

MECANISMOS DE AMORTIGUACIÓN DE IMPACTOS ACIDIFICANTES. INFLUENCIA DE LA LITOLOGÍA, PROPIEDADES SUPERFICIALES Y GRADO DE DESARROLLO EDÁFICO

F. MACÍAS, L. RODRÍGUEZ LADO, M. CAMPS ARBESTAIN, E. BARREAL.

Dpto. de Edafología y Química Agrícola. Fac. Biología. Universidad de Santiago. 15782 Santiago de Compostela. felipe.macias.vazquez@usc.es

Abstract. A revision of the main buffering mechanisms against acidifying impacts on soils of the Iberian Peninsula and Brazil (states of Sao Paulo and Minas Gerais) allows the establishment of a soil sensitivity model against acidification which is more adequate than those based on cation exchange properties or on factors of soil formation (mainly lithology). The most important reactions for protections of soils against acidity are those that display a fast kinetics, such as cationic exchange and anionic adsorption reactions. In contrast, mineral weathering reactions are only efficient (as buffering mechanisms against acidification) when they occur (i) on rocks of basic reaction and intense reactivity and/or (ii) under conditions of intense weathering. Sulfate adsorption in acid soils is, together with the solubilization of Al reactive forms present in soils with either andic, aluminic, or ferralic character, one of the main buffering mechanisms against acidifying impacts.

Keywords: soil acidification, neutralization, sulphate adsorption.

Resumen. Una revisión de los principales mecanismos de amortiguación de los impactos acidificantes existentes en suelos de la Península Ibérica y de los estados de Sao Paulo y Minas Gerais, en Brazil, permite establecer un modelo de la sensibilidad de los suelos a la acidificación más adecuado que los basados en las propiedades de cambio o en factores de formación (principalmente litología). Las reacciones más importantes para la protección de los suelos frente a los ácidos son las que presentan una cinética rápida, tales como las reacciones de intercambio iónico o las de adsorción aniónica. En cambio, las reacciones de alteración mineral sólo son eficaces cuando se trata de rocas de reacción básica y elevada reactividad y/o en situaciones de elevada velocidad de meteorización. La adsorción de sulfatos en suelos ácidos es, junto con la solubilización de formas de Al reactivas presentes en suelos con carácter ándico, aluminico o ferrálico, uno de los principales mecanismos de amortiguación de los impactos acidificantes.

Palabras clave: acidificación del suelo, neutralización, adsorción del sulfato.

INTRODUCCIÓN.

El estudio de los procesos de acidificación de los suelos ha tenido un importante desarrollo en las últimas décadas del siglo XX a causa de la especial incidencia de los procesos de contaminación con aporte de ácidos inorgá-

nicos fuertes (deposición ácida) y de los procesos ligados a la oxidación de sulfuros metálicos a la intemperie en suelos de minas o en derrames accidentales de las balsas de contención. También, han tenido particular atención los procesos de acidificación inducidos por la plantación y cultivo de determinadas especies

arbóreas, la fertilización con compuestos amoniacales o los procesos de oxidación de suelos reducidos ricos en sulfuros. En estas situaciones se produce un aporte de acidez que afecta a los suelos, en mayor o menor proporción, dependiendo de sus mecanismos de amortiguación, de modo que la vulnerabilidad del propio suelo y de los medios hídricos y bióticos con los que está relacionado depende de la eficiencia de estos sistemas reguladores.

Sin duda, el desarrollo de los conocimientos sobre la vulnerabilidad de los suelos frente a la acidificación se ha producido en las zonas afectadas por lluvias ácidas del norte de Europa y América que llevaron a establecer el Convenio de Ginebra sobre Contaminación Transfronteriza a Larga Distancia y las consiguientes propuestas de reducción de las emisiones de óxidos de azufre. El concepto de Carga Crítica de Acidez (Sverdrup *et al.*, 1990, Hettelingh *et al.*, 1991; Federal Environmental Agency, 1996,...) permite determinar cartográficamente las diferencias de sensibilidad frente a la acidificación mediante diferentes modelos que se han denominado de Nivel 0, 1 y 2 y de la cantidad de factores que se tienen en cuenta (de Vries, 1991, UN/ECE, 1990,...). Una aproximación de la sensibilidad de los suelos primero a nivel europeo y luego a nivel mundial ha sido elaborada por Chadwick y Kuylenstirna (1990) y por Cinderby *et al.*, 1998). Sin embargo, estas aproximaciones son modelos que no utilizan algunos de los conocimientos actuales sobre la química de los suelos ácidos, en especial de los suelos con predominio de las cargas variables propios de zonas templadas y tropicales, sino que generaliza las tendencias observadas en los países escandinavos o del norte de América. En nuestro caso se han determinado las cargas críticas de acidez y los mecanismos de amortiguación de ácidos de suelos de la Península Ibérica y de los estados de Sao Paulo y Minas Gerais de Brasil, lo que, unido a la documentación y conocimientos adquiridos en los diferentes estudios de los suelos

de las zonas frías de Europa y América, permite realizar una nueva aproximación de la vulnerabilidad de los suelos basada en sus propiedades ácido-base.

PRINCIPALES TIPOS DE SUELOS ACIDOS

En sistemas abiertos y sustractivos la edafogénesis es un proceso acidificante ralentizado por las condiciones climáticas de tendencia xérica o arídica y la existencia de materiales originales de hidrólisis rápida que neutralicen la acción del CO₂, los ácidos orgánicos y las pérdidas de cationes del suelo. Por ello, Chesworth (1992) propone a la acidificación como uno de los principales procesos de evolución de los suelos que se produce de forma natural en las regiones donde hay períodos, más o menos largos, en que la precipitación es superior a la evapotranspiración y los aportes alcalinizantes (naturales o antrópicos) no compensan la pérdida de bases. Esto produce el descenso de la capacidad de neutralización de ácidos (CNA) y, más o menos rápidamente el descenso del pH. Esta tendencia geoquímica conduce a la eliminación progresiva de los cationes en el orden Ca, Na > Mg > K y, si el proceso continúa, a la ocupación de las posiciones de cambio por cationes ácidos Al, Fe, Mn y H⁺ que pueden ser utilizados en los procesos de cambio iónico y pasar a la disolución. Se llega así a los "suelos ácidos" que plantean problemas crecientes a medida que la química del aluminio se vuelve dominante. Se satura el complejo de cambio en Al, aparecen formas sólidas de Al reactivo (tales como hidróxidos más o menos cristalinos, islotes aluminicos en la intercapa de las arcillas 2:1 y/o complejos organo-alumínicos), se desestabilizan las arcillas 2:1 y aparecen formas de Al en disolución. Estas últimas, hidroxiladas y con baja carga, en las etapas iniciales, van perdiendo el ligando OH⁻ que es sustituido por F⁻ o SO₄²⁻ (dependiendo de las concentraciones de estos aniones en el sistema)

y, en los casos de pH más bajo se alcanzan las condiciones de estabilidad del ión Al^{+3} junto a diferentes iones complejos.

Las características de los suelos ácidos incipientes están relacionadas con el material de partida y las condiciones climáticas, dando "suelos ándicos" ricos en componentes amorfos cuando la roca madre es fácilmente alterable (básica), la velocidad de alteración importante y el clima y componentes del suelo no favorecen la cristalización de los productos de las reacciones de alteración. Si el material de partida es poco alterable (rocas ácidas o intermedias) las propiedades se deben a formas de Al reactivas, por lo que se han denominado "suelos aluminicos" (García-Rodeja y Macías, 1984). La toxicidad para los sistemas rizosféricos se incrementa en esta secuencia, causando inhibición en el desarrollo radicular, precipitación e inmovilización de fosfatos, disminución de la nitrificación y de la fijación simbiótica de nitrógeno y, en consecuencia, la desaparición o el debilitamiento de muchas especies vegetales sensibles a estas condiciones. Al mismo tiempo, el descenso del pH causa el incremento de la movilidad y biodisponibilidad de los metales pesados, con lo cual pueden aparecer fenómenos de toxicidad que son más intensos en los medios acuáticos que reciben la disolución del suelo y, más tarde, en la propia vegetación y fauna del suelo. El pH de los suelos oscila entre 5.5 y 4.0, dependiendo de factores como concentración de ácidos orgánicos libres, actividad biológica, liberación de CO_2 en procesos oxidativos y, por supuesto, la naturaleza de los componentes orgánicos y minerales. La alteración mineral se acelera en estas situaciones, con lo que la edafogénesis progresa más rápidamente hacia el sistema residual, propio de cada material original, dentro de una evolución convergente en equilibrio con las diferentes condiciones climáticas. Cuando el nivel de cationes básicos en el suelo es muy bajo y apenas quedan minerales primarios alterables (Soil Taxonomy, 1999; FAO, 1998) se llega a los sue-

los ferrálicos u óxicos. Sin embargo, incluso en estas condiciones, es posible la presencia de actividad biológica y una cierta productividad adaptada a estos suelos debido a que tanto el CO_2 como los ácidos orgánicos tienen una baja fuerza ácida y a que los propios compuestos de aluminio, generados en el proceso de edafogénesis acidificante, actúan como un sistema de amortiguación eficaz. Unicamente, cuando el material de partida no contiene minerales con Al la tendencia evolutiva es hacia la podsolización al permanecer la materia orgánica en forma movilizable por ausencia de floculantes. Esta situación puede producirse en cualquier tipo de clima percolante, pero se incrementa en áreas con bajas temperaturas que limitan la liberación de Al y Fe por alteración de los minerales primarios y favorecen la acción de los ácidos orgánicos complejando y arrastrando en profundidad a las pequeñas cantidades de Al y Fe reactivas presentes. Se producen así suelos con pH entre 3.0 y 4.0 en los que hay ácidos orgánicos libres que atacan no sólo a los minerales primarios residuales sino que también desestabilizan a los minerales secundarios como la caolinita y/o los oxihidróxidos de Fe y Al. El H^+ pasa a ser el ión clave. La vegetación queda restringida a unas pocas especies tolerantes y frugales, la actividad bacteriana se reduce y, si el clima del suelo es favorable (frío y/o húmedo), la mineralización de la materia orgánica se ralentiza produciéndose su acumulación ("suelos turbosos"). La productividad es escasa, reduciéndose a rendimientos muy bajos de tipo ganadero o forestal.

Para hacer descender más el pH de los suelos tiene que producirse la intervención de ácidos inorgánicos fuertes como el H_2SO_4 , HNO_3 , HCl o HF en concentraciones que superen la CNA a pH 4.0 de los suelos. De estos ácidos son los derivados del S los que tienen una mayor presencia en ambientes como los suelos de minas de sulfuros metálicos y carbones y los suelos de baja capacidad de amortiguación que reciben aportes acidificantes

procedentes de las emisiones de SO_2 de las centrales térmicas. En estas condiciones el pH de los suelos y de las disoluciones de salida es inferior a 3.0, existe una elevada concentración de Al^{3+} y de formas Al-SO_4 , todos los minerales primarios y secundarios son inestables, hay elevadas concentraciones de metales pesados en disolución y el único sistema amortiguador de los suelos es el que mantiene el pH en el intervalo 2.0-3.0 correspondiente al tampón formado por los hidróxidos y sulfatos de Fe. Estas condiciones no permiten ninguna actividad productiva y sólo bacterias como los *Thiobacillus* y algunas algas pueden resistir en estos ambientes. Se dispone así de una amplia variedad de suelos ácidos, desde una acidez moderada a la máxima encontrada en sistemas superficiales lo que permite analizar los diferentes mecanismos de amortiguación existentes para, posteriormente, hacer generalizaciones sobre la sensibilidad de los diferentes tipos de suelos a la acidificación.

MECANISMOS DE AMORTIGUACIÓN DE ÁCIDOS

La capacidad que tiene un suelo para neutralizar ácidos (CNA) es un valor dependiente de su composición en cada etapa de su edafogénesis. En sistemas abiertos y sustractivos esta CNA es continuamente decreciente en cantidades equivalentes a los aportes ácidos que recibe el suelo. Sin embargo, el pH sigue un descenso más irregular, con tramos en los que permanece constante aunque descienda la CNA y otros en los que se producen descensos bruscos a pequeñas variaciones de ésta. Esto se debe a los diferentes mecanismos tampón de los suelos. Este hecho tiene una especial transcendencia, puesto que el suelo es el único medio superficial que tiene una capacidad amortiguadora de cierta eficiencia frente a los aportes ácidos. Un ejemplo significativo es el descrito por Stigliani (1988) del desfase de cerca de 40 años entre los

máximos aportes acidificantes y el descenso de pH de las aguas del lago Gran Moose en Nueva York a valores inviables para los salmónidos.

El conocimiento de la capacidad de amortiguación es uno de los principales avances de la Química del Suelo en las primeras décadas del siglo XX. Más tarde, Mattson y colaboradores (1930-1940) la relacionan con la existencia de componentes basoides, acidoides y anfotéricos en el suelo. La acidez se relacionaba exclusivamente con la presencia de H^+ en la disolución del suelo y en el complejo de cambio hasta que, diferentes investigadores, pusieron de manifiesto el papel preponderante del aluminio en la reacción de los suelos ácidos. Este hecho, unido al avance en los conocimientos sobre la fracción coloidal y su génesis, parecía que aclaraba definitivamente el panorama de la química de la acidez y así, Jackson (1963), pudo hablar del enlace aluminio como un principio unificador en la ciencia del suelo "Aluminium bonding: a unifying principle in Soil Science". Hacia 1970 comenzaron a aparecer nuevos problemas destacando los efectos de las lluvias ácidas, que originaron un torrente de literatura especializada pero basada fundamentalmente en lo que ocurría en los países más avanzados, que, en gran parte, coinciden con los de menor desarrollo de la edafogénesis a causa de las bajas temperaturas y el escaso tiempo transcurrido desde la última glaciación. En los suelos la CNA de las fases fluidas suele ser despreciable frente a la CNA de las fases sólidas. La acidificación induce la respuesta amortiguadora de los componentes del suelo que, mediante diferentes mecanismos, ponen en disolución diferentes iones compensatorios de la acidez o bien retienen a los aniones de los ácidos aportados. Los mecanismos de amortiguación de ácidos que pueden presentarse están relacionados con la abundancia, naturaleza y reactividad de los componentes sólidos utilizando los siguientes mecanismos:

a) *Hidrólisis mineral*. - Los aportes ácidos son neutralizados por la disolución de los mi-

nerales del suelo al liberar cationes que neutralizan a los agentes ácidos. Su eficiencia depende de muchos factores, unos ligados a la abundancia y naturaleza del mineral o a los factores que modifican su reactividad como tamaño de partícula, superficie específica y, otros, ligados a las condiciones del medio de alteración, siendo la temperatura, el drenaje y la agresividad del medio los principales factores. La hidrólisis es un mecanismo lento que puede representarse por la ecuación:

Minerales primarios + disolución de ataque --> M. secundarios + disolución de salida,

que pone de manifiesto la importancia del drenaje y del tiempo de residencia de la disolución de ataque en contacto con los minerales alterables. A efectos prácticos, de nada vale disponer de una gran capacidad de neutralización de ácidos si la cinética de alteración es demasiado lenta (Amacher, 1991) o si el tiempo de contacto es muy reducido ya que, en ese caso, el suelo descenderá de pH al recibir el aporte ácido y las disoluciones de salida serán también ácidas.

A pesar de esto, la tasa de alteración es el principal mecanismo utilizado en el cálculo de Cargas Críticas y en el primer mapa europeo de sensibilidad de los suelos frente a la acidificación, realizado por investigadores del SEI (Chadwick & Kuylensstierna, 1990). En este sistema, los tipos de suelos se asignan a cinco clases de acuerdo con la mineralogía de la roca y su respuesta frente a la alteración. En el mapa del SEI el factor esencial de la CNA es la litología y las zonas de mayor sensibilidad presentan rocas graníticas y/o cuarcíticas. La idea básica es que la capacidad de amortiguación de ácidos se debe a los minerales primarios procedentes de la roca.

En los métodos de cálculo de cargas críticas de nivel 1 también se considera a la hidrólisis mineral (tasa de alteración) como el principal mecanismo de amortiguación aunque

se añade la “alcalinidad de lavado tolerable” que representa la cantidad de aluminio que puede salir del sistema neutralizando a los aniones de ácidos fuertes sin que se causen daños al sistema. El efecto de la temperatura sobre las reacciones de hidrólisis mineral es reconocido y cuantificado mediante la relación obtenida por Sverdrup (1988; 1990).

b) Reacciones de Cambio de Cationes. Las reacciones de intercambio de cationes por protones son uno de los principales mecanismos con que cuenta el suelo teniendo además una respuesta prácticamente inmediata. Por ello, McFee (1980) propuso como criterio de diagnóstico de la sensibilidad frente a los agentes ácidos a la CIC, estableciendo como sensibles a los suelos con una CIC menor de 6.2 cmol. kg⁻¹ en los 25 cm superficiales, ligeramente sensibles los de CIC entre 6.2 y 15.4 y no sensibles aquellos con CIC superior a 15.4. Este criterio, a pesar de ser excesivamente simple, fue ampliamente utilizado y se mantiene el mapa de sensibilidad de los suelos del mundo elaborado por el SEI (Cinderby, 1998). Se considera que los daños se producen a partir de que el Al pasa a ser dominante en la disolución, lo que implica la práctica eliminación de los cationes básicos (>90%). Sin embargo, la situación varía cuando se trata de arcillas 1:1 ó 2:1 puesto que en estas últimas el proceso de destrucción de las arcillas se produce más rápidamente y a un pH más elevado que en las 1:1 (Chesworth y Macías, 1980).

c) Disolución y cambios de especiación del Aluminio. Otro mecanismo de amortiguación deriva de las múltiples posibilidades de especiación del Aluminio, tanto en fase sólida como líquida y de los cambios que pueden producirse entre ellas. Los modelos suelen considerar únicamente un control de la concentración de Al por gibbsita más o menos cristalina. Sin embargo, pueden existir formas más solubles que ejerzan el control de la [Al] y, entre ellas, puede haber una gran diversidad según el tipo de suelo. Así, en suelos de pH en

torno a 5.0 de Galicia se observa que la distribución de las formas más reactivas varía con el tipo de proceso edáfico existente que, a su vez, está fuertemente influenciado por la naturaleza del material de partida y el tipo de edafogénesis. Así, para los suelos ácidos derivados de gabros los valores de Al cambiante son inferiores a 5 cmol kg^{-1} , pero las formas extraíbles con oxalato y pirofosfato alcanzan valores próximos a 100 y más de 200 cmol kg^{-1} mientras que en suelos aluminicos derivados de granitos los valores de Al cambiante son mayores (en torno a 10 cmol kg^{-1}) pero las formas reactivas son mucho más bajas (10 y 30 cmol kg^{-1} , respectivamente). También deben tenerse en cuenta los cambios de concentración y especiación del Al en disolución siendo la presencia de especies de Al-S y Al⁺³ los medios más claros para reconocer la presencia de condiciones inadecuadas.

d) Reacciones con intervención de la materia orgánica. Además de la intervención de la materia orgánica en procesos de complejación las reacciones de oxidación que consumen protones y son catalizadas por microorganismos son un mecanismo de amortiguación que utiliza como oxidante a otro compuesto diferente del oxígeno que puede ser un anión procedente de la deposición ácida (Sposito, 1989). Este mecanismo es propio de ambientes anaerobios o aerobios funcionales.

e) Reacciones superficiales de cambio y fijación de aniones. Algunos suelos tienen componentes capaces de retener aniones de forma específica. Es el caso de coloides con carga positiva al pH del suelo, como los compuestos de Fe y Al libres amorfos o cristalinos, y también de los aluminosilicatos de bajo grado de orden como alofanos, e imogolita e incluso de halloysitas o caolinitas desordenadas. En todos ellos, la adsorción de aniones, como el sulfato, es posible y se incrementa a medida que aumenta la concentración de H⁺ y de SO₄⁴⁻ en el medio (Camps Arbustain *et al.*, 1999-2002, Barreal *et al.*, 2003). La retención de

aniones puede producirse por fijación sobre los lugares de carga positiva y, una vez adsorbidos, estos aniones pueden ser fácilmente liberables o bien ser integrados en formas de enlace de mayor energía que impiden su liberación. También pueden producirse procesos de cambio de aniones, con liberación de OH⁻ y retención de los sulfatos. Los procesos de retención de sulfatos, en las superficies minerales del suelo o en la biomasa, son un importante efecto amortiguador de los daños de la acidez debido al hecho de que su fijación evita la pérdida de los cationes básicos que tendrían que perderse para mantener la electroneutralidad de las disoluciones de salida. Si además esta fijación se produce aportando grupos OH⁻ la respuesta del suelo al impacto ácido es mayor.

La fijación de sulfatos es, por tanto uno de los principales mecanismos de amortiguación de los impactos acidificantes. Este mecanismo se presenta en suelos ácidos ricos en formas de Al reactivas y/o en oxi-hidróxidos de Fe, es decir en suelos propios de regiones con condiciones templadas a tropicales con intensa alteración y, en el caso del Fe con un largo periodo de edafogénesis (>100.000 años). Son los suelos ácidos, aluminicos y ferrálicos los que presentan esta importante propiedad protectora contra la acidificación que, además, es de respuesta prácticamente instantánea. En todo caso, debe tenerse en cuenta que sólo protege contra los aportes de lluvias o deposición ácida ricas en sulfatos, mientras que no lo hace con los aportes ácidos ricos en nitrato o amonio porque los nitratos no tienen adsorción específica y son rápidamente eliminados con las aguas de drenaje o absorbidos por la biota. Esto significa que para deposiciones ácidas de un pH determinado son siempre más dañinas (en sentido de tendencia acidificante) las que aportan compuestos de Nitrógeno que las que lo hacen de Azufre en los suelos de la Europa del Sur, mientras que en la Europa fría, al no existir o ser muy escasos los componentes fijadores de sulfatos, es indiferente. La determinación de la

tasa de adsorción de sulfatos para diferentes suelos de la Península Ibérica y de Brasil (Camps Arbostain *et al.*, 1999-2000) confirma que los suelos de la zona (al sur de la zona glaciada en el Würm) tienen una elevada capacidad de adsorción de sulfatos que compensa los posibles excesos de carga acidificante mientras no se produzca la saturación de los componentes reactivos. Este mismo efecto se observa en los suelos de Galicia (Tabla 1)

Los datos de la Tabla 1 ponen de manifiesto que la adsorción de sulfatos supera como amortiguador de ácidos a la tasa de alteración y la alcalinidad de lavado tolerable anual en la mayor parte de los suelos, destacando los ele-

vadísimos valores de carga acidificante que pueden controlar los sumideros de adsorción de sulfatos de los suelos desarrollados sobre rocas básicas (Andosoles, Cambisoles ferrálicos y Ferralsoles) y con muy altos valores en todos los tipos de materiales excepto en los suelos desarrollados a partir de cuarcitas y areniscas cuarcíticas. Generalizando a los suelos del mundo los valores obtenidos en los diferentes tipos de suelos de la Península Ibérica y de Brasil y teniendo en cuenta los mapas de suelos del mundo de la FAO y USDA se puede obtener una zonificación de la importancia relativa de este mecanismo (Figura. 1).

TABLA 1. Comparación de la Capacidad de retención de sulfatos y de la Carga Crítica de Acidez (Tasa de alteración más alcalinidad de lavado) de los suelos del entorno de las centrales térmicas de Galicia.

Material original	Tipo de Suelo (FAO-90)	Adsorción sulfatos eq/ha	Carga Crítica eq/ha/año
Cuarцитas	Leptosoles	1060	1396-3654
	Regosoles	2120	1819-3795
Filitas y pizarras	Leptosoles	2300	1971-3775
	Regosoles	3080	2523-3775
	Cambisoles	17200-31300	1137-4250
Granitos	Leptosoles	12520	487-3684
	Regosoles	16700	1137-4289
	Cambisoles	42300-69120	1137-4289
Esquistos	Leptosoles	25120	2788-3332
	Regosoles	33500	2788-3332
	Cambisoles	102720	4061-4559
Rocas Básicas	Leptosoles	13880	1019-1190
	Andosoles someros	43420	3030-3566
	Andosoles cumúlicos	251780	>4487
	Cambisoles y Ferralsoles	113760-149580	4569-5674

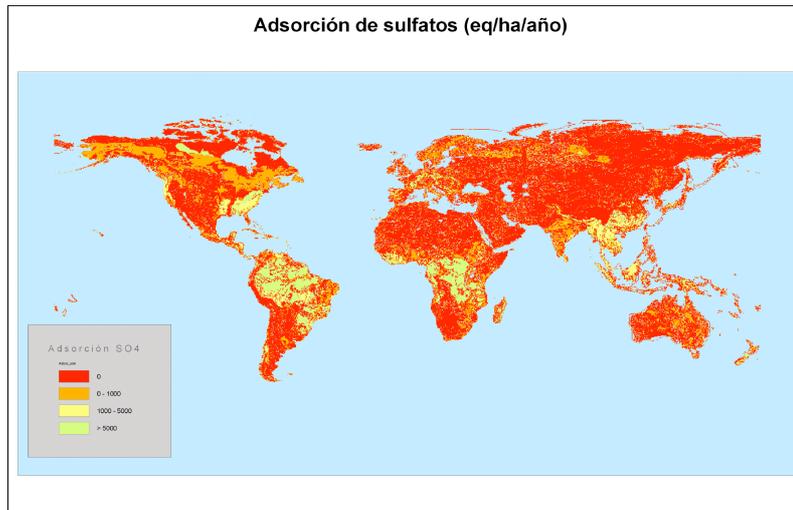


FIGURA 1. Estimación de la capacidad de adsorción de sulfatos de los suelos del mundo.

De estos mecanismos parece adecuado distinguir como proponen Bruggenwert *et al* (1991) entre sumideros de adsorción y sumideros de disolución. Los primeros actúan rápidamente pero tienen un bajo potencial neutralizante de ácidos ($1 \text{ meq } 100\text{g}^{-1}$ o aproximadamente 15 keq ha^{-1} en 0.1 m para un input de $3 \text{ keq ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$). Los de disolución son lentos pero con alto potencial ($1\% \text{ mineral} = 50\text{--}600 \text{ keq ha}^{-1}$ a 0.1 m). Esto lleva a la definición de una CNA efectiva (CNAe) que es la CNA accesible por año. Así, aún cuando los sumideros de disolución podrían tender a neutralizar los aportes con tiempo esto no resulta siempre así porque hay una CNAe anual que puede ser insuficiente para prevenir el daño. En contraste los sumideros de adsorción tienden a actuar rápidamente de modo que la CNAe es igual a la CNA potencial. Otro factor de diferencia entre ambos tipos de sumideros es su sensibilidad frente a las condiciones del suelo. La CNA potencial de los sumideros de disolu-

ción es una cantidad fija, dependiente de los procesos de disolución. En cambio, los sumideros de adsorción son sensibles a los potenciales superficiales de aquí que su CNA potencial (CNAp) esté influenciada por muchas propiedades y, especialmente, por el pH y la fuerza iónica. Además, su velocidad es siempre instantánea mientras que la velocidad de disolución depende fuertemente del carácter abierto del sistema. Otro factor de diferencia entre ambos tipos de sumideros de acidez es su sensibilidad frente a las condiciones del suelo. La CNAp de los sumideros de disolución es una cantidad fija, dependiente de los procesos de disolución, en cambio los sumideros de adsorción son sensibles a los potenciales superficiales de aquí que su CNAp está influenciada por muchas propiedades. Además, mientras que su velocidad es siempre instantánea (excepto en sistemas congelados o secos) la velocidad de disolución depende fuertemente del carácter abierto del sistema.

SENSIBILIDAD A LA ACIDIFICACION

Los datos anteriores permiten realizar una comparación entre la capacidad relativa y la velocidad de respuesta de los mecanismos de amortiguación de ácidos entre zonas frías y cálidas, así tomando como ejemplo a Europa se

obtendrían los datos de la Tabla 2. Esto nos lleva a concluir que los mapas basados en la tasa de alteración (Chadwick y Kuylenskierna, 1990; Cinderby *et al.*; 1998) o en la capacidad de cambio (fig. 2) son incompletos y válidos únicamente para los países donde no existen mecanismos de adsorción de sulfatos.

TABLA 2. Comparación de la capacidad relativa y velocidad de respuesta de los mecanismos de amortiguación de ácidos existentes en suelos de Europa

Mecanismo Amortiguador	Europa Sur		
	Europa Norte	Húmeda	Seca
Disolución Mineral			
Carbonatos	Elevada/Rápida	Elevada/Rápida	Elevada/Rápida
Silicatos Alterables	Elevada/Lenta	Elevada/Rápida	Elevada/Lenta
Silicatos Resistentes	Baja/Lenta	Baja/Lenta	Baja/Lenta
Cambio de Cationes	Baja/Rápida	Baja/Rápida	Elevada/Rápida
Disolución formas reactivas de Al y Si-Al	Baja/Rápida	Elevada/Rápida	Baja/Rápida
Adsorción de SO_4^{2-} por compuestos Al y Si-Al	Baja/Rápida	Elevada/Rápida	Baja/Rápida
Adsorción de SO_4^{2-} por compuestos de Fe	Baja/Rápida	Elevada/Rápida	Elevada/Rápida
Adsorción de SO_4^{2-} y NO_3^- en biomasa	Baja/Rápida	Elevada/Rápida	Baja/Lenta

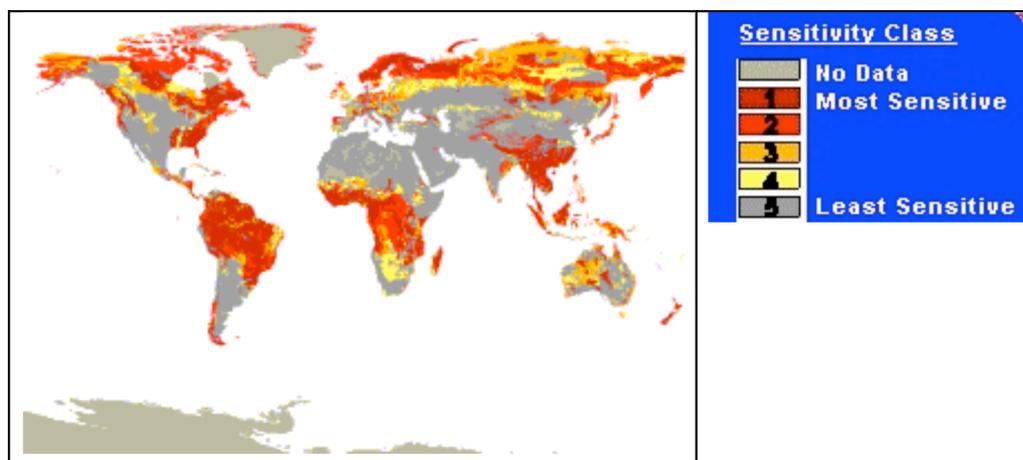


FIGURA 2. Mapa de Sensibilidad de los suelos del mundo del Stockholm Environmental Institute (Cinderby, et al., 1998).

En todo caso, podrían servir como un esquema de las relaciones de sensibilidad relativa para suelos de una misma zona climática si los mecanismos de amortiguación dominantes fuesen los mismos que los de los suelos de los países nórdicos. En caso contrario la aplicación del esquema nórdico de nivel 0 serviría únicamente para señalar las diferencias relativas de la capacidad de amortiguación relacionada con la alteración mineral mientras que el basado en la capacidad de cambio de cationes sólo indicaría la amortiguación por este proceso pero no la resistencia completa de los suelos. Por ello, es necesario realizar una integración de los principales mecanismos de amortiguación frente a los ácidos más frecuentes. Así, frente a los agentes acidificantes ligados a la presencia de sulfatos (minas, lluvias, ácidas, ..) debe te-

nerse en cuenta la hidrólisis mineral (fuertemente afectada por la temperatura y por la naturaleza y contenido de minerales alterables), la alcalinidad de lavado (ligada a la presencia de aluminio soluble en zonas de elevada pluviometría y buen drenaje) y la adsorción de sulfatos relacionada fundamentalmente con la abundancia de coloides reactivos de compuestos de Fe y Al. Considerando conjuntamente estos criterios se obtiene un mapa de sensibilidad de los suelos de Europa y del Mundo que demuestra claramente la mayor vulnerabilidad de los suelos de zonas frías, mientras que las áreas de suelos ácidos en climas tropicales o templados aparecen mejor protegidas, especialmente cuando están presentes los tipos de edafogénesis ándica, ferrálica o aluminica (fig. 3)

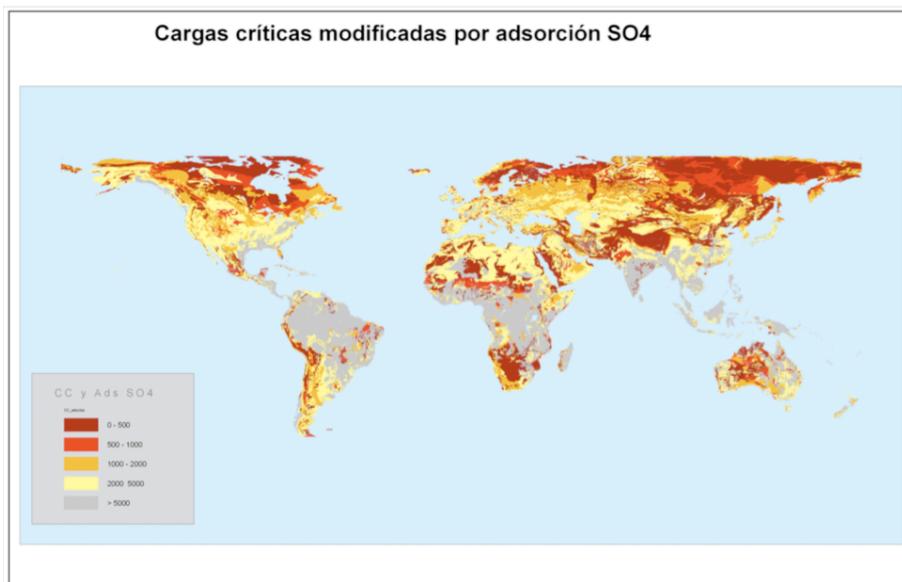


FIGURA 3. Síntesis de la sensibilidad de los suelos del mundo teniendo en cuenta la tasa de alteración, alcalinidad de lavado y adsorción de sulfatos.

REFERENCIAS

Amacher, M. C. 1991. Methods of Obtaining and Analyzing Kinetic Data. In Rates of Soil Chemical Processes. *SSSA Special*

Publication N°27, 19-59.

Barreal, M.E.; Camps Arbestain M., & Macías, F. 2003. Chemical properties and soil color of Oxisols from Brasil and Spain in relation to sulphate sorption. *Soil*

- Science*. 168: 718-729.
- Bruggenwert, M.G. M.; Hiemstra, T. & Bolt, G. H. 1991. Proton sinks in soil controlling soil acidification. In Ulrich, B. & Sumner (eds) *Soil acidity*, M.E. Springer-Verlag. 8-27.
- Camps Arbustain, M., Barreal, M.E., & Macías, F. 1999. Parent Material Influence on Sulphate Sorption in Forest Soils from Northwestern Spain. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63:1906-1914.
- Camps Arbustain, M., Barreal, E., & Macías, F. 2001. Sulfate sorption in nonvolcanic Andisols and Andic Soils from Galicia. (NW Spain). *Geoderma* 104:75-94.
- Camps Arbustain, M., Barreal, M.E., & Macías, F. 2002. Phosphate and sulphate sorption in spodosols with albic horizon from northern Spain. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66:464-473
- Camps Arbustain, M., Barreal, M.E., & Macías, F. 1999. Relating sulphate sorption in forest soils to lithological classes, as defined to calculate Critical Loads of Acidity. *The Science of the Total Environment*. 241:181-195.
- Camps Arbustain, M., Barreal, M.E., & Macías, F. 1999. Parent Material on Sulphate Sorption in Forest Soils from Northwestern Spain. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63:1906-1914.
- Cinderby, S. *et al.*, 1998. Global Assessment of Ecosystem Sensitivity to Acidic Deposition. version 2. Stockholm Environment Institute. SI. Y Report.
- Chadwick, M.J., & Kuylensirna, J.C.I. 1990. The relative sensitivity of ecosystems in Europe to Acidic Depositions. Stockholm Environment Institute. Stockholm.
- Chesworth, W. 1992. Weathering systems. In Martini, I.P. & Chesworth W. *Weathering, Soils & Paleosols*, Elsevier, 19-39.
- Chesworth, W., & Macías, F. 1980. Inorganic buffers in soil. Progress Report. Dpt. Land Resource Science. Univ. Guelph (Ontario, Canada), 60-71.
- Federal Environmental Agency. 1996. Manual on Methodologies and Criteria for Mapping Critical Levels/Loads and geographical areas where they are exceeded. Task Force on Mapping Section II. 1.2. Berlin.
- García-Rodeja, E., & Macías, F. 1984. Caracterización de suelos ácidos (Podsoles-Andosoles-Suelos aluminicos) de Galicia. Relación con los procesos edafogeoquímicos. *Actas 1er. Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo*. 589-602.
- Hettelingh, J. P., Downing, R. J., & De Smet, P.A.M., 1991. Mapping Critical Loads for Europe. CCE Technical Report N° 1. Coordination Center for Effects. National Institute of Public Health and Environmental Protection. Bilthoven, The Netherlands.
- Jackson, M. L. 1963. Aluminum bonding in soils: A unifying principle in Soil Science. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37:1-10.
- Macías, F. 1996. Mecanismos de amortiguación de ácidos. Aplicación a la determinación de las Cargas Críticas de Acidez de suelos. *Conferencia XIII Congreso Latinoamericano de Ciência do Solo*. Aguas de Lindoia. Brazil.
- Macías, F., & Calvo de Anta, R. 1992. Caractérisation pédogéochimique des sols de la Galice en relation avec la diversification lithologique. Mise en évidence d'un milieu de transition entre les domaines tempérées et subtropicaux humides. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 315, Série II, 1803-1810.
- Macías, F., & Chesworth, W. 1992. Weathering in humid regions, with emphasis on igneous rocks and their metamorphic equivalents. In Martini, I.P. & Chesworth (eds) *W. Weathering, Soils & Paleosols*. Eds. Elsevier, 283-308.

- McFee, W.W. 1980.- Effects of atmospheric pollutants on soils. In Toribara, T. Y., Miller, M. W. & Morrow, P. e. (eds.) Polluted Rain. *Env. Sci. Res. Ser.* 17:307-323.
- Monterroso C., Alvarez, E., & Macías, F. 1994. Speciation and solubility control of Al and Fe in minesoil solutions. *The Science of Total Environment.* 158:31-43.
- Stigliani, W.M. 1988. Changes in valued "capacities" of soils and sediments as indicators of nonlinear and time-delayed environmental effects. *Environmental Monitoring and Assessment*, 10:245-307.
- Sverdrup, H., & Warfvinge, P. 1988. Weathering of primary silicate minerals in the natural soil environment in relation to a chemical weathering model. *J. Water, Air, Soil Pollution*, 38:387-408.
- Sverdrup, H.; Vries, W. de; & Henriksen, A. 1990. Mapping Critical Loads: A guidance manual to criteria, calculations, data collection and mapping of critical loads. In UN/ECE Annex to Chapter 4 of the Mapping Manual.
- Ulrich, B., & Sumner, M. E. 1991. Soil Acidity. *Springer-Verlag.*
- Vries, W. De. 1991. Methodologies for the assessment and mapping of Critical Loads and of the impact of abatement strategies on forest soils. Report 46. The Winand Staring Centre for Integrated Land, Soil and Water Research. Wageningen. The Netherlands.
- UN/ECE. 1990a. Draft Manual and on Methodologies and Criteria for Mapping Critical Levels/Loads and Geographic Areas Where They Are Exceeded. Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, Task Force on Mapping, Geneva.
- UN/ECE. 1990b. The Critical Loads Approach as the Basis for Future Abatement Strategies in Europe. (EB.AIR/WG:5/R.9; EB:AIR/GE.2/R.36). Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, Task Force on Integrated Assessment Modelling, Geneva.