Evaluación de la adsorción de microelementos por suelos aluviales. I. Manganeso

por J. Abadía, L. Montañés y M.ª Benigna Eleizalde

Estación Experimental de Aula Dei, ZARAGOZA

Recibido el 20-IX-1979

ABSTRACT

ABADÍA, J., MONTAÑÉS, L. and ELEIZALDE, M.ª BENIGNA, 1979. - Contribution to the evaluation of microelements adsorption by several alluvial soils. *An. Aula Dei,* **14** (3-4): 575-606.

The manganese adsorption by alluvial Ebro Medium Valley soils is studied.

So, the experimental data is processed by several equations taking into account or not the effect of desorbed ions. A complex lineal relationship is found for all soils and isotherms used, wich reveals the presence of several adsorption mechanisms at different manganese concentrations added.

The correlation between the adsorption maxima values and the different soil constituents shows that at low Mn concentration the process is involved by physical and ion-exchange adsorption mechanisms, while at medium Mn concentration the process is only of ion exchange nature.

Finaly, another type of phenomena becomes to act when the ion Mn attain the higest concentration used.

INTRODUCCION

En el estudio de la adsorción de microelementos por suelos se han empleado varios tipos de isotermas en un intento de describir el proceso de una forma cuantitativa. Estas ecuaciones permiten calcular la cantidad máxima de adsorbido y dar una medida de la afinidad entre éste y el suelo sobre el que se fija.

La primera, llamada Ecuación convencional de Langmuir (LANGMUIR, 1918), propuesta originalmente para la adsorción de gases sobre sólidos, es la siguiente:

$$C/(x/m) = (1/K_1K_2) + C/K_2,$$

donde K_1 = constante de unión (o medida de la afinidad); K_2 = adsorción máxima; C = concentración del elemento en la solución de equilibrio; (x/m) = cantidad adsorbida a la concentración C. Esta ecuación se ha utilizado para el Zn (UDO *et al.*, 1970), Cd (JOHN, 1972) y Pb (GRIFFIN y AU, 1977).

También se ha empleado la Ecuación de Langmuir modificada, propuesta por SYERS *et al* (1973) y utilizada por RAJAN y FOX (1975) y ELEIZALDE (1978):

$$x/m = K_2 - (x/m)/K_1C,$$

donde las letras y sufijos tienen el mismo significado que en la ecuación anterior.

Con el uso de estas dos isotermas se han apreciado en algunos suelos dos o más procesos de sorción, indicados por cambios de pendiente en la representación (SHUMAN, 1975). Ambas ecuaciones, generalizadas para varios procesos de sorción, quedan como sigue:

$$x/m = K_1^{I}K_2^{I}C/(1 + K_1^{I}C) + K_1^{II}K_2^{II}/(1 + K_1^{II}C) + \ldots$$

$$x/m = K_2^{I} - (x/m)^{I}/K_1^{I}C + K_2^{II} - (x/m)^{II}/K_1^{II}C + \ldots$$

donde los sufijos I y II representan los diferentes procesos.

Para la determinación de las constantes presentes en estas ecuaciones se han propuesto varios métodos, como los de HOLFORD y MATTINGLY (1974), SHUMAN (1975) y WADA y ABD-ELFATTAH (1978).

Por otro lado, parece que este tipo de ecuaciones describen igualmente de una forma lineal algunos procesos que no son estrictamente de adsorción (VEITH y SPOSITO, 1971), con lo que en algunos casos las conclusiones deducidas de su uso deben ser utilizadas con prudencia.

Estas isotermas, derivadas como ya se ha citado del estudio de la adsorción de gases por sólidos, no consideran la circunstancia de que en este caso se trata esencialmente de fenómenos de intercambio. Este hecho ha sido puesto de manifiesto por varios autores, que proponen la utilización alternativa de ecuaciones basadas en las de BOYD *et al.* (1947):

$$1/(x/m) = 1/K_2 + 1/K_1K_2 + K_1^{*}C_2/K_1K_2C_1 \qquad (1)$$

donde, C_2 = concentración de elemento desorbido; C_1 = concentración de elemento adsorbido; K_1^* = constante de unión para el desorbido.

La resolución normal de esta ecuación consiste en considerar $K_1C_1 + K_1^*C_2 \gg 1$, con lo que pasa a tener forma lineal:

$$(C_1/C_2)/(x/m) = K_1^*/K_1K_2 + (1/K_2) \cdot (C_1/C_2)$$

aunque esta misma forma también ha sido obtenida de un modo riguroso a partir de razonamientos mecano-estadísticos, prescindiendo de la suposición anterior (SPOSITO, 1979). La dificultad estriba fundamentalmente en la determinación de la concentración de elemento desorbido (C_2), que se suele considerar como la diferencia entre la concentración inicial del elemento que se adsorbe y la concentración del mismo en la solución de equilibrio (C_1 inicial $- C_1$).

Así, GRIFFIN y AU (1977), observan que en la adsorción de Pb por arcillas saturadas con Ca, esta ecuación muestra una relación lineal simple, mientras que la de Langmuir parece indicar un proceso complejo. HARTER y BAKER (1977), encuentran esta misma relación simple en la adsorción de Zn por algunos suelos, e introducen una forma de resolución de la ecuación original de Boyd, consistente en plantear la ecuación (1) para tres puntos experimentales y resolver el sistema resultante.

A pesar de la indudable corrección teórica de este tipo de isotermas, todavía no han sido avaladas suficientemente por trabajos experimentales (HARTER y BAKER, 1978; HOLFORD, 1978) y en especial se mantiene la duda de que su uso elimine la complejidad que parece presentarse con otras representaciones.

Será, pues, de sumo interés estudiar cuál de estas isotermas describe el comportamiento de los suelos de nuestra región de una forma más correcta, con el fin de conocer los procesos de sorción que en ellos se presentan, así como para establecer un método general de trabajo para este tipo de estudios.

Se ha creído conveniente iniciar éstos con la adsorción de Mn por suelos aluviales, dada la importancia que por varias razones puede adquirir este tema. En primer lugar, el cultivo intensivo, unido al progresivo perfeccionamiento de la industria de fertilizantes, hacen temer una futura deficiencia de este elemento en estos suelos. Esta circunstancia daría lugar a la necesidad de una fertilización, que debería basarse en datos experimentales. Por otro lado, el hecho de que estos suelos sean fundamentalmente calizos y de pH alto hace que sea preciso un conocimiento exacto de los procesos en los que está involucrado el Mn en relación con las características del suelo, para lograr una fertilización adecuada.

CUADRO 1. — *Características físico-químicas de los suelos en estudio.*

Cuenca	Suelo número	pH H_2O	pH Cl_2Ca 0,1 M	Arcilla %	Mat. orgánica %	CO_3Ca total %	CO_3Ca activo %	Fe sol. citr. %	Fe sol. oxal. %	CEC mEq/100 g suelo
Jalón	1	8,25	8,10	39,81	2,22	38,47	15,94	1,44	0,04	37,6
	2	8,32	8,20	27,05	2,72	22,17	10,25	1,36	0,07	27,2
	3	8,40	8,30	11,94	1,57	17,13	4,62	1,40	0,05	10,4
Ebro	4	8,42	8,20	52,43	0,74	33,34	14,00	0,26	0,07	30,4
	5	8,25	8,10	39,75	1,52	29,64	11,19	0,34	0,07	28,8
	6	8,10	8,00	16,77	1,10	27,04	3,38	0,38	0,06	21,6
Gállego	7	8,25	8,10	39,97	1,41	32,00	13,25	0,27	0,04	26,4
	8	8,15	8,00	21,09	1,24	33,76	9,94	0,29	0,03	20,0
	9	8,00	7,90	8,28	0,83	36,45	5,44	0,29	0,04	12,0

MATERIAL Y METODOS

Material

Se utilizan muestras de la capa arable de los suelos aluviales de las cuencas de los ríos Ebro, Gállego y Jalón, que han sido previamente descritos por ELEIZALDE (1978). Las características de estos suelos se muestran en el cuadro 1.

La determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CEC) se ha realizado por el método de Bower ligeramente modificado (ELEIZALDE, 1979).

Metodología para la sorción de Mn

Muestras de 10 gramos de suelo, cernidos por tamiz de 1 mm, se introducen en fracasos de vidrio de 125 ml de capacidad y se añaden 100 ml de soluciones de concentraciones crecientes de Mn. Estas suspensiones se agitan mecánicamente durante 1 hora en agitador de vibración horizontal, trabajándose por duplicado cada concentración de elemento, incluyendo un ensayo en blanco para cada serie de concentraciones.

Previamente se había determinado de una forma experimental el rango más apropiado de éstas, lo que llevó a la utilización de la siguiente secuencia para todos los suelos.

CUADRO 2. — *Concentraciones utilizadas para la sorción (ppm).*

5	10	20	30	40	45	50	55	60	65	70	75	80	90	95

La sorción se llevó a cabo a temperatura ambiente. Los valores de temperatura para cada experiencia se recogen en el cuadro 3.

Transcurrido el tiempo de agitación, se filtran estas suspensiones a través de papel Wathman número 42 y se determina por espectrofometría de absorción atómica Mn, Ca y Mg.

CUADRO 3. — *Valores de temperatura para cada experiencia.*

Suelo número	1, 2, 3	4, 5, 6	7, 8, 9
Temperatura °C	26	25	27

Metodología estadística

Se han utilizado las ecuaciones Convencional y Modificada de Langmuir (ECL y EML), y las derivadas de la de BOYD *et al.* (1947).

En la resolución de la forma lineal de estas últimas, la concentración de elemento desorbido (C_2) se ha estimado de dos formas diferentes. En primer lugar se ha considerado (GRIFFIN y AU, 1977; HARTER y BAKER, 1977), como la diferencia entre la concentración inicial de elemento a adsorber en solución y la concentración del mismo en la solución de equilibrio (C_1 inicial - C_1). En segundo lugar, se le ha estimado como la suma de las concentraciones de Ca y Mg en la solución de equilibrio ($C_2 = (Ca^{++}) + (Mg^{++})$).

También se ha usado la resolución de la ecuación de Boyd propuesta por HARTER y BAKER (1977), ya citada en la introducción.

RESULTADOS

Sorción de manganeso

Como puede verse en la figura 1 (A, B y C) existen, en general, diferencias en la retención de Mn para los suelos con contenido distinto de arcillas y otros constituyentes. En el caso de los suelos más arcillosos de las tres cuencas, esta sorción representa el 90, 92 y 95% del nivel más alto de microelemento añadido, para los casos del Gállego, Ebro y Jalón, respectivamente.

A contenidos medios de arcillas, las retenciones disminuyen ligeramente, suponiendo de un 70 a un 80% de la mayor cantidad aplicada de Mn, siendo el valor inferior el correspondiente a la cuenca del Ebro.

En cuanto a los suelos arenosos, los porcentajes son mucho más variables, ya que el suelo de la cuenca del Gállego retiene un 25% y del Jalón un 44%.

Ecuación Convencional de Langmuir (ECL)

Con el objeto de obtener los valores de adsorción máxima y constante de unión, se representan los valores de retención de Mn según la ECL.

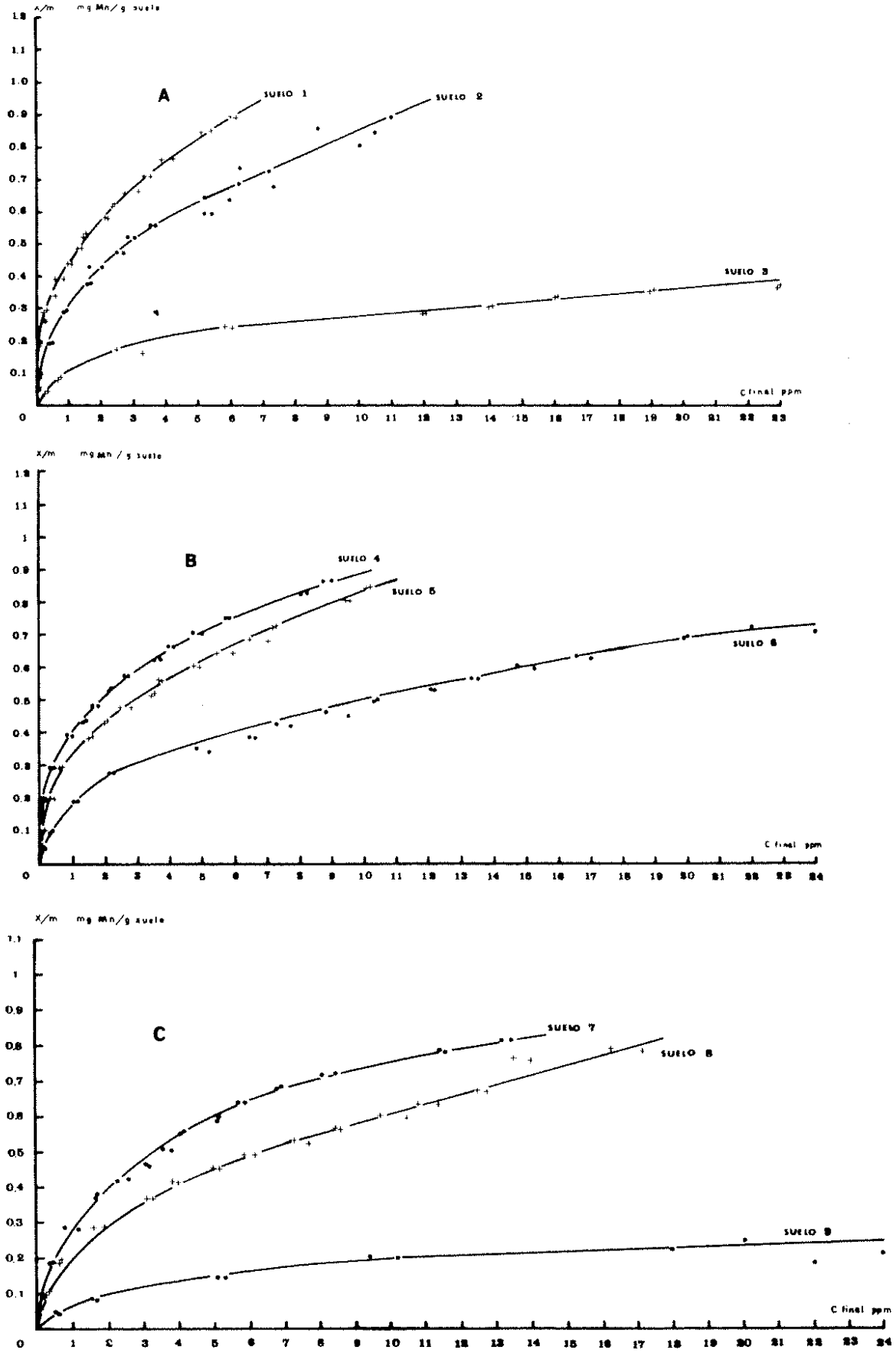

FIG. 1. Curvas de retención de Mn.

A. Cuenca del Jalón;
B. Cuenca del Ebro;
C. Cuenca del Gállego.

Como se puede apreciar en la figura 2 (A, B y C), en suelos cuyo contenido en arcilla es superior a un 15% se obtienen, exceptuando el número 7, resultados análogos, es decir, se observan tres pendientes diferentes, que parecen indicar la existencia de tres procesos distintos de adsorción. Por el contrario, en el caso de los suelos arenosos, se distinguen solamente dos (figura 2 D).

En el primer caso, los procesos citados corresponden a tres diferentes rangos de concentraciones, es decir, a una concentración baja de elemento en la solución final, a otra media y, por último, a una concentración alta. En los suelos arenosos solamente se caracterizan las situaciones correspondientes a estos dos últimos rangos.

Como también se puede ver en estas representaciones, para la mayoría de los suelos de textura media y fina (números 2, 4 y 5), existe un primer cambio de pendiente muy marcado, lo que parece indicar la existencia de dos lugares definidos de adsorción. Hay que hacer notar la excepción de los correspondientes al valle del Gállego, donde o no se observa el primer lugar, correspondiente a la zona de bajas concentraciones (suelo 7), o el cambio de pendiente no es tan marcado (suelo 8), lo cual podría ser debido a que el segundo proceso se inicie antes de completarse el primero.

Avala este último supuesto el hecho de que la adsorción máxima teórica calculada según la ECL sea superior a la adsorción observada en el punto de inflexión de la gráfica, como muestran los valores del cuadro 4. De la observación de los datos del mismo cuadro se deduce que tanto en el punto de inflexión situado entre los dos pro-

CUADRO 4. — *Relación entre los valores observados de adsorción de Mn en cada punto de inflexión (P.I.) y adsorciones máximas calculadas por la ecuación convencional de Langmuir (CL) y por la ecuación modificada de Langmuir (ML) en cada paso (en mg/g suelo).*

		Adsorción					
	Suelo	*Máxima*	*Paso I*	*Observada*	*Máxima*	*Paso I + II*	*Observada*
Cuenca	*número*	*CL*	*ML*	*1.º P.I.*	*CL*	*ML*	*2.º P.I.*
Jalón	1	0,40	0,33	0,40	0,94	0,90	0,72
	2	0,20	0,17	0,20	0,81	0,77	0,58
	3	0,32	0,30	0,30	0,56	0,51	—
Ebro	4	0,43	0,41	0,43	0,86	0,81	0,66
	5	0,34	0,43	0,34	0,77	0,74	0,57
	6	0,25	0,11	0,25	0,47	0,46	0,40
Gállego	7	0,69	0,45	0,43	1,03	1,01	—
	8	0,37	0,32	0,30	0,76	0,77	0,55
	9	0,21	0,19	0,15	0,37	0,38	—

CUADRO 5. — *Valores de adsorción máxima y constante de unión según la ecuación convencional de Langmuir para el Mn, expresados en mg Mn/g de suelo y ppm⁻¹ respectivamente.*

Cuenca	Suelo número	Arcilla %	CEC mg Mn/g suelo	Paso I		Paso II		Paso I + II		Paso III		Paso I + II + III	
				K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2
Jalón	1	39,81	10,33	20,19	0,40	—	0,54	0,84	0,94	—	0,39	0,33	1,33
	2	27,05	7,47	48,82	0,20	—	0,61	0,59	0,81	—	0,58	0,15	1,39
	3	11,94	2,86	0,50	0,32	—	0,24	0,09	0,56	—	—	—	—
Ebro	4	52,43	8,35	9,40	0,43	—	0,43	0,76	0,86	—	0,27	0,34	1,13
	5	39,75	7,91	6,34	0,34	—	0,43	0,65	0,77	—	0,54	0,17	1,31
	6	16,77	5,93	2,77	0,25	—	0,22	0,66	0,47	—	0,65	0,08	1,12
Gállego	7	39,97	7,25	0,67	0,69	—	0,34	0,28	1,03	—	—	—	—
	8	21,09	5,50	1,60	0,37	—	0,39	0,29	0,76	—	1,42	0,04	2,18
	9	8,28	3,30	0,47	0,21	—	0,16	0,09	0,37	—	—	—	—

Donde:

K_1 = Constante de unión.
K_2 = Adsorción máxima.
CEC = Producto del CEC medido tal como se indica en la metodología por el peso equivalente del Mn.

cesos detectados en los suelos arenosos (números 3 y 6), como en el existente entre los dos últimos procesos del resto de los suelos, tampoco se completan totalmente estos mecanismos.

Todo esto nos indica que, a concentraciones de más de 1 ppm de Mn en la solución final, pueden actuar varios lugares para la adsorción de una forma simultánea, si bien esto no implica que concluyan a la misma concentración en la solución final.

Así pues, habrá necesidad de utilizar la ECL generalizada, citada en la metodología, para hallar las constantes de unión y adsorciones máximas en cada caso.

Los valores de retención máxima (K_2) y constantes de unión (K_1) obtenidos por la ya citada ECL se expresan en el cuadro 5 como mg de Mn/g de suelo y 1/mg respectivamente, unidades usadas anteriormente por UDO, BOHN y TUCKER (1970) y SHUMAN (1975).

Al usar este tipo de ecuación se presenta el problema de que describe un proceso de forma conjunta, es decir, que si hay varios mecanismos es difícil conocer las características (K_2 y K_1) de cada uno por separado. A fin de evitar estos inconvenientes se han ensayado los métodos de corrección propuestos por SYERS (1973) y utilizados por ELEIZALDE (1978), consistentes en representar (x/m)" frente a C/(x/m)" o bien frente a C"/(x/m)", donde:

$$(x/m)'' = (x/m) - (x/m)_0$$
$$C'' = C - C_0$$
$$C_0 = \text{concentración de la solución final para } (x/m)_0$$

Sin embargo, ambas representaciones proporcionan valores que no parecen fiables (expresados en el cuadro 6, para algunos suelos),

CUADRO 6.—*Valores de adsorción máxima (K_2) obtenidos según las correcciones propuestas para la ecuación convencional de Langmuir, y por diferencia, expresadas en mg Mn/g suelo, junto con el coeficiente de correlación en cada caso.*

Cuenca	Suelo número	Paso I* K_2	Paso I* r	Paso (I+II)* K_2	Paso (I+II)* r	Paso II* K_2	Paso II* r	Paso II** K_2	Paso II** r	Paso II*** K_2	Paso II*** r
Jalón	1	0,40	0,988**	0,94	0,992**	0,54	—	0,20	0,646*	1,13	0,580*
	2	0,20	0,994**	0,81	0,986**	0,61	—	8,45	0,116	0,73	0,933**
Ebro	4	0,43	0,983**	0,86	0,997**	0,43	—	0,04	0,620*	1,44	0,234
	5	0,34	0,921**	0,77	0,9[illegible]	[illegible]	—	0,19	0,775**	0,81	0,742*
	6	0,25	0,980**	0,47	0,997*	0,22	—	0,14	0,928**	0,15	0,968**

I*, II* Valores obtenidos sin corrección (C/(x/m) frente a C).
II** Valores obtenidos corrigiendo (x/m). (C/(x/m) - $(x/m)_0$ frente a C).
II*** Valores obtenidos corrigiendo (x/m) y C. ((C-Co)/(x/m) - $(x/m)_0$ frente a (C-Co)).
* Significativo al 5 %.
** Significativo al 1 %.

debido a la dispersión de los puntos que, como ya indica SHUMAN (1975), podría explicarse por los bajos valores de (x/m).

En consecuencia, se estima que el valor más correcto de la adsorción máxima (K_2) para el segundo lugar (o lugar II), es la diferencia entre el obtenido para la situación I + II y el correspondiente al primer lugar (o lugar I). Lo mismo puede decirse para el cálculo del lugar III, cuya adsorción máxima será la diferencia entre la de la situación I + II + III y la obtenida para la situación I + II.

Usando este método no hallaremos, salvo en el caso del lugar I, constantes de unión que correspondan exclusivamente a un proceso, sino constantes totales para la suma de varios mecanismos.

Dentro de cada cuenca, el valor de la constante de unión es mayor en los suelos con un contenido de arcilla superior al 20% que en los arenosos. Al aumentar el rango de concentraciones, la constante disminuye, siendo de 10 a 25 veces inferior para el segundo proceso en los suelos arcillosos y medios. En los arenosos es unas 6 veces inferior a la constante para el primer proceso.

Tanto la adsorción en el lugar I como en el lugar II influye casi igualmente en el valor de adsorción máxima total para los lugares (I + II), en suelos con un contenido en arcilla superior al 15%. En suelos arenosos se mantiene la misma circunstancia, a pesar de que el punto de inflexión se presente a valores de concentración de la solución de equilibrio más altos. En algunos suelos de las tres cuencas (los de contenido en arcilla más alto) se puede observar un tercer lugar de adsorción.

No obstante, para este último proceso se obtienen valores de adsorción máxima que no parecen lógicos, ya que en suelos con mayor contenido de arcilla, la adsorción es menor que en otros con menos contenido en este constituyente. Es difícil conocer la naturaleza de este hecho que ocurre al rango más alto de concentraciones y que, a pesar de la extrema complejidad del comportamiento del Mn en estas condiciones podría explicarse por la formación de compuestos de este elemento que puedan desarrollar nuevas superficies de adsorción.

Ecuación de Langmuir modificada (ELM)

Se han trazado los valores de retención de Mn de acuerdo a la ELM en la figura 3 (A, B, C y D). También en este caso se observa que existen diferencias entre los suelos con distinto contenido en arcilla y origen. Así, los suelos de la cuenca del Jalón con un contenido en arcilla superior al 15% presentan tres pendientes diferentes, como

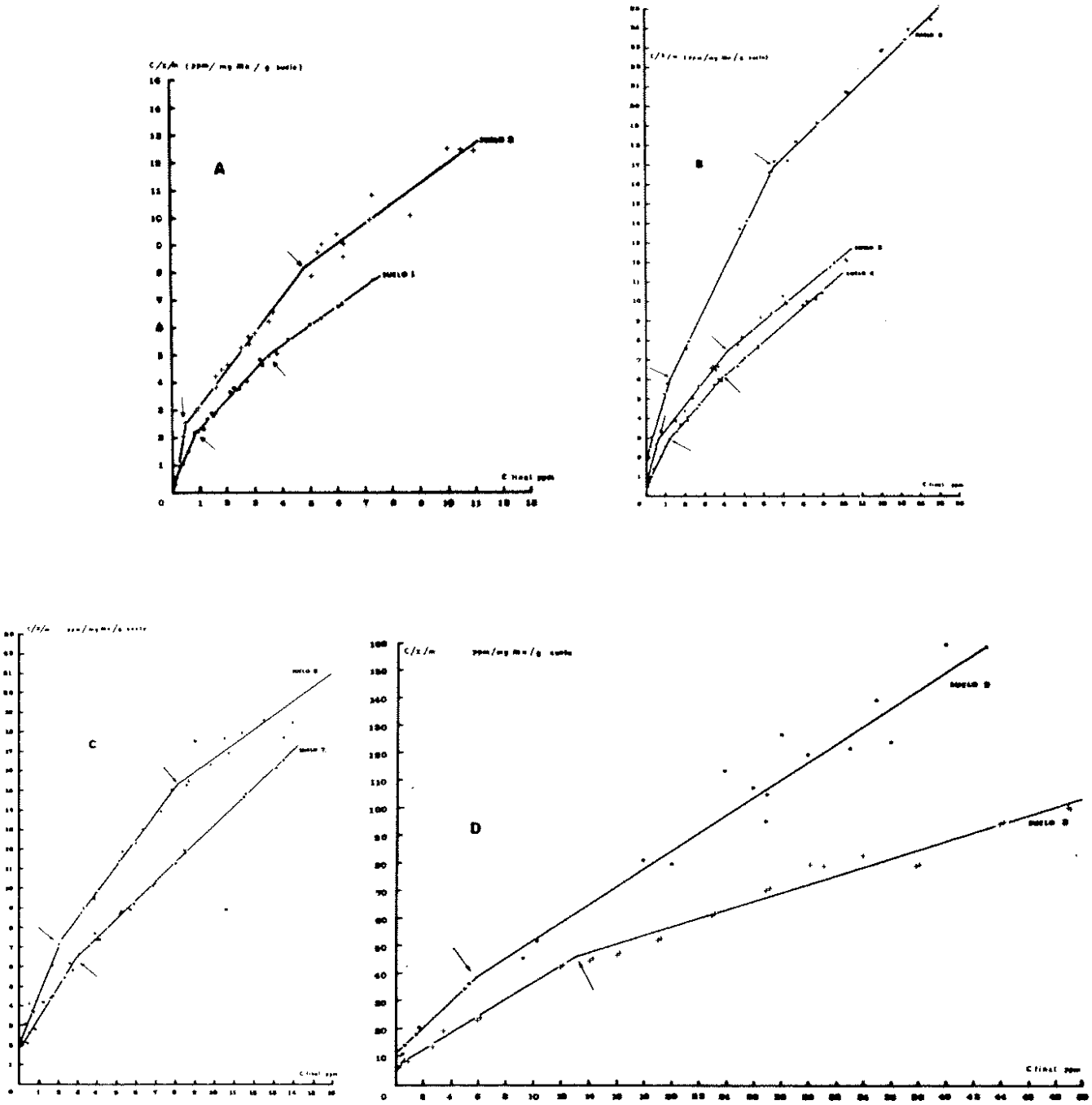

FIG. 2. Isotermas de adsorción de Mn según la Ecuación Convencional de Langmuir.

A. Cuenca del Jalón;
B. Cuenca del Ebro;
C. Cuencia del Gállego;
D. Suelos arenosos.

puede verse en la figura 3A, que corresponden a tres niveles de concentración en la solución final.

En los de la cuenca del Ebro la situación es similar (figura 3B), es decir, que al aumentar el contenido en arcilla se observa la posibilidad de un tercer lugar de adsorción, siempre a altas concentraciones de Mn en la solución final.

Sin embargo, se presentan dificultades en la elaboración de la figura 3C, correspondiente al valle del Gállego, debido a que los valores son muy variables para el lugar de baja concentración de Mn, provocando una dispersión de los puntos.

Finalmente, en los suelos arenosos, como son los representados en la figura 3D, se observa el mismo problema, con la diferencia de que se distinguen solamente dos lugares de adsorción.

A pesar de todo ello, como se quiere conocer en qué medida refleja la ELM los valores de adsorción máxima y constante de unión (K_1 y K_2) de estos suelos aluviales, se les calcula y se les incluye en el cuadro 7.

Como puede verse en el lugar I, los valores de constantes de unión no son directamente proporcionales al porcentaje de arcilla en la cuenca del Jalón. Se presenta la misma situación en los suelos de las cuencas restantes.

Estos valores disminuyen fuertemente al aumentar la concentración de Mn en la solución de equilibrio y se hacen del orden de 5 a 100 veces menores, de acuerdo al contenido de arcilla, en los suelos de la cuenca del Jalón, mientras que en los de las demás cuencas la diferencia, en cuanto a contenido de arcilla se refiere, no es tan grande entre los diferentes rangos de concentración final de elemento en solución y supone valores de 4 a 20 veces inferiores a los correspondientes al lugar I.

En cuanto a la adsorción máxima (K_2), para bajas concentraciones se observa una relación dentro de cada cuenca con el contenido de arcilla, excepto en el caso del suelo arenoso de la cuenca del Jalón (número 3), el cual muestra un valor de adsorción máxima ligeramente superior al suelo de textura media (número 2). Este hecho se puede explicar porque el suelo citado presenta este primer proceso a una concentración superior y, por lo tanto, podría corresponder a un proceso físico diferente.

En el lugar I + II, los valores de adsorción máxima calculados parecen seguir el mismo comportamiento, que se considera como lógico, en todos los suelos.

Este comportamiento se mantiene para los valores de adsorción máxima correspondientes al rango más alto de concentraciones estudiado, excepto para los suelos de la cuenca del Ebro, en los que

CUADRO 7. — *Valores de adsorción máxima y constantes de unión según la ecuación modificada de Langmuir para el Mn, expresados en mg Mn/g de suelo y ppm⁻¹ respectivamente.*

Cuenca	Suelo número	Arcilla %	CEC* mg Mn/g suelo	Paso I		Paso II		Paso I + II		Paso III		Paso I + II + III	
				K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2
Jalón	1	39,81	10,33	40,32	0,33	—	0,57	0,94	0,90	—	0,45	0,33	1,35
	2	27,05	7,47	101,01	0,17	—	0,60	0,67	0,77	—	0,43	0,21	1,20
	3	11,94	2,86	0,63	0,30	—	0,21	0,13	0,51	—	—	—	—
Ebro	4	52,43	8,35	7,12	0,41	—	0,40	0,90	0,81	—	0,30	0,36	1,11
	5	39,75	7,91	3,08	0,43	—	0,31	0,74	0,74	—	0,51	0,19	1,25
	6	16,77	5,93	14,97	0,11	—	0,35	0,70	0,46	—	0,67	0,08	1,13
Gállego	7	39,97	7,25	1,42	0,45	—	0,56	0,30	1,01	—	—	—	—
	8	21,09	5,30	1,71	0,32	—	0,45	0,28	0,77	—	0,70	0,07	1,47
	9	8,28	3,30	0,53	0,19	—	0,19	0,08	0,38	—	—	—	—

Donde:

K_1 = Constante de unión.
K_2 = Adsorción máxima.
CEC* = Producto del CEC medido tal como se indica en la metodología por el peso equivalente del Mn.

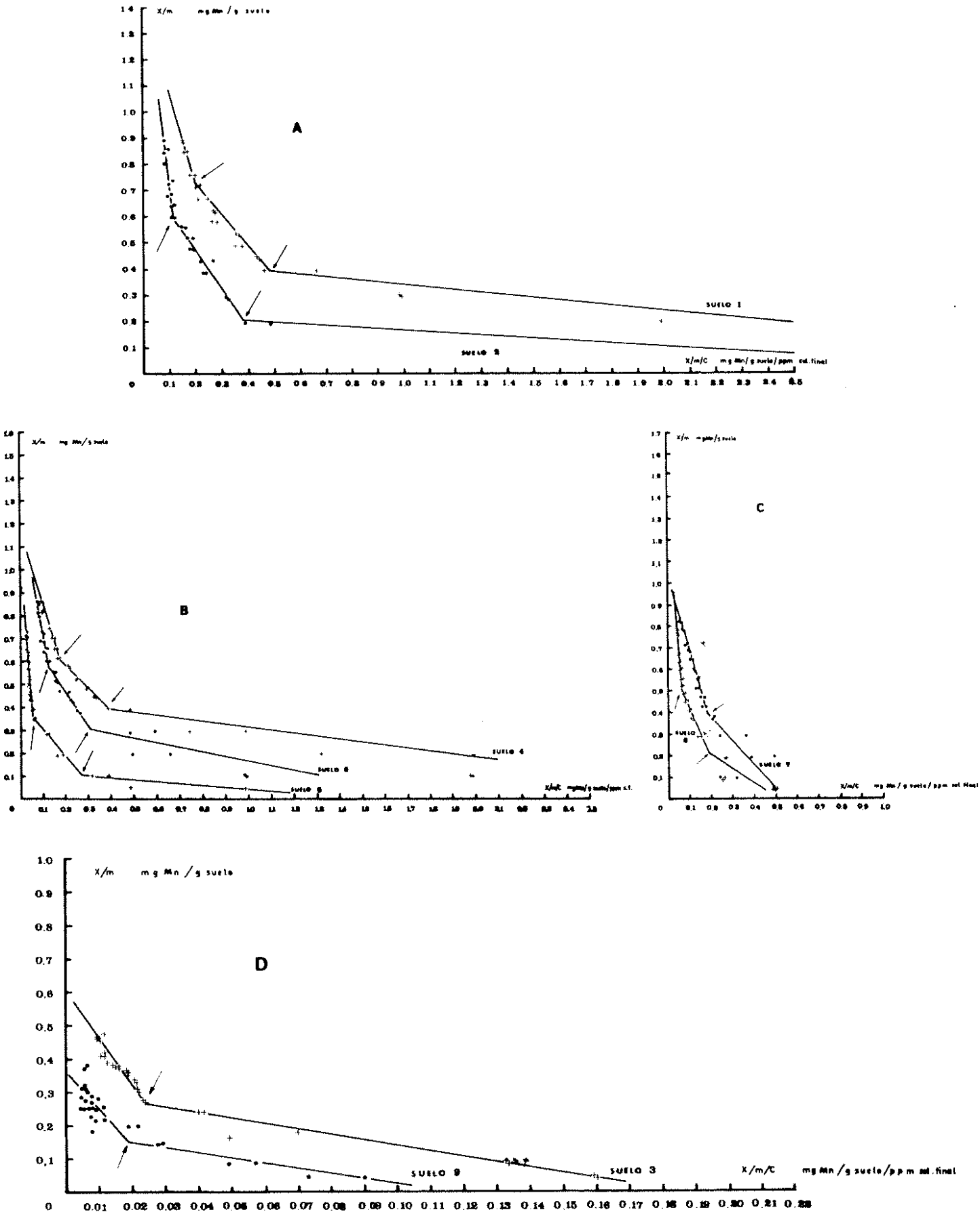

FIG 3. Isotermas de adsorción de Mn según la Ecuación Modificada de Langmuir.

A. Cuenca del Jalón;
B. Cuenca del Ebro;
C. Cuenca del Gállego;
D. Suelos arenosos.

existe una falta de correlación con el contenido de arcilla y CO_3Ca. Esto hace suponer la existencia a estas concentraciones más altas de Mn de otros fenómenos, diferentes a los de intercambio y que quizás se puedan explicar en términos de procesos de precipitación.

Ecuación de Boyd

Como ya se ha citado en la metodología, se ha utilizado tanto la resolución de la forma original propuesta por HARTER y BAKER (1977), como la forma lineal.

Los resultados obtenidos con la primera se indican en el cuadro 8. Se han efectuado los cálculos para dos grupos de puntos en cada suelo y al contrario de lo observado por los autores citados, en este caso los valores de adsorción máxima y constante de unión dependen de los puntos elegidos para el cálculo. Este hecho parece indicar la existencia de una relación entre las variables que no sea lineal simple.

CUADRO 8.—*Valores de las constantes de unión para Mn adsorbido (b_1), desorbido (b_2) y de las adsorciones máximas (K_2) según la ecuación de HARTER y BAKER.*

Cuenca	*Suelo número*	b_1 *l/mg*	b_2 *l/mg*	K_2 *mg Mn/g suelo*
Jalón	1	0,27	−0,05	−1,63
		−0,66	−0,07	2,09
	2	0,92	0,09	1,61
		−0,98	−0,11	1,46
	3	0,12	0,08	0,06
		0,78	0,17	0,53
Ebro	4	−0,10	−0,04	7,1
		32,89	1,91	1,31
	5	0,23	−0,36	−0,63
		−0,11	−0,11	7,16
	6	0,65	−0,01	0,46
		6,22	−0,18	−1,16
Gállego	7	0,45	−0,03	0,35
		−1,29	−0,34	2,29
	8	0,17	−0,04	0,00
		0,25	0,03	1,37
	9	0,04	−0,05	0,21
		0,09	−0,29	−0,23

Por otro lado, el que muchas de las constantes de unión e incluso algunas adsorciones máximas sean negativas, hace pensar que la suposición normalmente asumida para la resolución de este tipo de ecuaciones de que $C_2 = C_{1\ inicial} - C_1$ no sea correcta. En efecto, midiendo las concentraciones de Ca^{++} y Mg^{++} a lo largo del proceso, se puede observar que estas últimas no crecen en la medida que haría suponer la cantidad de Mn adsorbida, circunstancia que sin duda está relacionada con la solubilidad de los respectivos carbonatos.

Para la resolución de la forma lineal de esta ecuación se ha utilizado por esta razón, tanto la suposición citada como la aproximación consistente en considerar la concentración de elemento desorbido como igual a la suma de Ca^{++} y Mg^{++} en la solución de equilibrio (ecuación 2).

Los resultados obtenidos con los dos tipos de representaciones se expresan en el cuadro 9. También se indica en la figura 4 (A y B) la forma típica de éstas para algunos suelos.

CUADRO 9.—*Valores de las constantes de unión (K_1), adsorciones máximas (K_2) y coeficientes de correlación (r) para las formas lineales de la ecuación de* BOYD.

Cuenca	*Suelo número*	$C_2 = C_1$ *inicial* - C_1			$C_2 = (Ca^{++} + Mg^{++})$		
		K_2	K_1	r	K_2	K'_1	r
Jalón	1	1,00	0,53	0,93**	0,91	2,54	0,96**
	2	1,18	0,14	0,83**	0,94	0,92	0,94**
	3	0,65	0,02	0,88**	0,51	0,12	0,97**
Ebro	4	1,04	0,31	0,94**	0,90	0,14	0,97**
	5	1,41	0,10	0,89**	0,91	0,10	0,95**
	6	1,75	0,02	0,77**	0,79	0,01	0,96**
Gállego	7	—	—	—0,19	1,05	0,50	0,98**
	8	—	—	—0,36	0,98	0,27	0,95**
	9	0,40	0,01	0,89**	0,38	0,46	0,97**

* = Significativo al 5 %. K_2 en (mg Mn/g suelo);
** = Significativo al 1 %. K_1 en (m Eq desorbido/m Eq adsorbido) $\times 10^{-2}$;
K'_1 en (mM desorbido/mg adsorbido).

Se puede apreciar en primer lugar que los coeficientes de correlación son mayores en la segunda representación que en la primera, en la que incluso son negativos para algunos suelos.

De la observación de la figura, así como del menor ajuste de esta ecuación a los datos experimentales, parece deducirse que la relación entre variables no es estrictamente lineal. Así, en la figura se indican los valores correspondientes a los puntos de inflexión de las isotermas

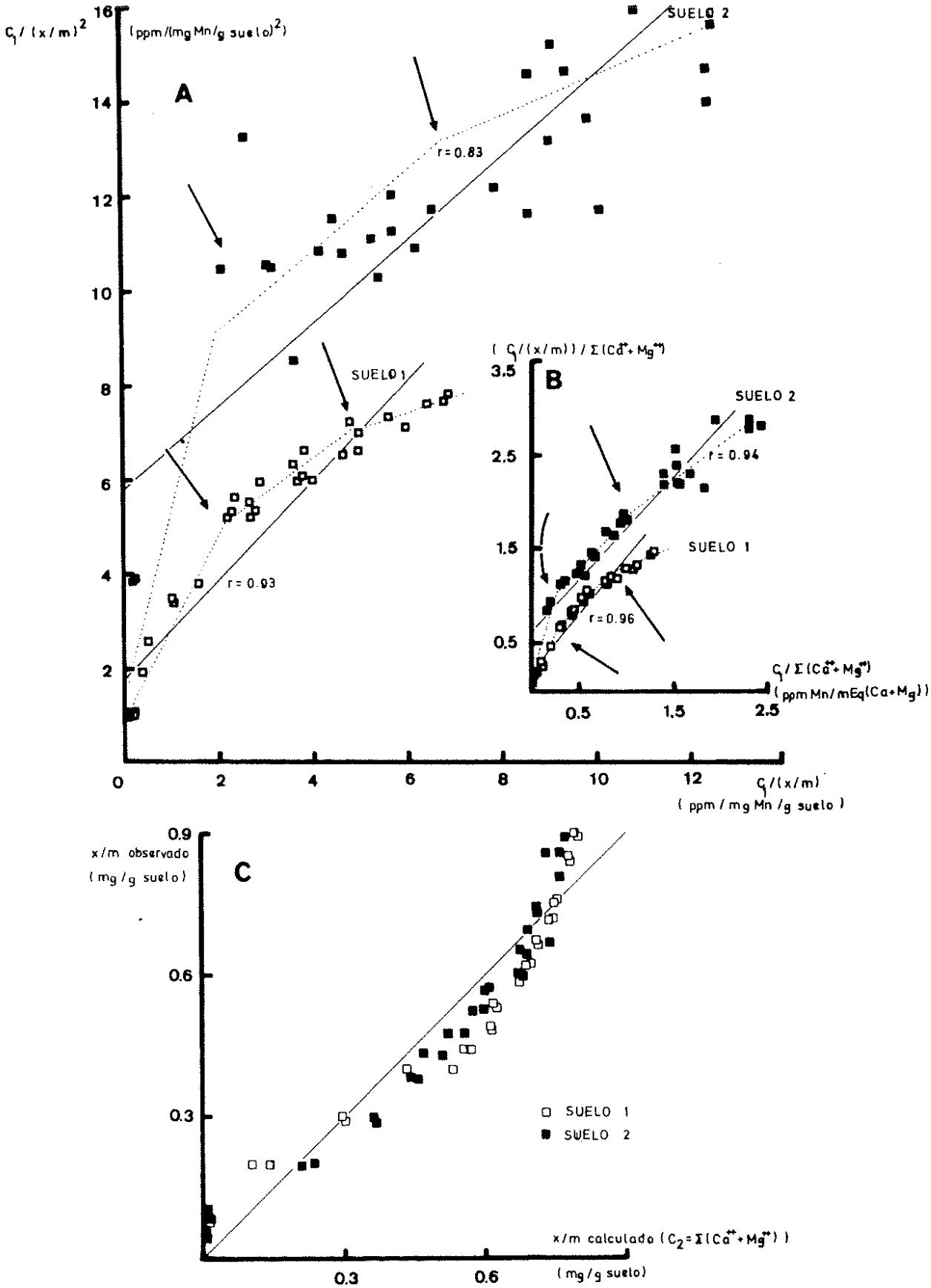

FIG. 4. Isotermas de adsorción de Mn según la forma lineal de la Ecuación de Boyd.

A. Ecuación original ($C_2 = C_{1\,inicial} - C_1$);
B. Ecuación modificada ($C_2 = (Ca^{++}) + (Mg^{++})$);
C. Correlación entre los valores de x/m observado y calculado.

de Langmuir y se observa que estos mismos puntos parecen marcar también aquí cambios de pendiente.

Igualmente en la figura 4 C, en la que se representan adsorciones calculadas según la ecuación (2) frente a las observadas experimentalmente, se aprecia una desviación en las partes distales de la representación.

Por otro lado, existe una correlación entre los valores de constante de unión y el contenido de arcillas y CO_3Ca del suelo, mientras que se aprecian inversiones en los valores de adsorción máxima para los suelos del Ebro y Jalón del tipo de los ya citados para la ECL y ELM.

Estos valores de adsorción máxima son inferiores a los totales obtenidos con las ECL y ELM y algo superiores a los correspondientes al paso I + II, como cabía esperar al utilizar una relación lineal de este tipo.

DISCUSION

Así pues, la introducción de una corrección en las isotermas que considere el efecto de los iones desorbidos no lleva, en este caso, a una relación lineal simple del tipo de las citadas por GRIFFIN y AU (1975) y HARTER y BAKER (1977). De esto parece concluirse que se deben utilizar en el estudio de estos suelos isotermas de adsorción que consideren varios mecanismos.

De las ecuaciones generalizadas para varios procesos de sorción la más apropiada ha sido, en este caso, la Convencional de Langmuir, debido principalmente a dos razones. En primer lugar, a valores bajos de concentración (lugar I), los bajos valores de x/m producen una dispersión de los puntos en la Modificada de Langmuir, lo que induce una deficiente correlación entre las variables que relaciona esta ecuación y, por tanto, una mayor inseguridad en la determinación de la adsorción máxima (ordenada en el origen) y de la constante de unión (inversa de la pendiente) (cuadro 10). En segundo lugar, el uso de ambas ecuaciones comporta, en este caso, operaciones similares de cálculo, por lo que no se puede citar en este sentido ninguna ventaja a favor de una u otra ecuación. Por todo lo antedicho, parece más lógico el uso en estudio posteriores de la Ecuación Convencional, aunque a fines cualitativos ambas proporcionen conclusiones muy parecidas.

CUADRO 10. — *Valores de los coeficientes de correlación para la adsorción de Mn en cada paso, obtenidos con el uso de la Ecuación Convencional de Langmuir (r_1) y de la Ecuación Modificada de Langmuir (r_2).*

		Adsorción de Mn					
		I		*I + II*		*I + II + III*	
Cuenca	*Suelo número*	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2
Jalón	1	0,988**	0,739*	0,992**	0,940**	0,994**	0,947**
	2	0,999**	0,635	0,986**	0,956**	0,945**	0,727**
	3	0,995**	0,970**	0,937**	0,705**	—	—
Ebro	4	0,983**	0,890**	0,997**	0,986**	0,998**	0,980**
	5	0,921**	0,860**	0,989**	0,892**	0,990**	0,936**
	6	0,980**	0,723	0,997**	0,977**	0,993**	0,990**
Gállego	7	0,911**	0,616	0,999**	0,980**	—	—
	8	0,898**	0,810*	0,997**	0,996**	0,789**	0,809**
	9	0,994**	0,988**	0,920**	0,526**	—	—

* = Significativo al 5 %.
** = Significativo al 1 %.

Todos los procesos de orden fisico-químico como los que se están estudiando se han producido al intervenir una fase sólida y otra líquida. La primera está compuesta por los constituyentes del suelo, como arcillas, carbonato cálcico, óxidos e hidróxidos y materia orgánica, todos ellos en forma de partículas de tipo coloidal, sobre las que se producen todos aquellos procesos denominados conjuntamente sorción de un elemento. Así pues, las diferentes correlaciones entre cantidad adsorbida y cada componente de la fase sólida proporcionarán una indicación de la forma en la que se produce la sorción, así como de los cambios que se pueden presentar en la misma.

A un rango de concentraciones bajas de Mn en la solución final se ve que existe una correlación significativa entre los valores de adsorción máxima y los porcentajes de carbonato cálcico total (r = 0,907*) y arcilla (r = 0,878*), mientras que la correlación con el carbonato cálcico activo (r = 0,682), capacidad de intercambio catiónico (r = = 0,428) y materia orgánica (r = 0,383) (cuadro 11) es muy baja. Efectuado el análisis de regresión múltiple lineal, para las (2) y (3) variables más significativas, proporciona valores de (R = 0,920) y (R = = 0,967) respectivamente (cuadro 12). Todo esto hace pensar que en este primer proceso se produzca la conjunción de dos fenómenos, es decir, por un lado de adsorción física, indicado por la alta correlación con el carbonato cálcico total, sobre la superficie de este cons-

CUADRO 11. — *Matriz de correlaciones.*

	KUMN	*KDMN*	*KTMN*	*CLAY*	*CZAC*	*CZTO*	*MORG*	*FESO*	*CECA*	*PEHA*
KUMN	1,000									
KDMN	0,548	1,000								
KTMN	0,125	0,719*	1,000							
CLAY	0,678	0,829**	0,316	1,000						
CZAC	0,682	0,871**	0,421	0,881**	1,000					
CZTO	0,907*	0,307	0,203	0,354	0,521	1,000				
MORG	−0,323	0,441	0,253	0,117	0,346	−0,230	1,000			
FESO	−0,299	0,121	0,094	−0,118	0,059	−0,453	0,816**	1.000		
CECA	0,428	0,910**	0,465	0,855**	0,851**	0,423	0,437	0,120	1,000	
PEHA	0,025	0,265	−0,078	0,329	0,214	−0,651	0,397	0,601	0,148	1,000

Donde:

KUMN = Adsorción máxima para el Mn en el paso I.
KDMN = Adsorción máxima para el Mn en el paso I + II.
KTMN = Adsorción máxima para el Mn en el paso I + II + III.
CLAY = % de arcilla.
CZAC = % de carbonato cálcico activo.
CZTO = % de carbonato cálcico total.
MORG = % de materia orgánica.
FESO = % Fe soluble en citrato + % Fe soluble en oxalato.
CECA = Capacidad de intercambio catiónico.
PEHA = pH del suelo en Cl_2Ca 0,1 M.

CUADRO 12. — *Análisis de regresión múltiple lineal para la adsorción máxima como variable independiente y las (dos) y (tres) variables dependientes más significativas en cada caso.*

		Máxima correlación simple		*Regresión múltiple para 2 variables*			*Regresión múltiple para 3 variables*		
Elemento	*Paso*	*Variable*	*r*	*Ecuación Y =*	*r*	*Análisis de varianza*	*Ecuación Y =*	*r*	*Análisis de varianza*
Mn	I	X_4	0,908*	$-0,089+0,012\ X_4+0,004\ X_2$	0,920	n.s.	$-0,125+0,013\ X_4-0,005\ X_2+0,003\ X_1$	0,935	n.s.
	I + II	X_3	0,910**	$0,029+0,177\ X_3+0,020\ X_2$	0,928	s.1 P.C.	$0,027+0,179\ X_3+0,021\ X_2-0,001\ X_1$	0,928	s.5 P.C.
	I + II + III	X_3	0,465	$0,508+0,228\ X_3+0,011\ X_2$	0,468	n.s.	$0,404+0,346\ X_3+0,045\ X_2-0,018\ X_1$	0,519	n.s.

Donde:

Y = Adsorción máxima en mg/g suelo.
X_1 = % de arcilla.
X_2 = % de carbonato cálcico activo.
X_3 = Capacidad de intercambio catiónico en mE/100 g de suelo.
X_4 = % Carbonato cálcico total.
* = Significativo al 5%.
** = Significativo al 1%.

En el análisis de varianza:

n.s. = No significativo.
s.5 P.C. = Significativo al 5%.
s.1 P.C. = Significativo al 1%.

tituyente y otro de intercambio iónico, indicado por la correlación con la arcilla. Existen algunos trabajos (JUNIRAK y BAUER, 1947) que indican la existencia de este tipo de procesos de adsorción física sobre carbonato cálcico puro, a bajas concentraciones (1 ppm.). Este parece ser también nuestro caso, ya que esta correlación no se mantiene al aumentar la concentración de Mn en la solución final.

En efecto, a rangos superiores de elemento añadido, como es el caso del segundo proceso (lugar I + II), se observa un aumento de la correlación de la adsorción máxima con la capacidad de intercambio catiónico (r = 0,910**) y con los porcentajes de carbonato cálcico activo (r = 0,871**) y arcilla (r = 0,829**), mientras que disminuye la correlación con el carbonato cálcico total (0,307). Todo esto indica el predominio en este lugar de adsorción de reacciones de intercambio iónico. El análisis de regresión múltiple lineal para las (2) y (3) variables más significativas de un valor da R = 0,928 en ambos casos, indicando a su vez el correspondiente análisis de varianza una significación del 1 y 5 por ciento respectivamente.

A concentraciones mayores (lugar I + II + III) estos mecanismos parecen no ser los predominantes, ya que las correlaciones disminuyen (arcilla, r = 0,361 y carbonato cálcico, r = 0,421; CEC, r = 0,465). Los coeficientes de regresión múltiple son (R = 0,468) y (R = 0,519) para las (2) y (3) variables más significativas.

Se puede estudiar este problema bajo el punto de vista de las relaciones entre adsorción y capacidad de cambio. Las reacciones de intercambio están influenciadas por diversos factores, como composición catiónica del complejo de cambio, capacidad de intercambio y relación de iones en el sistema (BOLT y BRUGGENWERT, 1976), factores todos ellos que dependen principalmente de la cantidad y composición de las arcillas en un suelo determinado. Así, en nuestro caso tenemos diferentes valores de capacidad de cambio para los suelos estudiados, existiendo en cada una relación directa entre éste y el contenido de arcillas.

Si el proceso de adsorción es de intercambio catiónico, una vez saturada la fracción de la capacidad de cambio constituida por cationes de similar radio iónico y condiciones energéticas equivalentes, este proceso concluirá y dará paso a otro nuevo. Así se puede obtener alguna información de la comparación de las fracciones de la capacidad de cambio que se han saturado en cada uno de los procesos que ya se han diferenciado por otros medios anteriormente.

Siguiendo este criterio, en el cuadro 13 se han expresado los valores de adsorción máxima de Mn en cada caso como porcentaje de la capacidad de intercambio catiónico. Se observa como tendencia general un aumento de la substitución de un paso a otro, especial-

CUADRO 13.—*Valores de adsorción máxima según las ecuaciones convencional y modificada de Langmuir expresados en % del CEC para el Mn en los distintos procesos.*

		Ecuación convencional					*Ecuación modificada*				
Cuenca	*Número suelo*	*I*	*II*	*I + II*	*III*	*I + II + III*	*I*	*II*	*I + II*	*III*	*I + II + III*
Jalón	1	3,87	5,30	9,10	3,78	12,88	3,19	5,52	8,71	4,36	13,07
	2	2,68	8,24	10,84	8,24	18,60	2,28	8,03	10,31	5,75	16,06
	3	10,12	9,48	19,60	—	—	10,49	7,34	17,83	—	—
Ebro	4	5,14	5,16	10,30	3,23	13,53	4,91	4,79	9,70	3,59	13,29
	5	4,30	5,44	9,74	6,82	16,56	5,44	3,92	9,36	6,44	15,80
	6	4,22	3,70	7,92	10,97	18,89	1,86	5,90	7,76	11,30	19,06
Gállego	7	9,52	4,68	14,20	—	—	6,21	7,72	13,93	—	—
	8	6,74	7,08	13,82	25,85	39,67	5,82	8,18	14,00	12,73	26,73
	9	6,38	4,85	11,23	—	—	5,76	5,86	11,52	—	—

CUADRO 14.—*Cantidades de Ca y Mg en la solución final correspondientes a los puntos de inflexión de la figura 2, en mg/10 g de suelo y % del total intercambiable, para el caso de la adsorción de Mn.*

		Muestra en blanco				*1.er punto inflexión*				*2.º punto inflexión*				*Total intercambiable*	
Cuenca	*Número suelo*	*Ca*	*Mg*	*% Ca*	*% Mg*	*Ca*	*Mg*	*% Ca*	*% Mg*	*Ca*	*Mg*	*% Ca*	*% Mg*	*Ca*	*Mg*
Jalón	1	4,10	0,77	7,59	6,16	4,70	1,20	8,70	9,60	5,95	1,53	10,65	12,24	54,00	12,50
	2	3,40	0,87	6,73	7,90	3,25	1,00	6,44	9,10	4,60	1,48	9,11	13,45	50,50	11,00
	3	1,80	0,40	14,40	20,00	1,90	0,44	15,20	22,00	—	—	—	—	12,50	2,00
Ebro	4	2,60	0,53	4,64	4,41	3,40	0,85	6,07	7,08	4,35	1,06	7,77	8,83	56,00	12,00
	5	3,80	0,61	6,33	6,78	4,50	0,68	7,50	7,50	5,30	0,85	8,83	9,44	60,00	9,00
	6	3,70	0,63	8,04	14,82	6,00	0,86	13,00	20,24	—	—	—	—	46,00	4,25
Gállego	7	2,65	0,40	8,11	7,29	4,85	0,81	10,78	14,73	—	—	—	—	45,00	5,50
	8	2,80	0,46	6,91	11,50	3,50	0,66	8,64	16,50	4,80	0,75	11,85	18,75	40,50	4,00
	9	22,00	0,51	36,00	25,50	15,00	0,55	24,59	27,50	—	—	—	—	61,00	2,00

mente en suelos de texturas gruesas y medias, mientras que en el caso de suelos arcillosos se observa para el lugar III que la sustitución es inferior, indicando la posible preponderancia de procesos que no sean de intercambio.

En los suelos calizos, los lugares de intercambio están ocupados preferentemente por Ca^{++} y Mg^{++}, por lo que se ha estudiado también el comportamiento a lo largo de la sorción de cada uno de estos elementos. En el cuadro 14, en el que se expresan los valores de Ca^{++} y Mg^{++} intercambiado, para cada punto de inflexión de las isotermas, tanto en porcentaje de Ca^{++} y Mg^{++} totales intercambiados como en valor absoluto, se puede apreciar que el comportamiento de ambos es diferente.

Aunque la cantidad total de Ca^{++} intercambiable es muy superior a la de Mg^{++}, debido a que la mayor parte de los lugares de intercambio están ocupados por él, los porcentajes de la cantidad total intercambiable de cada elemento que se sustituyen por Mn, parece que indican una preferencia hacia la adsorción en los lugares ocupados por Mg^{++} en algunos casos. Estos coinciden con aquellos suelos de un contenido relativo de CO_3Ca mayor, como son los de textura media y fina de los valles del Jalón y Gállego. Sin embargo, el hecho podría ser debido a la precipitación de calcita con bajo contenido en Mg, lo que disminuiría la concentración de Ca en solución.

También en la figura 5 (A y B), donde se representa Ca^{++} intercambiado frente a Mg^{++} intercambiado, se puede apreciar este hecho comparando las curvas de sustitución con las correspondientes rectas teóricas que describen una sustitución sin preferencias. Como origen de estas rectas se ha tomado el punto obtenido con los valores de Ca^{++} y Mg^{++} en solución sin que haya intercambio (ensayo en blanco) y su pendiente es el cociente: Mg total intercambiable/Ca total intercambiable.

Hay que hacer notar aquí que se está trabajando con los puntos de inflexión obtenidos experimentalmente que, salvo en el paso I, no se corresponden exactamente con las adsorciones máximas y, por lo tanto, no se tiene un solo mecanismo en cada proceso, sino varios.

En esta misma figura 5 se observa que para los valores correspondientes a los puntos de inflexión de las isotermas también parece presentarse en algunos casos un cambio de pendiente. Este hecho vendría a confirmar la existencia de un cambio real en los procesos de adsorción en estos puntos de inflexión.

En la figura 6 se ve que al representar Mn fijado frente a Ca + Mg intercambiado parece darse la misma circunstancia citada anterior-

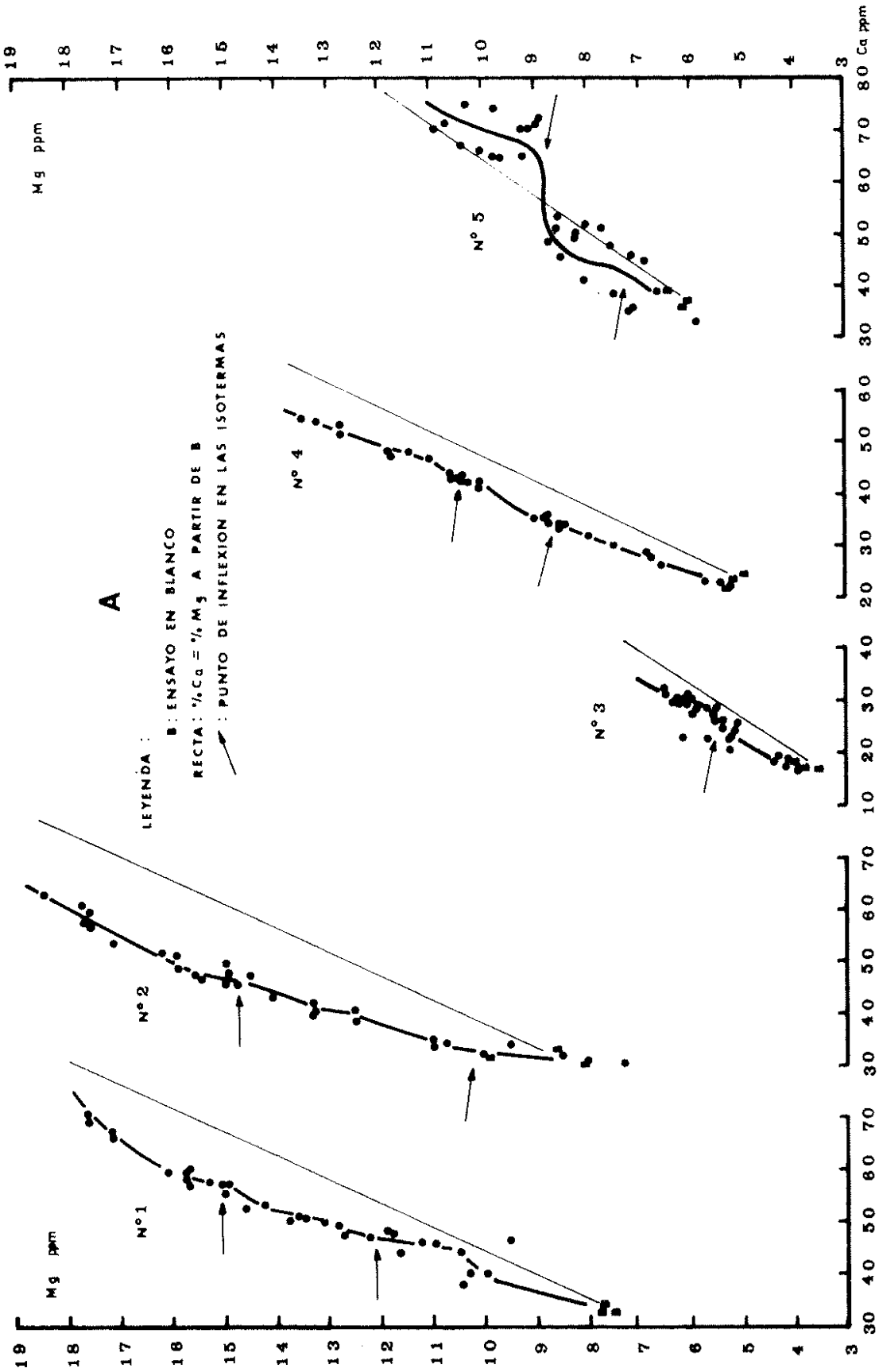

FIG. 5A. Relación entre Ca^{++} y Mg^{++} de intercambio para la adsorción de Mn en cada suelo.

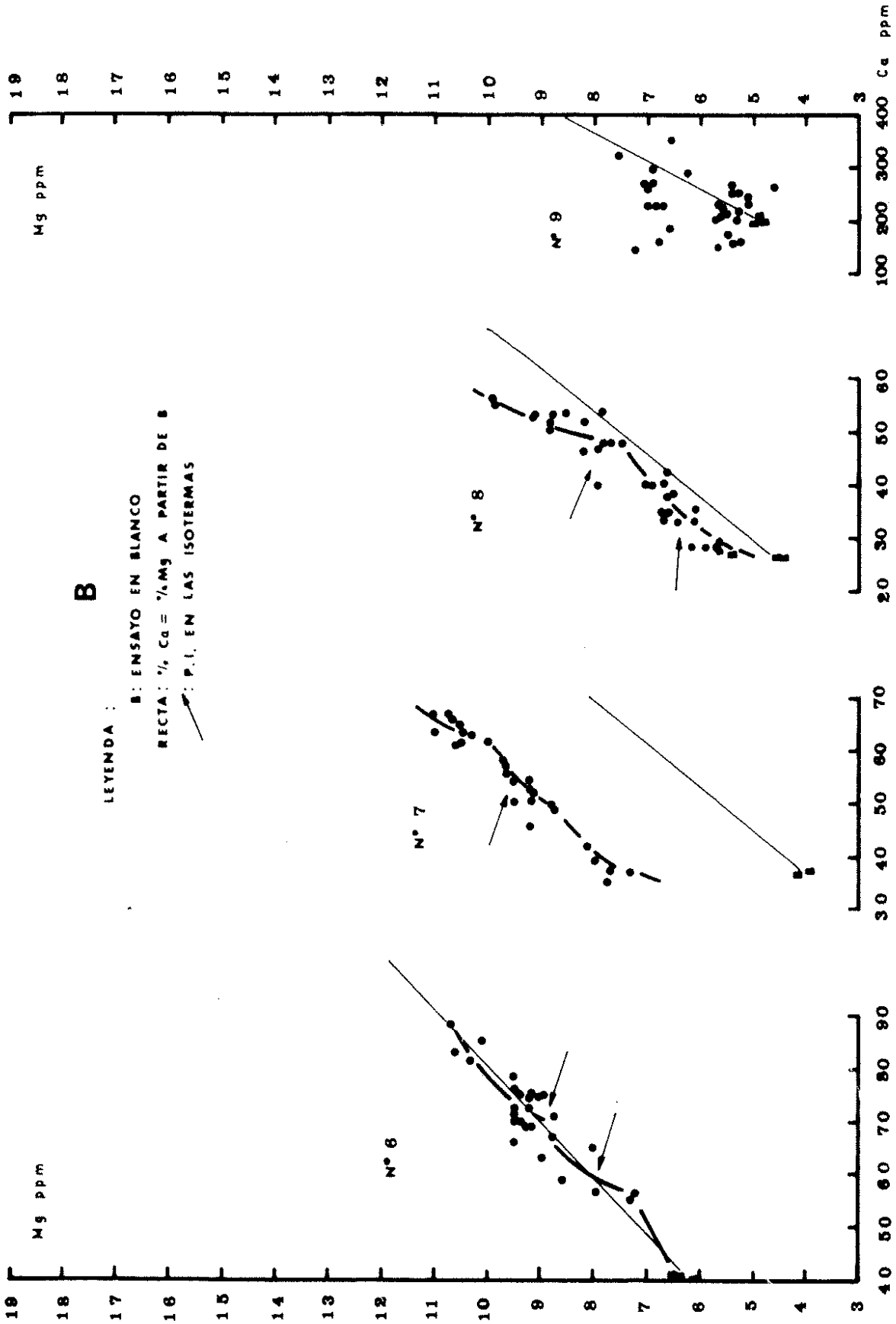

FIG. 5B. Relación entre Ca^{++} y Mg^{++} de intercambio para la adsorción de Mn en cada suelo.

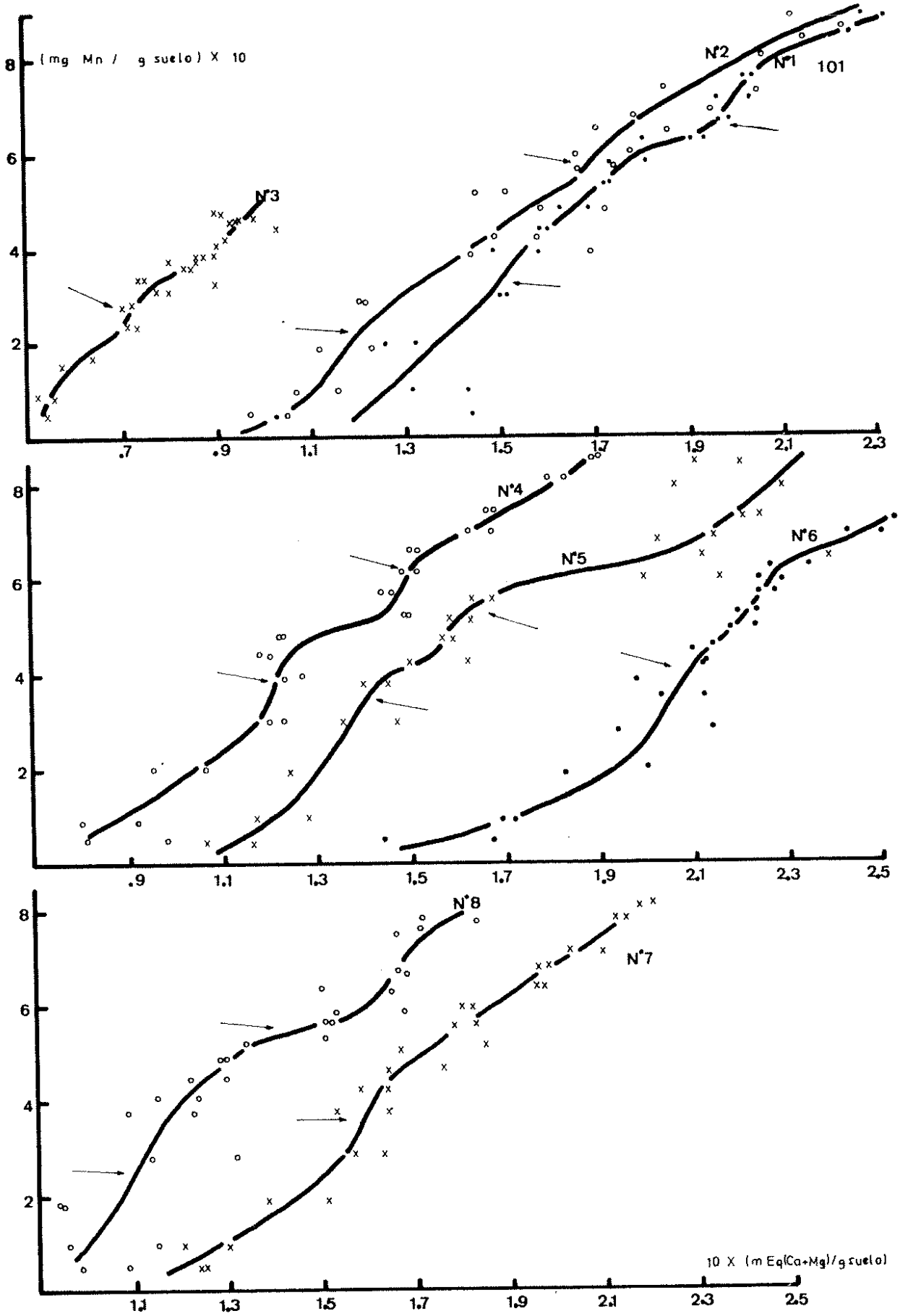

FIG. 6. Relación entre Mn adsorbido y $Ca^{++} + Mg^{++}$ intercambiados. Las flechas indican los puntos de adsorción en las isotermas.

mente, es decir, un cambio de pendiente en los valores correspondientes a los puntos de inflexión de las isotermas. En esta figura se ha omitido el suelo número 9, que por causas no bien conocidas proporciona valores erráticos y muy altos de Ca en todos los análisis realizados.

CONCLUSIONES

Las dos isotermas de Langmuir indican que dentro del proceso total de sorción existen varios mecanismos.

La Ecuación Convencional de Langmuir describe mejor que la Modificada los procesos de sorción sobre estos suelos aluviales. Existen, sin embargo, dificultades para aplicar las correcciones utilizadas hasta la fecha.

La introducción del efecto de los iones desorbidos no lleva a una relación lineal simple, sino que se sigue apreciando la complejidad del proceso.

Como consecuencia de lo anterior, la resolución de la ecuación de Boyd propuesta por HARTER y BAKER (1977), no da resultados satisfactorios para estos suelos.

En este caso, en el que se han estudiado suelos con altos contenidos de carbonato cálcico, la forma lineal de la ecuación de Boyd que mejor describe el proceso es la que considera la concentración de elemento desorbido, como la suma de las concentraciones de Ca y Mg.

Los procesos correspondientes a rangos bajos y medios de concentraciones de Mn en solución parecen regulados por mecanismos de intercambio iónico, si bien a bajas concentraciones pueden ser significativos procesos debidos a la adsorción física sobre el CO_3Ca.

A concentraciones mayores de Mn en solución, la adsorción no parece estar ya regulada por procesos de intercambio iónico.

RESUMEN

Se estudia la adsorción de Mn por suelos aluviales de las principales cuencas del Valle Medio del Ebro.

Los datos experimentales se han procesado según diversas isotermas, considerando o no el efecto de los iones desorbidos. Parece existir en todos los casos una relación lineal compleja, que revela la actuación de varios mecanismos de adsorción.

La correlación de las constantes características de cada uno de estos procesos con los constituyentes del suelo indica la posible relación del primer proceso que se presenta con la adsorción física y el intercambio iónico y del segundo con el intercambio iónico excusivamente.

A concentraciones mayores de Mn en solución, esta circunstancia deja de cumplirse y parece que intervienen fenómenos de otro tipo.

REFERENCIAS

BOLT, G. U. and BRUGGENWERT, M. G. M.

1976 Soil Chemistry. A) Basic elements. *Dev. in Soil Science*, **5**: A. Elsevier Sci. Pub. Co.

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

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.ª BENIGNA

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

1979 Comunicación Personal.

GRIFFIN, R. A. and AU, A. K.

1977 Lead adsorption by montmorillonite using a competitive Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**: 880-82.

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.

1978 Further reflections on the use of the Langmuir equation in soil research. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**: 987-88.

HOLFORD, I. C. R., WEDDLEBURN, R. W. M. and MATTINGLY, G. E. G.

1974 A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *J. Soil Sci.*, **25** (2): 242-55.

HOLFORD, I. C. R.

1978 Soil adsorption phenomena and the Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**: **986-87.**

JOHN, M. K.

1972 Cadmium adsorption maxima of soil as measured by the Langmuir isotherm. *Can. J. Soil Sci.*, **52**: 343-50.

JUNIRAK, 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.

RAJAN, S. S. S. and FOX, R. L.

1975 Phosphate adsorption by soils. II) Reactions in tropical acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **39** (5): 846-51.

SHUMAN, L. M.

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

SPOSITO, G.

1979 Derivation of the Langmuir equation for ion-exchange reactions in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**: 197-98.

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** (3): 358-63.

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

1970 Zinc adsorption by calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **34** (3): 405-7.

VEITH, J. A. and SPOSITO, G.

1977 On the use of the Langmuir equation in the interpretation of «adsorption» phenomena. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**: 697-702.

WADA, K. and ABD-ELFATTAH, A.

1978 Characterization of Zn adsorption sites in two mineral soils. *Soils Sci. Plant Nutr.*, **24** (3): 417-26.