

CAPACIDADES DE AMORTIGUAMIENTO POTENCIAL Y ACTUAL DE DIVERSOS SUELOS ACIDOS DEL SISTEMA CENTRAL

CARDONA A., ALVAREZ A., CARRAL P. y JIMENEZ BALLESTA R.

Dpto. de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. UAM. 28049 Madrid.

Abstract: Buffer capacity and different forms of aluminium were determined in some samples of surface horizons of acid forest soils, placed in Spanish Sistema Central. Soils are derived from: granitic, slates and quartzite rocks. Samples were batch equilibrated with different quantities of CaCO_3 and H_2SO_4 . Actual buffer capacity values were ranged from 3.2 to 15.4 (H^+) kg^{-1} and potential buffer capacity values were ranged from 6.0 to 27.0 (H^+) kg^{-1} . Buffer capacity of these soils is considered to be in the CEC buffer range (according to the organic matter content), although in some cases it's really close to the buffer range of aluminium oxides and hydroxides.

Key words: Buffer capacity, acid soils, aluminium forms, Sistema Central.

Resumen: Se estudia la capacidad amortiguadora y formas de Al de diversas muestras de horizontes superficiales, pertenecientes a suelos forestales de carácter ácido localizados en el Sistema Central español; originados: cinco sobre granitos, dos sobre pizarras y uno sobre cuarcitas. Las muestras fueron equilibradas con diferentes cantidades de CaCO_3 y H_2SO_4 . Los valores de las capacidades amortiguadoras actuales (C.A.A.) se encuentran en el rango 3.2 a 15.4 $\text{cmol}(\text{H}^+) \text{kg}^{-1}$, mientras que los valores de capacidad amortiguadora potencial (C.A.P.), están entre 6.0 y 27.0 $\text{cmol}(\text{H}^+) \text{kg}^{-1}$. Se considera que la capacidad de amortiguamiento de estos suelos se sitúa en el rango amortiguador de la capacidad de cambio catiónico (relacionada con el contenido en materia orgánica), si bien se aproxima, en algunos casos, al rango amortiguador de los oxihidróxidos de Al.

Palabras clave: capacidad buffer, suelos ácidos, formas de aluminio, Sistema Central

INTRODUCCION

La acidificación del suelo es un proceso natural que, en algunos casos, puede verse acelerado por las actividades humanas. La principal causa del balance positivo de carga ácida de origen antropogénico en el ecosistema terrestre, es la combustión de fósiles para obtención de energía. Los óxidos de azufre y de nitrógeno liberados a la atmósfera se conside-

ran los principales responsables de la deposición ácida, ya sea seca o húmeda en los ecosistemas forestales afectados (Nebot y Bruno, 1991).

Los resultados obtenidos en el Inventario CE-ECE de daños forestales, que anualmente se realiza en España, muestran un ligero empeoramiento desde un punto de vista global (Servicio de Protección Contra Agentes Nocivos, 1995). Entre los factores posiblemente

causantes está el régimen hídrico y también el efecto de la contaminación atmosférica.

Procesos del suelo tales como la desnitrificación, la sulfato-reducción y la alteración química de los minerales, pueden neutralizar las deposiciones atmosféricas ácidas. Sin embargo los suelos muestran, según su naturaleza, diferente respuesta global frente a una adición ácida; siendo casos muy contrastados el comportamiento de un suelo carbonatado frente al de un suelo pobre en bases formado a partir de rocas cristalinas (por ejemplo granito, gneiss etc.).

En el conjunto de suelos de la Península Ibérica predominan los carbonatados y/o moderadamente ácidos, frente a los marcadamente ácidos. Entre estos últimos se encuentran algunos del Sistema Central Español (Alvarez Gonzalez y Jiménez Ballesta, 1989).

La capacidad de amortiguamiento actual (C.A.A.) de un suelo se define como la capacidad de neutralización de la carga ácida incorporada al sistema. Esta característica de los suelos es función de sus componentes (factor capacidad) y de su valor de pH inicial (factor intensidad). El suelo contiene diferentes constituyentes cuya capacidad de reacción depende del pH, estando definidos sus rangos de actuación por Ulrich (1991). Así, a medida que disminuye el pH del suelo, desde un valor aproximado de 8.5, intervienen solapándose el rango de los carbonatos, el de la alteración mineral de los silicatos, el del intercambio catiónico, el del aluminio y el del hierro.

Dado que las adiciones ácidas atmosféricas son inicialmente interceptadas en los horizontes superficiales, (Johnson 1979), y teniendo en cuenta que Bloom y Grigal (1985), al desarrollar un modelo semiempírico de amortiguamiento ácido, obtienen buenos resultados sin considerar las reacciones de horizontes subsuperficiales, parece oportuno calcular la capacidad de amortiguamiento en este tipo de horizontes. En el presente trabajo se evalúa la capacidad amortiguadora actual y potencial de horizontes superficiales de diversos suelos ácidos del Sistema Central.

Por tanto, es importante evaluar el riesgo de aquellos suelos que se sitúan en el rango de amortiguamiento de los oxi-hidróxidos de Al (Chadwick y Kuylenstierna, 1990), ya que suponen la disolución de los mismos. Se ha llegado a sugerir que una vez la amortiguación pasa al rango de los oxi-hidróxidos de Al, la deforestación se produce en un tiempo de vida medio del bosque de unos 50 años. Este efecto causaría la pérdida de los horizontes superiores debido al incremento de los efectos de erosión, alcanzándose una situación irreversible en la que el proceso de formación del suelo queda interrumpido (Nebot y Bruno, 1991).

Además, vista la importancia de la química del aluminio en suelos de carácter ácido, se aborda el estudio las formas de este elemento en los suelos mediante un fraccionamiento secuencial, comprendiendo las formas cambiante, extraíble y potencialmente reactivo.

MATERIALES Y METODOS

El estudio se realiza sobre ocho muestras de horizontes superficiales, pertenecientes a otros tantos suelos de carácter ácido y, por tanto, susceptibles de sufrir procesos de acidificación. Cinco se forman a partir de granito, dos sobre pizarra y uno sobre granito y cuarcitas. Esta selección se ha llevado a cabo por ser los materiales predominantes en el Sistema Central. En la tabla 1 aparecen algunos rasgos significativos de los horizontes muestreados.

Sobre las muestras secadas al aire y tamizadas (<2 mm) se determinaron: *pH en H₂O* y *KCl 1N* (1:2,5 suelo:disolución); *materia orgánica* (m.o.) según método Walkley-Black (1947); *Al de cambio* (Al_K), KCl 1N. (Coleman y Thomas, 1967); *Al extraíble* (Al_{Ac}), AcONH₄ 1M a pH 4,8 (Black, 1965); *Al potencialmente reactivo* (Al_{Cu}), CuCl₂ 1N (Juo y Kamprath, 1979); Las condiciones de extracción para estas tres fracciones fueron una relación suelo: disolución de 1: 10 y un tiempo de agitación de dos horas; Las determinaciones del Al se han realizado por absorción atómica.

Tabla 1. Datos de carácter general de las muestras analizadas.

| Nº Muestra | Localización | Roca madre | Vegetación | Clasificación | Tipo de Horizonte | Profundidad (cm) | Color |
|------------|-----------------|------------------------|------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------|
| 1 | Acebo | Granito alt./cuarcitas | Pinar | Acrisol crómico | Ah | 0-29 | 5YR 5/2 |
| 2 | Pinofranqueado | Pizarra | Brezal | Acrisol crómico | Ah | 0-7 | 5YR 3/3 |
| 3 | Gabriel y Galán | Pizarra | Jaral | Acrisol crómico | Ah | 0-9 | 10YR 3/3 |
| 4 | Plasencia | Granito | Dehesa | Leptosol districo | Ah | 0-14 | 7.5YR 3/3 |
| 5 | Cerro Calamocha | Granito | Pinar | Leptosol districo | Ah | 0-16 | 10YR 4/3 |
| 6 | Puerto del Pico | Granito | Pastizal | Regosol Umbrico | Ah | 0-21 | 10YR 4/4 |
| 7 | Circo de Gredos | Granito | Pastizal | Cambisol Húmico | Ah1 | 0-42 | 10YR 3/1 |
| 8 | Sotoserrano | Granito | Pinar | Cambisol Districo | A | 0-8 | 10YR 2/2 |

Tabla 2. Resultados de los análisis químicos efectuados.

| Nº Muestra | pHH2O | pHKCl | %M.O. | Al K cmol/Kg | Al Ac cmol/Kg | Al Cu cmol/Kg | C.A.A. | | C.A.P. |
|------------|-------|-------|-------|-----------------|------------------|------------------|---------------|---------------|--------|
| | | | | | | | cmol(p+)/Kgph | cmol(p+)/Kgph | |
| 1 | 5,4 | 4,3 | 4,8 | 2,70 | 12,10 | 23,10 | 15,4 | 27,0 | 27,0 |
| 2 | 5,0 | 3,6 | 9,2 | 2,40 | 2,40 | 8,90 | 9,5 | 10,9 | 10,9 |
| 3 | 5,4 | 4,1 | 2,4 | 1,50 | 2,70 | 3,60 | 3,5 | 10,6 | 10,6 |
| 4 | 5,1 | 3,9 | 6,3 | 0,55 | 1,88 | 6,89 | 10,5 | 6,0 | 6,0 |
| 5 | 5,3 | 4,5 | 10,6 | 0,11 | 1,22 | 3,67 | 5,4 | 6,2 | 6,2 |
| 6 | 5,1 | 4,2 | 10,6 | 1,00 | 5,78 | 17,60 | 8,6 | 9,1 | 9,1 |
| 7 | 4,6 | 3,8 | 19,4 | 2,44 | 7,11 | 30,53 | 14,1 | 12,2 | 12,2 |
| 8 | 4,6 | 4,1 | 0,3 | 3,30 | 3,30 | 4,20 | 3,2 | 6,9 | 6,9 |

Existen varios métodos de determinación de la *capacidad buffer* tales como los de Abruña et al. (1958) y Fox (1980). El primero tiene el inconveniente de realizar las medidas de pH en agua al final del tratamiento en vez de hacerlo en una sal diluída; el segundo es muy lento. Por ello la determinación de la capacidad buffer se ha llevado a cabo mediante la elaboración de la curva de valoración de cada suelo, según las pautas marcadas por Magdoff y Bartlett (1985), añadiendo diferentes cantidades de CaCO_3 y H_2SO_4 a cada muestra. Este procedimiento se llevó a cabo con posterioridad al humedecimiento a la capacidad de campo e incubación durante 30 días.

Las adiciones fueron de 0, 2, 4, 8, 16 y 32 cmol de H^+ y $1/2 \text{Ca}^{2+}$ por Kg de suelo para la adición ácida y básica respectivamente. El CaCO_3 se añadió en polvo y el H_2SO_4 como disolución 1N. Mediante los 11 valores de pH obtenidos para cada horizonte se construyó la curva buffer para cada suelo representando pH vs cmol (H^+ o $1/2 \text{Ca}^{2+}$) Kg^{-1} . La *capacidad de amortiguamiento actual* (C.A.A.) se determinó como la inversa de la pendiente que une los puntos próximos al punto de adición cero (Aitken et al., 1990). La *capacidad de amortiguamiento potencial* (C.A.P.) que nos informa sobre el comportamiento del suelo frente adiciones ácidas, se determina como la inversa de la pendiente que une los puntos de adición de 8, 4 y 2 (H^+) Kg^{-1} y punto de adición cero.

Se ha utilizado ésta metodología, ya que si bien Magdoff y Bartlett propugnan el uso de la misma para suelos jóvenes (caso de los perfiles 4, 5, 6, 7 y 8), también lo hacen para suelos con pocas cargas dependientes (caso de los perfiles 1, 2 y 3).

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 2 aparecen los resultados obtenidos; los valores de pH_w están en el rango entre 4.6-5.4 y los de pH_{KCl} entre 3.6-4.5. Los contenidos en materia orgánica son variables, osci-

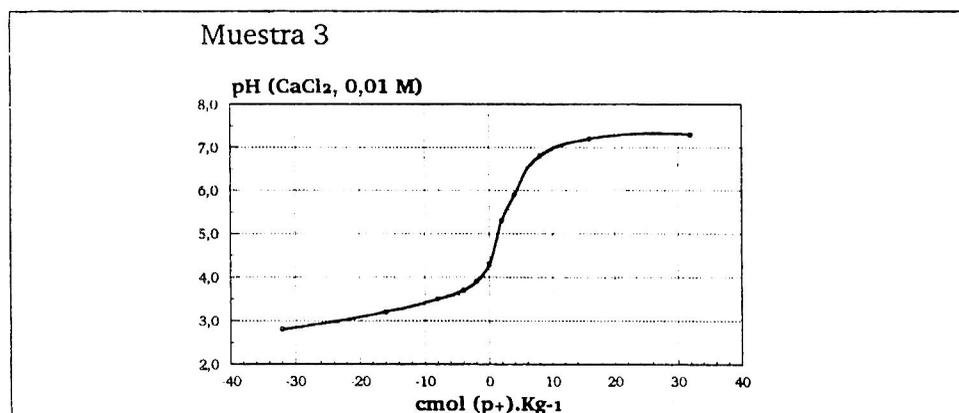
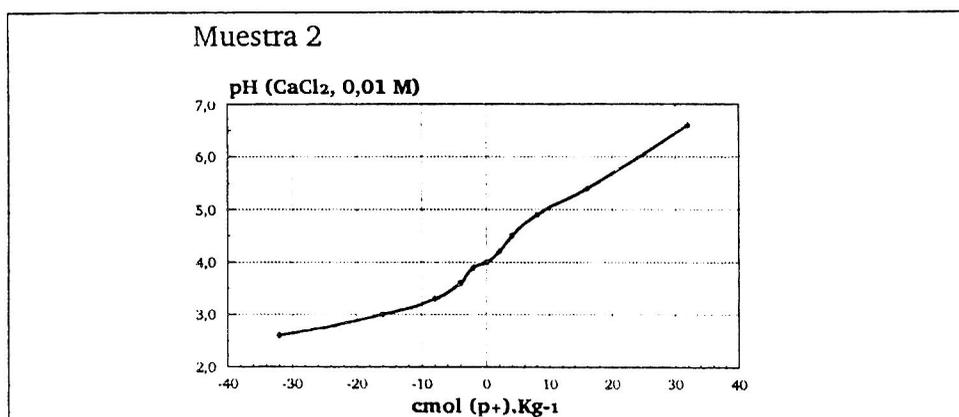
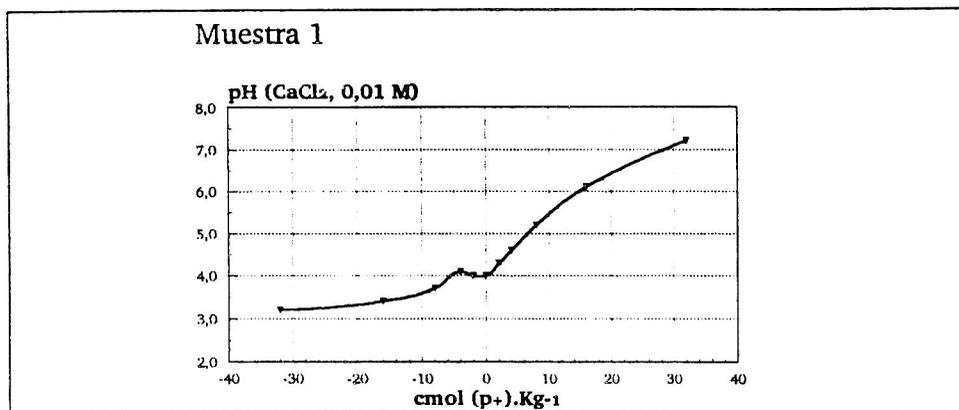
lando entre un 0.3 y 19.4 %. Las cantidades de Al varían según el agente extractante y el perfil considerado, aunque la relación $\text{Al}_{\text{Cu}} > \text{Al}_{\text{Ac}} > \text{Al}_{\text{K}}$ es general en todos ellos. Los mayores contenidos de Al de cambio se presentan en muestras de menor contenido en materia orgánica y valor de pH más bajo. El Al potencialmente reactivo (complejado), alcanza los valores más altos en muestras con alto contenido en materia orgánica.

Las curvas amortiguadoras de los horizontes se representan en las figuras 1 a 8. En el eje horizontal de las gráficas, los números negativos se usan para indicar la adición de ácido y los positivos la adición de carbonato. Los valores de las capacidades amortiguadoras actuales están comprendidas entre 3.2 y 15.4 cmol $\text{Kg}^{-1} \text{pH}^{-1}$; se observa una tendencia tal que los porcentajes de materia orgánica están en relación directa con la C.A.A. Los efectos de la materia orgánica sobre el Al soluble y de cambio son variables, dependiendo tanto del contenido en la misma, como del pH del suelo (Ritchie, 1989). Las muestras con mayor contenido en Al potencialmente reactivo son las que presentan mayor capacidad de amortiguación actual. Se observa cierto paralelismo entre los valores de Al extraíble y la capacidad amortiguadora potencial, lo que sugiere que ambos parámetros están relacionados con los oxihidróxidos de Al, que son los responsables de la capacidad amortiguadora de los suelos a pHs más bajos.

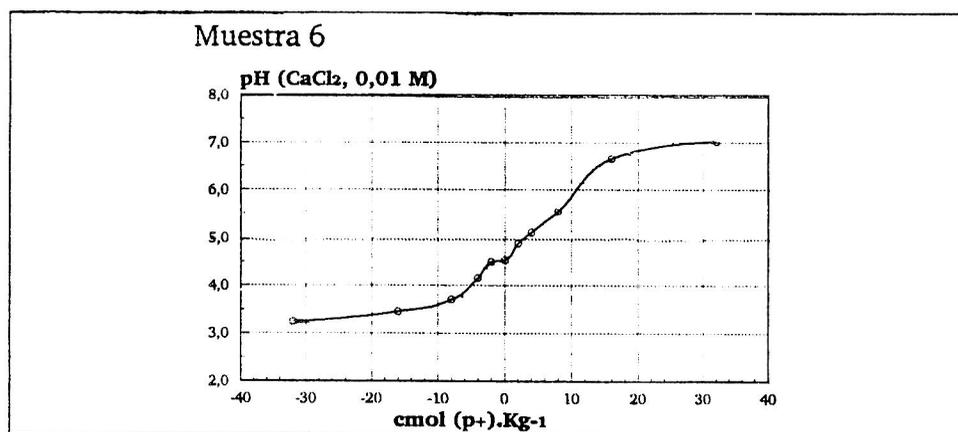
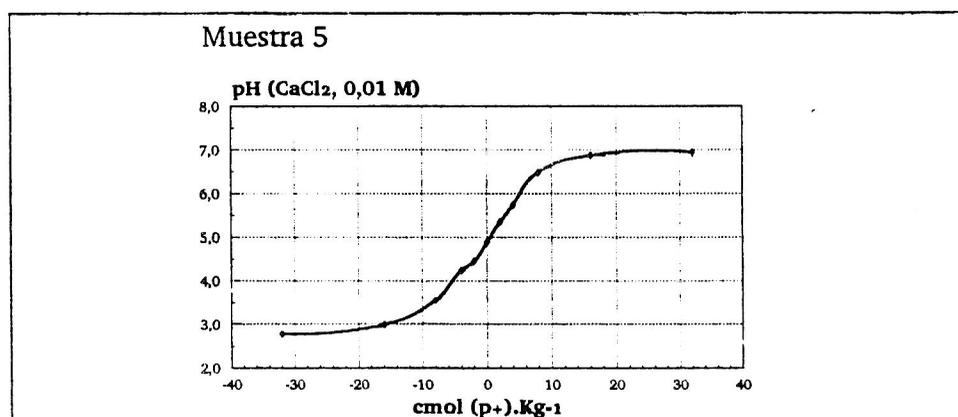
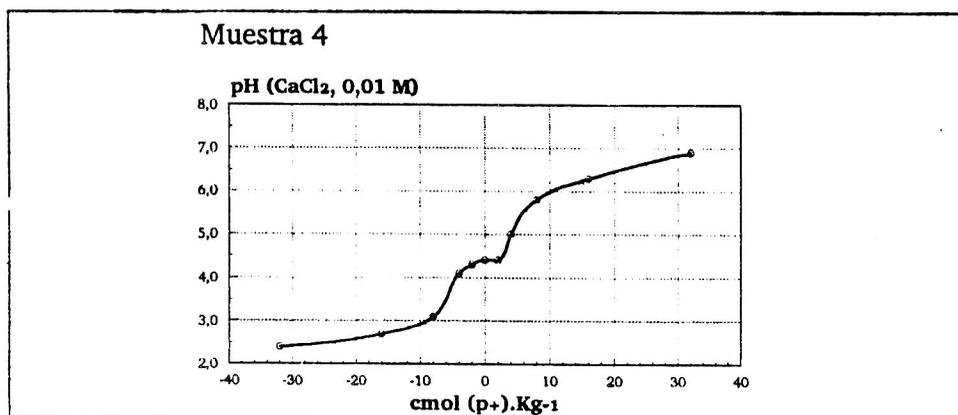
A pesar de que en algunas muestras tanto los pHs como los contenidos en materia orgánica son similares, sin embargo, las capacidades amortiguadoras y el fraccionamiento del Al son muy dispares; por ello sería conveniente conocer el grado de humificación de dicha materia orgánica y su influencia sobre la complejación del Al, lo que se pretende investigar posteriormente.

Si se utilizan los criterios de Ulrich (1989), los valores de pH corresponden a capacidades amortiguadoras relacionadas con la capacidad de intercambio catiónico.

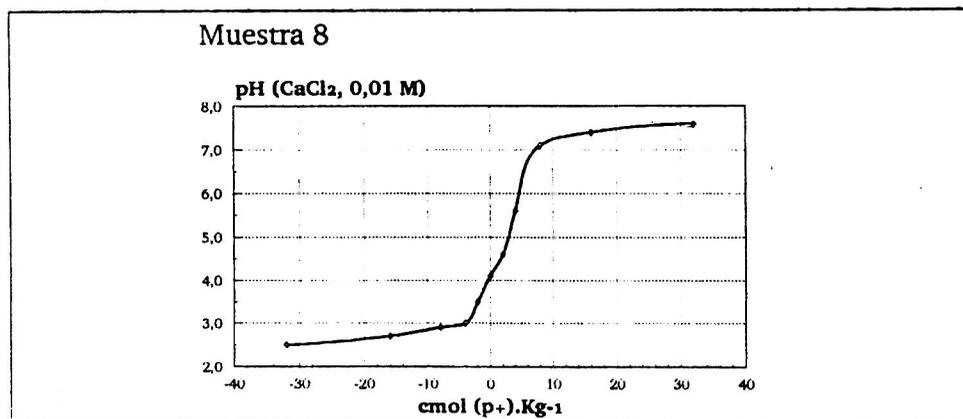
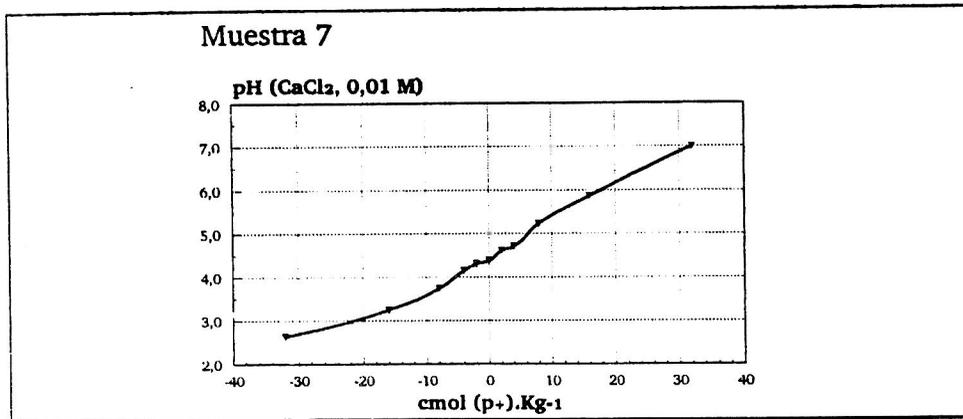
En el tramo de adición ácida se observa, un



Figuras 1 a 8. Curvas de amortiguamiento de las muestras.



Figuras 1 a 8. Curvas de amortiguamiento de las muestras.



Figuras 1 a 8. Curvas de amortiguamiento de las muestras.

descenso relativamente acusado del pH para la primera adición en las muestras 3, 5 y 8 (siendo los valores de C.A.A. 3.5, 5,4 y 3.2 respectivamente), estando algo mejor amortiguadas las muestras 2 y 6 (C.A.A. 9.5 y 8.6) y bien amortiguadas la 1, 4 y 7 (C.A.A 15.4, 10.5 y 14.1). El tramo de descenso menos acusado debe coincidir con la presencia de otros agentes amortiguadores que comienzan a hacerse responsables de la capacidad amortiguadora a pH más bajos (Prenzel, 1985). Según Ulrich (1991), estas sustancias con capacidad buffer serían los oxihidróxidos de Al que bloquean el complejo

de cambio como consecuencia de la desestabilización de las arcillas. Ahora bien, aunque el perfil de la curva es similar, el pH de máxima adición ácida varía de uno a otro suelo; siendo los más bajos los correspondientes a las muestras 2, 7 (pHs = 2,6) y 8 (pH = 2,5) y los menores las muestras 1 y 6 (pHs = 3,2). En cuanto a la C.A.P., se observa que los valores más altos coinciden con los mayores obtenidos en el fraccionamiento del Al (muestras 1, 6 y 7). Por el contrario, las bajas concentraciones en formas aluminicas llevan asociadas bajos valores de C.A.P.

En el tramo básico de la curva de las figuras 3, 5, 6 y 8, se observa un carácter más o menos asintótico para un valor de $\text{pH} > 7,0$, lo que indica que, a ese niveles de adición de CaCO_3 , aproximadamente $20 \text{ cmol } (1/2 \text{ Ca}^{2+}) \text{ Kg}^{-1}$, se ha saturado el complejo de cambio, quedando un exceso de carbonato no consumido. Este no es el caso para el mismo tramo de las curvas de las muestras 1, 2, 4 y 7, que aparece como línea ascendente, sin llegar a saturarse en Ca^{2+} ; este hecho puede explicarse por un incremento de la capacidad de cambio debida al mayor contenido de materia orgánica, o por una posible desaturación del complejo de cambio.

CONCLUSIONES

En suelos ácidos estudiados del Sistema Central, con contenidos variables tanto en materia orgánica, niveles de Al y capacidad buffer se encuentra que las capacidades amortiguadoras ácidas actuales varían aproximadamente entre 3 y 14 $\text{cmol } (\text{H}^+) \text{ kg}^{-1}$; estas se deben a los mayores contenidos de materia orgánica. Las capacidades amortiguadoras potenciales varían entre 6 y 27 $\text{cmol } (\text{H}^+) \text{ kg}^{-1}$, coincidiendo con los mayores niveles de Al en los distintos fraccionamientos. El Al potencialmente reactivo (extraído con Cl_2Cu), parece relacionarse con la capacidad amortiguadora actual, mientras que el Al extraíble lo está con la capacidad amortiguadora potencial.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo forma parte de un proyecto financiado por la C.I.C.Y.T. (Nº AMB94 0830), a la que agradecemos sinceramente su colaboración.

BIBLIOGRAFIA

ABRUÑA, F., PEARSON, R.W. y ELKING,

C.B. (1958). "Quantitative evaluation of soil reaction and base status changes resulting from field application of residually acid-forming nitrogen fertilizers". *Soil Science Society of America Proceedings* 22, 539-542.

AITKEN, R.L., MOODY, P.W. y MCKINLEY, P.G. (1990) "Lime requirement of Acidic Queensland Soils. I. Relations between Soil Properties and pH Buffer Capacity". *Aust. J. Soil Research*. 28: 695-701.

ALVAREZ GONZALEZ, A.M. y JIMENEZ BALLESTA, R. (1989), "Fraccionamiento Edafocímico del Aluminio en Suelos de Carácter Acido". III Congreso de Geoquímica, Soria.

BLACK, C.A. (1965) "Methods of Soil Analysis, Part 1 & 2. Am. Soc. Agron.; Madison, Wisc.

BLOOM, P. y GRIGAL D. (1985). "Modeling soil response to acidic deposition in nonsulfate adsorbing soils". *J. Environ. Qual.* 14: 489-495.

CHADWICK, M.J. y KUYLENSTIERNA, J.C.I. (1990). "Effects of Acidic Depositions on Living Organisms". 13th Annual Scientific Forum on Energy (ISFE). The Stockholm Environment Institute.

COLEMAN, N.T., y THOMAS, G.W. (1967). *The Basic Chemistry of soil acidity*. En "Soil Acidity and Liming". (Pearson, R.W. and Adams, F. Eds.) Am. Soc. Agron. : Madison, Wisc. 1-42.

FOX, R.L. (1980). "Comparison of several lime requirement methods for agricultural soils in Pennsylvania". *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 11: 57-69.

JOHNSONN. (1979). "Acid rain: neutralization within the Hubbard Brook ecosystem and regional implications". *Science* 204: 497-499.

JUO, A.S.R. y KAMPRATH, E.J. (1979), "Cooper Chloride as an extractant for estimating the potentially reactive Aluminum pool in acid soils", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43: 35-38.

- MAGDOFF, F. R. y BARTLETT, R.J., (1985), "Soil pH buffering revisited". *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 145-148.
- NEBOT, J. y BRUNO, J. (1991). "The implications of soil acidification on a future HLNW repository. Part I: The effects of increased weathering, erosion and deforestation". MBT Tecnología Ambiental, Cerdanyola, Spain. SKB Technical Report 91-45.
- PRENZEL J., 1985. Verlauf und ursachen der bodenversauerung. *Z. Detsch Geol. Ges.* 136: 293-302.
- RITCHIE, G.S.P. (1989). The Chemical Behaviour of Aluminum, Hydrogen and Manganese in Acid Soils. En "Soil Acidity and Plant Growth". (Robson, A.D. Ed.). Academic Press, Australia. 2-24.
- SERVICIO DE PROTECCION CONTRA AGENTES NOCIVOS (1995). Inventario CE-ECE de daños forestales (IDF), España. Resultados de los inventarios de 1993 y 1994. *Ecología* 8: 77-112.
- ULRICH B. (1989). "Effects of acid precipitation on forests ecosystems in Europe. En "Acid Precipitation". (Adriano and Johnson Eds.). Springer-Verlag. Berlín. Cap. 2, 189-272.
- ULRICH, B. (1991). An ecosystem approach to soil acidification. En "Soil Acidity". (Ulrich and Sumner Eds.). Springer-Verlag. Berlín, Germany. 20-79.
- WALCKLEY A. y BLACK, T. A., 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37: 29-38.