

INFLUENCIA DEL CONTENIDO Y FORMAS DE Al EXTRAÍBLE EN LOS MECANISMOS DE NEUTRALIZACIÓN DE ÁCIDOS DE DOS HORIZONTES ÚMBRICOS

J.C. NÓVOA MUÑOZ, T. TABOADA RODRÍGUEZ, E. GARCÍA-RODEJA GAYOSO

Dpto. Edafología e Química Agrícola. Fac. Biología. Universidade de Santiago. Rúa Lope Gómez de Marzoa s/n. Campus Sur. 15782 Santiago de Compostela. edjuanca@usc.es

Abstract. Acid buffering mechanisms of two umbric horizons, representative of aluminic soils and from soils with andic properties, have been studied using an experimental acidification (batch type) in an acid range from 0 to 30 cmolH⁺.kg⁻¹ of soil. Depending on the intensity of proton load, cation exchange and dissolution of Al compounds are the dominant acid buffering mechanisms in both soils. Reduction in “reactive” Al content after soil acidification responded to 84-100% of Al released. Aluminium-organic matter complexes (in aluminic soil) and inorganic amorphous Al (in the soil with andic properties) are likely the sources of this Al. Soil organic matter seems to control Al solubility in both horizons, although the results not discard the role of mineral phases as Al(OH)₃ and 1:1 phyllosilicates.

Key words: soil acidification, aluminic soils, andic properties, acid buffering mechanisms, “reactive” Al, Al-organic matter complexes, Al solubility.

Resumen. Se han estudiado los mecanismos de neutralización de ácidos en dos horizontes úmbricos, representativos de suelos aluminicos y de suelos con propiedades ándicas, empleando una acidificación experimental tipo ‘batch’ con un rango de aporte de ácido de 0-30 cmolH⁺.kg⁻¹ de suelo. Dependiendo de la intensidad del aporte de ácido, el intercambio catiónico y la disolución de compuestos de Al son los mecanismos de neutralización de ácidos dominantes en ambos suelos. La reducción en el contenido de Al “reactivo” observada tras la acidificación de estos suelos justifica del 84-100% del aluminio liberado. Los complejos Al-materia orgánica (en el suelo aluminico) y el Al inorgánico amorfo (en el suelo con propiedades ándicas) aparecen como las fuentes más probables de este Al. La materia orgánica del suelo parece controlar la solubilidad del Al en ambos horizontes, aunque los resultados no descartan la participación de fases minerales como Al(OH)₃ y filosilicatos 1:1.

Palabras clave: acidificación de suelos, suelos aluminicos, propiedades ándicas, mecanismos de neutralización de ácidos, Al “reactivo”, complejos Al-materia orgánica, solubilidad del Al.

INTRODUCCIÓN

La continua exposición de los suelos a la deposición de contaminantes atmosféricos de carácter ácido (NO_x, SO₂, ...) provoca finalmente su acidificación (Van Breemen *et al.*, 1984). Los principales efectos que se han

documentado como consecuencia de la acidificación de los suelos son un descenso del pH, de la saturación de bases y un aumento en la movilización de Al y de metales pesados (Federer y Hornbeck, 1985).

Sin embargo, los suelos contrarrestan estas consecuencias mediante una serie de

reacciones químicas entre la fase sólida del suelo y la carga ácida, la cual es finalmente consumida total o parcialmente (Kaupenjohann, 1989). Estas reacciones constituyen los mecanismos de neutralización de ácidos de los suelos cuyo estudio, a través de la liberación de cationes y Si, es un aspecto clave en el conocimiento de las respuestas de los suelos frente a la deposición ácida (Starr *et al.*, 1996).

Los experimentos de acidificación de suelos en laboratorio (tipo batch, en columna, ...) constituyen una metodología versátil y sencilla que facilita la identificación e interpretación de los mecanismos de neutralización de ácidos bajo condiciones controladas. Además, a partir de este tipo de estudio puede calcularse la capacidad de neutralización de ácidos (CNA, Van Breemen *et al.*, 1983) que resulta de la actividad combinada de los diferentes mecanismos de neutralización.

Estas metodologías experimentales han sido utilizadas para reconocer cuáles son los mecanismos de neutralización de ácidos dominantes en los suelos forestales de Galicia, llegando a la conclusión de que el intercambio catiónico, la disolución de compuestos de Al y la alteración mineral son los procesos que responden del consumo de gran parte del aporte ácido que llega a los suelos (Merino *et al.*, 2000; Nóvoa-Muñoz, 2002). Además, también ha de reseñarse la contribución de la retención de SO_4^{2-} al consumo de protones (Merino *et al.*, 1994; Merino y García-Rodeja, 1996; Camps-Arbestain *et al.*, 1999).

En Galicia, la utilización de lignito como combustible en dos centrales termoeléctricas lleva consigo la emisión a la atmósfera de compuestos ácidos que, tras su deposición en los suelos del entorno, son susceptibles de acelerar la acidificación de los mismos. La litología presente en el área de influencia de estas centrales térmicas es muy variada (anfíbolitas, esquistos biotíticos, granitos, neises, pizarras, filitas, etc.). No obstante, los proce-

dos edafo-geoquímicos permiten diferenciar en esta zona dos grandes tipos de suelos cuyas principales propiedades van estar relacionadas con la existencia de formas activas de Al: los suelos con características ándicas y los suelos alumínicos, (García-Rodeja y Macías, 1984). Mientras que la formación de suelos con propiedades ándicas se ve favorecida por la presencia de materiales fácilmente alterables (anfíbolitas, esquistos biotíticos) y de materia orgánica que facilita una rápida estabilización de los componentes no cristalinos; los suelos alumínicos son más comunes cuando el material de partida es muy pobre en minerales alterables (granitos, pizarras, neis) y presentan un importante contenido de Al intercambiable.

El propósito de este trabajo es investigar los mecanismos de neutralización de ácidos de dos horizontes A úmbricos representativos de cada uno de los tipos de suelos a los que previamente se ha hecho referencia. El interés en el comportamiento de los horizontes A úmbricos radica en que se trata de los horizontes superficiales más ampliamente distribuidos en la zona de influencia de la actividad de estas centrales térmicas, constituyendo además la primera barrera que ofrece el *solum* frente al impacto ácido. De esta forma se pretende valorar como los diferentes procesos de edafogénesis van a influir en las reacciones de neutralización de estos suelos y sobre las implicaciones de éstos a nivel medio ambiental.

MATERIAL Y MÉTODOS

Los Suelos

Se han seleccionado dos suelos representativos de los suelos alumínicos y de los suelos con características ándicas que se disponen en las proximidades de los principales focos de emisión de contaminantes ácidos de Galicia. Según la WRB (1998) se trata de un Umbrisol Ferral-Húmico derivado de anfíbolitas y un Umbrisol Háplico originado a par-

tir de un granito de dos micas. La precipitación media en el área donde se han recogido los suelos varía entre 1100 y 1900 mm año⁻¹ y la temperatura media anual es de aproximadamente 12°C. La vegetación dominante en ambas localizaciones está integrada por una repoblación de *Pinus pinaster* (Aiton) y matorral (géneros *Erica* y *Ulex*).

Se ha tomado muestra del horizonte superficial del suelo desarrollado a partir de anfibolita (P11-A) cuyo espesor, 25 cm., es el único criterio que siguiendo la WRB (1998) impide su catalogación como horizonte ándico. La muestra recogida del suelo derivado de granito (P15-A) corresponde a los 10 cm superficiales del horizonte A, úmbrico, que tiene una potencia de 35 cm.

Análisis de Suelos

Las muestras de suelo recogidas se han secado al aire y tamizado con una malla de 2 mm de tamaño de luz. En la fracción tierra fina se han realizado diferentes determinaciones analíticas con objeto de caracterizar su fase sólida. El pH se ha medido en agua (pHw) (Gutián y Carballas, 1976) y en KCl 0.1 M (pHK) (Urrutia *et al.*, 1989). Los cationes básicos (K, Na, Ca y Mg) y Al intercambiables se estiman mediante equilibrado con NH₄Cl 1M (Peech *et al.*, 1947) y KCl 1M (Lin y Coleman, 1970) respectivamente. La suma de cationes básicos y Al ha sido utilizada para estimar la capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE). El contenido en C de los suelos fue determinado mediante combustión de muestra molida en un autoanalizador CHN LECO 1000. La medición del pH en NaF 1M (pHF) se llevó a cabo tras dos minutos de contacto entre el suelo y la disolución (Fieldes y Perrot, 1966).

La distribución de las formas de Al, Fe y Si en los horizontes estudiados fue llevada a cabo mediante la utilización de diferentes extractantes: LaCl₃ (Al_{La}; Hargrove y Thomas, 1981), CuCl₂ (Al_{Cu}; Juo y Kamprath, 1979), pirofosfato Na (Al_p, Fep;

Bascomb, 1968), oxalato amónico (Al_o, Fe_o, Si_o; Blakemore, 1978), ditionito-citrato Na (Fe_d; Holmgren, 1967) y NaOH (Al_n, Si_n; Borggaard, 1985). A pesar de la falta de especificidad del pirofosfato sódico como extractante de Al asociado a la materia orgánica (Kononova y Belchikova, 1970), éste junto con KCl, LaCl₃ y CuCl₂ han permitido estimar el Al asociado a la MOS en forma de complejos de diferente estabilidad (Urrutia *et al.*, 1995). El oxalato amónico se considera que actúa sobre el suelo extrayendo Fe y Al asociados a la materia y también formas inorgánicas amorfas o de baja cristalinidad. Los valores de Si_o pueden aportar información sobre la disolución de minerales de tipo alofana o imogolita, aunque también puede ser indicativo de la disolución de sílice opalina. El Al asociado a la materia orgánica y el inorgánico amorfo (Al extraído con oxalato amónico) constituyen lo que hemos denominado Al "reactivo", cuya capacidad de respuesta ante los procesos de acidificación es cinéticamente mucho más rápida que el Al integrado en las estructuras de los minerales cristalinos.

El uso de ditionito-citrato sódico permite estimar la cantidad de Fe libre total, en el que se incluyen los productos de la solubilización de óxidos y oxihidróxidos de Fe bien cristalizados, las formas de Fe de baja cristalinidad y también las formas asociadas a la materia orgánica. Finalmente, el empleo de NaOH permitirá cuantificar de forma aproximada el Al libre total que presentan estos suelos puesto que se conoce su capacidad de disolver gibbsita y filosilicatos 1:1 de baja cristalinidad (Darke y Walbridge, 1994; García-Rodeja *et al.*, en prensa).

El estudio de la composición mineralógica de las fracciones limo y arcilla de los horizontes estudiados se ha realizado mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas de la muestra total de ambas fracciones y de los agregados orientados de la fracción arcilla, saturados en Mg y en K y sometidos a diferentes temperaturas (Gutián

y Carballas, 1976), se obtuvieron a partir de la utilización de un equipo Phillips PW 1279 (radiación de $\text{Cu}\alpha$, monocromador de grafito, 40kV y 30 mA).

Proceso de Acidificación Experimental

La acidificación experimental de los suelos sigue una metodología tipo "batch" modificada de Hartikainen (1985), en la que a muestras de suelo se le adicionan distintas disoluciones de HCl en una relación suelo:disolución 5:50. El aporte de ácido cubre un rango de 0 hasta 30 $\text{cmolH}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ de suelo y un intervalo de pH de 5.60-1.52. A las disoluciones de HCl se ha añadido NaCl como electrolito de fondo con objeto de mantener la fuerza iónica constante (0.010M). Las suspensiones se agitan durante una hora, permanecen en equilibrio durante 96 horas y posteriormente se procede a la medición del pH en el sobrenadante. A continuación las suspensiones se centrifugan (15 minutos, 3000 rpm) y en los extractos se determina, previo filtrado por $0.45\mu\text{m}$, el contenido de K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn mediante espectrofotometría de absorción (o emisión) atómica de llama y el contenido en Si mediante colorimetría (Corey y Jackson, 1953). Todo el experimento se llevó a cabo por triplicado.

La actividad de Al^{3+} se ha estimado utilizando el programa SOLMINEQ-88 (Kharaka *et al.*, 1989). Las variables de entrada del programa han sido temperatura (25°C), pH y la concentración de K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn y Si (medidas en los extractos acidificados), sodio y cloruro (según concentración en las disolu-

ciones de adición) y sulfato y fluoruro (medidos en extractos suelo:disolución 1:10)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los suelos

Se trata de dos horizontes con un elevado contenido en materia orgánica (superior al 13%) y un pH, medido en disolución salina, ácido o muy ácido (Tabla 1). Ambos horizontes presentan una baja CICe ($<4.1 \text{ cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ suelo) y la suma de bases del suelo de anfibolita duplica al de granito, posiblemente debido a una mayor contribución de los minerales alterables o a un antiguo uso agrícola.

A pesar de que el valor de Al_p es idéntico en ambos horizontes y en ellos predominan los complejos Al-materia orgánica de estabilidad media ($\text{Al}_{\text{Cu}}-\text{Al}_{\text{La}}$, entre el 47% y el 56% de Al_p), la principal diferencia se centra en la relación Al_p/Al_o (Tabla 1). El valor de esta relación para el suelo derivado de granito (P15-A) es 0.78 y de sólo 0.44 para P11-A. Mientras que para el primero esto indica que el Al está fundamentalmente asociado a la MOS, en el segundo sugiere una mayor abundancia en formas inorgánicas amorfas de Al. Esto último parece confirmarse por el elevado valor de pH en NaF 2' (10.8). Teniendo en cuenta el Fe_o , este horizonte (P11-A) presenta propiedades ándicas de acuerdo con la leyenda revisada FAO (1990), aunque según la WRB (1998) no puede ser catalogado como horizonte ándico por un espesor insuficiente.

Tabla 1.- Valores de las principales características químicas de los suelos seleccionados.

Hor.	pHw	pHK	pHF	C	C_p	SB	CICe	Al_K	Al_{La}	Al_{Cu}	Al_p	Al_o	Al_n	Fe_p	Fe_o	Fe_d	Si_o	Si_n
				---	%	-----	cmol _c .kg ⁻¹	-----	-----	-----	-----	-----	-----		%	-----	-----	-----
P11-A	5.3	4.5	10.8	7.7	2.1	2.0	3.0	0.9	3.8	40	0.7	1.6	1.6	0.4	0.9	2.9	0.29	0.30
P15-A	4.6	3.9	9.2	11.2	4.2	0.9	4.1	3.0	8.3	52	0.7	0.9	1.5	0.7	0.7	0.9	0.03	0.17

En cuanto al Fe, la relación Fe_p/Fe_o muestra que en el horizonte del suelo aluminico (P15-A) la práctica totalidad del Fe amorfo está asociado a la MOS y que éste constituye la mayor parte del Fe libre total (Fe_d). Por el contrario en el horizonte úmbrico del suelo con propiedades ándicas (P11-A), la mayor parte del Fe es cristalino tal y como se refleja el bajo valor (0.3) de la relación Fe_o/Fe_d .

Consumo de protones

Los mecanismos de neutralización de ácidos de estos suelos consumen un elevado porcentaje de los protones añadidos experimentalmente (Fig. 1a), manteniéndose en el horizonte P11-A prácticamente constante en un valor del 98%, y disminuyendo hasta el

93% durante las etapas finales de la acidificación de P15-A. Valores de consumo de protones superiores al 90% han sido documentados en experimentos de acidificación similares (Mantylahti y Niskanen, 1986).

Los elevados porcentajes de consumo de protones se ven contrarrestados por una liberación casi equivalente de cationes (Fig. 1b), mostrando ambos parámetros un elevado coeficiente de correlación ($r^2=0.997$) e implicando una intensa actividad de los mecanismos de neutralización de ácidos. La desviación apreciada de la relación 1:1 (6-18%) está probablemente asociada a errores en el cálculo de la cantidad de protones añadida y a la sobreestimación de la carga del Al liberado, hecho señalado por Van Grisven *et al.* (1992) y por Allan y Roulet (1994).

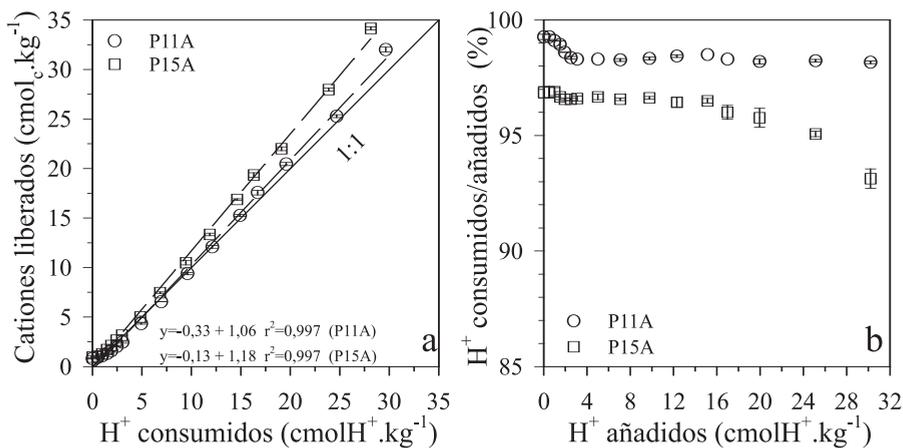


Fig. 1.- Relación entre protones consumidos y cationes liberados. La línea continua indica la relación 1:1 y las líneas discontinuas las regresiones para los horizontes estudiados (a). Variación del porcentaje de protones consumidos frente a protones añadidos (b).

La liberación de cationes

La acidificación experimental de los horizontes úmbricos del suelo aluminico y del suelo con propiedades ándicas revela que la liberación de Al manifiesta un incremento lineal con el aporte de ácido situándose, a excepción de las etapas iniciales de la acidifi-

cación ($<3 \text{ cmolH}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ de suelo), en las proximidades de la relación 1:1 (Fig. 2a). Esto sugiere que la mayor parte de la carga ácida es consumida en ambos horizontes mediante la liberación de Al.

La liberación de cationes básicos ($K+Ca+Mg$) muestra dos etapas claramente

diferenciadas (Fig. 2b). En la primera se observa una importante liberación de cationes básicos como consecuencia de su desplazamiento del complejo de intercambio y que equivale al 96 % de los cationes básicos intercambiables que presentan ambos horizontes. En la segunda etapa, la liberación de los cationes básicos tiende a ser constante a pesar del continuo incremento de la carga ácida. Este resultado parece excluir la participación de procesos cinéticamente más lentos (la alteración mineral) como fuente de cationes básicos en este tipo de experimentos de acidificación tipo batch a corto plazo, tal y como han propuesto Hodson *et al.* (1998a).

La cantidad de cationes básicos liberados durante la acidificación de ambos suelos es inferior a 2 $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ de suelo, semejante a la que obtienen Urrutia *et al.* (1991) y Merino

et al. (1994) en experimentos similares realizados con suelos forestales de Galicia. Los cationes básicos liberados siguen la secuencia $\text{Ca} \geq \text{Mg} > \text{K}$, coincidiendo con su abundancia en el complejo de intercambio catiónico de ambos suelos.

Estos resultados sugieren que las reacciones de intercambio catiónico son un importante mecanismo de neutralización de ácidos tanto en suelos aluminicos como en suelos con propiedades ándicas. Aunque en este trabajo el papel del intercambio catiónico en el consumo de ácido se limita a la adición de pequeñas dosis de protones ($< 3 \text{ cmolH}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ de suelo), en numerosos estudios su actividad se ha evidenciado como muy relevante en el contexto de la neutralización de ácidos.

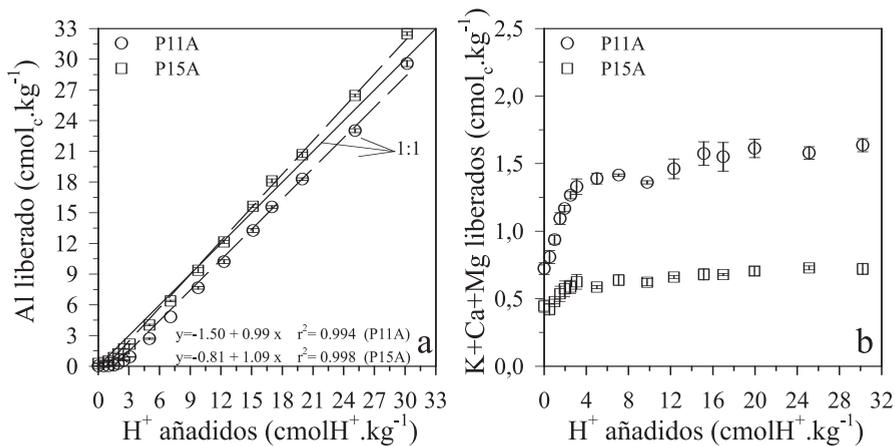


Fig. 2.- Liberación de Al (a) y de cationes básicos (b) en dos horizontes A úmbricos acidificados experimentalmente. Los símbolos representan el valor medio y la desviación estándar. La línea continua indica la relación 1:1 y las líneas discontinuas las regresiones.

Efectos de la acidificación en las fracciones de Al de la fase sólida

A partir de los datos expuestos en la Tabla 1 y en la Fig 2a puede observarse que el Al liberado por ambos horizontes excede ampliamente su equivalente extraído con KCl. De esto se deduce que la disolución de

compuestos de Al se convierte en el principal mecanismo de neutralización de ácidos en estos horizontes y su actividad puede apreciarse por el significativo cambio de pendiente que manifiestan las curvas de titulación ácida (Fig. 3).

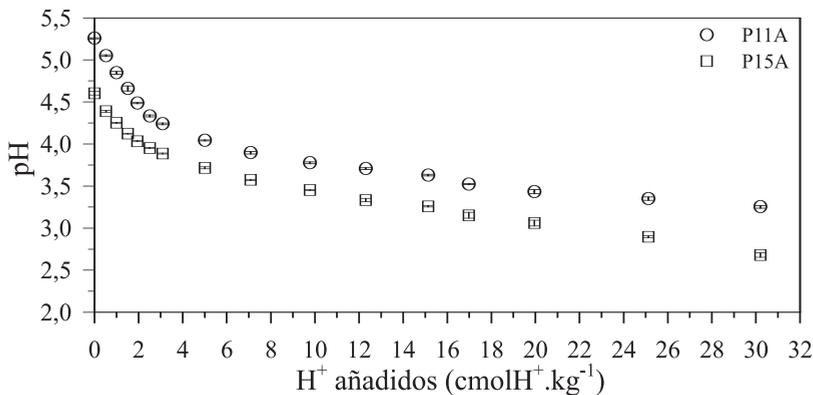


Fig. 3.- Curvas de titulación ácida de los horizontes A úmbricos estudiados. Los símbolos representan el valor medio y la desviación estándar.

Resultados de estudios previos de acidificación de suelos de Galicia (Nóvoa-Muñoz y García-Rodeja, 1997; Merino *et al.*, 1998) coinciden en que las fracciones de Al “reactivo” del suelo contribuyen significativamente a la liberación de Al.

Con objeto de evaluar las posibles fuentes del Al liberado, disoluciones de KCl, LaCl₃, CuCl₂ y oxalato amónico (ver material y métodos) fueron empleadas para estimar las fracciones residuales de Al de la fase sólida de los horizontes previamente acidificados.

La pérdida de Al “reactivo” en ambos horizontes (Fig. 4) se ajusta razonablemente bien a la cantidad total de Al movilizado durante la acidificación. Al contrario de lo manifestado por otros autores (Allan y Roulet, 1994), estos resultados sugieren una escasa contribución de la alteración de los minerales cristalinos a la movilización de Al en experimentos de acidificación a corto plazo (96 horas de equilibrado).

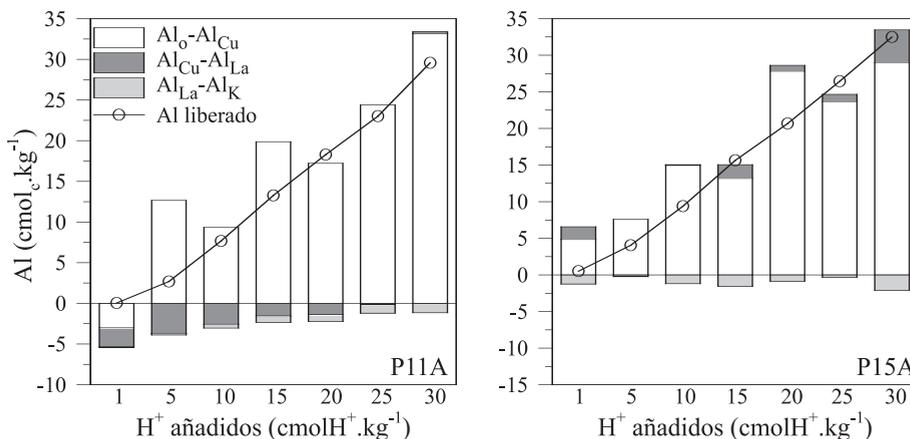


Fig. 4.- Comparación entre el Al liberado y las modificaciones de las fracciones de Al de la fase sólida del suelo tras la acidificación experimental de dos horizontes A úmbricos.

La disminución de la fracción Al_o-Al_{Cu} en ambos horizontes justifica el 84-100% del Al disuelto; mientras que en P15-A la reducción en la fracción $Al_{Cu}-Al_{La}$ podría explicar el 4-14% del Al medido en disolución. Estos resultados apuntan a la disolución de Al inorgánico amorfo y de los complejos Al-materia orgánica de mayor estabilidad como los que más contribuyen al Al liberado. Nuestros resultados coinciden con los expuestos por Merino *et al.* (1998) para suelos forestales de Galicia y también con los obtenidos recientemente por Van der Salm *et al.* (2000) en el estudio de suelos podsólicos de Holanda.

Lazerte y Findeis (1995) sostienen la hipótesis de que si la relación $(Al_o-Al_p)/Al_p$ es superior al intervalo 0.34-0.70, el Al liberado procede predominantemente de la disolución de una fase inorgánica amorfa. Teniendo en cuenta la propuesta de estos autores, la reducción de la fracción Al_o-Al_{Cu} en P11-A estaría asociada a la liberación de Al inorgánico amorfo. La creciente liberación de Si con el aporte de ácido que manifiesta este horizonte con características ándicas (Fig. 5) podría originarse a partir de la alteración de filosilicatos 1:1 (caolinita o halloysita) y de la disolución de compuestos de tipo alofana, y de esta forma contribuir a explicar un posible origen predominantemente inorgánico para ese Al. No obstante, la relación $(Al_o-Al_p)/Si_o$ en este horizonte (3.1) es ligeramente superior al valor teórico de 2 que sería indicativo de la existencia de aluminosilicatos de tipo alofana o imogolita (Parfitt y Henmi, 1982). Por otro lado, en las fracciones limo y arcilla de este horizonte (P11-A) no se ha detectado la presencia de filosilicatos 1:1 cristalinos. En este contexto, el resultado observado en el horizonte úmbrico con propiedades ándicas es contrario a los obtenidos por Jersak y McColl (1989), para quienes el Al asociado a la materia orgánica se solubiliza preferentemente que el Al inorgánico amorfo. En el horizonte úmbrico del suelo aluminico (P15-A) el valor de la relación $(Al_o-Al_p)/Al_p$ es inferior a 0.30,

por lo que la mayor parte del Al liberado a partir de la fracción Al_o-Al_{Cu} probablemente estaría unido a la MOS.

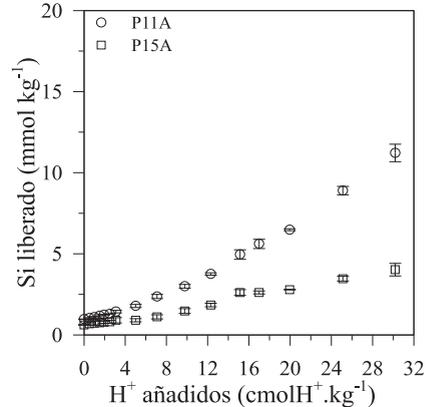


Fig. 5.- Liberación de Si en dos horizontes A úmbricos acidificados artificialmente. Los símbolos indican el valor medio y la desviación estándar.

En ambos horizontes se ha observado un ligero enriquecimiento “relativo” de los complejos Al-materia orgánica de estabilidad media ($Al_{Cu}-Al_{La}$) y baja ($Al_{La}-Al_K$). La desestabilización y el debilitamiento de los enlaces entre Al y materia orgánica, promovidos por la acidificación, podrían llevar a una transformación de complejos órgano-metálicos inicialmente estables a otros susceptibles de ser extraídos con $LaCl_3$ o KCl . En este sentido, Bohan *et al.* (1998) sugieren que parte del Al liberado por la degradación de los complejos Al-materia orgánica más estables permanecería en disolución, mientras que otra parte de éste sería el responsable del aumento del Al intercambiable y del unido débilmente a la materia orgánica.

Control de la solubilidad del aluminio

Los mecanismos de control de la solubilidad del Al están íntimamente relacionados con las características de la fracción sólida de los suelos, siendo indicativos de las consecuencias geoquímicas que se derivan de la acidificación de los suelos.

En la figura 6 se presenta la relación pAl (-log₁₀{Al³⁺}) frente a pH, que permite valorar un posible control de la actividad de Al³⁺ por una fase sólida hidroxí-alumínica de tipo Al(OH)₃. Algunos extractos del horizonte aluminico (P15-A) están saturados respecto a la gibbsita sintética tomada como referencia, (logK₂₅=8.11; May *et al.*, 1979) cuando el pH es superior a 3.7; mientras que extractos del horizonte con propiedades ándicas (P11-A) con pH superior a 4.0 se disponen próximos a

la línea de solubilidad de la gibbsita natural (logK₂₅=8.77; May *et al.*, 1979). En ambos horizontes, los extractos están alejados de la línea de solubilidad del Al(OH)₃ amorfo utilizado como referencia (logK₂₅=10.80; Stumm y Morgan, 1981). En estudios similares, los valores de pH para los que se encuentra saturación respecto a fases minerales semejantes reflejan un intervalo 4.1-4.5 (de Wit *et al.*, 1999; Zysset *et al.*, 1999).

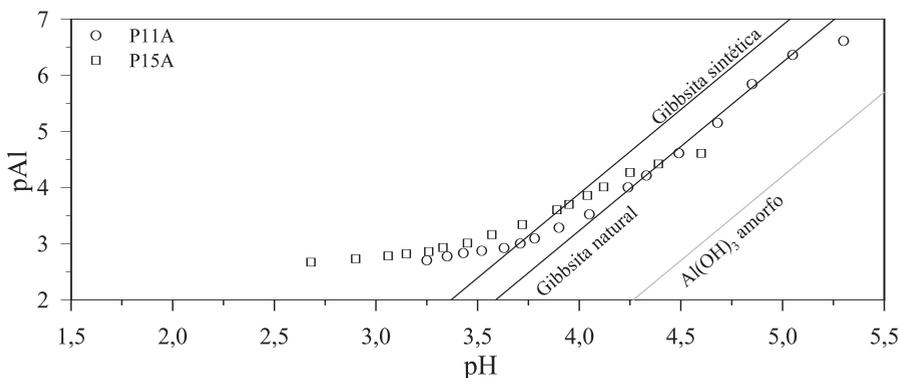


Fig. 6.- Relación pAl vs. pH para los extractos acidificados de P11-A y P15-A. Las líneas de solubilidad de la gibbsita sintética, la gibbsita natural y el Al(OH)₃ amorfo se muestran como referencia.

El valor de la pendiente de la relación pAl vs. pH para los extractos de P15-A saturados respecto a la gibbsita sintética es de 1.7 (r²=0.995), valor considerablemente inferior a 3 que se esperaría si la solubilidad del Al estuviese controlada por una fase del tipo Al(OH)₃. Sin embargo, el valor de la pendiente de los extractos del horizonte P11-A próximos a la línea de la gibbsita natural es 2.9 (r²=0.994), lo que apunta a que una fase

hidroxí-alumínica podría controlar la actividad del Al en los extractos con pH superior a 4.0. No obstante, en las fracciones limo y arcilla de este horizonte no pudo identificarse la presencia de gibbsita (Tabla 2). En condiciones similares, Berggren y Mulder (1995) consideraron que la presencia de una fase de tipo Al(OH)₃ amorfa podría ser la responsable de la regulación de la actividad del Al.

Tabla 2.- Composición mineralógica de los horizontes estudiados.

Fracción	Horizonte	Q	F	M	V	1:1	G	Anf	Ox Fe	Cl
Limo	P11A	X	X	---	---	---	---	XXX	T	T
Arcilla	P11A	---	---	---	---	---	---	T	XX	T
Limo	P15A	XXX	X	XX	T	T	T	---	---	---
Arcilla	P15A	---	---	X	X	XX	XXX	---	---	---

Q= Cuarzo; F: Feldespatos; M: Micas; V: Vermiculita; 1:1: Filosilicatos 1:1 dioctaédricos; G: Gibbssita; Anf: Anfíboles; Ox Fe: Óxidos y Oxihidróxidos de Fe; Cl: Clorita. T: Trazas; X: Presente; XX: Frecuente; XXX: Abundante.

Cuando el pH de los extractos de P15-A y P11-A disminuyen por debajo de 3.7 y 4.0 respectivamente, éstos están insaturados respecto a las fases minerales usadas como referencia. En el rango de pH experimentado, la relación pAl vs. pH de ambos horizontes manifiesta una trayectoria claramente curvilínea.

Al contrario de lo que mostraban estudios previos (Cronan *et al.*, 1986), de Wit *et al.* (1999) han demostrado que la relación pAl vs. pH de suelos forestales ácidos, en los que la solubilidad del Al estaba controlada por la MOS, era curvilínea y el grado de curvatura de ésta era más acusado cuanto mayor era el grado de saturación en Al de la MOS. Recientemente, Adams *et al.* (2000) también han logrado demostrar que la actividad del Al^{3+} en disoluciones del suelo de horizontes superficiales de Cambisols, Regosols, Podzols y Alfisols estaba controlada por la MOS, para lo que se sirvieron de la excelente correlación entre la concentración de Al^{3+} y la actividad de Al^{3+} calculada a partir de una curva de titulación de un compuesto ácido fúlvico-Al en un rango de pH 3.0-6.0.

Con estos antecedentes creemos que la materia orgánica del suelo podría tener un papel relevante en la regulación del Al en los horizontes A-úmbricos estudiados, independientemente de que éstos sean aluminicos o se caractericen por poseer propiedades ándicas. En un estudio previo se ha comprobado que para 22 horizontes superficiales, incluidos los empleados en este trabajo, la solubilidad del Al^{3+} se ajustó aceptablemente al modelo propuesto por Wesselink *et al.* (1996) cuando el aporte de ácido es inferior a $12 \text{ cmolH}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ de suelo (Nóvoa-Muñoz *et al.*, 2002). Este modelo mantiene que la actividad del Al^{3+} puede ser explicada mediante reacciones de complejación con la MOS.

Los resultados expuestos previamente podrían implicar la circunstancia de que la MOS y una fase de tipo $Al(OH)_3$ o un aluminosilicato participasen de forma simultánea

o complementaria en el control de la solubilidad del Al^{3+} en el horizonte superficial del suelo con propiedades ándicas. Algunos autores han manifestado la complementariedad de la MOS y de fases minerales en el control de la solubilidad del Al en suelos podsólicos (Simonsson y Berggren, 1998), incluso se ha propuesto que los responsables de regular la actividad del Al^{3+} pueden cambiar desde una fase orgánica a una inorgánica por efecto del incremento de la carga ácida (Miller *et al.*, 1992).

Tal y como podemos observar en la figura 2a, la liberación de Al continúa aumentando a pesar de que la pendiente de la relación pY vs. pH sugiere una situación contraria (Nóvoa *et al.*, 2002). Esto lleva a pensar en que deben estar involucrados otros mecanismos que permitan una liberación adicional de Al. Las extremas condiciones ácidas, generadas por las dosis más elevadas de protones, apuntan a que las reacciones de alteración mineral podrían desempeñar un papel esencial en el control de la solubilidad del Al en estos horizontes. De ser así, debería de tenerse en cuenta los efectos de las restricciones cinéticas en las reacciones de disolución de los minerales (Matzner, 1992; Van Grisven *et al.*, 1992).

La elevada concentración de Al, que con motivo de la acidificación del suelo llega a la disolución, puede provocar graves problemas de toxicidad para numerosos organismos vegetales y animales (Cronan y Grigal, 1995), especialmente cuando se trata de la especie Al^{3+} que ha sido considerada una de las más tóxicas (Alva y Summer, 1989). Desde este punto de vista, los mecanismos que controlan la solubilidad del Al presentan una enorme relevancia en el contexto medioambiental. Recientemente, Adams *et al.* (2000) consideran que el control de la solubilidad del Al por la MOS repercute en una menor toxicidad del Al respecto a una regulación por una fase de tipo $Al(OH)_3$. En este sentido, el papel regulador de la materia orgánica sobre la actividad del Al en los suelos de

Galicia, se uniría a la importante presencia de especies Al-F (Álvarez *et al.*, 1993; Fernández-Sanjurjo *et al.*, 1998) en la atenuación de la toxicidad por Al.

CONCLUSIONES

Aunque ambos horizontes presentan idénticos mecanismos de neutralización, las diferencias que existen en la fracción sólida de Al, por efecto de los procesos edafogénicos que tienen lugar en ambos suelos, delatan ciertas particularidades en su comportamiento geoquímico frente a la acidificación.

Así, mientras que en el horizonte aluminico (P15-A) la liberación de Al proviene fundamentalmente de la disolución de complejos Al-materia orgánica, la fracción de Al inorgánico amorfo probablemente contribuye a una importante fracción de los protones consumidos por el horizonte úmbrico con propiedades ándicas (P11-A). Esta circunstancia tiene su reflejo en los mecanismos que controlan la actividad del Al^{3+} , lo que se traduce en los suelos estudiados en que la materia orgánica del suelo desempeña un papel relevante en la regulación de la solubilidad de Al^{3+} en el horizonte aluminico. Sin embargo, la materia orgánica del suelo parece compartir con una fase mineral, $Al(OH)_3$ o un aluminosilicato, el control de la actividad del Al en el horizonte que manifiesta propiedades ándicas.

El control de la solubilidad del Al por la materia orgánica en los horizontes superficiales de suelos aluminicos o de suelos con propiedades ándicas, también podría tener como consecuencia una disminución del riesgo de toxicidad por Al.

REFERENCIAS

- Adams, M.L.; Hawke, D.J.; Nilsson, N.H.S.; Powell, K.J. (2000): The relationship between soil solution pH and Al^{3+} concentrations in a range of South Island (New Zealand) soils. *Aust. J. Soil Res.* 38, 141-153.
- Allan, C.J. y Roulet, N.T. (1994): Solid phase controls of dissolved aluminum within upland Precambrian Shield catchments. *Biogeochemistry* 26, 85-114.
- Alva, A.K. y Sumner, M.E. (1989): Alleviation of aluminum toxicity to soybeans by phosphogypsum or calcium sulfate in dilute nutrient solutions. *Soil Science* 147, 278-285.
- Álvarez, E.; Martínez-Cortizas, A.; Calvo, R. (1993): Geochemical aspects of aluminum in forest soils in Galicia (N.W.Spain). *Biogeochemistry* 16, 167-180.
- Bascomb, C.L. (1968): Distribution of pyrophosphate extractable iron and organic carbon in soils of various groups. *J. Soil Sc.* 19, 251-256.
- Berggren, D. y Mulder, J. (1995): The role of organic matter in controlling aluminum solubility in acidic mineral soil horizons. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 59, 4167-4180.
- Blakemore, L.D. (1978): Exchange complex dominated by amorphous material (ECDAM). En *The Andisol Proposal*, Smith, G.D., ed. Soil Bureau, DSIR, New Zealand, pp. 21-22.
- Bohan, L.; Larssen, T.; Seip, H.M. (1998): Response of five Chinese forest soils to acidic inputs: batch experiment. *Geoderma* 86, 295-316.
- Borggaard, O.K. (1985): Organic matter and silicon in relation to the crystallinity of soil iron oxides. *Acta Agric. Scand.* 35, 398-406.
- Camps-Arbestain, M.; Barreal, M.E.; Macías, F. (1999): Parent material influence on sulfate sorption in forest soils from northwestern Spain. *Soil Sci. Soc. of Am. J.* 63, 1906-1914.
- Corey, R.B. y Jackson, M.C. (1953): Silicate analysis by rapid semicromochemical system. *Anal. Chem.* 25, 1233-1238.

- Cronan, C.S. y Grigal, D.F. (1995): Use of calcium/aluminum ratios as indicators of stress in forest ecosystems. *J. of Environ. Q.* 24, 209-226.
- Cronan, C.S.; Walker, W.J.; Bloom, P.R. (1986): Predicting aqueous aluminum concentrations in natural waters. *Nature* 324, 140-143.
- Darke, A.K. y Walbridge, M.R. (1994): Estimating non-crystalline and crystalline aluminum and iron by selective dissolution in a riparian forest soil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 25, 2089-2101.
- de Wit, H.A.; Kotowski, M.; Mulder, J. (1999): Modeling aluminum and organic matter solubility in the forest floor using WHAM. *Soil Sci. Soc. of Am. J.* 63, 1141-1148.
- F.A.O.-U.N.E.S.C.O. (1990): Soil Map of the World. Revised Legend. Rome, Italy.
- Federer, C.A. y Hornbeck, J.W. (1985): The buffer capacity of forest soils in New England. *Water, Air and Soil Pollut.* 26, 293-310.
- Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez, E.; García-Rodeja, E. (1998): Speciation and solubility control of aluminium in soils developed from slates of the River Sor watershed (Galicia, NW Spain). *Water, Air and Soil Pollut.* 103, 35-53.
- Fieldes, M. y Perrot, K.W. (1966): The nature of the allophane in soils. III. Rapid field and laboratory test for allophane. *New Zealand J. of Sci.* 9, 623-629.
- García-Rodeja, E.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Pontevedra-Pombal, X.; Martínez-Cortizas, A.; Buurman, P. Aluminium fractionation in European volcanic soils by selective dissolution techniques. *Catena* (en prensa).
- Gutián, F. y Carballas, T. (1976): Técnicas de Análisis de Suelos. Ed. Pico Sacro, Santiago de Compostela, 288 p.
- Hargrove, W.L. y Thomas, G.W. (1981): Extraction of aluminium from aluminium-organic matter complexes. *Soil Sci. Soc. of Am. J.* 45, 151-153.
- Hartikainen, H. (1985): Acid-neutralizing capacity of Finnish mineral soils. *J. of Agric. Sci. Finland* 57, 279-283.
- Hodson, M.E.; Langan, S.J.; Lumsdon, D.G. (1998): A comparison of soil sensitivity to acidification based on laboratory-determined short-term acid buffering capacity and the Skokloster classification. *Water, Air and Soil Pollut.* 105, 53-62.
- Holmgren, G.S. (1967): A rapid citrato-ditionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. of Am. Proc.* 31, 210-211.
- Jersak, J.M. y McColl, J.G. (1989): Aluminum release from solid-phase components of forest soil leached with citric acid. *Soil Sci. Soc. of Am. J.* 53, 550-555.
- Juo, A.S. y Kamprath, E.J. (1979): Copper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminium pool in acid soils. *Soil Sci. Soc. of Am. J.* 43, 35-38.
- Kaupenjohann, M. (1989): Effects of acid rain on soil chemistry and nutrient availability in the soil. *En Forest Decline and Air Pollution*. Schulze, E.D.; Lange, O.L.; Oren, R., eds. Ecological Studies Vol. 77. Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 297-340.
- Kharaka, Y.; Gunnter, W.; Aggarwal, P.; Perkins, E.; Debraal, J. (1989): Solmineq88: A Computer Program for Geochemical Modelling of Water-Rock Interactions. U.S. Geological Survey, Menlo Park, California, USA. 420 pp.
- Kononova, M.M. y Belchikova, V.V. (1970): Use of sodium pyrophosphate to separate and characterize organo-iron and organo-aluminium compounds in soils. *Pochvovedeniye* 6, 61-74.
- Lazerte, B.D. y Findeis, J. (1995): The relative importance of oxalate and pyrophosphate extractable aluminum to the acidic

- leaching of aluminum in podzol B horizons from the Precambrian Shield, Ontario, Canada. *Can. J. of Soil Sci.* 75, 43-54.
- Lin, C. y Coleman, N.T. (1960): The measurement of exchangeable aluminium in soils and clays. *Soil Sci. Soc. of Am. Proc.* 24, 444-446.
- Mantylahti, V. y Niskanen, R. (1986): Effect of acidification on cation exchange capacity of eight Finnish mineral soils. *Acta Agric. Scand.* 36, 339-346.
- Matzner, E. (1992): Factors controlling Al activity in soil solutions in an acid forest soil of the German Solling area. *Z. Pflanzernähr. Bodenk.* 155, 333-338.
- May, H.M.; Helmke, P.A.; Jackson, M.L. (1979): Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxylaluminum ions in aqueous solutions at 25°C. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 43, 861-868.
- Merino, A. y García-Rodeja, E. (1996): Mobility of sulphate in experimentally acidified soil from Galicia (NW Spain). *Water, Air and Soil Pollut.* 87, 23-27.
- Merino, A.; Álvarez, E.; García-Rodeja, E. (1994): Response of some soils of Galicia (NW Spain) to H₂SO₄ acidification. *Water, Air and Soil Pollut.* 74, 89-101.
- Merino, A.; Macías, F.; García-Rodeja, E. (1998): Aluminium dynamics in experimentally acidified soils from a humid-temperate region of South Europe. *Chemosphere* 36, 1137-1142.
- Merino, A.; Macías, F.; García-Rodeja, E. (2000): Element fluxes and buffer reactions in acidified soils from a humid-temperate region of Southern Europe. *Water, Air and Soil Pollut.* 120, 217-228.
- Miller, E.K.; Huntington, T.G.; Johnson, A.H.; Friedland, A.J. (1992): Aluminum in soil solutions from a Subalpine spruce-fir forest at Whiteface Mountain, New York. *J. of Environ. Q.* 21, 345-352.
- Nóvoa, J.C. y García-Rodeja, E. (1997): Capacidad de Neutralización de Ácidos y su relación con las Propiedades de Suelos de Bosque de Galicia. *Edafología* 2, 37-48.
- Nóvoa-Muñoz, J.C. (2002): Capacidad de Neutralización de Ácidos en Suelos Forestales de Galicia. Contribución de la fase sólida del suelo a las reacciones de consumo de protones e implicaciones de la geoquímica del Al. Tesis Doctoral. Facultade de Bioloxía. Universidade de Santiago.
- Nóvoa-Muñoz, J.C.; Martínez-Cortizas, A.; García-Rodeja, E. (2002): Influence of soil organic matter in aluminium solubility in acidified A horizons of acid forest soils of Galicia (NW Spain). Biogeomon 2002, Reading, England, UK.
- Parfitt, R.L., Henmi, T. (1982): Comparison of an oxalate-extraction method and an infrared spectroscopic method for determining allophane in soils clays. *Soil Sci. Plant Nutr.* 28, 183-190.
- Peech, M.; Alexander, L.T.; Dean, L.A.; Reed, J.F. (1947): Methods of Soil Analysis for Soil Fertility Investigations. U.S.Dep.Agr.Cir.
- Simonsson, M. y Berggren, D. (1998): Aluminium solubility related to secondary solid phases in upper B horizons with spodic characteristics. *Eur. J. of Soil Sci.* 49, 317-326.
- Starr, M.; Westman, C.J.; Ala-Reini, J. (1996): The acid buffer capacity of some Finnish forest soils: results of acid addition laboratory experiments. *Water, Air and Soil Pollut.* 89, 147-157.
- Stumm, W. y Morgan, J.J. (1981): Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. Wiley-Interscience, London, UK. 780 pp.
- Urrutia, M.; Macías, F.; García-Rodeja, E. (1995): "Evaluación del CuCl₂ y del LaCl₃ como extractantes de aluminio en

- suelos ácidos de Galicia". *Nova Acta Científica Compostelana* 5, 173-182.
- Urrutia, M.M.; García-Rodeja, E.; Macías, F. (1989): Determinación del pH en suelos de carga variables de Galicia. *Anal. de Edaf. y Agrobiol.* 48, 219-228.
- Urrutia, M.M.; García-Rodeja, E.; Macías, F. (1991): Respuesta de algunos suelos de Galicia al aporte de un ácido fuerte. *Suelo y Planta* 1, 399-412.
- Van Breemen, N.; Driscoll, C.T.; Mulder, J. (1984): Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. *Nature* 307, 599-604.
- Van der Salm, C.; Westerveld, J.W.; Versatraten, J.M. (2000): Release rates of Al from inorganic and organic compounds in a sandy podzol, during laboratory experiments. *Geoderma* 96, 173-198.
- Van Grisven, J.J.M.; Van Riemsdijk, W.H.; Otjes, R.; Van Breemen, N. (1992): Rates of aluminum dissolution in acid sandy soils observed in column experiments. *J. of Environ. Q.* 21, 439-447.
- Wesselink, L.G.; Van Breemen, N.; Mulder, J.; Janssen, P.H. (1996): A simple model of soil organic matter complexation to predict the solubility of aluminium in acid forest soils. *Eur. J. of Soil Sci.* 47, 373-384.
- WRB (1998): World Reference Base for Soil Resources. FAO-ISRIC-ISSS. Roma, Italia, 88 p.
- Zysset, M.; Blaser, P.; Luster, J.; Gehring, A.U. (1999): Aluminum solubility control in different horizons of a podzol. *Soil Sci. Soc. of Am. J.* 63, 1106-1115.