

## CAPACIDADES DE AMORTIGUAMIENTO ACIDO DE DIVERSOS SUELOS FORESTALES DEL SISTEMA CENTRAL

A. CARDONA<sup>1</sup>, A. ALVAREZ<sup>1</sup>, P. CARRAL<sup>1</sup>, A. GUTIÉRREZ<sup>1</sup> y R. JIMÉNEZ BALLESTA<sup>1</sup>

### RESUMEN

Se analiza la capacidad amortiguadora de seis muestras de horizontes superficiales (Ah), pertenecientes a otros tantos suelos de carácter ácido, originados: tres sobre granitos, dos sobre pizarras y uno sobre esquitos. Las muestras fueron equilibradas con  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Los valores obtenidos se encuentran en el rango 5,4 a 13,7 cmol ( $\text{p}^+$ )  $\text{kg}^{-1}$ ; se considera que la materia orgánica desempeña un papel fundamental en dicha capacidad.

El posible efecto de la lluvia ácida sobre los suelos estudiados sólo tendría lugar después de algunas décadas.

**Palabras clave:** Capacidad *buffer*, suelos forestales, Sistema Central.

### INTRODUCCION

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.

Con el objetivo de evaluar cuánto aporte ácido, procedente de la contaminación atmosférica, puede incorporarse al suelo sin que se produzca daño significativo en el ecosistema en que se encuentra inmerso, se han propuesto diversas metodologías (SVERDRUP *et al.*, 1990). Sin embargo, la mayoría de estos métodos están basados en las condiciones biogeoquímicas de zonas diferentes a las de nuestro ámbito mediterráneo, de tal modo que, aunque ya se ha comprobado su validez (JIMÉNEZ BALLESTA y SÁNCHEZ CABRERO, 1995), existen ciertas dudas, derivadas fundamentalmente de la falta de datos específicos. De este modo continúa la incertidumbre sobre la magnitud de los posibles cam-

bios de pH en los suelos por adiciones ácidas atmosféricas y sus efectos.

En algunos de estos métodos no se tiene en cuenta, por ejemplo, el poder amortiguador dependiente de la capacidad de cambio; es el caso del modelo PROFILE, uno de los más utilizados. De este modo la capacidad *buffer*, entendida como la resistencia que presenta un suelo a modificar su pH frente a adiciones ácidas o básicas, es posiblemente un buen índice de evaluación del efecto de las precipitaciones ácidas (FODERER y HORNBECK, 1985).

La capacidad tampón de los suelos es función de sus componentes (factor capacidad) y de su valor de pH inicial (factor intensidad). En efecto, 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, se suceden el rango de los carbonatos, el del intercambio catiónico, el del aluminio y el del hierro, sucesivamente.

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 desarro-

<sup>1</sup> Dpto. de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid.

llar 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. De este modo se puede conocer el impacto inmediato, antes de llegar a los horizontes subsuperficiales, ya que es en los superficiales en los que se producen las primeras reacciones de los componentes ácidos.

En el presente trabajo se evalúa la capacidad amortiguadora de horizontes superficiales de diversos suelos del Sistema Central (para sus valores de pH).

## MATERIALES Y METODOS

El estudio se realiza sobre seis muestra de horizontes superficiales (Ah), pertenecientes a otros tantos suelos de carácter ácido por tanto susceptibles de sufrir procesos de acidificación, originados: tres sobre granitos, dos sobre pizarras y uno sobre esquistos. Esta selección se ha llevado a cabo por ser los materiales predominantes en el Sistema Central. En la Tabla I aparecen algunos rasgos significativos de los horizontes muestreados.

Sobre las muestras secadas al aire y tamizadas (<2 mm) se determinaron: pH en H<sub>2</sub>O y KCl 1 N (1:2,5 suelo: disolución); textura según el método de la pipeta Robinson y materia orgánica mediante la oxidación con dicromato y valoración con sal de Mörh; la C.I.C. por el método del AcNH<sub>4</sub>; formas libres de Fe y Al, método derivado del Tamm con ditionito sódico como reductor (DUCHAUFOR y SOUCHIER, 1966).

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 diluida; 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<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a cada muestra. Las adiciones fueron de 0, 2, 4, 8, 16 y 32 cmol de H<sup>+</sup> y 1/2 Ca<sup>2+</sup> por kg de suelo para la adición ácida y básica respectivamente. El CaCO<sub>3</sub> se añadió en polvo y el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sup>+</sup> o 1/2 Ca<sup>2+</sup>) kg<sup>-1</sup>. La capacidad *buffer* se determinó como la inversa de la pendiente que une los puntos próximos al punto de adición cero —los siete puntos intermedios de la curva— (AITKEN *et al.*, 1990).

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla II aparecen los resultados obtenidos; los valores de pH<sub>w</sub> están en el rango entre 5,0 - 5,4 y los de pH<sub>KCl</sub> entre 3,5 - 4,2 lo que da idea del carácter ácido de los mismos. Los contenidos en materia orgánica son variables, oscilando entre un 3,4 y 12,6%. Los contenidos en arcilla varían entre 6,8 y 13,1%.

Las curvas amortiguadoras de los horizontes se representan en las Figuras 1 a 6. Los valores de las capacidades amortiguadoras están comprendidas entre unos valores de 5,4 y 13,7 cmol kg<sup>-1</sup> pH<sup>-1</sup>, siendo el más elevado el correspondiente al horizonte con mayor contenido en materia orgánica. Teniendo en cuenta sus pH, las capacidades amortiguadoras deben generarse por la capacidad de intercambio catiónico (ULRICH, 1989).

TABLA I

Muestra N°	Localización	Vegetación	Roca Madre	Tipo de suelo	Horizonte	Profundidad (cm)
1	Sierra de Gata	Pinar	Esquistos	Acrisol crómico	Ah	0-3
2	Sierra del Horno	Brezal	Pizarras	Cambisol dístico	Ah	0-10
3	Sierra del Horno	Brezal	Pizarras	Acrisol crómico	Ah	0-8
4	Sierra de S. Olalla	Pinar	Granitos	Leptosol lítico	Ah	0-12
5	Cabezabellosa	Robledal	Granitos	Leptosol úmbrico	Ahl	0-28
6	Puerto del Piornal	Piornal	Granitos	Cambisol húmico	Ahl	0-32

TABLA II

Muestra N°	pH <sub>w</sub>	pH <sub>KCl</sub>	%M.O.	%A	%L	%a	O.L. (Fe)	O.L. (Al)	C.B.
1	5,4	4,0	7,7	52,0	40,4	7,6	14,1	0,6	5,4
2	5,0	3,5	12,6	62,4	26,8	6,8	12,2	1,4	13,7
3	5,3	4,2	7,5	40,7	50,8	8,5	12,6	1,0	8,1
4	5,3	4,0	3,4	67,3	21,8	10,8	4,5	0,8	6,1
5	5,0	4,2	4,7	74,2	16,9	8,9	2,0	0,6	6,5
6	5,2	4,2	5,6	66,9	20,0	13,1	4,3	1,1	7,7

pH<sub>w</sub>: pH en agua, suelo: agua 1:2,5.

pH<sub>KCl</sub>: pH en KCl, suelo: disolución 1:2,5.

%M.O.: Porcentaje de materia orgánica.

%A: Porcentaje de arena.

%L: Porcentaje de limo.

%a: Porcentaje de arcilla.

O.L. (Fe) y O.L. (Al): óxidos libres de Fe y Al expresados en %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C.B.: Capacidad *buffer* expresada en cmol (p<sup>+</sup>)/Kg pH.

En el tramo de adición ácida (valores negativos de las gráficas) se observa, de forma general, un descenso relativamente acusado del pH para las primeras adiciones, tendiéndose a equilibrar éste con adiciones posteriores. El tramo de descenso más 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. Este mismo hecho justifica la pérdida de poder amortiguador que sufren las sustancias con capacidad de cambio al ver que ciertos componentes aluminicos no cambiables ocupan las posiciones de intercambio aniónico; asimismo, se ha indicado que la presencia de ciertos cationes metálicos (como p. ej. el Al<sup>3+</sup>) que tienden a complejarse con la materia orgánica propician el descenso amortiguador de la misma ante una adición ácida. 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 1 (pH = 2,5) y 5 (pH = 2,6).

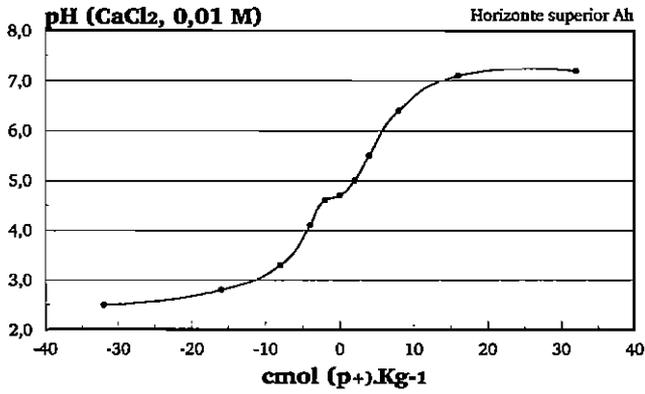
En el tramo básico de la curva de la Figura 1, se observa un carácter más o menos asintótico para un valor de pH alrededor de 7,2 lo que indica que, a ese nivel de adición de CaCO<sub>3</sub> (aproximadamente 18 cmol (1/2 Ca<sup>2+</sup>) kg<sup>-1</sup>, se ha saturado el complejo de cambio, quedando un exceso de

carbonato no consumido. No es el caso para el mismo tramo de la curva de la muestra 2 (Figura 2), que aparece como línea ascendente, sin llegar a saturarse en Ca<sup>2+</sup>; este hecho puede explicarse por una mayor capacidad de cambio debida al mayor contenido de materia orgánica, o por una mayor desaturación del complejo de cambio. En la muestra 3 (Figura 3), se llega en línea ascendente hasta pH 7,1 sin haberse saturado en Ca<sup>2+</sup>, a pesar de la adición efectuada en CaCO<sub>3</sub>, y que corresponde a 32 cmol (1/2 Ca<sup>2+</sup>) kg<sup>-1</sup>. La muestra 6 (Figura 6) tiene un comportamiento similar a la 2 y 3.

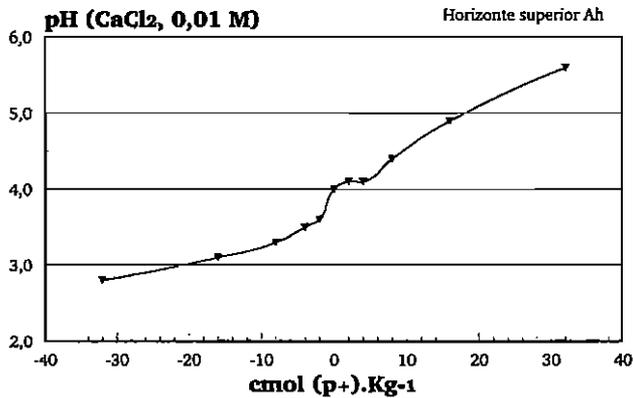
Las muestras 4 y 5 siguen una pauta similar a la muestra 1, saturándose en Ca<sup>2+</sup> el complejo de cambio con las adiciones de 25 cmol (1/2 Ca<sup>2+</sup>) kg<sup>-1</sup>; el pH en estos puntos es algo menor al correspondiente de la muestra 1, como también lo es el pH inicial (punto de adición cero).

La materia orgánica por su contribución a la capacidad de intercambio catiónico (Tabla III) —sobre todo en suelos arenosos como es el caso de la muestra 2— es el componente que más contribuye a la capacidad amortiguadora de los suelos, hecho que ya comprobaron AITKEN *et al.* (1990) y BACHE (1988). El incremento de la carga negativa cuando el pH aumenta, favorecería el incremento de la C.I.C. (por la ionización de grupos fenólicos y carboxílicos en la materia orgánica, y otros componentes de carga variable como los oxihidróxidos de Fe y Al). El contenido

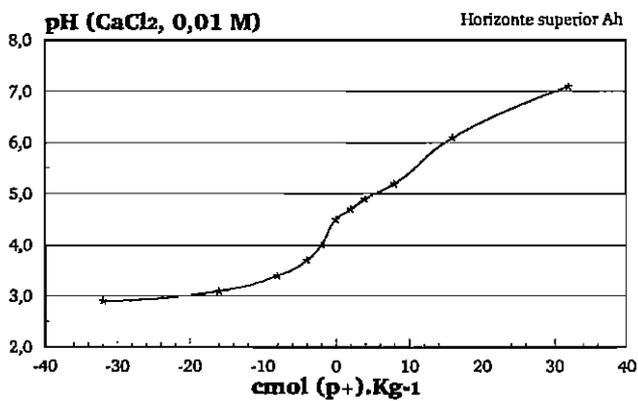
### Muestra 1



### Muestra 2

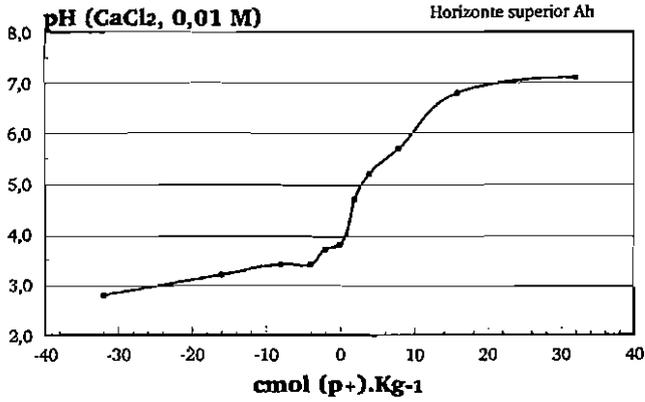


### Muestra 3

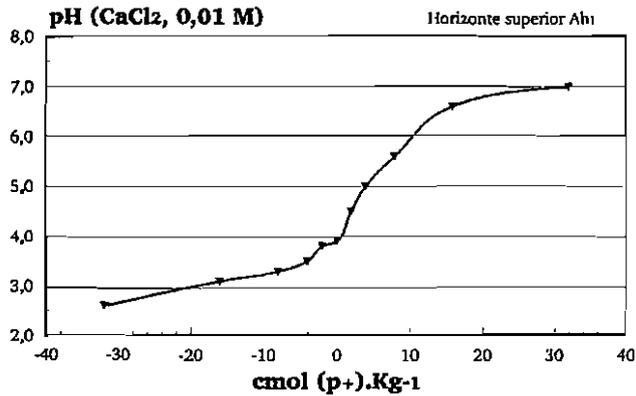


Figs. 1, 2 y 3.

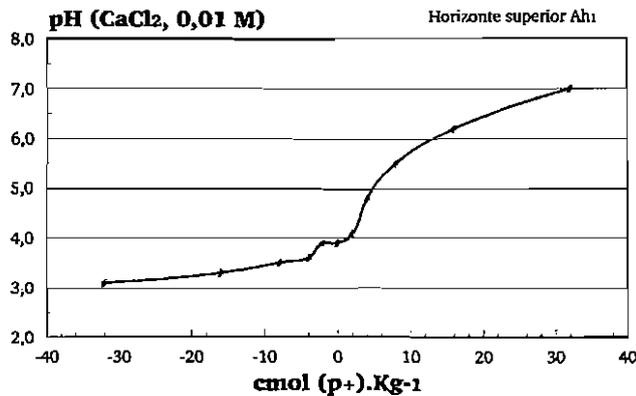
### Muestra 4



### Muestra 5



### Muestra 6



Figs. 4, 5 y 6.

TABLA III

Muestra N°	C.I.C. (cmol (p <sup>+</sup> )/kg)	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	S (cmol (p <sup>+</sup> )/kg)	V%
		Bases de cambio (cmol (p <sup>+</sup> )/kg)					
1	17,8	2,1	1,2	0,8	0,9	5,0	28,0
2	28,4	2,6	1,3	1,0	0,8	5,7	20,0
3	18,6	3,0	0,6	0,7	1,1	5,4	29,0
4	13,1	3,4	0,8	0,9	0,6	5,7	43,5
5	14,7	3,9	1,9	1,4	1,6	8,8	59,8
6	18,0	2,7	1,9	1,4	1,6	7,6	42,2

relativamente elevado en materia orgánica en las muestras explicaría el que la adición básica no llegue a saturar el complejo de cambio del suelo, ya que se van creando nuevas posiciones de cambio que son saturadas por el Ca<sup>2+</sup> a medida que el pH aumenta. En la medida en que los contenidos en materia orgánica disminuyen se generan menos cargas negativas cuando aumenta el pH, por lo que el Ca<sup>2+</sup> añadido satura, a igual adición que en los casos anteriores, el complejo de cambio. En general las dos últimas adiciones hacen tender la curva *buffer* hacia un valor más o menos constante de pH.

## CONCLUSIONES

Las capacidades amortiguadoras ácidas de diversos suelos del Sistema Central varían aproximadamente entre 5 y 14 cmol (p<sup>+</sup>) kg<sup>-1</sup>. Se encuen-

tra que la mayor capacidad amortiguadora coincide con el mayor contenido en materia orgánica, dependiendo así mismo del valor de pH del suelo.

Los resultados pueden utilizarse para estimar, de forma aproximada y relativamente rápida, los cambios que pueden producirse en el pH de los suelos por efecto de la contaminación atmosférica. Sin embargo, el posible efecto de la lluvia ácida sobre los suelos estudiados después de algunas décadas, debe evaluarse mediante modelos dinámicos.

## AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo forma parte de un proyecto financiado por la C.I.C.Y.T. (N° AMB94 0830), a la que agradecemos sinceramente su colaboración.

## SUMMARY

Six soil samples of superficial horizons (Ah) from the Central System of Spain were equilibrated with CaCO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to determine buffer capacities. The values ranged from 5.4 to 13.7 cmol (p<sup>+</sup>) kg<sup>-1</sup>. These values depended on organic matter fraction in the sample.

Possible acid rain in studied soils would take at least several decades to lower pH of them

**Key words:** buffer capacity, forest soils, Central System.

## BIBLIOGRAFIA

- ABRUÑA F., PEARSON R. W. & 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. & 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.
- BACHE B. 1988: «Measurements and mechanisms in acid soils». *Commun Soil Sci. Plant Anal.* 19: 775-92.
- BLOOM P. & GRIJAL D. 1985: «Modeling soil response to acidic deposition in nonsulfate adsorbing soils». *J. Environ. Qual.* 14: 489-495.
- DUCHAUFOR PH. et SOUCHIER B. 1966: «Note sur une méthode d'extraction combinée de l'aluminium et du fer dans les sols». *Science du Sol*, 1, 17-31.
- FEDERER A. & HORNBECK J. 1985: «The buffer capacity of forest soils in New England». *Water Air Soil Pollut.* 26: 163-173.
- 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.
- JIMÉNEZ BALLESTA R. y SÁNCHEZ CABRERO B. 1995: «Cargas críticas para la acidez de algunos suelos bajo encinar». *Edafología*. I: 35-42.
- JOHNSON N. 1979: «Acid rain: neutralization within the Hubbard Brook ecosystem and regional implications». *Science*, 204: 497-499.
- MAGDOFF F. R. & BARTLETT R. J. 1985: «Soil pH buffering revisited». *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 145-148.
- PRENZEL J. 1985: «Verlauf und Ursachen der Bodenversauerung». *Z. Dtsch Geol. Ges.* 136: 293-302.
- SERVICIO DE PROTECCIÓN CONTRA AGENTES NOCIVOS 1985: «Inventario CE-ECE de daños forestales (IDF), España. Resultados de los inventarios de 1993 y 1994». *Ecología*, 8: 77-112.
- SVERDRUP H., DE VRIES W. y HENRIKSON A. 1990: «Mapping critical loads-Guidance to criteria, methods and examples for mapping critical loads and areas where they have been exceeded». Annex to the: *UN-ÉCE Task Force on Mapping Manual on methodologies and criteria for mapping critical levels/loads and geographical areas where they are exceeded*. 124 pp. Nordish Ministerråd, København, Miljørapport 14, Nord 98.
- 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.