DRISCOLL C. T. (1984) tal y como se recoge en ALVAREZ y CALVO (1992); en este caso consideramos las fracciones Al soluble en ácido (Alsa), constituida por polímeros, coloides y/o complejos Al-materia orgánica; Al no lábil (AlnL), monómeros Al-materia orgánica; Al lábil (AlL), monómeros inorgánicos.

Las actividades de los distintos elementos han sido calculadas mediante el programa de cálculo Somineq-88 (KHARAKA *et al.*, 1988); para el cálculo de los índices de saturación mineral se han utilizado las constantes termodinámicas de los siguientes autores: MAY *et al.* (1979) para gibbsita, LINDSAY, W. (1979) para gibbsita microcristalina, HELGESON *et al.* (1969) para caolinita y NORDSTROM, D. K. (1982) para alunita, basaluminita y jurbanita. Índices de saturación positivos indican que el sistema está saturado, negativos que está insaturado y cero en equilibrio con una fase mineral concreta.

RESULTADOS Y DISCUSION

Al en la fase sólida

Entre las formas de Al potencialmente liberable, el Al potencial máximo (Alcuk) representa un porcentaje muy superior ($> 70\%$) en relación con el Al potencial lábil (AlLak) y Al cambiabile (Alk) cualquiera que sea el material de partida y tipo de horizonte considerado (Fig. 1, Tabla I).

Los contenidos de las tres formas de Al potencialmente liberable, dentro de una gran variabilidad y amplitud de rangos, muestran una cierta influencia del material original y tipo de horizonte (Tabla I, Fig. 1); así, los mayores valores de acidez actual y Al potencial lábil se encuentran asociados a los suelos de granito, neis y filita y los menores a los de esquisto y metabásica; sin embargo este último material presenta contenidos muy elevados de Al potencial máximo. Este efecto del material de partida sobre las formas de Al, podría derivar, en términos generales, del tipo de complejos organoaluminicos característicos de cada tendencia edafogenética. Asimismo se observa una importante influencia del tipo de horizontes, presentando los superficiales niveles más altos de las tres formas de Al potencialmente liberable (Tabla I, Fig. 1); esto puede relacionarse con el mayor contenido de materia orgánica de los horizontes A que, además, podría seguir retirando Al de la disolución ya que se encuentra muy alejada (Tabla II) de la capacidad máxima de complejación establecida por SCHITZER y KHAN (1972) (relación Al/carbono total = 0.2). En los horizontes subsuperficiales tampoco se alcanza el límite establecido por dichos autores si bien el Al retenido por gramo de C aumenta (Tabla II), consecuencia del descenso de C orgánico con la profundidad.

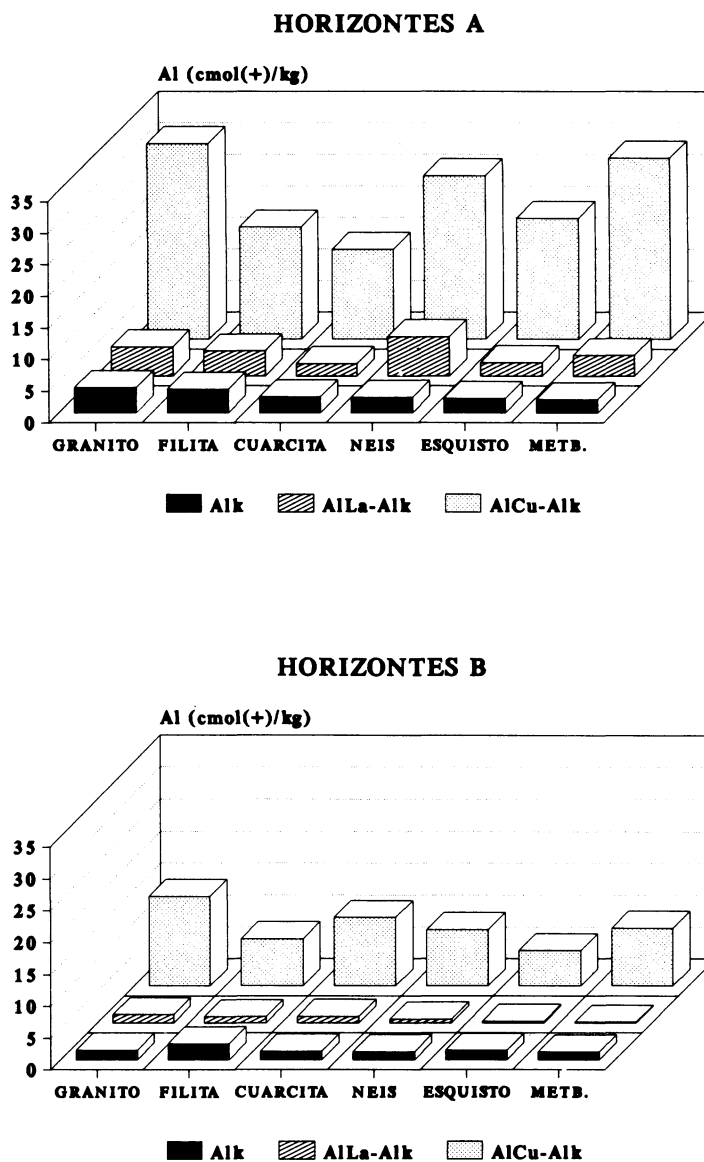


Fig. 1. Valores medios de Al cambiante (Alk), Al potencial lábil (AILa-Alk) y Al potencial máximo (AlCu-Alk) en la fracción sólida suelos desarrollados sobre distintos materiales originales.

TABLA I. Rangos de variación y desviación típica de distintas fracciones de Al en la fase sólida.

| | Horizontes A | | | | | | Horizontes B | | | | | |
|---|---------------|-----|--------------|-----|---------------|------|---------------|-----|--------------|-----|---------------|------|
| | Acidez actual | | Al pot.lábil | | Al pot.máximo | | Acidez actual | | Al pot.lábil | | Al pot.máximo | |
| | intervalo | std | intervalo | std | intervalo | std | intervalo | std | intervalo | std | intervalo | std |
| G | 1.38-5.14 | 1.4 | 0.48-8.11 | 2.4 | 9.34-67.31 | 16.2 | 0.72-2.02 | 0.5 | 0.25-3.18 | 1.1 | 6.30-32.91 | 10.6 |
| F | 2.50-6.64 | 1.3 | 0.89-8.03 | 2.5 | 6.67-37.15 | 8.8 | 1.44-3.22 | 0.9 | 0.00-3.57 | 1.5 | 2.45-10.06 | 3.0 |
| C | 2.24-2.86 | 0.2 | 0.92-2.80 | 0.7 | 5.40-20.10 | 5.9 | 0.97-1.87 | 0.4 | 0.00-2.23 | 1.1 | 4.09-22.35 | 7.5 |
| N | 1.45-2.74 | 0.6 | 1.88-9.48 | 3.8 | 19.74-34.55 | 25.9 | 0.79-2.52 | 0.8 | 0.00-1.63 | 0.6 | 3.80-17.20 | 5.0 |
| E | 0.97-4.08 | 1.3 | 0.51-6.73 | 1.8 | 13.80-27.30 | 4.8 | 0.39-4.06 | 1.1 | 0.00-2.41 | 0.7 | 1.30-11.01 | 2.8 |
| M | 0.55-2.97 | 1.1 | 1.26-5.13 | 2.0 | 16.67-35.75 | 11.6 | 0.32-2.48 | 0.8 | 0.00-0.52 | 0.2 | 4.06-13.45 | 3.7 |

TABLA II. Relación atómica entre el aluminio y el carbono total.

| | Hor.A | | Hor.B | |
|---------------|--------|---------------|--------|--------------|
| | x | intervalo | x | intervalo |
| Acidez actual | 0.0026 | 0.0005-0.0066 | 0.0056 | 0.0013-0.014 |
| Al pot.lábil | 0.0053 | 0.0002-0.0120 | 0.0069 | 0.0023-0.020 |
| Al pot.max | 1.1 | 0.0080-0.0810 | 0.0380 | 0.0170-0.064 |

fracción mayoritaria; en cualquier caso, los valores no suelen superar los 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$, correspondiendo los más elevados a las muestras de granito, seguidas de filita y neis. El Al no lábil también es más abundante en estos materiales aunque, normalmente, es de escasa importancia (Tabla III, Fig. 2). En general el Al lábil es la forma dominante en disolución de suelo, representando alrededor de un 85 % de Al total en el 95 % de las muestras; las variaciones que presenta pueden relacionarse con el pH (contenidos bajos por encima de pH 5.5), observándose una clara influencia del tipo de material de partida, con valores muy superiores en granito, filita y neis con respecto a esquisto y metabásicas (Fig. 2). Esto concuerda, en términos generales, con lo señalado para las formas de Al en fase sólida.

Al en disolución

En los horizontes superficiales, el Al soluble en ácido es, en general, la forma menos abundante en la disolución del suelo (Tabla III, Fig. 2) si bien en las muestras sobre rocas metabásicas (con escaso contenido de Al en disolución) es, con frecuencia, la

TABLA III. Rangos de variación y desviación típica de distintas fracciones de Al en disolución de suelo.

| | Horizontes A | | | | | | Horizontes B | | | | | |
|---|--------------|------|-----------|-----|------------|------|--------------|-----|-----------|-----|------------|------|
| | Alsa | | AlnL | | ALL | | Alsa | | AlnL | | ALL | |
| | intervalo | std | intervalo | std | intervalo | std | intervalo | std | intervalo | std | intervalo | std |
| G | 0.07-101.9 | 21.0 | 0.00-28.9 | 7.8 | 0.19-183.3 | 45.4 | 0.00-6.2 | 1.9 | 0.00-5.2 | 1.9 | 0.00-103.4 | 31.6 |
| F | 0.00-110.0 | 17.7 | 0.00-22.8 | 4.8 | 0.00-353.9 | 60.9 | 0.00-4.4 | 1.4 | 0.00-1.6 | 0.4 | 0.00-68.2 | 19.1 |
| C | 0.00-15.3 | 3.5 | 0.00-14.1 | 4.4 | 0.00-152.5 | 38.2 | 0.00-4.7 | 1.5 | 0.00 | 0.0 | 0.00-137.7 | 13.4 |
| N | 0.00-28.9 | 6.6 | 0.00-23.6 | 6.0 | 0.00-259.0 | 35.7 | 0.00-20.7 | 4.5 | 0.00-4.4 | 0.8 | 0.00-50.5 | 13.7 |
| E | 0.00-14.8 | 1.9 | 0.00-30.2 | 6.2 | 0.00-102.0 | 20.4 | 0.00-1.0 | 0.2 | 0.00-0.1 | 0.0 | 0.00-9.86 | 2.0 |
| M | 0.00-6.5 | 1.6 | 0.00-3.0 | 0.7 | 0.00-2.7 | 0.8 | 0.00-0.4 | 0.1 | 0.00 | 0.0 | 0.00 | 0.0 |

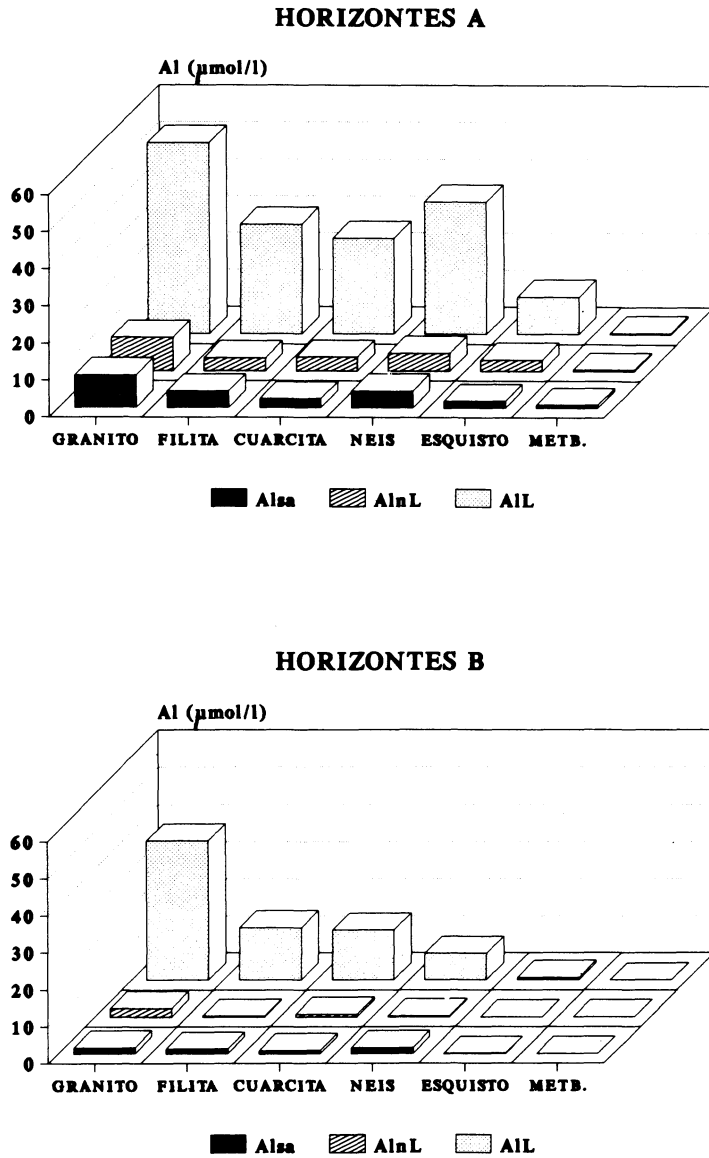


Fig. 2. Valores medios de Al soluble en ácido (Alsa), Al no lábil (AlnL) y Al lábil (AIL) en disolución de suelos desarrollados sobre distintos materiales de partida.

Así, los suelos de granito, filita y neis con un mayor contenido de las formas más lábiles y un pH más ácido son los que presentan niveles más elevados de Al en disolución; por otra parte, los suelos sobre rocas metabásicas tienen un alto contenido de la fracción de Al más estable (Al potencial máximo) lo que, junto con los altos valores de pH, explicaría los escasos niveles de Al en la fase acuosa. Además en los suelos derivados de rocas metabásicas, la mayor parte de ese Al en disolución se encuentra como polímeros, coloides y/o complejos organoalumínicos, lo que podría relacionarse con el fuerte carácter complejante de la materia orgánica en estos suelos, que actuaría retirando Al de la disolución por formación de complejos solubles posibles precursores de los existentes en la fase sólida (ALVAREZ *et al.*, 1992 a).

En los horizontes subsuperficiales se mantiene el efecto del material original pero se observa un fuerte descenso de las tres formas consideradas (Fig. 2); los menores contenidos de Alsa y AlnL pueden relacionarse, dada la naturaleza orgánica de estos complejos, con el descenso de materia orgánica mientras que los menores niveles de AlL responden al aumento de pH que presentan estos horizontes (ALVAREZ *et al.*, 1992 b).

El fraccionamiento de AlL (ALVAREZ *et al.*, 1992 b) indica que el Al-F es la especie mayoritaria existiendo contenidos poco importantes de Al-OH, Al-SO₄ y Al³⁺ en cualquier tipo de suelo y horizonte.

Equilibrios minerales

El cálculo de los índices de saturación para distintos minerales muestra que, con independencia del tipo de material original, horizonte del suelo y estación del año (invierno y primavera), un importante número de muestras se sitúan en el campo de la disolución para todos los minerales considerados (Fig. 3). La mayoría de estas muestras presentan valores de pH inferiores a 4.3

(suelos sobre granito y filita) y/o muy baja actividad de Al³⁺ (suelos sobre rocas metabásicas y sedimentos cuarcíticos); también podría relacionarse esta disolución mineral con la retención de importantes cantidades de Al por la materia orgánica, lo que implicaría no solo un control de la toxicidad de este elemento sino también una cierta inhibición de los mecanismos de neoformación de minerales secundarios (MACIAS *et al.*, 1980; CARBALLAS M., 1982).

En el resto de las disoluciones la caolinita es el mineral más estable mientras que la gibbsita es el que más frecuentemente controla la actividad del Al³⁺; en algunas muestras puntuales derivadas de granito y filita con un elevado contenido de SO₄ en disolución (> 50 mg L⁻¹), parecen obtenerse condiciones favorables para la formación de alunita y próximas al equilibrio con la jurbanita.

CONCLUSIONES

En horizontes superficiales, los suelos derivados de granito, neis y filita presentan los mayores niveles de Al cambiabile, potencial lábil y potencial máximo en la fracción sólida así como los contenidos más elevados de Al total en disolución, del que el Al lábil (AlL), más concretamente el Al-F, es la forma dominante. Los suelos sobre rocas metabásicas presentan un contenido muy bajo de Al cambiabile y potencial lábil y muy alto de Al en forma de complejos estables en la fase sólida; en relación a esto se obtienen bajos valores de Al total en disolución que, en estos suelos, se encuentra mayoritariamente en forma de menómeros coloides, polímeros y/o complejos organoalumínicos (AlnL, Alsa).

Los horizontes subsuperficiales presentan, en relación con los superficiales, menores contenidos de todas las formas de Al consideradas tanto en la fase sólida como en la líquida.

Las muestras con pH < 4.3 y baja activi-

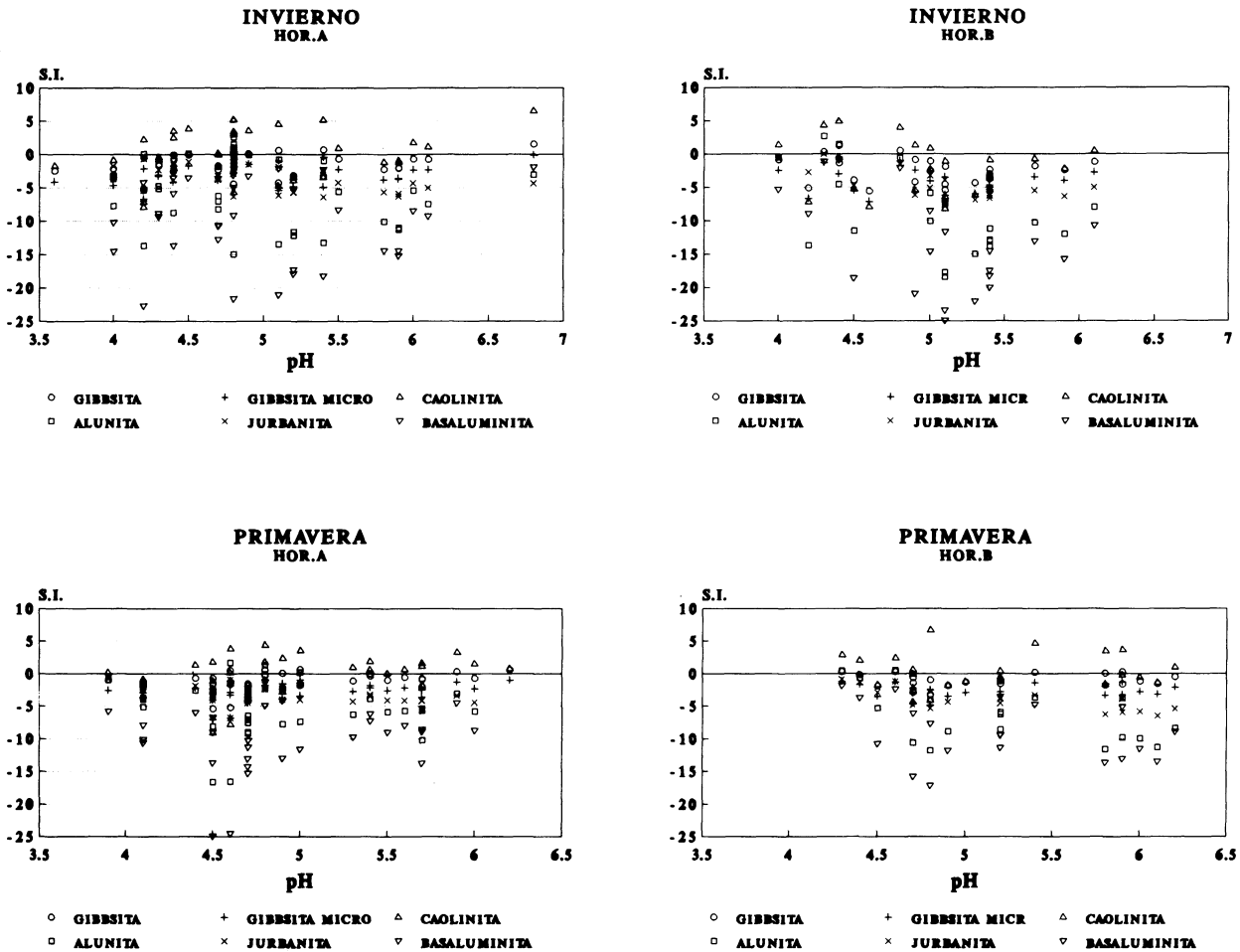


Fig. 3. Indices de saturación mineral obtenidos en distintos suelos, en dos épocas del año.

dad de Al^{3+} se sitúan en el campo de la disolución mineral, con independencia del material de partida, tipo de horizonte y estación considerada. En el resto de las muestras la caolinita es el mineral más estable y la gibbsita el que más frecuentemente controla la actividad de Al^{3+} ; puntualmente se

pueden presentar condiciones favorables para la precipitación de alunita y jurbanita.

La materia orgánica desempeña un papel importante en la retirada de Al de la disolución, controlando su toxicidad y retardando la neoformación de minerales secundarios.

BIBLIOGRAFIA

- ADAMS, F. (1974). Soil solution. In: Carson E. W. (Ed.) *The Plant Roots and its Environment* (pp. 441-481). *Univ. Virginia Press*, Charlottesville.
- ALVAREZ, E.; CALVO, R. M. (1992). Aplicación de un método de fraccionamiento de especies aluminicas a soluciones de suelos de Galicia. *Suelo y Planta* 2: 215-230.
- ALVAREZ, E.; MARTINEZ, A.; CALVO, R. M. (1992a). Geochemical aspects of aluminium in forest soils in Galicia (NW Spain). *Bogeochemistry* 16: 167-180.
- ALVAREZ, E.; GARCIA-RODEJA, E.; CALVO, R. M. (1992b). Parent soil materials and toxic species of Al in acid soils of Galicia (Spain). *Fres. Envir. Bull.* 1: 553-558.
- CARBALLAS, M. (1982). Estudio de la génesis del Ranker atlántico. *Tesis Doctoral. Fac. de Biología. Univ. de Santiago*.
- CHESWORTH, W.; MACIAS, F. (1981). Inorganic buffers in soils. *Progress. Rep. Dept. Land Resources Sciences*. Univ. Welf, 69-71.
- COREY, R. B.; JACKSON, M. C. (1953). Silicate analysis by rapid semichromochemical system. *Anal. Chem.* 25: 1.233-1.238.
- DOUGAN, W. K.; 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 aluminum in dilute acidic waters. *Int. J. Environ. Ana. Chem.* 16: 267-283.
- GUITIAN, F.; MUÑOZ, M. (1960). Poder de amortiguación del suelo. *An. Edaf. Agrob.* 19: 261-270.
- HANGROVE, W. L.; THOMAS, G. W. (1981). Extraction of aluminum from aluminum-organic matter complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45: 151-153.
- HELGESON, 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.
- JUO, A. S.; KAMPRATH, E. J. (1979). Copper chloride as an extract for estimating the potentially reactive aluminum pool in acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43: 35-38.
- KHARAKA, Y.; GUNTER, W.; AGGARWAL, P.; PERKINS, E.; DEBRAAL, J. (1989). *Solmineq*. 88: A Computer Program for Geochemical Modelling of water-rock interactions. *U. S. Geological Survey*. Menlo Park, California.
- KLOPATECK, J. M.; HARRIS, W. F.; OLSON, R. J. (1980). A regional ecological assessment approach to atmospheric deposition: effects on soil system. In: *Shriner, D. S.* (Ed.), pp. 539-553.
- LINDSAY, W. (1979). *Chemical equilibria in soils*. Wiley Inters. Pub., 449 pp.
- MACIAS, F.; GARCIA-RODEJA, E.; GUITIAN RIVERA, F.; PUGA, M. (1980). Origen y distribución de la gibbsite en Galicia. *An. Edaf. y Agrob.* XXXIX, n.º 9-10, 1.533-1.563.
- 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*, 43: 861-868.
- McFEE, W. W. (1980). Sensitivity of soil regions to long term acid precipitation. *U. S. Environ. Prot. Agency EPA-600/3-80-013*, 178 pp.
- McFEE, W. W. (1983). Sensitivity ratings of soils to acid deposition: a review. *Environ. & Exp. Bot.* 23: 203-210.
- NORDSTROM, D. K. (1982). The effect of sulfate on aluminum concentration in natural waters: some stability relations in the system $Al_2O_3-SO_3-H_2O$ at 298°K. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 681-692.
- ORION, F. (1976). *Instruções manual. fluoride electrodos*. Orion Research Inc. Cambridge, MA.
- PRATT, P. F.; BAIR, F. L. (1961). A comparison of three reagents for the extraction of aluminium from soils. *Soil Sci.* 9: 357-359.
- REUSS, J. O.; JOHNSON, D. W. (1986). Acid deposition and the acidification of soils and waters. *Ecological Studies*, 59 ed. Springer-Verlag Pub. Co. 119 pp.
- SCHITZER, M.; KHAN, S. V. (1972). *Humic substances in the environment*. Dekker (Ed.) New York.
- URRUTIA, M. M.; GARCIA-RODEJA, E.; MACIAS, F. (1988). Aplicación de disoluciones no tamponadas para la extracción de Al «activo» ligado a la materia orgánica en suelos de Galicia. *An. Edaf. Agrob.* 47: 1.289-1.301.

Recibido, 15-II-93
 Aceptado, 25-VI-93