

# Adsorción de cinc por suelos aluviales calizos

por J. Abadía, L. Heras, L. Montañés y M.<sup>a</sup> Benigna Eleizalde\*

Estación Experimental de Aula Dei, ZARAGOZA

Recibido el 30-IX-1980

## ABSTRACT

ABADÍA, J., L. HERAS, L. MONTAÑÉS and M.<sup>a</sup> Benigna ELEIZALDE, 1980. — Zinc sorption by calcareous alluvial soils. *An. Aula Dei*, 15 (1-2): 62-77.

The Zn sorption data by calcareous alluvial soils (from Ebro Valley), is studied through several isotherms, taking or not into account the effect of desorbed ions.

They describe correctly the process, but for single equations it seems to have a lack of adjust at the lowest and the highest concentrations used. This could be explained by changes in the phenomena nature.

## INTRODUCCION

El conocimiento de los procesos que influyen en el estado de los micronutrientes en el suelo es importante para lograr una nutrición óptima de los cultivos. La presencia de deficiencias de estos microelementos y en particular de cinc, que posiblemente incidan en suelos calizos del valle del Ebro (MONTAÑÉS, ABADÍA y HERAS, 1973), hace que sea de gran interés el estudio de los mecanismos de su fijación por este tipo de suelos.

Existen numerosos ejemplos en la bibliografía de utilización de ecuaciones derivadas de las de Langmuir en estas experiencias (UDO, BOHN y TUCKER, 1970). Sin embargo, esta ecuación fue concebida

\* Los autores agradecen a don J. A. Cuchi su colaboración en la realización del estudio estadístico.

para la adsorción de gases sobre sólidos en los que no se suponía la existencia de fenómenos de intercambio iónico.

Por ser bien conocida la presencia de estos últimos en la química del suelo sería necesario utilizar otras isothermas que sí consideren estos procesos de intercambio. En este trabajo se han empleado varios tipos de ecuaciones para el tratamiento de los datos de sorción de cinc obtenidos con suelos de la zona.

## MATERIAL Y METODOS

### Material

Se han utilizado suelos aluviales de la cuenca del valle medio del Ebro, descritos en un trabajo anterior (ELEIZALDE, 1978). Algunas de sus propiedades físicas y químicas se indican en el cuadro 1.

### Métodos de sorción

La sorción se ha realizado con una relación suelo: solución de 1:10. La concentración de cinc en esta última fue de 10 a 150 ppm. Se mantuvo la agitación durante una hora a temperatura ambiente y se analizó en el filtrado Ca, Mg y Zn por espectrofotometría de absorción atómica.

### Metodología estadística

Los datos de sorción se han procesado por medio de varias ecuaciones:

Ecuación Convencional de Langmuir (LANGMUIR, 1918):

$$C_1/(x/m) = (1/K_1K_2) + C_1/K_2$$

Ecuación Modificada de Langmuir (SYERS *et al.*, 1973):

$$(x/m) = K_2 - (x/m)/K_1C_1$$

Ecuación de Boyd (BOYD, SCHUBERT y ADAMSON, 1947):

$$1/(x/m) = 1/K_2 + 1/K_1K_2C_1 + K_1^*C_2/K_1K_2C_1 \quad (1)$$

Ecuación de Harter y Baker (HARTER y BAKER, 1977):

$$1/(x/m) = K_1^*C_2/K_1K_2C_1 + 1/K_2 \quad (2)$$

CUADRO 1. — Características de los suelos en estudio.

Cuenca	Suelo número	pH			Arcilla %	Materia orgánica %	CaCO <sub>3</sub> total %	Ca <sub>3</sub> CO activo %	Fe sol. citr. %	Fe sol. oxal. %	CEC meq/100 g suelo
		H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> 0,1M	CaCl <sub>2</sub> 0,1M							
Jalón	1	8,25	8,10	8,10	39,81	2,22	38,47	15,94	1,44	0,04	37,6
	2	8,32	8,20	8,20	27,05	2,72	22,17	10,25	1,36	0,07	27,2
	3	8,40	8,30	8,30	11,94	1,57	17,13	4,62	1,40	0,05	10,4
Ebro	4	8,42	8,20	8,20	52,43	0,74	33,34	14,00	0,26	0,07	30,4
	5	8,25	8,10	8,10	39,75	1,52	29,64	11,19	0,34	0,07	28,8
	6	8,10	8,00	8,00	16,77	1,10	27,04	3,38	0,38	0,06	21,6
Gállego	7	8,25	8,10	8,10	39,97	1,41	32,00	13,25	0,27	0,04	26,4
	8	8,15	8,00	8,00	21,09	1,24	33,76	9,94	0,29	0,03	20,0
	9	8,00	7,90	7,90	8,28	0,83	36,45	5,44	0,29	0,04	12,0

donde,

$(x/m)$  = adsorción (mg Zn/g suelo)

$K_2$  = adsorción máxima (mg Zn/g suelo)

$K_1$  = constante de unión para el adsorbido (1/mg)

$K_1^*$  = constante de unión para el ión desorbido (1/mg)

$C_1$  = concentración de Zn en la solución final (mg/l)

$C_2$  = concentración de desorbido en la solución final (mg/l)

El valor de  $C_2$  se ha estimado: *a*) como  $C_1$  inicial menos  $C_1$  en la solución final, y *b*) como suma de las concentraciones de Ca y Mg en la solución final.

Para la resolución de (1) se planteó un sistema de tres ecuaciones con tres puntos experimentales.

Los valores de  $K_1$  y  $K_2$  en las ecuaciones de Langmuir se han estimado según un trabajo anterior (ABADÍA, MONTAÑÉS y ELEIZALDE, 1979).

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los valores de retención de Zn para los suelos estudiados pueden verse en la figura 1 (A, B y C), en la que se observa que existen diferencias, ya sea para contenidos distintos de arcilla o bien entre las distintas cuencas.

Así se produce una adsorción del 94-99%, 90-94% y 67-68% en los suelos de textura fina, media y gruesa, respectivamente.

### Ecuación Convencional de Langmuir

Los valores de las curvas de retención antes citadas se representan de acuerdo a esta ecuación en la figura 2 (A, B, C y D).

En la mayoría de los suelos arcillosos de las tres cuencas se presentan dos puntos de inflexión en las isotermas. Estos puntos corresponden a rangos de valores de concentración final de Zn en la solución de 0,2-0,5 ppm y de 1-2 ppm.

Únicamente en el suelo del valle del Jalón, con un contenido alto de arcilla, se observa un solo punto de inflexión en esta isoterma que corresponde a una concentración de 0,3 ppm. Esta circunstancia se debe posiblemente a que con las mismas condiciones experimentales que las utilizadas en el resto de los suelos no se ha alcanzado la concentración necesaria para que se detecte el segundo punto. El hecho de que la concentración máxima alcanzada sea solamente de 1,9 ppm parece confirmar esta suposición.

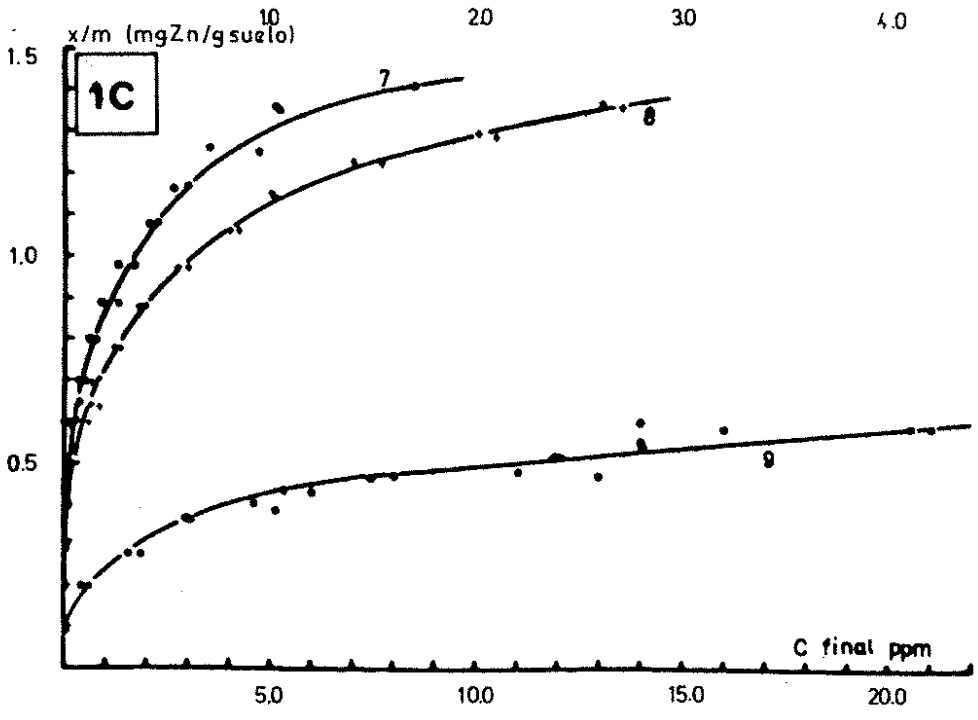
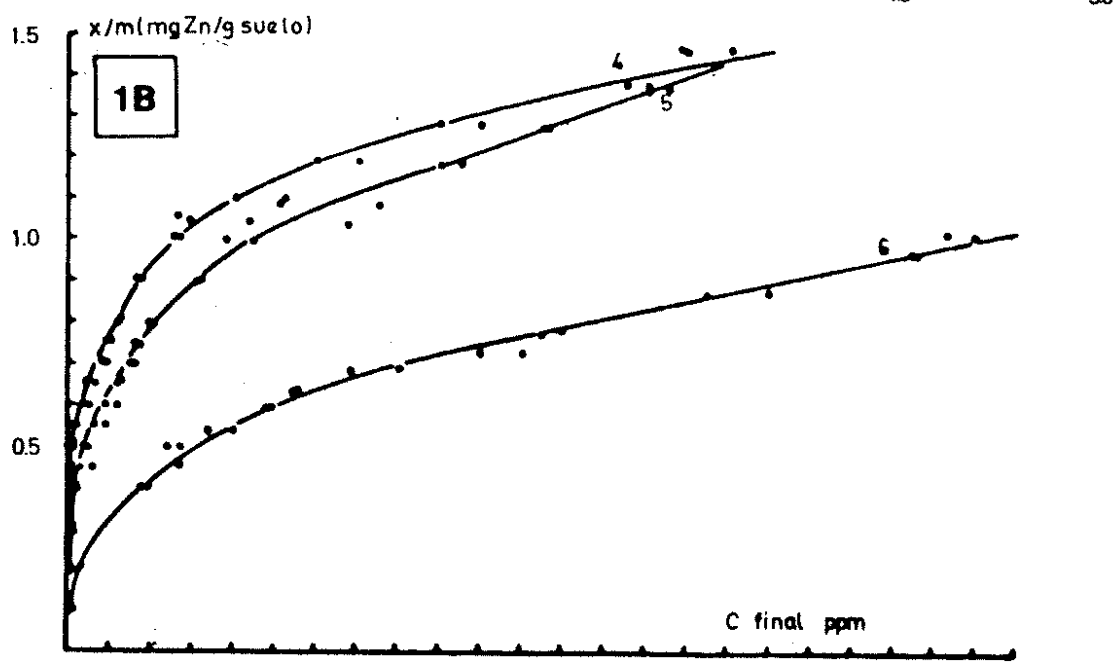
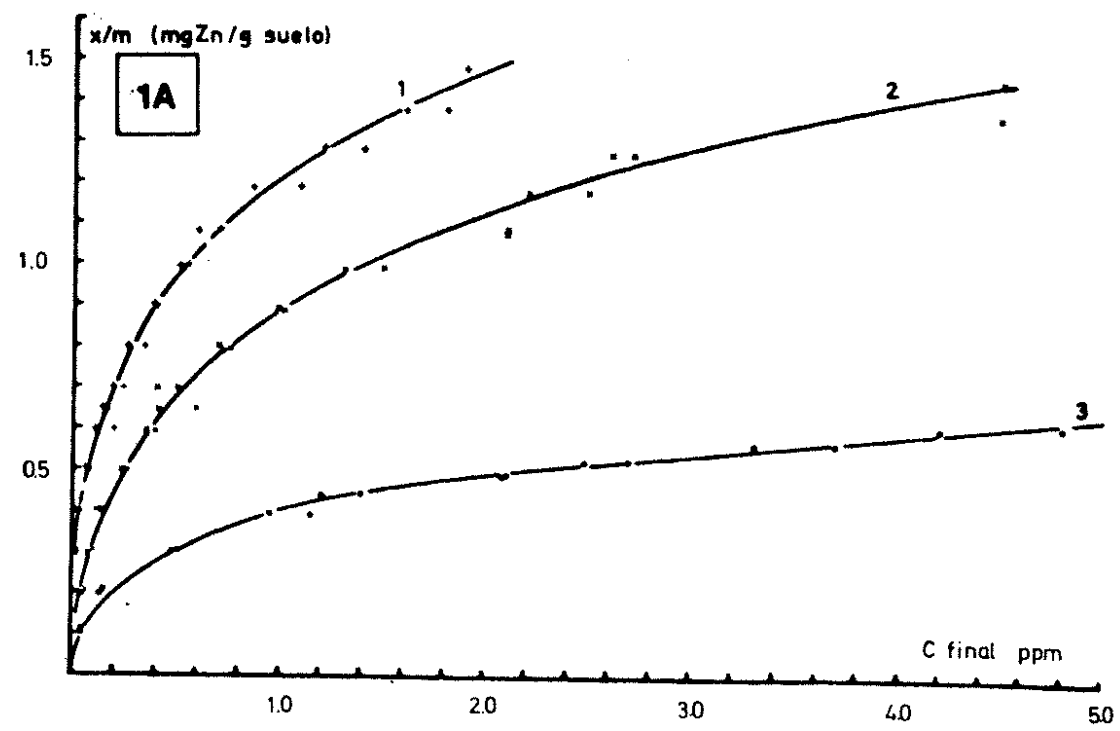


FIG. 1. Curvas de retención de Zn: A. Cuenca del Ebro; B. Cuenca del Jalón; C. Cuenca del Gállego.

Finalmente, para los suelos menos arcillosos de las cuencas del Jalón y Gállego, representados en la figura 2 D, se cumple también la presencia de dos puntos de inflexión en la isoterma, que corresponden a rangos superiores de concentración de Zn en solución final que los ya citados para suelos con un contenido en arcilla más alto. Estos valores son de aproximadamente 1 ppm y de 8-10 ppm. Este último punto coincide con el hallado por SHUMAN (1975), que trabajó con suelos arenosos y neutros de Georgia y rangos de concentración de Zn más altos que los utilizados en el presente estudio. Estos puntos de inflexión corresponderán, lógicamente, a cambios de la forma de adsorción del Zn en el suelo dentro del proceso total.

Los valores de constantes de unión y adsorciones máximas obtenidos, según la Ecuación Convencional de Langmuir, se expresan en el cuadro 2 respectivamente como mg Zn/g de suelo y l/mg.

En este cuadro se observa que en todas las cuencas los valores de  $K_1$  aumentan progresivamente con el contenido en arcilla de cada suelo. También se puede apreciar que al aumentar las concentraciones en la solución final estos valores disminuyen, siendo en el primer lugar de adsorción de 10 a 23 veces superiores a los hallados para el segundo lugar.

Los valores de adsorción máxima presentan una secuencia lógica (es decir, una relación con el contenido de arcilla) para todo el rango de concentraciones, solamente en el caso de los suelos del valle del Jalón. En efecto, en los suelos calizos de las otras dos cuencas, para el rango de concentraciones más bajo, los suelos más arcillosos presentan

CUADRO 2. — *Valores de adsorción máxima y constantes de unión según la Ecuación Convencional de Langmuir para el Zn, expresados como mg Zn/g de suelo y ppm<sup>-1</sup> respectivamente.*

Cuenca	Suelo número	Paso I		Paso I + II		Paso I + II + III	
		$K_1$	$K_2$	$K_1$	$K_2$	$K_1$	$K_2$
Jalón	1	11,13	0,96	4,41	1,52	—	—
	2	4,97	0,91	2,72	1,19	0,85	1,75
	3	5,92	0,45	0,93	0,76	0,21	1,01
Ebro	4	193,00	0,65	8,17	1,23	2,91	1,52
	5	22,75	0,73	4,54	1,25	0,59	2,24
	6	29,03	0,44	1,92	0,93	0,30	1,77
Gállego	7	51,21	0,54	4,16	1,11	1,87	1,43
	8	7,60	0,74	2,13	1,09	0,56	1,52
	9	4,59	0,31	0,55	0,58	0,10	0,94

Donde:  $K_1$  = Constante de unión.

$K_2$  = Adsorción máxima.

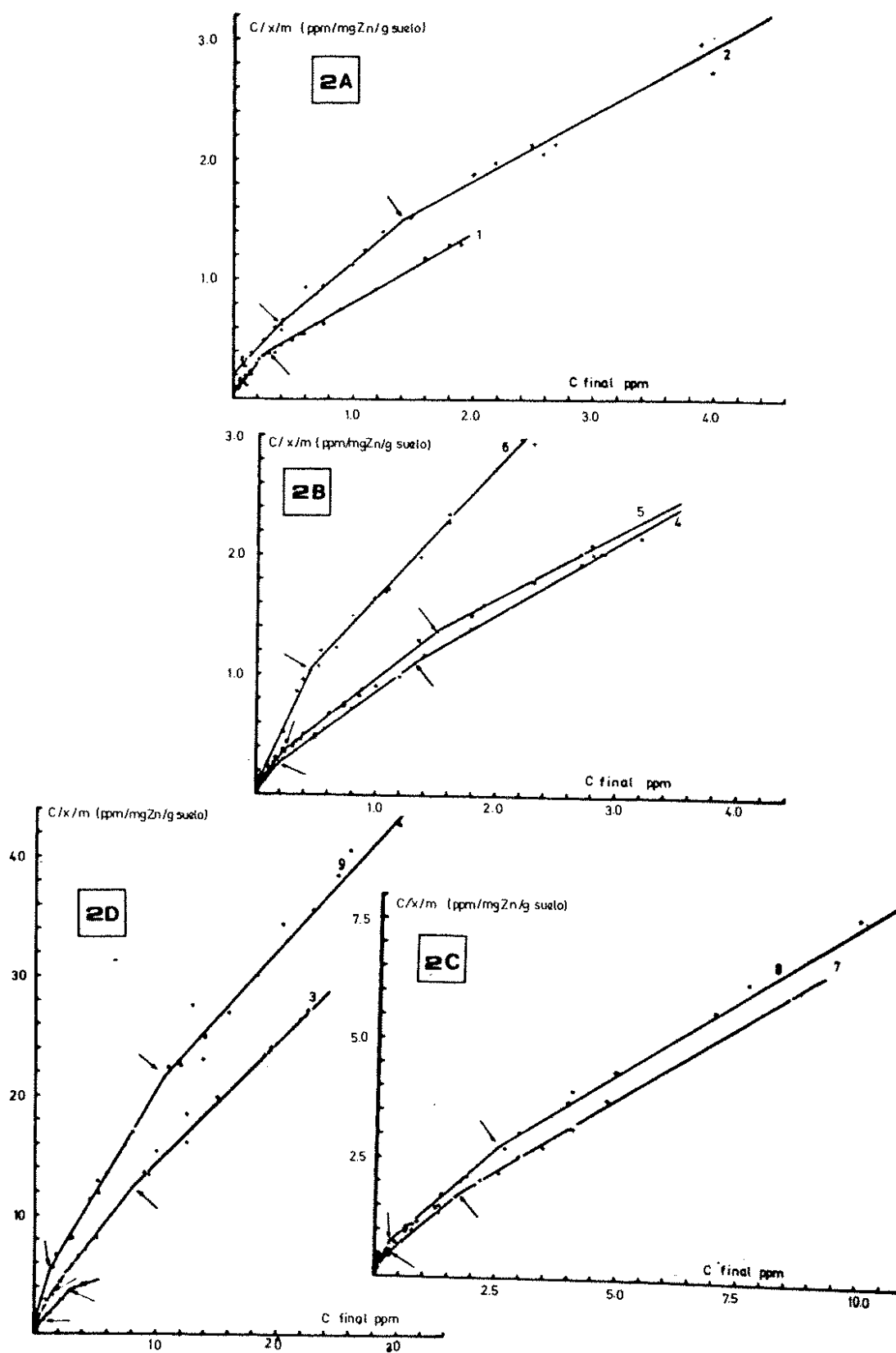


FIG. 2. Isothermas de adsorción de Zn según la Ecuación Convencional de Langmuir: A. Cuenca del Jalón; B. Cuenca del Ebro; C. Cuenca del Gállego; D. Suelos más arenosos de las tres cuencas.

valores ligeramente inferiores a los de textura media, valores que tienden a igualarse a concentraciones ligeramente superiores.

A concentraciones más altas, en estos suelos de las cuencas del Ebro y Gállego, tampoco se sigue la secuencia esperada, volviendo a superar los valores de adsorción máxima correspondientes a suelos de textura media a los valores para suelos con mayor contenido de arcilla. Posiblemente de haberse llegado a alcanzar el segundo punto de inflexión para el suelo más arcilloso del Jalón se habría encontrado la misma situación. Parece ser que los procesos que rigen el fenómeno de adsorción son diferentes a los de intercambio iónico.

### Ecuación Modificada de Langmuir

En la figura 3 (A, B, C y D) pueden verse los valores de retención de Zn expresados según la Ecuación Modificada de Langmuir. A bajas concentraciones existe una dispersión de los puntos en casi todos los suelos, lo que crea problemas en el cálculo y representación de los citados valores.

También aquí se obtienen dos puntos de inflexión en la isoterma, que corresponden a los ya mencionados para la otra ecuación; es decir, se dan a las mismas concentraciones de Zn en la solución final.

Los valores de adsorción máxima y constante de unión se presentan en el cuadro 3.

De nuevo se observa la misma tendencia, ya citada para el caso de la Ecuación Convencional de Langmuir, en relación al valor de cons-

CUADRO 3. — *Valores de adsorción máxima y constante de unión según la Ecuación Modificada de Langmuir para el Zn, expresados como mg Zn/g de suelo y ppm<sup>-1</sup> respectivamente.*

Cuenca	Suelo número	Paso I		Paso I + II		Paso I + II + III	
		K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
Jalón	1	16,48	0,82	3,22	1,62	—	—
	2	8,18	0,71	3,15	1,14	0,82	1,80
	3	7,75	0,41	1,12	0,71	0,22	0,99
Ebro	4	264,50	0,62	7,70	1,26	2,65	1,65
	5	46,93	0,59	4,40	1,26	0,67	2,13
	6	41,90	0,39	1,40	1,02	0,40	1,56
Gállego	7	116,70	0,45	4,69	1,07	1,31	1,51
	8	7,40	0,75	2,95	0,99	0,58	1,53
	9	10,25	0,26	0,61	0,56	0,10	0,94

Donde: K<sub>1</sub> = Constante de unión.

K<sub>2</sub> = Adsorción máxima.



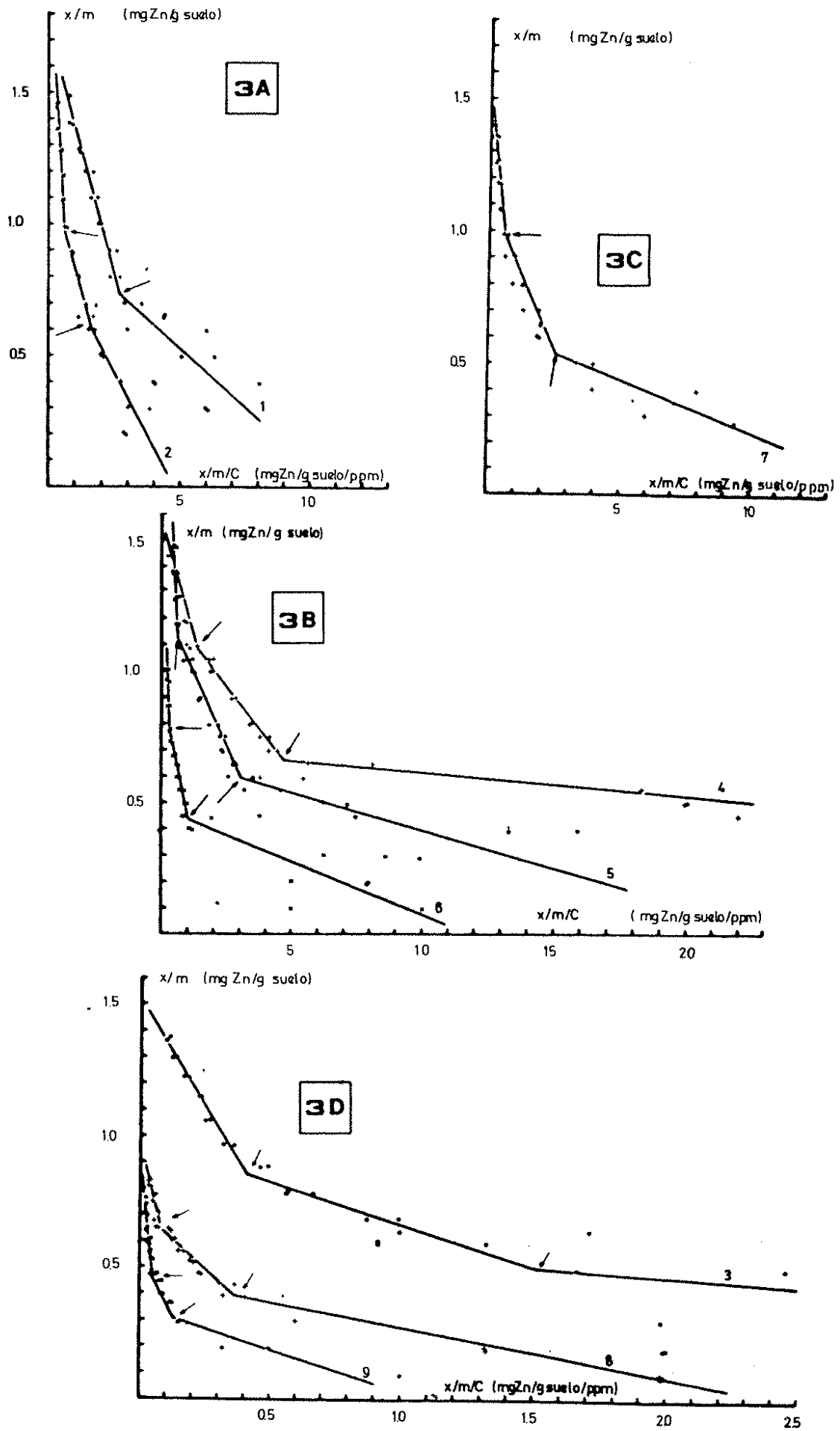


FIG. 3. Isothermas de adsorción de Zn según la Ecuación Modificada de Langmuir: A. Cuenca del Jálón; B. Cuenca del Ebro; C. Cuenca del Gállego; D. Suelos más arenosos de las tres cuencas.

tante de unión ( $K_1$ ), ya que en todo el rango de concentraciones aumenta con el contenido de arcilla dentro de cada cuenca.

Igualmente en este caso, los valores de  $K_1$  para bajas concentraciones son mayores, de 5 a 30 veces superiores, que los correspondientes a concentraciones más altas.

Los valores de adsorción máxima presentan una situación análoga a la descrita para el caso de la Ecuación Convencional de Langmuir.

También aquí el hecho de que no se presente un comportamiento parecido en la zona de concentraciones más altas en los suelos del Jalón, se debe probablemente a que éstas no han sido lo suficientemente elevadas como para que se produzca el último proceso en el suelo más arcilloso de esta cuenca.

### Ecuaciones que consideran el efecto de los iones desorbidos

Al procesar los datos de sorción por medio de la ecuación (1) se obtienen valores de  $K_2$ ,  $K_1$  y  $K_1^*$ , que en muchas ocasiones son de signo negativo. Por otro lado, al variar los tres puntos experimentales elegidos para la determinación de las constantes, varían los valores de éstas, por lo que parece que los datos no se ajustan a esta ecuación.

Los resultados obtenidos mediante el uso de la ecuación (2) se expresan en el cuadro 4. Igualmente se indica, para dos de los suelos estudiados, la forma típica de la representación en la figura 4 (A y B).

Puede observarse que en cuanto a los valores de adsorción máxima ( $K_2$ ), no existe una correlación con el contenido de arcilla, sino que, para algunos suelos con un contenido mayor de ésta, la adsorción máxima es menor que para otros más pobres en este constituyente.

Estos valores son ligeramente inferiores a los obtenidos mediante las ecuaciones de Langmuir y están, en todos los casos, comprendidos entre los determinados para los pasos I + II y I + II + III de éstas.

Por lo que respecta a las constantes de unión ( $K_1/K_1^*$ ), se aprecia una relación clara con los contenidos de arcilla y  $\text{CaCO}_3$ , ya que aumentan al ser mayores los porcentajes de estos constituyentes.

Los valores de  $K_1/K_1^*$  son notablemente diferentes según se utilice uno u otro método de evaluación de  $C_2$ . No obstante, ambas formas de cálculo conducen a resultados muy similares para la adsorción máxima. Por otro lado, los coeficientes de correlación son ligeramente superiores con la segunda aproximación ( $C_2 = \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ ).

Al representar la adsorción hallada experimentalmente frente a la calculada según este tipo de ecuación (2), se puede observar una falta de ajuste a la misma en las partes distales de la representación (figura 4 C).

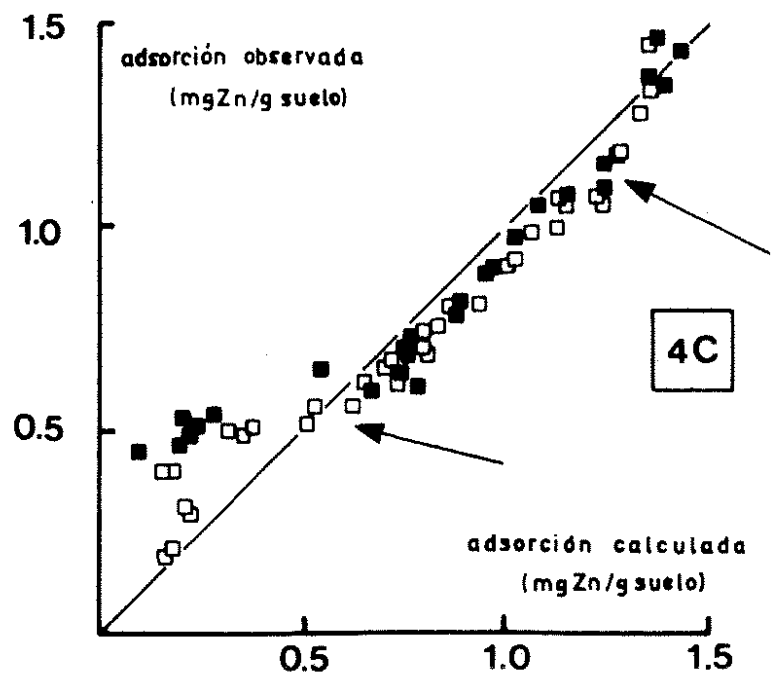
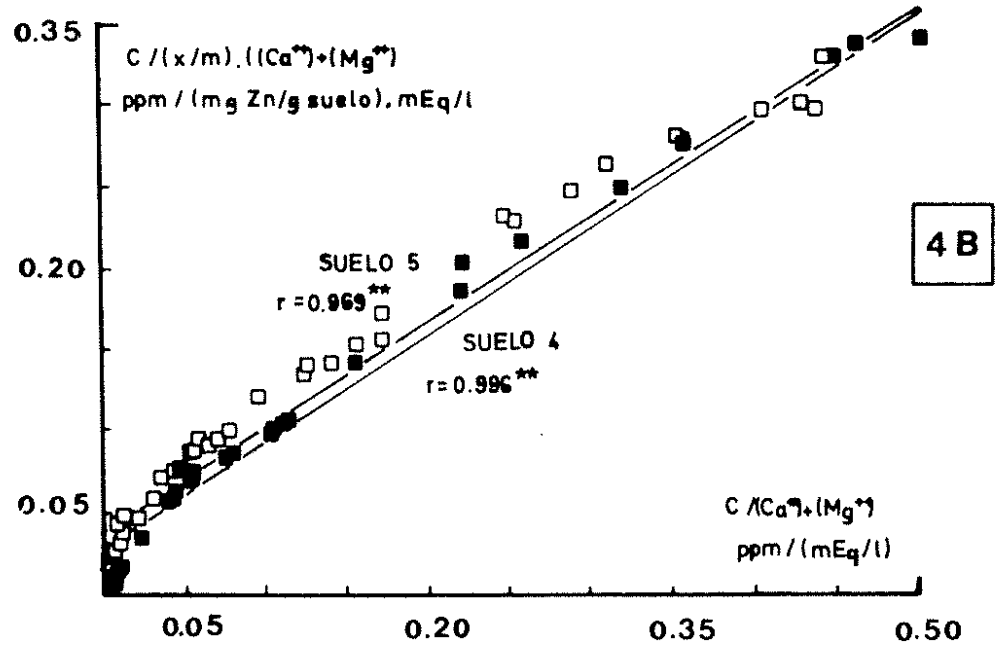
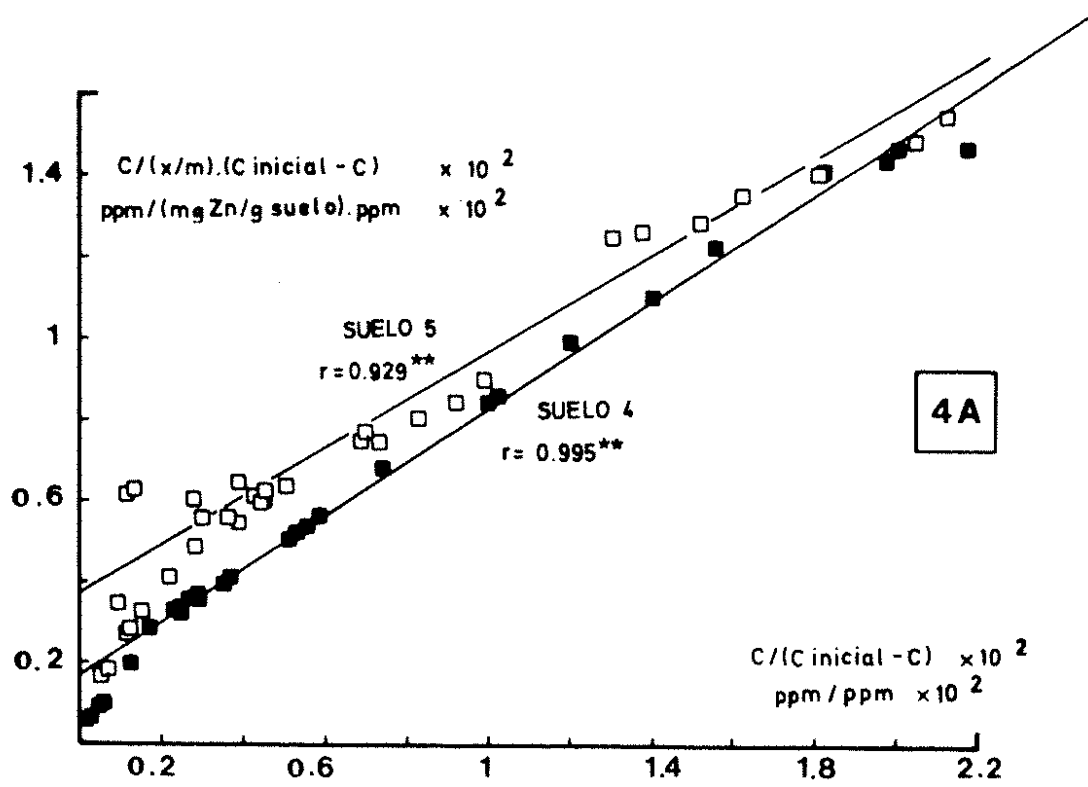


FIG. 4. Representación de los datos de sorción según la Ecuación de Harter y Baker: A.  $C_2 = C_1$  inicial -  $C_1$ ; B.  $C_2 = (Ca^{2+} + Mg^{2+})$ ; C. Adsorción calculada frente a la experimental.

Así pues, la utilización de ecuaciones que consideran el efecto de los iones desorbidos, aun llevando a una descripción correcta del proceso total en términos de un mecanismo único, ya que los valores de adsorción máxima son del mismo orden que los encontrados por medio de otras ecuaciones, no permite excluir totalmente la participación de varios mecanismos en dicho proceso.

En relación con el uso para el cálculo de la Ecuación Modificada de Langmuir se han presentado en el estudio de este elemento las mismas dificultades que las ya reseñadas para el Mn (ABADÍA *et al.*, 1979), es decir, una dispersión de los puntos para bajos valores de  $x/m$ . Así pues, parece preferible la utilización de la Ecuación Convencional de Langmuir para llegar a conocer los valores de constante de unión y adsorción máxima en estos suelos, ya que carece de estos problemas de cálculo. Incluso en la zona de concentraciones más altas, la correlación entre ambas variables es siempre mayor en esta ecuación que en la Modificada.

La adsorción de Zn en suelos calizos se debe principalmente a la influencia de la materia orgánica y del carbonato cálcico (UDO *et al.*, 1970; SHUMAN, 1975), aunque parece existir una cierta correlación con la arcilla y, como consecuencia de todo lo dicho, con la capacidad de intercambio catiónico.

En este caso, en el que todos los suelos son calizos, con cantidades variables de carbonato cálcico y arcilla, se ha encontrado que para bajas concentraciones de Zn aplicado la influencia de la materia orgánica es significativa, como indica su coeficiente de correlación con la adsorción máxima ( $r=0,777^*$ )<sup>a</sup>. Coincide este hecho con los trabajos que indican una fuerte afinidad de la materia orgánica con el Zn (RANDHAWA y BROADBENT, 1965). También la alta correlación con el Fe soluble ( $r=0,803^*$ ), que podría estar ligado a la materia orgánica en forma parecida, parece indicar una asociación de esta índole. El análisis de regresión múltiple lineal proporciona valores para estas dos variables de ( $R=0,816$ ) y de ( $R=0,831$ ) al incluir el CEC.

Al aumentar la concentración parece que empiezan a intervenir procesos de intercambio iónico, como reflejan las altas correlaciones que se presentan entre adsorción máxima y contenido en arcilla ( $r=0,809^{**}$ )<sup>a</sup>, carbonato cálcico activo ( $r=0,815^{**}$ ) y capacidad de intercambio catiónico ( $r=0,954^{**}$ ). El análisis de regresión múltiple indica coeficientes de correlación ( $R=0,954$ ) para las dos últimas variables, siendo el análisis de varianza significativo al nivel del 1%.

a: \* = significativo al 0,05.

\*\* = significativo al 0,01.

A altas concentraciones la situación parece ser distinta, ya que se observa un descenso en los coeficientes de correlación entre adsorción máxima ( $K_2$ ) y arcilla ( $r=0,585$ ), carbonato cálcico activo ( $r=0,441$ ) y CEC ( $0,829$ ). El análisis de regresión múltiple para las dos variables más significativas proporciona un valor de  $R=0,896$  y el correspondiente a las tres variables de  $R=0,910$ , indicando el análisis de varianza, en el primer caso, una significación del 1%.

Así pues, a estas concentraciones se va haciendo menor la influencia de los procesos de intercambio, empezando a desarrollarse otros mecanismos que pudieran ser de precipitación y formación de nuevas superficies de adsorción. La superposición de todos estos procesos se puede deducir del cuadro 5, en el que figuran adsorciones máximas frente a adsorciones en el punto de inflexión. En efecto, incluso en el primer proceso, en algunos suelos se puede apreciar que no se llega a la adsorción máxima, sino que entra en juego otro mecanismo diferente antes de haberse completado el primero.

Pueden contribuir a explicar estos hechos los valores del producto  $(Zn^{++}) \cdot (OH)^2$ , que se expresan en el cuadro 6. Estos han sido calculados en el punto correspondiente a la máxima adsorción alcanzada experimentalmente y en los dos puntos (indicados por flechas en la

CUADRO 4. -- Valores de adsorciones máximas ( $K_2$ ), constantes de unión ( $K_1/K_1^*$ ) y coeficientes de correlación para la ecuación (2).

Suelo número	Ecuación	$K_2$ mg Zn/g suelo	$K_1/K_1^*$ mEq desorb./mEq ads.	$r$
1	a	1,68	235,71	0,978**
	b	1,56	673,73	0,995**
2	a	2,39	47,55	0,863**
	b	1,66	194,82	0,989**
3	a	0,90	28,69	0,993**
	b	0,85	67,80	0,991**
4	a	1,50	453,06	0,995**
	b	1,48	782,35	0,996**
5	a	1,75	159,22	0,929**
	b	1,56	510,21	0,969**
6	a	1,18	75,02	0,951**
	b	1,04	293,86	0,975**
7	a	1,45	179,63	0,994**
	b	1,41	407,13	0,996**
8	a	1,61	55,74	0,980**
	b	1,47	128,47	0,995**
9	a	0,83	9,31	0,970**
	b	0,75	113,37	0,981**

a:  $C_2 = C_1$  inicial -  $C_1$

b:  $C_2 = Ca + Mg$

\*\* : Significativo al 1%

CUADRO 5.—*Relación entre los valores observados de adsorción de Zn en cada punto de inflexión (P.I.) y adsorción máxima, calculados por la Ecuación Convencional de Langmuir (CL) y por la Ecuación Modificada de Langmuir (ML) en cada paso (en mg/g de suelo).*

A D S O R C I O N							
Cuenca	Suelo número	Máxima	Paso I	Observada	Máxima	Paso I + II	Observada
		CL	ML	1.ª P.I.	CL	ML	2.ª P.I.
Jalón	1	0,96	0,82	0,75	1,52	1,62	—
	2	0,91	0,71	0,60	1,19	1,14	0,99
	3	0,45	0,41	0,39	0,76	0,71	0,65
Ebro	4	0,65	0,62	0,65	1,23	1,26	1,09
	5	0,73	0,59	0,65	1,25	1,26	1,09
	6	0,44	0,39	0,44	0,93	1,02	0,78
Gállego	7	0,54	0,45	0,54	1,11	1,07	1,00
	8	0,74	0,75	0,55	1,09	0,99	0,90
	9	0,31	0,26	0,31	0,58	0,56	0,48

CUADRO 6.—*Valores del producto  $(Zn^{++}) \cdot (OH)^2$  en los dos puntos de discontinuidad y en el punto correspondiente a la máxima adsorción alcanzada.*

Suelo número	1.ª punto	2.ª punto	Máxima adsorción
1	$3,06 \times 10^{-18}$	—	$1,08 \times 10^{-17}$
2	$7,65 \times 10^{-18}$	$9,76 \times 10^{-18}$	$2,12 \times 10^{-17}$
3	$5,02 \times 10^{-18}$	$3,54 \times 10^{-17}$	$5,38 \times 10^{-17}$
4	$2,14 \times 10^{-18}$	$6,24 \times 10^{-18}$	$3,44 \times 10^{-17}$
5	$2,91 \times 10^{-18}$	$1,06 \times 10^{-17}$	$2,34 \times 10^{-17}$
6	$2,08 \times 10^{-18}$	$1,79 \times 10^{-17}$	$3,43 \times 10^{-17}$
7	$1,53 \times 10^{-18}$	$2,15 \times 10^{-17}$	$9,03 \times 10^{-17}$
8	$5,67 \times 10^{-18}$	$1,63 \times 10^{-17}$	$7,17 \times 10^{-17}$
9	$1,41 \times 10^{-18}$	$5,93 \times 10^{-18}$	$3,44 \times 10^{-17}$

figura 3C), que parecen marcar cambios de pendiente.

Estos valores son, en el primer punto de cambio de pendiente, del orden de  $10^{-18}$ , por lo que no parecen corresponder a la solubilidad de  $Zn(OH)_2$  o  $ZnCO_3$ , que se puede estimar entre  $10^{-16}$  y  $10^{-17}$  (JURINAK y BAUER, 1947).

En el segundo punto, los productos entran ya en el intervalo citado, mientras que para la máxima adsorción alcanzada experimentalmente están claramente dentro de él.

Todo esto indica el predominio de uno o varios fenómenos de alta energía (intercambio iónico) hasta el segundo cambio de pendiente, que correspondería a la entrada en acción de procesos de precipitación.

## CONCLUSIONES

La representación de los datos según ambas formas de la Ecuación de Langmuir indica la existencia en estos suelos de varios procesos de sorción; esta complejidad no se elimina con el uso de ecuaciones que consideren el efecto de los iones desorbidos.

Para la determinación de las adsorciones máximas, si se utiliza una ecuación simple que considere el efecto de los iones desorbidos, se obtienen valores ligeramente inferiores a los determinados por las Ecuaciones de Langmuir, generalizadas para varios mecanismos.

Se pueden diferenciar dos tipos de procesos, unos de alta energía, relacionados con intercambio iónico en materia orgánica y arcillas, y otros que posiblemente correspondan a fenómenos de precipitación.

## RESUMEN

Se han estudiado los datos de sorción de Zn por suelos aluviales calizos del valle medio del Ebro, por varias isoterms que consideran o no el efecto de los iones desorbidos.

Estas describen correctamente el proceso, si bien parece existir una falta de ajuste en las partes distales de la representación, lo que parece indicar la presencia de otros mecanismos.

## REFERENCIAS

ABADIA, J. L., MONTAÑES y M. B. ELEIZALDE

1979 Evaluación de la adsorción de microelementos por suelos aluviales. I. Manganeso, *An. Aula Dei*, **14** (3-4): 575-606.

BOYD, G. E., J. SCHUBERT and A. W. ADAMSON

1947 The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I) Ion exchange equilibria, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**: 2.818-29.

ELEIZALDE, M. B.<sup>a</sup>

1978 Adsorción de fósforo en los suelos aluviales de la provincia de Zaragoza, *ITEA*, **30**: 25-34.

HARTER, R. D. and BAKER, D. E.

1977 Applications and misapplications of the Langmuir equation to soil adsorption phenomena, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**: 1.077-80.

JURINAK, J. J. and BAUER, N.

- 1947 Thermodynamics of Zinc adsorption on calcite, dolomite and magnesite type minerals, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **20**: 466-71.

LANGMUIR, I.

- 1918 The adsorption of gasses on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, **40**: 1.361-1.402.

MONTAÑÉS, L., ABADÍA, A., y HERAS, L.

- 1973 Evolución del contenido mineral en alfalfa (*Medicago Sativa* L.), *An. Aula Dei*, **12**: 52-64.

RANDHAWA, N. S. and BROADBENT, F. E.

- 1965 Soil organic matter complexes: 6) Stability constants of zinc-humic acid complexes at different pH values, *Soil Sci.*, **99**: 362-65.

SHUMAN, L. M.

- 1975 The effect of soil properties on Zn adsorption by soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **39**: 454-58.

SYERS, J. K., BROWMAN, M. G., SMILLIE, G. W. and COREY, R. B.

- 1973 Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir adsorption equation, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **37**: 358-63.

UDO, E. J., BOHN, H. L. and TUCKER, T. C.

- 1970 Zinc adsorption by calcareous soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **34**: 405-7.