

# EL ESTUDIO DE LAS SUPERFICIES MINERALES ACTIVAS DEL SUELO: REALIDAD ACTUAL, MODELOS Y PERSPECTIVAS

JOSÉ TORRENT Y VIDAL BARRÓN

Departamento de Ciencias y Recursos Agrícolas y Forestales, Universidad de Córdoba, Apdo. 3048, 14080 Córdoba

**Abstract:** The study of the adsorption reactions occurring at the soil solid-liquid interface is crucial to understand key aspects of plant nutrition and environmental pollution. In this cursory review, we discuss the progress made on the measurement of the reactive mineral surfaces of soils, as well as on the characterization of the configuration and atomic composition of such surfaces. Hypotheses on the reaction models of active surfaces and solutes are also examined. Progress in these studies has been possible thanks to new microscopic and spectroscopic techniques, e.g., atomic force microscopy or X-ray adsorption spectroscopy. The challenges the nature of the subject poses are, however, greater than the advances, because (i) mineral surfaces are complex in their local structure and heterogeneity, and (ii) the processes occurring on them are also complex and not necessarily leading to a true chemical equilibrium.

**Resumen:** El estudio de las reacciones de adsorción que tienen lugar en la interfase sólido-líquido de los suelos es fundamental para comprender aspectos claves de la nutrición vegetal y contaminación ambiental. En esta breve revisión analizamos los progresos y problemas en la cuantificación de las superficies minerales activas de los suelos y la caracterización de su configuración y composición atómica. Se examinan también las hipótesis inherentes a los modelos de reacción de las superficies con los solutos. El progreso en estos estudios ha sido en parte posible gracias a nuevas técnicas microscópicas y espectroscópicas, como la microscopía de fuerza atómica o la espectroscopía de adsorción de rayos X. Sin embargo, los retos que se presentan son aún mayores que los avances, particularmente por la compleja naturaleza de las superficies en cuanto a su estructura local y heterogeneidad, y por la naturaleza de los procesos que acontecen en ellas, no necesariamente conducentes a verdaderos equilibrios químicos.

## INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de las propiedades de intercambio catiónico a mediados del siglo XIX (Way, 1852) es el primer hito en el estudio de los procesos que ocurren en la interfase sólido-líquido de los suelos. Dichas

reacciones ocupan hoy un lugar destacado en el interés de los químicos del suelo, a menudo por delante de las reacciones que tienen lugar en la fase líquida. A ello ha contribuido no sólo la influencia que ejercen en la disponibilidad y transporte de los nutrientes de las plantas sino su marcado impacto en los pro-

cesos de contaminación del suelo por distintas sustancias.

El paso de una sustancia de la fase líquida a la sólida suele recibir actualmente el nombre genérico de sorción. Este necesario neologismo engloba la adsorción en sentido estricto (un proceso bidimensional, de acumulación de sustancias en la superficie del sólido), así como la precipitación superficial, la coprecipitación y la difusión en el sólido. No es fácil en muchas ocasiones distinguir estos procesos (Sposito, 1984), lo que hace inadecuado el uso del término adsorción, a menos de que haya prueba experimental que lo justifique.

La adsorción de solutos se debe a diversos tipos de procesos, que a su vez involucran fuerzas diversas, que van de las fuerzas físicas débiles de van der Waals y fuerzas electrostáticas a interacciones químicas. El papel de las fuerzas electrostáticas ha sido ampliamente estudiado por los químicos del suelo en su relación con el intercambio catiónico y, junto con las fuerzas de van der Waals, en los procesos coloidales de floculación y dispersión. Al lado de ello, se ha visto un espectacular desarrollo del estudio de las interacciones químicas superficiales en los últimos treinta años. Dentro de estas interacciones destacaremos los enlaces covalente y de hidrógeno, la interacción hidrófoba y partición y, en particular, la formación de complejos de esfera interna (cambio de ligando). En consonancia con esto se observa en los libros de química del suelo un significativo descenso a lo largo del tiempo en la proporción de texto dedicado al intercambio catiónico en comparación con el texto dedicado a todos los procesos de adsorción (Fig. 1).

Gran parte de los fenómenos de adsorción de los suelos ocurren en superficies cargadas. Actualmente se las clasifica en superficies de carga permanente y superficies de carga variable. Las primeras, debidas a sustitución isomorfa, están constituidas esencialmente por las superficies siloxano (basales) de los minerales de la arcilla y determinan gran parte de la capacidad de intercambio catiónico de los suelos de las

regiones templadas. Las segundas son, sobre todo, las superficies hidroxiladas de los óxidos (Fe, Al, Ti) y de los bordes de los minerales de la arcilla y su carga depende de las propiedades de la disolución. El estudio intensivo de las propiedades de carga de estas últimas superficies arranca del trabajo de Parks (1967), con su clásica concepción de la naturaleza (hidroxilada y anfótera) de la superficie de un óxido:



donde  $>M$  es el ión metálico subyacente.

Esta simple concepción puede servir de base para ilustrar diversas interacciones entre solutos y superficies hidroxiladas, tal como la

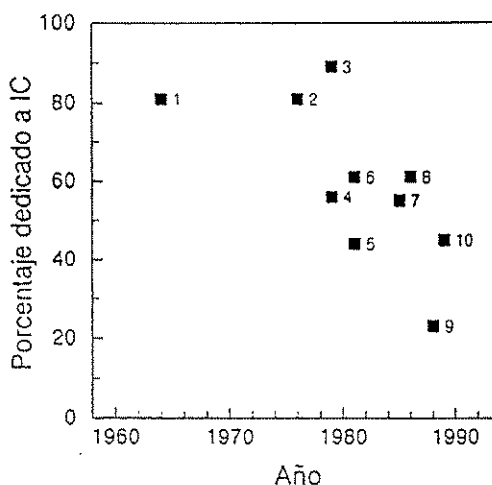


Fig. 1. Porcentaje del texto dedicado a intercambio catiónico (IC) con respecto al texto total dedicado a procesos de adsorción en diversos libros de texto de química del suelo. 1, Bear (1964); 2, Bolt et al. (1976); 3, Bolt (1979); 4, Bohn et al. (1979); 5, Dowdy (1981); 6, Greenland y Hayes (1981); 7, Bohn et al. (1985); 8, Sparks (1986); 9, Wild (1988); 10, Sposito (1989).

formación de complejos de esfera externa e interna (Fig. 2).

El efecto de las fuerzas electrostáticas sobre los fenómenos de adsorción ha sido permanente objeto de estudio, empezando por el formalismo de la doble capa difusa (DCD) de Gouy-Chapman (Gouy, 1910; Chapman, 1913) y el trabajo de Stern (1924). Actualmente, las distintas hipótesis sobre la distribución de carga y de potencial

alrededor de las superficies cargadas se unen a consideraciones basadas en la ley de acción de masas para configurar los distintos modelos de formación de complejos superficiales (Venema et al., 1996a). Este enfoque mecanicista de la adsorción viene a reemplazar el enfoque basado en las llamadas isothermas de adsorción (ecuaciones de Langmuir, Freundlich, Temkin y otras) que, aunque útiles, no representan más que

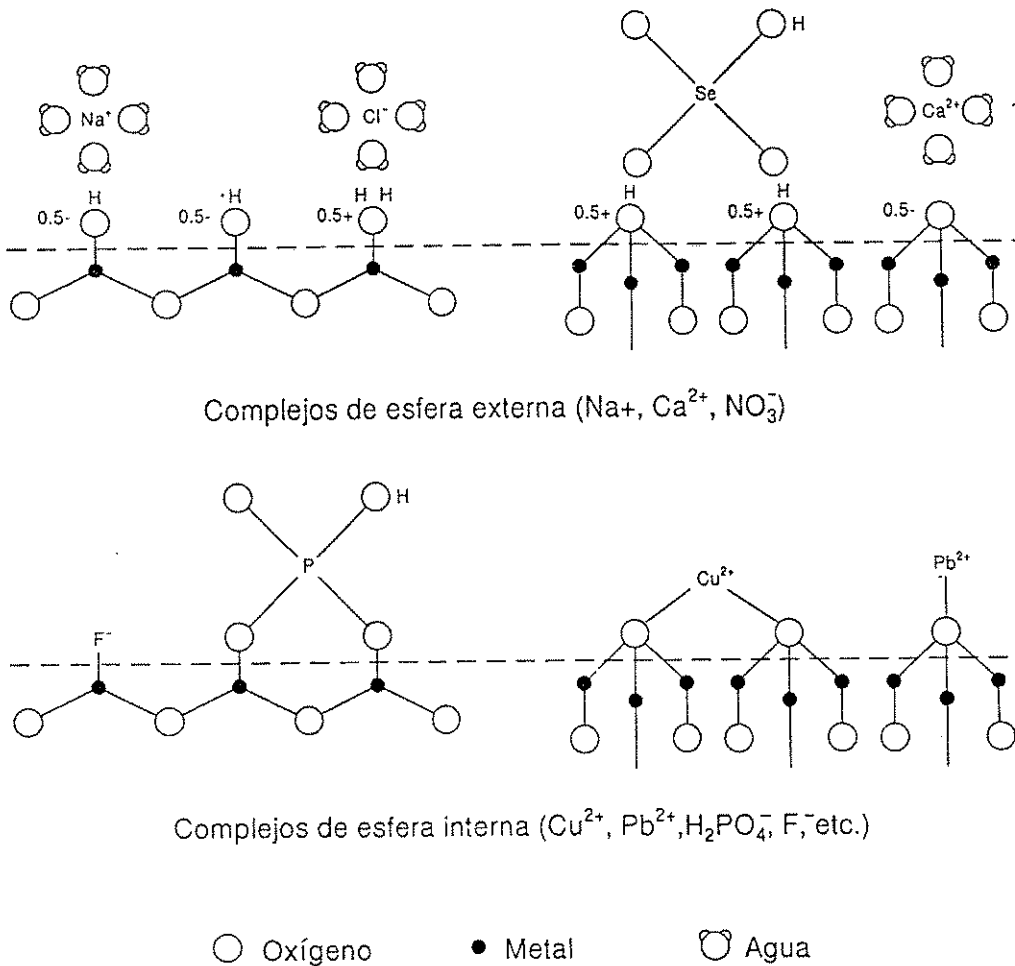


Fig. 2. Representación de diversos complejos de esfera externa e interna en una superficie hidroxilada. La geometría de los iones y las cargas indicadas en el dibujo son sólo ilustrativas y, por tanto, no estrictamente correctas.

aproximaciones empíricas o semiempíricas a una descripción macroscópica (Scheidegger y Sparks, 1996).

Una constante de los modelos químico-físicos de adsorción ha sido hasta hace poco la falta de conexión con la realidad atómica o molecular de los adsorbatos y de las superficies adsorbentes. Éstas han sido frecuentemente consideradas planas y como meros soportes de cargas puntuales y de distribución homogénea; por otra parte no se ha profundizado en las consecuencias que para la adsorción tiene la distinta geometría de los adsorbatos. Esta situación está siendo parcialmente remediada por un examen detallado del conjunto adsorbente-adsorbato gracias a las nuevas técnicas de espectroscopia molecular apoyadas por adecuados modelos de adsorción. En todo caso, la comprensión de los mecanismos e importancia cuantitativa de los procesos de adsorción requiere una caracterización de las superficies sustancialmente mejor que la que poseemos hoy en día.

En esta breve revisión examinaremos los progresos y retos en la cuantificación de las superficies adsorbentes de los suelos, y en el estudio de su naturaleza atómica y carga, así como las tendencias en la construcción de modelos de interacción adsorbente-adsorbato.

#### MEDIDA DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA

La suma de todas las áreas de las superficies de las partículas por unidad de masa del suelo, o superficie específica (SE), es un concepto operativo, es decir, depende de la técnica utilizada (Sposito, 1984). En la práctica se han utilizado métodos de adsorción así como métodos físicos para su determinación.

Los métodos de adsorción positiva de gases son los de mayor uso, en particular el método BET (Brunauer et al., 1938) con el  $N_2$  como adsorbato. Este gas, al interactuar débilmente con distintos grupos funcionales y no penetrar en ciertos espacios porosos, sólo permite la

medida de las superficies externas de los minerales de la arcilla. La medida de las superficies internas se logra normalmente con vapores polares como el agua (Quirk, 1955) o el monoetiler de etilenglicol (EGME) (Carter et al., 1965). De estos métodos, el último, aunque usado con bastante frecuencia, parece ser el que ofrece los valores más atípicos en relación con la realidad geométrica de las superficies minerales (Tiller y Smith, 1990), siendo particularmente problemático en suelos ricos en materia orgánica (Pennell et al., 1995). Para óxidos o materiales edáficos ricos en los mismos, la adsorción de  $H_2O$  suele dar resultados en consonancia con los obtenidos por el método  $N_2$ -BET (Fig. 3). Se pueden producir, no obstante, espectaculares discrepancias en algunos materiales microporosos. A pesar de ello, el  $H_2O$ , por su polaridad, parece ser el adsorbato que mejor puede reflejar la superficie reactiva de los adsorbentes con carga o naturaleza polar.

La estimación de la SE se puede hacer a partir de las observaciones al microscopio elec-

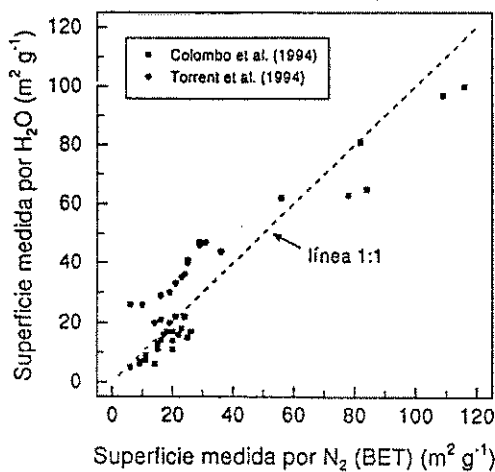


Fig. 3. La relación entre superficies específicas determinadas por adsorción de agua y de dinitrógeno (BET) para distintas hematites sintéticas y naturales. Datos de Colombo et al. (1994) y Torrent et al. (1994).

trónico de transmisión o de barrido (MET, MEB) de las partículas minerales del suelo, su densidad y forma. El método tiene indudables problemas, particularmente en muestras heterogéneas y cuando las partículas minerales presentan una forma compleja y porosidad o rugosidad superficial, lo cual es más la regla que la excepción. Así, de Mesquita y Torrent (1993) encontraron que la SE de las partículas de gibbsita estimada por MET era un 40% inferior a la determinada por el método  $N_2$ -BET.

El análisis de los espectros de difracción de rayos X ha sido empleado con alguna frecuencia para estimar la SE. Se basa en el uso de la fórmula de Scherrer que permite calcular la longitud media de coherencia en la difracción (LMCD), designada anteriormente como la dimensión media del cristalito (DMC). A partir de la LMCD perpendicular a distintos planos *hkl* del cristal, y asumiendo determinada forma geométrica (cilíndrica, paralelepédica, etc.) y densidad, se puede calcular la SE. El método se puede ver bien ilustrado en el reciente trabajo de Jackman et al. (1997), que utilizaron el refinamiento de Rietveld para los difractogramas. El método ofrece sin embargo resultados muy dispares; así, en un estudio de suelos ricos en hematites, la SE calculada era marcadamente superior a la media de las SE determinadas por el método  $N_2$ -BET y adsorción de  $H_2O$  (Fig. 4), mientras que en muestras de hematites sintéticas la tendencia era la opuesta (Barrón et al., 1988; Colombo et al., 1988). Los factores que influyen en estas discrepancias son: (i) la presencia de porosidad y rugosidad superficial, que lleva a una infraestimación de la SE al usar el difractograma, y (ii) la presencia de más de un dominio cristalino en la partícula, que lleva a una sobreestimación. Por esta razón, la sobreestimación es mayor en muestras de baja SE, dado que las partículas grandes tienen frecuentemente varios dominios cristalinos que difractan independientemente.

Las consideraciones anteriores sugieren que la combinación de distintos métodos de medida de la SE puede ser útil para alcanzar un mejor conocimiento de la magnitud de la SE, teniendo

particular interés para poner de manifiesto el contraste de reactividad entre suelos o mezclas minerales.

### ESTUDIO DE LA CONFIGURACIÓN Y COMPOSICIÓN ATÓMICA DE LAS SUPERFICIES MINERALES

Las superficies de los distintos minerales del suelo, así como las de las distintas caras cristalinas de un mineral pueden diferir ampliamente en su configuración atómica. Los minerales de la arcilla presentan como rasgo común la existencia de las superficies basales siloxano; por el contrario, la variedad es mucho mayor en las superficies de óxidos y bordes de los minerales de la arcilla.

Una primera aproximación a la configuración atómica de las superficies minerales puede ser obtenida a partir del conocimiento de la estructura cristalina del mineral, posición de los átomos o iones en la celdilla elemental y tipo de

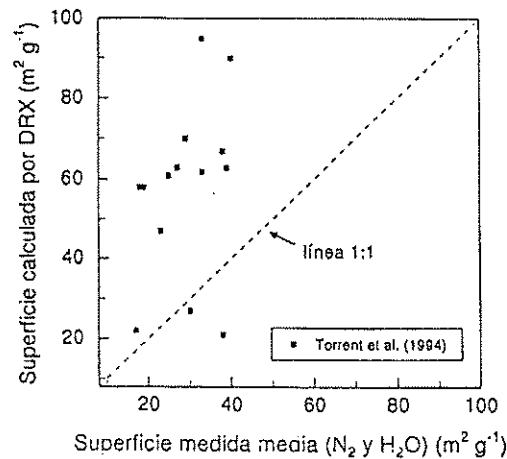


Fig. 4. Comparación entre la superficie específica calculada a partir de los difractogramas de rayos X (fórmula de Scherrer) y la media de las superficies específicas determinadas por adsorción de agua y de dinitrógeno (BET). Datos de Torrent et al. (1994).

cara cristalina. Para ello es normalmente suficiente considerar el plano que, paralelo a la cara considerada, tenga la mayor densidad atómica y asegure la coordinación del mayor número de átomos. Esta aproximación geométrica ha sido empleada a menudo, tal como ilustra la Fig. 5, con varias caras cristalinas de de goethita y hematites. Mediante la misma es posible, por ejemplo, ver las marcadas diferencias que en

hidroxilos reactivos existen en las caras de estos minerales (Barrón y Torrent, 1996). Actualmente existen programas para visualizar de este modo las caras de distintos minerales.

En la configuración basada en los criterios anteriores no se considera la asimetría de fuerzas existente en la superficie, donde los átomos, al contrario de lo que ocurre en el interior del cristal, sólo están solicitados por las fuerzas

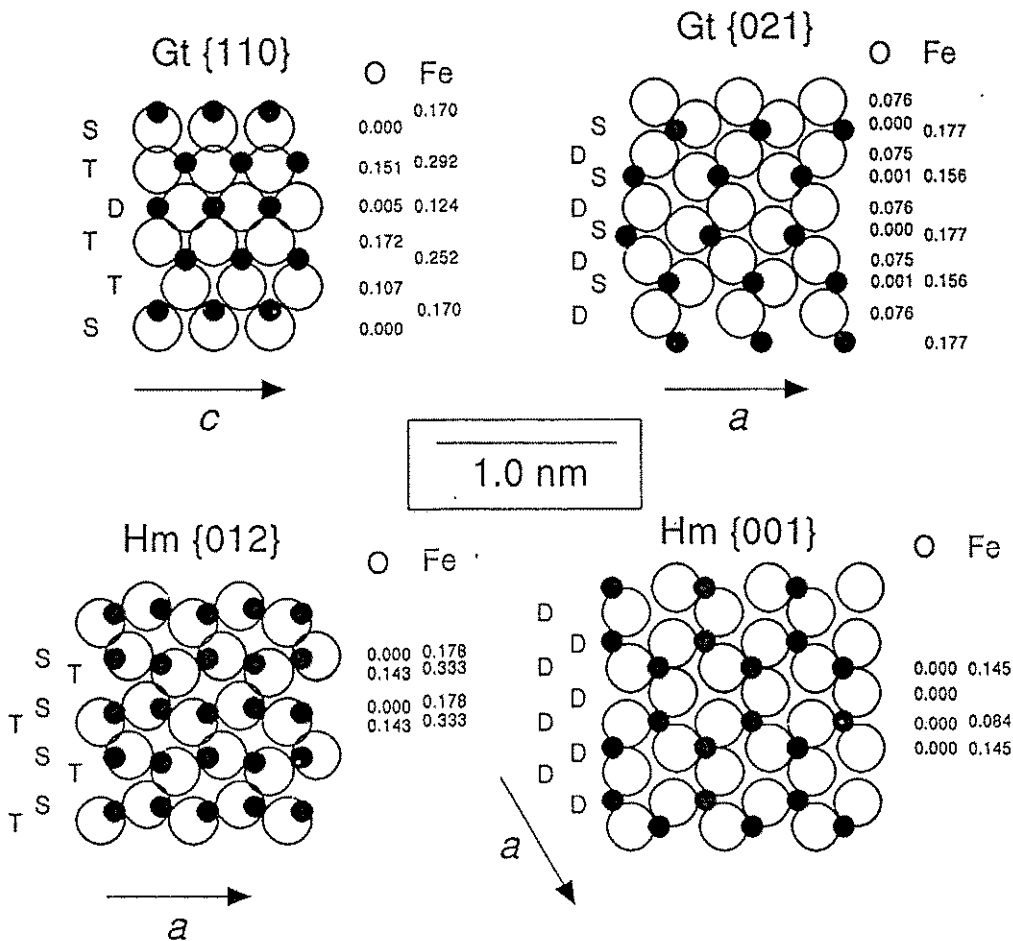


Fig. 5. Configuración de los hidroxilos superficiales de las caras {110} y {021} de la goethita (Gt) y {012} y {001} de la hematites (Hm). Se indica la distancia de los iones O y Fe al plano de proyección (tomado como el de los iones oxígeno más superficiales), así como la coordinación de los iones oxígeno superficiales a uno (S), dos (D), o tres (T) iones Fe. Modificado de Barrón y Torrent (1996).

debidas a los átomos subyacentes. Si se quiere considerar esta obvia realidad física es necesario un enfoque más riguroso. Esto se lleva a cabo mediante las modernas técnicas de modelización molecular (Skipper, 1996). Se trata con ellas de calcular propiedades de los sistemas en que las partículas interactúan según un conjunto de funciones de potencial. Los potenciales de interacción pueden ser considerados a distintos niveles de aproximación. En los llamados cálculos *ab initio* (el nivel más riguroso) se usa la ecuación de Schrödinger para todos los electrones y núcleos atómicos, lo que hace extraordinariamente largo el tiempo de cálculo, incluso para un número limitado de átomos. Por ello es más práctico el uso de aproximaciones empíricas y semi-empíricas, en las que se utilizan las interacciones efectivas entre átomos y moléculas. Un ejemplo de ello son los cálculos de estática molecular (llamada a veces mecánica molecular) expuestos por Rustad et al. (1996) para las caras {110} de la goethita; en dicho trabajo se emplean supuestos relativos a las funciones de energía potencial y se aplica un criterio de minimización de la energía.

La configuración atómica real de algunas superficies minerales puede ser estudiada mediante los microscopios de efecto túnel y de fuerza atómica (MET o STM y MFA o AFM). Este tipo de microscopía incluye en realidad más de treinta técnicas distintas, algunas de las cuales permiten llegar a resolución atómica o cercana a ella. Para las superficies de los minerales conductores o semiconductores, la técnica de microscopía de efecto túnel permite llegar a resolución atómica (Eggleston y Hochella, 1992). Esta resolución, en el caso de minerales no conductores (donde sólo es posible usar MFA), parece estar en gran parte limitada a caras de exfoliación de cristales de cierto tamaño, como es el caso de la moscovita (Fig. 6). Finalmente, la configuración atómica puede ser estudiada por difracción electrónica de baja energía (LEED), que proporciona una difracción de Bragg si la superficie está ordenada cristalinamente (Hochella, 1990).

Una característica típica de las superficies minerales es su compleja microtopografía, que incluye, entre otros rasgos, huecos de disolución, microfisuras, escalones, terrazas e islotes. Esta heterogeneidad puede ser contemplada por MFA (Fig. 7), lo que da a esta técnica un potencial indudable.

Uno de los mayores retos en el estudio de las superficies minerales es, sin duda, la identificación y cuantificación del área de las distintas caras cristalinas, incluso en cristales aparentemente idiomorfos. El problema es menor en cristales idiomorfos aislados de morfología plana o acicular; en estos casos una adecuada combinación de MET y difracción de rayos X puede ser muy útil. Por ejemplo, los diferentes patrones de difracción de muestras en polvo y

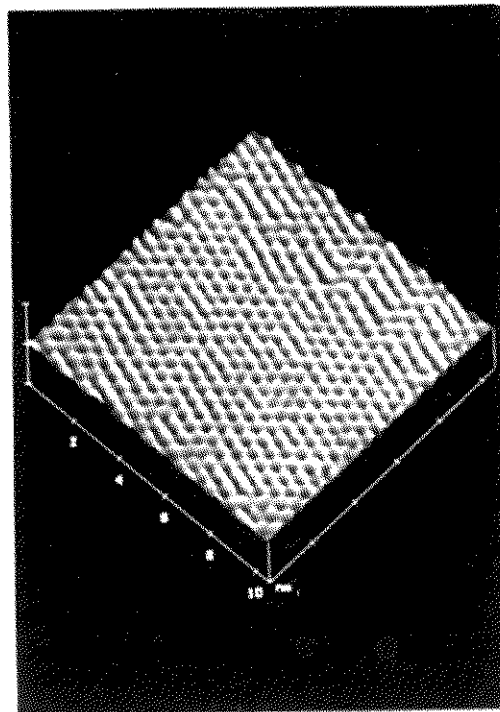


Fig. 6. Cara basal de la moscovita vista al microscopio de fuerza atómica (MFA) en modo contacto.

orientadas permiten establecer la cara donde las partículas se apoyan; de igual forma las técnicas de réplica, seccionado y sombreado son aquí aplicables. La situación es indudablemente más difícil para partículas pequeñas y de caras cristalinas mal definidas. Ocasionalmente, la MET de alta resolución ayuda, ya sea para partículas inalteradas o en sección fina. La Fig. 8 muestra como ejemplo un cristal de hematites acicular en la dirección [001] y aparentemente limitado por microcaras {012}.

Aunque adecuada en principio para el examen de la morfología de las partículas minerales, la MFA presenta limitaciones que deben de tenerse en cuenta en el caso de partículas de pequeño tamaño. En este caso el uso de puntas de exploración convencionales (piramidales, de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) puede crear artefactos con apariencia de caras cristalinas (Fig. 9), necesiéndose al efecto puntas finas de Si, mucho más caras y delicadas.

De los métodos espectroscópicos utilizados para determinar la composición química de las superficies minerales, la espectroscopía de

fotoclectrones de rayos X (XPS), la espectroscopía de Auger (AES) y la espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS) son los más utilizados. La XPS permite análisis a una profundidad de unos pocos hasta 10 nm, dependiendo de la superficie y condiciones instrumentales. No obstante, la resolución espacial de la misma (máximo:  $1 \mu\text{m}$ ) no permite el análisis de superficies pequeñas.

### LA CARGA DE LAS SUPERFICES MINERALES

Debido a su papel relevante en los fenómenos de adsorción, las propiedades de carga de las superficies minerales han sido estudiadas con detenimiento. No obstante, sólo hace 20 años que se han adoptado de forma sistemática definiciones no ambiguas sobre los conceptos básicos, tales como los distintos punto de carga cero (PCC) (Sposito, 1984). Sin duda, la complejidad de la carga de las superficies minerales de los suelos radica en la presencia de carga permanente, cargas derivadas de la adsorción y

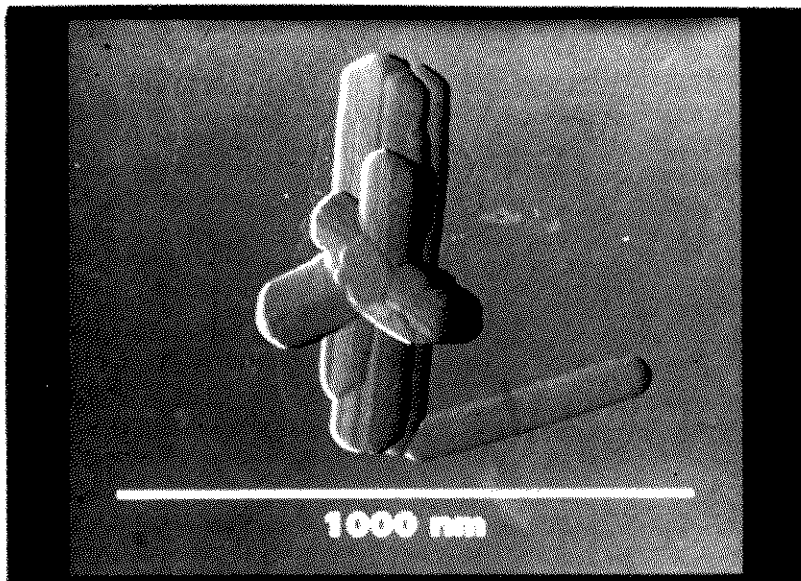


Fig. 7. Macla de goethita vista al MFA, mostrando suaves hendiduras (¿unión de dominios cristalinos?).



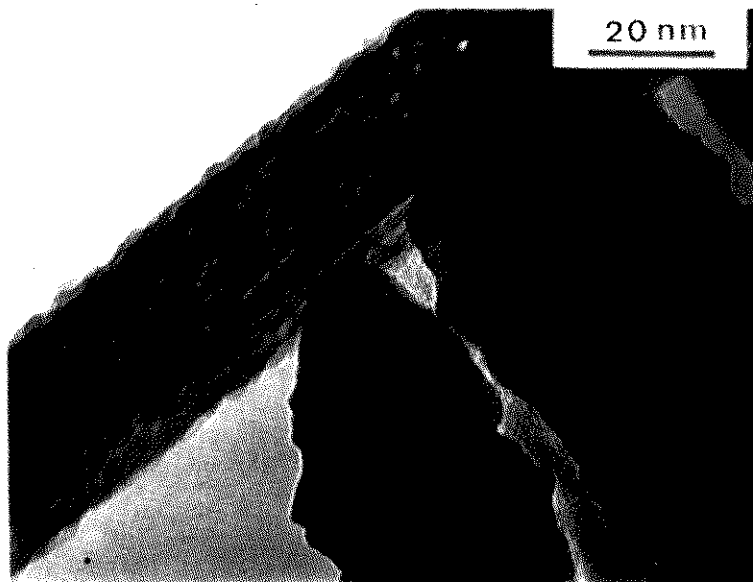


Fig. 8. Cristal de hematita de forma acicular en (001) (visto al microscopio electrónico de transmisión en alta resolución). Las microcaras laterales son probablemente {012}.

desorción de protones y formación de complejos de esfera externa e interna. Todo ello, unido a que los suelos son sistemas multiminerales, hace que una adecuada caracterización de la carga no sea en absoluto sencilla. La medida de la carga permanente (estructural) se puede hacer con relativa facilidad gracias a la adsorción específica (formación de complejo de esfera interna) del Cs (Anderson y Sposito, 1991). La determinación de las características globales de carga requiere una cuidadosa serie de valoraciones acidimétricas (Chorover y Sposito, 1995).

Las llamadas superficies de carga variable (en realidad de carga y potencial variables) han merecido numerosos estudios, particularmente las superficies hidroxiladas de los óxidos de Fe, Al y Si. Para ello se ha recurrido con frecuencia a muestras sintéticas de goethita, hematita, gibbsita y otros compuestos. En la actualidad, los experimentos de valoración se hacen con exclusión rigurosa del  $\text{CO}_2$  atmosférico (causa de la formación de complejos de esfera interna

del  $\text{HCO}_3^-$  con las superficies hidroxiladas); esto ha dado lugar a unos valores del PCC más altos de los determinados anteriormente.

Es sorprendente que hasta hace poco más de diez años no se haya tratado de asimilar la naturaleza de la carga generada por la adsorción y desorción de protones a lugares concretos de las distintas superficies minerales. Sin embargo, tal como se ha visto (Fig. 5), la naturaleza, densidad y distribución de los grupos hidroxilo varía enormemente de un mineral a otro y de una cara cristalina a otra dentro de un mineral. El simple modelo de la adsorción-desorción de  $\text{H}^+$  por un mismo OH superficial (ecuaciones (1) y (2)) dista mucho de la realidad física de las superficies hidroxiladas. Un primer remedio a esta situación fue propuesto por Hiemstra et al. (1989a, 1989b) en su modelo MUSIC (MULTISITE Complexation Model), y en su posterior interpretación químico-física del proceso de carga de las superficies hidroxiladas (Hiemstra y van Riemsdijk, 1991) y de la distri-

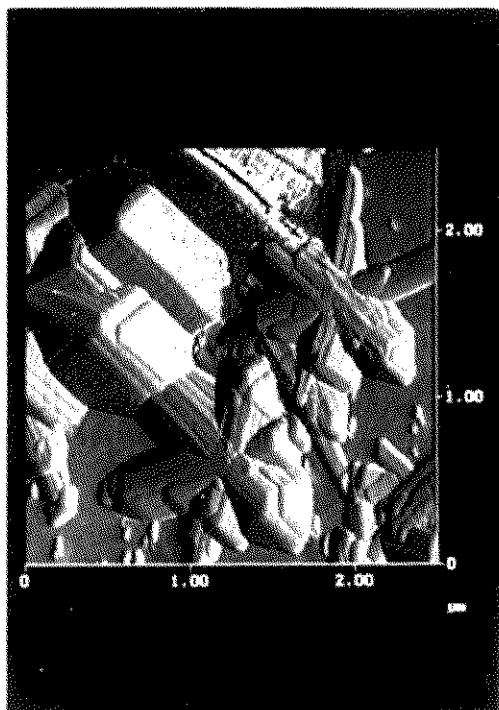
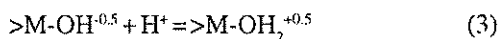


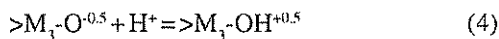
Fig. 9. Macla de goethita observada al MFA en modo contacto, con punta piramidal gruesa. Algunas de las aparentes caras piramidales en los extremos del cristal son artefactos debidos a la punta.

bución de carga (CD), basada en el concepto de Pauling (Hiemstra y van Riemsdijk, 1996). En esencia, cada tipo de oxígeno superficial está coordinado con distinto número de iones metálicos (Fig. 2) y solicitado por fuerzas diferentes, lo que determina una carga distinta en cada caso. Así, en la superficie de la goethita existen iones O mono-, di- y tricoordinados con los iones Fe subyacentes (símbolos S, D y T de la Fig. 5), lo que conduce a una distinta afinidad para con los iones  $H^+$ . En este contexto, y de acuerdo con los supuestos de aquellos autores, un determinado tipo de O u OH superficial sólo soporta un paso de protonación en el intervalo normal de pH de los ambientes naturales, siendo el modelo representado por las ecuaciones

(1) y (2) irreal en términos prácticos. A modo de ejemplo, la reacción de protonación de los grupos OH monocoordinados a un ión Fe en las caras {110} de la goethita se puede expresar sencillamente como un único paso:



al igual que la de los grupos OH tricoordinados al Fe:



Recientemente, Rustad et al. (1996) han aplicado cálculos basados en la estática molecular al problema de la determinación de las constantes de protonación de los distintos grupos OH de la superficie de la goethita. Sorprendentemente, sus resultados son muy distintos a los anteriores, ya que dichos autores encuentran constantes de protonación muy parecidas para un alto número de OH superficiales reactivos. Es claro que el problema necesita de renovados esfuerzos a fin de depurar viejas hipótesis y contrastar otras nuevas. La heterogeneidad de las superficies minerales del suelo es un fuerte obstáculo en el camino de la comprensión exhaustiva de la formación de la carga superficial, sin contar con la relativa poca atención que se ha dado a componentes edáficos con superficies no hidroxiladas pero de carga variable (caso del  $CaCO_3$ ).

#### ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN

Tal como se ha indicado, las aproximaciones empíricas o semiempíricas a los fenómenos de adsorción están siendo reemplazadas por modelos mecanicistas, cuyo inicio se remonta a mediados de los años 70. Dichos modelos se basan en que la reacción de un ión X con un grupo activo de superficie S:



puede ser separada en un componente químico (o "intrínseco") y un componente electrostático:

$$K_{int} = \frac{(SX)/(S)(X)_s}{(SX)/(S)(X)e^{-zF\psi RT}} = K_x e^{-zF\psi RT} \quad (6)$$

en donde  $K_{int}$  y  $K_x$  son, respectivamente, la constante intrínseca y la constante global de equilibrio,  $s$  indica el plano de adsorción para X,  $(X)$  y  $(X)_s$  indican, respectivamente, la actividad de X en la disolución y en la posición  $s$  de la interfase,  $\psi$  es el potencial en el plano de adsorción,  $z$  es la carga del ión adsorbido,  $T$  es la temperatura,  $F$  el Faraday y  $R$  la constante de los gases. El componente electrostático entra pues en la reacción como una especie ficticia.

Se puede brevemente decir que los distintos modelos (Venema et al., 1996a) difieren en la formulación de las reacciones químicas en la superficie y en la descripción del perfil del potencial electrostático, bien en ausencia de lugares de adsorción en la superficie (modelo nernstiano) o bien con lugares específicos de adsorción. A su vez se establece la presencia de una capa libre de carga (modelo de Stern) o de dos (modelos de triple capa o triple plano). La distribución espacial de los iones en la disolución en equilibrio se hace siempre con el formalismo de la DCD. En el modelo CD-MUSIC (Venema et al., 1996b) se tiene en cuenta que la carga de un ión adsorbido que forme un complejo de esfera interna se distribuye entre todos sus ligandos, los cuales están en dos planos electrostáticos distintos.

Diversos programas de amplio uso, como FITEQL (Herbelin y Westall, 1994) ofrecen, en principio, la posibilidad de comprobar la bondad de los diversos modelos. Los parámetros obtenidos (la densidad de lugares de adsorción, por ejemplo) están a veces muy alejados de la realidad física de las superficies adsorbentes, incluso en el caso de buenos ajustes matemáticos (Lumsdon y Evans, 1994). Esto hace inexcusable la necesidad de confrontar los resultados del ajuste con la verdadera configuración de los complejos superficiales, lo que lleva a recurrir a métodos espectroscópicos y microscópicos.

La aplicación de diversas técnicas de espectroscopía molecular al problema de dilucidar los mecanismos de sorción (adsorción sensu stricto y otros) es relativamente reciente, con la excepción de la espectroscopía de infrarrojo (IR). Algunas de estas técnicas ya han sido mencionadas; de ellas se puede encontrar cumplida descripción y posibilidades en Hochella (1990) y Scheidegger y Sparks (1996). Una técnica que avanza rápidamente es la espectroscopía de adsorción de rayos X (XAS), que se ha utilizado para estudiar la estructura local alrededor de un adsorbato (longitud del enlace, número y tipo de átomos vecinos). Su mayor limitación reside en la necesidad de obtener rayos X muy intensos, lo que se consigue generando electrones o positrones que circulan en un anillo de un sincrotrón, instalación costosa. Por otra parte, no es posible observar todos los elementos químicos. Los espectros de XAS se dividen en dos zonas, cuyo estudio corresponde a las denominadas espectroscopías XANES y EXAFS.

La adecuada combinación de modelos de complejación superficial con los resultados del análisis espectroscópico puede aportar datos sobre la naturaleza de los fenómenos de adsorción, aunque las conclusiones distan de estar exentas de incertidumbre. Una buena muestra de ello son los recientes estudios de adsorción de ortofosfato en goethita, basados en espectros DRIFT (Espectroscopía de IR difusa con transformada de Fourier) (Persoon et al., 1996) y de XPS (Jie et al., 1995) donde se llega a resultados contradictorios sobre la importancia relativa de los complejos mono- y binucleares.

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Mucho se ha avanzado en la caracterización de la naturaleza y reacciones de la interfase de las partículas minerales del suelo y la disolución. El avance ha sido promovido por la apre-

ciación de la importancia capital de dichas reacciones en la dinámica de los nutrientes y, cada vez en mayor medida, de los contaminantes. El avance ha sido posible gracias a nuevas técnicas microscópicas y espectroscópicas (MFA, DRIFT, XPS, XAS, etc.), en necesaria conjunción con soportes teóricos sobre la naturaleza molecular, estérica y electrostática de las interacciones adsorbente-adsorbato-disolución. Pero los retos que se presentan son aún mayores que los avances, particularmente por la compleja naturaleza de las superficies en cuanto a su estructura local y heterogeneidad, y por la naturaleza de los procesos mismos, no necesariamente conducentes a verdaderos equilibrios químicos.

## REFERENCIAS

- ANDERSON, S.J. y G. SPOSITO. 1991. Cesium adsorption method for measuring accesible structural surface charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55:1569-1576.
- BARRÓN, V., M. HERRUZO y J. TORRENT. 1988. Phosphate adsorption by aluminous hematites of different shapes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52:647-651.
- BARRÓN, V. y J. TORRENT. 1996. Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 177:407-410.
- BEAR, F. (editor). 1964. *Chemistry of the Soil*. Van Nostrand Reinhold Co., New York.
- BOHN, H.L., B.L. MCNEAL y G.A. O'CONNOR. 1979. *Soil Chemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- BOHN, H.L., B.L. MCNEAL y G.A. O'CONNOR. 1985. *Soil Chemistry*, 2nd edn. John Wiley & Sons, New York.
- BOLT, G.H. y M.G.M. BRUGGENWERT (editores). 1976. *Soil Chemistry. A. Basic Elements*. Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam.
- BOLT, G.H. (editor). 1979. *Soil Chemistry. B. Physico-Chemical Models*. Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam.
- BRUNAUER, S., P.H. EMMETT y E. TELLER. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60:309-319.
- CARTER, D.L., M.D. HEILMAN y C.L. GONZALEZ. 1965. Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Sci.* 100:356-360.
- CHAPMAN, D.L. 1913. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Phil. Mag.* 25:475-481.
- CHOROVER, J. y G. SPOSITO. 1995. Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59:875-884.
- COLOMBO, C., V. BARRÓN y J. TORRENT. 1994. Phosphate adsorption and desorption in relation to morphology and crystal properties of synthetic hematites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58:1261-1269.
- DOWDY, R.H. (editor). 1981. *Chemistry in the Soil Environment*. ASA, SSSA, Madison, Wisconsin.
- EGGLESTON, C.M. y M.F. HOHELLA, JR. 1992. The structure of hematite {001} surfaces by scanning tunneling microscopy: Image interpretation, surface relaxation, and step structure. *Am. Mineral.* 77:911-922.
- GOUY, G. 1910. Sur la contribution de la charge électrique à la surface d'un electrolyte. *J. Phys. (Paris)* 9:457-468.
- GREENLAND, D.J. y M.H.B. HAYES. 1981. *The Chemistry of Soil Processes*. John Wiley & Sons, Chichester, UK.
- HERBELIN, A.L. y WESTALL, J.C. 1994. *FITEQL. A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Version 3.1*. Report 94, Dept. of Chemistry, Oregon State Univ., Corvallis, Oregon.
- HIEMSTRA, T., W.H. VAN RIEMSDIJK y G.H. BOLT. 1989a. Multisite proton adsorption modeling at the soil/solution interface of (hydr)oxides: A new approach. I. Model description and evaluation of

- intrinsic reaction constants. *J. Colloid Interface Sci.* 133:91-104.
- HIEMSTRA, T., J.C.M. DE WIT y W.H. VAN RIEMSDIJK. 1989b. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach. II. Application to various important (hydr)oxides. *J. Colloid Interface Sci.* 133:105-117.
- HIEMSTRA, T. y W.H. VANRIEMSDIJK. 1991. Physical chemical interpretation of primary charging behaviour of metal (hydr)oxides. *Colloids and Surfaces* 59:7-25.
- HIEMSTRA, T. y W.H. VAN RIEMSDIJK. 1996. A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution model. *J. Colloid Interface Sci.* 179:
- HOHELLA, JR. M.F. 1990. Atomic structure, microtopography, composition, and reactivity of mineral surfaces. pp. 97-132. En: M.F. Hochella y A.F. White (editores) *Mineral-Water Interface Geochemistry*. Reviews in Mineralogy, Volume 23. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- JACKMAN, J.M., R.C. JONES, R.S. YOST y C.J. BABCOCK. 1997. Rietveld estimates of mineral percentages to predict phosphate sorption by selected Hawaiian Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61:618-625.
- JIE, X.L., F. LIU, D.H. ZHOU, F.L. XU, X.Y. LI y D.F. WANG. 1995. Transformation of coordinate forms of phosphate adsorbed on goethite surfaces under conditions of varying pH. *Pedosphere* 5:229-235.
- LUMSDON, D.G. y L.J. EVANS. 1994. Surface complexation model parameteres for goethite (α-FeOOH). *J. Colloid Interface Sci.* 164:119-125.
- PARKS, G.A. 1967. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. pp. 550-558. En: *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*. Advances in Chemistry Series No. 67. ACS, Washington, D.C.
- Pennell, K.D., S.A. Boyd y L.M. Abriola. 1995. Surface area of soil organic matter reexamined. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61:1012-1018.
- PERSSON, P., N. NILSSON y S. SJÖBERG. 1996. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide-aqueous interface. *J. Colloid Interface Sci.* 177:263-275.
- QUIRK, J.P. 1955. Significance of surface areas calculated from water vapour sorption isotherms by use of the BET equation. *Soil Sci.* 80:423-429.
- RUSTAD, J.R., A.R. FELMY y B.P. HAY. 1996. Molecular statics calculations of proton binding to goethite surfaces: A new approach to estimation of stability constants for multisite complexation models. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60:1563-1576.
- RUSTAD, J.R., A.R. FELMY y B.P. HAY. 1996. Molecular statics calculation for iron oxide and oxyhydroxide minerals: Toward a flexible model of the reactive mineral-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60:1553-1562.
- SCHEIDEGGER, A.M. y D.L. SPARKS. 1996. A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface. *Soil Sci.* 161:813-831.
- SKIPPER, N.T. 1996. Ab-initio molecular simulation of interactions between metal ions and minerals. pp. 85-108, Volume I. En: *International Workshop on Interactions of Small Solutes with Materials of Environmental Relevance*. ETH, Ascona, Suiza.
- SPARKS, D.L. 1986. *Soil Physical Chemistry*. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida.
- SPOSITO, G. 1984. *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.
- SPOSITO, G. 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.
- STERN, O. 1924. Zur Theorie der electrolytischen Doppelschicht. *Z. Electrochem.* 30:508-516.
- TILLER, K.G. y L.H. SMITH. 1990. Limitations of EGME retention to estimate the surface area of soils. *Aust. J. Soil Res.* 28:1-26.
- TORRENT, J., U. SCHWERTMANN y V.

- BARRÓN. 1994. Phosphate sorption by natural hematites. *Europ. J. Soil Sci.* 45:45-51.
- VENEMA, P., T. HIEMSTRA y W.H. VAN RIEMSDIJK. 1996a. Comparison of different site binding models for cation sorption; Description of pH dependency, salt dependency and cation-proton exchange. *J. Colloid Interface Sci.* 181:45-59.
- VENEMA, P., T. HIEMSTRA y W.H. VAN RIEMSDIJK. 1996b. Multi site adsorption of cadmium on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 183:515-527.
- WAY, J.T. 1852. On the power of soils to adsorb manure. *J. Royal Agric. Soc. Engl.* 13:123-143.
- WILD, A. (editor). 1988. *Russell's Soil Conditions and Plant Growth*, 11th edn. Longman Scientific & Technical, Harlow, Essex.