Boletín de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo, (Nº 2.), pp. 37-48

CAPACIDAD DE NEUTRALIZACIÓN DE ÁCIDOS Y SU RELACIÓN CON LAS PROPIEDADES DE SUELOS DE BOSQUE DE GALICIA.

JUAN C. NÓVOA MUÑOZ y EDUARDO GARCÍA-RODEJA GAYOSO.

Departamento de Edafología y Química Agrícola. Facultad de Biología, Universidad de Santiago. 15706 Santiago de Compostela.

Abstract: Acid neutralizing capacity (ANC) and the mechanisms involved in proton buffering of 25 forest soils from Galicia were studied using an experimental acidification approach. Titration curves show that cation exchange and dissolution of Al compounds are the major responsible for H+ neutralization. The ANC, calculated for three reference pH (4.2, 3.8 and 3.5), was maximum for surface horizons of soils developed from schist, medium for subsurface horizons of these soils and in soils from granite and minimum in those developed from shales. Soil acidity (reflected by salt solution pH), exchange complex characteristics (mainly Al saturation) and non crystalline Al content (Al extracted by acid ammonium oxalate) were the soil properties best related to ANC values.

Keywords: experimental acidification, batch titration, buffer ranges, acid neutralizing capacity (ANC), neutralizing mechanisms.

Resumen: Mediante el empleo de técnicas de acidificación experimental con HCl se estudia la capacidad de neutralización de ácidos (CNA) y los mecanismos implicados en la amortiguación de protones en 25 suelos de bosque de Galicia. Las curvas de titulación muestran que el intercambio catiónico y la disolución de compuestos de aluminio son los principales responsables de la neutralización. La CNA, calculada para tres pH de referencia (pH 4.2, 3.8 y 3.5), es máxima en los horizontes superficiales de suelos derivados de esquisto, presenta valores intermedios en los horizontes subsuperficiales de estos suelos y en los desarrollados a partir de rocas graníticas y es mínima en los de pizarra. Las propiedades que mejor explican estos valores son la acidez del suelo (fundamentalmente el pH en disolución salina), características del complejo de cambio (sobre todo su saturación en Al) y el contenido en Al no cristalino (Al extraído con oxalato amónico).

Palabras clave: acidificación experimental, titulación, rangos de amortiguación, capacidad de neutralización de ácidos (CNA), mecanismos de neutralización.

INTRODUCCION

La entrada al suelo, por vía atmosférica, de compuestos ácidos como H_2SO_4, HNO_3 y HCl o sus precursores, ha llevado a la realización de numerosos estudios acerca de la naturaleza e importancia de las reacciones de estos compuestos con los suelos y, especialmente, sobre

los procesos que participan en la neutralización de la carga ácida (James y Riha, 1986; Nätscher y Schwertmann, 1991; Süsser y Schwertmann, 1991; etc.).

Los procesos capaces de consumir protones en el suelo, entre los que se incluyen el intercambio catiónico, la protonación o la retención de aniones y la alteración mineral (Ulrich, 1980; Van Breemen et al., 1984; Reuss y Johnson, 1986; etc.), se oponen al descenso de pH en suelos sometidos a acidificación acelerada. La importancia relativa de cada uno de estos procesos depende de la naturaleza del suelo y del pH y composición de los fluídos que en él inciden (Hartikainen, 1992; Mogollón y Querales, 1995). A pesar del considerable interés en el conocimiento de los mecanismos de amortiguación del pH en suelos de bosque, la complejidad del ciclo de los protones justifica la inexistencia de una metodología específica para su estudio y la falta de acuerdo en cuales son las propiedades más indicadas para estimar su poder neutralizador (Magdoff et al., 1987). No obstante, existen aproximaciones experimentales que pueden proporcionar una estimación de la capacidad de amortiguación de un suelo y de los procesos de neutralización que se desencadenan ante el aporte de ácidos fuertes (Hartikainen, 1986; Van der Salm y Verstraten, 1994; Mogollón y Querales, 1995).

En el contexto europeo, las características de los suelos de Galicia han llevado a su catalogación como 'sensibles a la acidificación' (Chadwick y Kuylenstierna, 1991); este hecho unido a la existencia de varios focos de emisión de contaminantes ácidos en el territorio, justifica la realización de este trabajo, cuyos objetivos son conocer cuáles son los mecanismos de amortiguación de la acidez más activos en los suelos, cuantificar su capacidad de neutralización de ácidos y determinar con qué propiedades del suelo puede ser relacionada, con el fin de servir como guía en el establecimiento de las cargas críticas de acidez.

MATERIAL Y METODOS

Para la realización de este estudio se estudio se seleccionaron 25 suelos representativos del entorno de las dos Centrales Térmicas existentes en Galicia (As Pontes y Meirama). Estos suelos, desarrollados a partir de diferentes materiales geológicos (esquisto, anfibolita, granito, neis y pizarra) incluyen fundamentalmente Cambisoles húmicos, Leptosoles úmbricos, Regosoles úmbricos y Gleysoles dístricos.

Para la caracterización del los suelos se realizaron las siguientes determinaciones en la fase sólida: pH en H2O y KCl 0.1 M, usando relación suelo:disolución 1:2.5; cationes cambiables (Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn) tras equilibrado con NH4Cl 1M y C total mediante analizador LECO CHN 1000. Mediante el uso de técnicas de disolución selectiva se han extraído diferentes formas de Fe, Mn y Al: hierro y manganeso extraídos en ditionito-citrato (Fed y Mnd) (Holmgren, 1967); hierro y aluminio extraídos con oxalato amónico (Feo y Alo) (Blakemore, 1981); aluminio extraído con cloruro de cobre (Alcu) (Juo y Kamprath, 1979) y, aluminio y manganeso extraídos con pirofosfato sódico (Alp y Mnp) (Bascomb, 1968). Como índice de la abundancia de minerales alterables se determinó el pH de abrasión (Grant, 1969).

Las curvas de titulación se obtuvieron siguiendo la metodología empleada por Hartikainen (1986), en la que muestras de suelo (seco al aire, y <2 mm), fueron equilibradas con disoluciones de concentración creciente de HCl (relación suelo/disolución 1:10) y manteniendo constante la fuerza iónica. Las suspensiones se agitaron durante 60 minutos y tras 4 días de reposo se llevó a cabo la medición del pH y la representación gráfica de las curvas de valoración (H+ añadidos frente a pH de equilibrio). A partir de estas curvas se determinaron gráficamente los valores de capacidad de neutralización de ácidos (CNA), la cual se define como la cantidad de ácido necesario para llevar el pH del suelo a un valor predeterminado (Van Breemen et al., 1983). En este caso se han

tomado como referencia los valores de pH 4.2 (CNA4.2), 3.8 (CNA3.8) y 3.5 (CNA3.5).

RESULTADOS Y DISCUSION

Características generales de los suelos

La Tabla 1 presenta un resumen de algunas de las propiedades de los suelos estudiados, agrupando los diferentes horizontes en superficiales (horizontes A y transiciones con el horizonte B cuando abunda la materia orgánica) y subsuperficiales (horizontes B, generalmente B cámbicos, y horizontes C).

Se trata de suelos con elevado contenido en materia orgánica en los horizontes superficiales (contenidos medios superiores al 10%), de reacción ácida, con valores medios de pH en agua inferiores a 5.0, ligeramente más elevados en

Tabla 1. Valores medios de las principales parámetros químicos de los suelos de estudio en función del material de partida. Entre paréntesis figuran los rangos de valores y bajo esta, la desviación típica.

Mat	Hor	pH H_2O	pH KCl	CICe	SB	SAl	M.O.	Alo	Alp	Fed	Feo
				-- cmolckg^{-1} --		%			%		
Esq	Sf	4.93	4.25	5.13	1.29	73.3	10.63	1.2	1.0	1.8	0.7
		(4.7-5.3)	(4.0-5.4)	(3.6-7.2)	(0.4-2.9)	(48-88)	(4.4-18.8)	(0.6-1.9)	(0.4-1.6)	(0.9-3.3)	(0.4-1.0)
		0.15	0.28	1.10	0.64	10.58	3.77	0.37	0.37	0.76	0.16
	Sbf	4.90	4.09	4.25	0.67	81.3	2.12	0.4	0.33	1.4	0.3
		(4.7-5.3)	(3.4-4.6)	(1.2-8.5)	(0.2-1.7)	(54-89)	(0.4-5.7)	(0.2-0.9)	(0.1-0.6)	(0.4-2.8)	(0.1-0.9)
		0.15	0.23	1.81	0.35	8.81	1.36	0.22	0.16	0.61	0.20
Gran	Sf	4.63	3.99	6.29	0.74	87.3	10.66	0.8	0.8	1.2	0.6
		(4.2-4.9)	(3.8-4.7)	(3.1-9.2)	(0.2-1.9)	(77-94)	(5.5-16.0)	(0.4-1.1)	(0.4-1.6)	(0.3-1.9)	(0.2-0.9)
		0.17	0.20	1.97	0.42	5.44	2.94	0.20	0.32	0.41	0.20
	Sbf	4.86	4.27	2.82	0.38	86.4	2.41	0.54	0.6	0.8	0.3
		(4.7-5.0)	(4.1-4.4)	(2.2-4.0)	(0.2-0.7)	(83-91)	(0.3-5.2)	(0.1-1.0)	(0.1-1.2)	(0.2-1.8)	(0.0-0.7)
		0.08	0.11	0.64	0.17	3.55	1.88	0.27	0.43	0.53	0.23
Piz	Sf	4.31	3.58	12.8	1.42	84.8	14.87	0.6	0.6	2.3	0.8
		(3.9-4.7)	(3.1-3.9)	(8.4-20.9)	(0.7-2.8)	(67-94)	(8.0-19.8)	(0.3-0.9)	(0.3-1.2)	(0.9-3.6)	(0.5-1.4)
		0.36	0.36	5.57	0.90	10.4	4.96	0.25	0.37	1.22	0.37
	Sbf	4.46	3.92	6.60	0.54	91.0	7.18	0.8	0.9	2.4	1.4
		(4.3-4.6)	(3.6-4.1)	(5.9-7.6)	(0.4-0.7)	(88-93)	(1.8-10.3)	(0.2-1.3)	(0.2-1.4)	(0.6-4.0)	(0.4-2.2)
		0.11	0.22	0.78	0.13	2.16	3.72	0.51	0.54	1.6	1.0

Mat: material de partida. Esq: esquistos. Gran: granito. Piz: pizarra.

Hor: horizontes superficiales (Sf) y subsuperficiales (Sbf). SB: suma de bases. SAl: saturación en Al.

Fed: Fe extraído con ditionito-citrato. Feo, Alo: Fe y Al extraídos con oxalato amónico. Alp: Al extraído con pirofosfato sódico.

los suelos de esquisto, e inferiores a 4.5 en los suelos de pizarra; los suelos de granito presentan valores intermedios. El pH en KCl presenta la misma tendencia, destacando por su fuerte acidez los horizontes superficiales de los suelos de pizarra, con valores medios inferiores a 3.6. La capacidad de intercambio catiónica efectiva es baja, menor de 10 $cmol_c$ kg^{-1} de suelo; el catión dominante en el complejo de cambio es el Al, de modo que la saturación en Al supera generalmente el 80%. El contenido en cationes básicos es muy bajo en todos los suelos (<2 $cmol_c$ kg^{-1}), siendo mayor en los horizontes superficiales; el Ca es el catión básico que aparece en mayor cuantía. Las técnicas de disolución selectiva muestran un claro predominio de formas de Al ligadas a la materia orgánica y de Fe cristalino.

Curvas de Titulación

En la figura 1 se presentan algunos ejemplos representativos de los diferentes tipos de curvas de titulación obtenidas en este estudio. Para su interpretación, se utiliza el esquema de mecanismos de amortiguación propuesto por Meiwes et al. (1986).

En condiciones de ausencia de aporte ácido, definidas por el punto cero de titulación (PCT), los suelos derivados de esquisto,

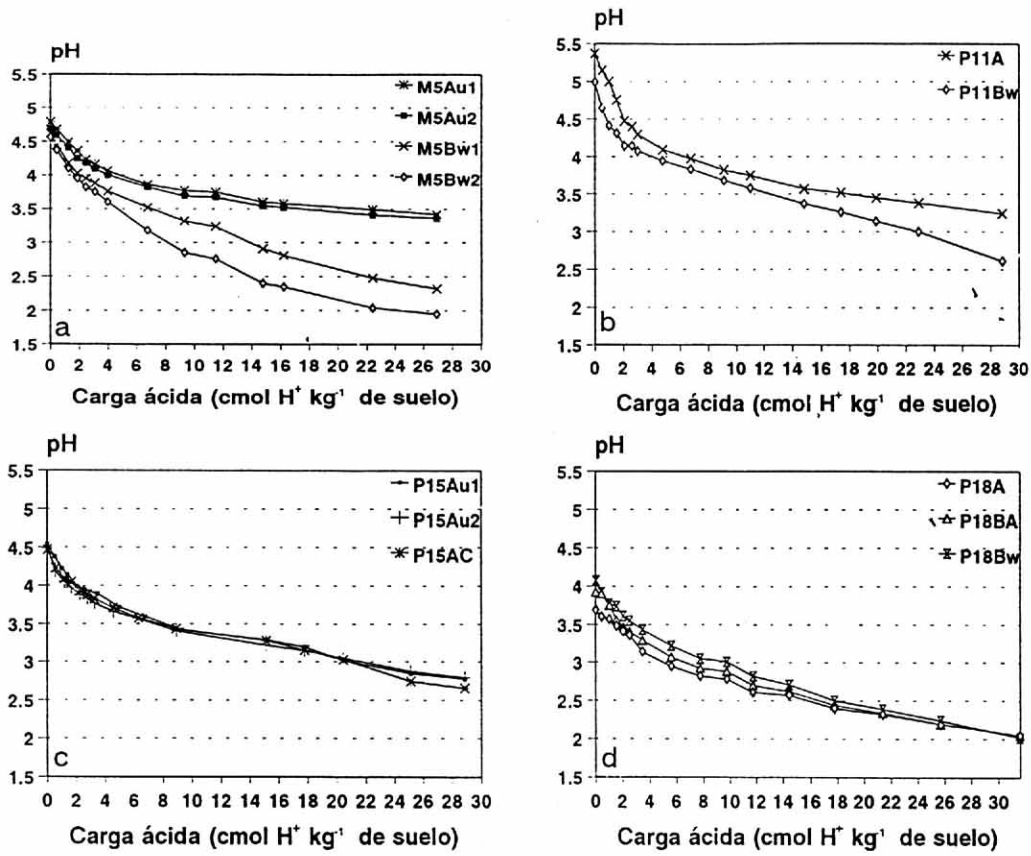

Figura 1. Curvas de Titulación de los suelos: (a) perfil M5, Cambisol ándico-húmico sobre esquisto; (b) perfil P11, Cambisol húmico desarrollado a partir de anfibolita; (c) perfil P15, Regosol úmbrico derivado de granito; (d) perfil P18, Cambisol húmico sobre pizarras.

anfibolita y granito estarían sujetos a la acción del intercambio catiónico como principal mecanismo de neutralización. Los suelos de pizarras poseen un PCT dentro del intervalo de pH en el que el aluminio es la principal sustancia amortiguadora.

A medida que aumenta la carga ácida se produce un descenso de los valores de pH que permite identificar la posible participación de otros mecanismos de neutralización. Así, en los suelos derivados de esquisto, anfibolita, granito y neises, son necesarias dosis ácidas del orden de 5 cmol H+ kg-1 de suelo para llevarlos a valores de pH entre 3.8-4.0, que ya indican la actuación predominante del aluminio como mecanismo de neutralización en detrimento del intercambio catiónico. La escasa importancia de este mecanismo se relaciona con un bajo contenido en cationes básicos en el complejo de cambio, como ya han señalado otros autores (Magdoff y Bartlett, 1985; Clayton *et al.*, 1991).

Con dosis de ácido superiores a la antes indicada, las curvas de titulación presentan diferencias entre los distintos suelos y horizontes. En los desarrollados a partir de anfibolita (Fig. 1b), granito y neis (Fig. 1c) y en los horizontes A de los derivados de esquisto (Fig. 1a), el pH tiende a estabilizarse entre 3.0 y 3.5 lo que indica una importante capacidad del mecanismo de amortiguación basado en el Al (Várallyay *et al.*, 1989; Clayton *et al.*, 1991). En los suelos de pizarra (Fig. 1d) y horizontes B de suelos de esquisto, la capacidad de este mecanismo es menor y el pH desciende por debajo de 3.0 a dosis de ácido relativamente bajas.

Las curvas de neutralización de protones permiten analizar con más detalle la diferente capacidad del rango del Al en los distintos suelos. En el desarrollado a partir de anfibolita (Fig. 2b), en la mayor parte de los horizontes de suelos derivados de rocas graníticas (Fig. 2d) y en los horizontes superficiales de esquisto (Fig. 2a), la práctica totalidad de los protones añadidos (hasta 30 cmol H+ kg-1) son neutralizados por procesos incluídos en el rango del Al. Estos procesos se relacionan con la abundancia de formas 'activas' Al (complejos organoalumínicos, hidróxidos de Al de diferente grado de cristalinidad, etc.) a las que se atribuye una gran capacidad de neutralización a valores de pH por debajo de 4.0 (Ulrich, 1991; Stein y Van Breemen, 1993; Van der Salm y Verstraten, 1994). En los horizontes de suelos sobre pizarra (Fig. 2c), este mecanismo neutraliza una cantidad menor de H+ y comienza a perder capacidad con cargas en torno a la mitad de las antes indicadas, mientras que en los horizontes B de suelos de esquisto el consumo de H+ es todavía más bajo (Fig. 2a). En estos casos la neutralización puede atribuirse a procesos de alteración mineral, cuyo papel en la amortiguación de la acidez en suelos de Galicia ha sido señalada en otras ocasiones (Louzao *et al.*, 1990; Urrutia *et al.*, 1991; Merino *et al.*, 1994). La relativamente escasa neutralización debida a la alteración de silicatos se explica por razones cinéticas, ya que se trata de un proceso mucho más lento que los que intervienen en los rangos del intercambio de cationes y del Al. En condiciones naturales, la capacidad de neutralización de la alteración mineral puede ser mucho mayor ya que, como señalan Van Breemen *et al.* (1983) o Soyupak *et al.* (1993), el empleo de metodologías de titulación con un ácido fuerte no permite poner en evidencia el papel de procesos de amortiguación que actúan a largo plazo.

Así pues, en el conjunto de los suelos estudiados se identifica la actuación de al menos dos mecanismos de amortiguación: el intercambio catiónico, cuya importancia se reduce a la neutralización de pequeñas cargas ácidas (en torno a 3 cmol H+ kg-1), y confiere a los suelos una escasa capacidad de amortiguación (aspecto ligado a la baja saturación en bases) y la disolución de aluminio, proceso fundamental de neutralización en estos suelos, que actua de forma dominante cuando las cargas ácidas añadidas son superiores a 3 cmol H+ kg-1 de suelo. Sin embargo, no se debe olvidar la posibilidad de que, una vez que el rango del aluminio comience a perder su capacidad amortiguadora, la alteración mineral sea la responsable de la

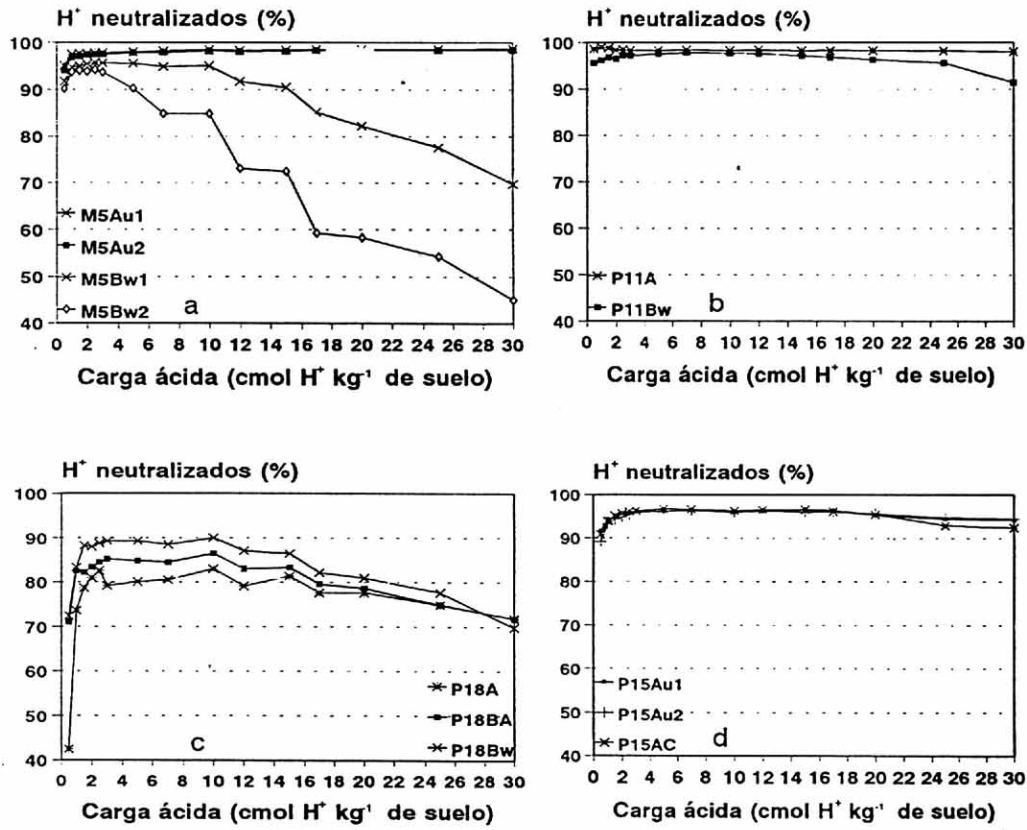

Figura 2. Curvas de Neutralización de Protones de los suelos: (a) perfil M5, Cambisol ándico-húmico sobre esquisto; (b) perfil P11, Cambisol húmico desarrollado a partir de anfibolita; (c) perfil P18, Cambisol húmico sobre pizarras; (d) perfil P15, Regosol úmbrico derivado de granito.

neutralización. Estos mecanismos de amortiguación también fueron identificados en diferentes estudios realizados sobre acidificación de suelos, tanto llevados a cabo en condiciones de laboratorio como en el medio natural (Marion *et al.*, 1989; Cronan y Schofield, 1990; Louzao *et al.*, 1990; Probst et al., 1990; Clayton *et al.*, 1991; Merino *et al.*, 1994; etc.).

Capacidad de Neutralización de Acidos (CNA)

Los valores medios de CNA obtenidos para horizontes superficiales y subsuperficiales de los suelos desarrollados a partir de diferentes materiales de partida se presentan en la Tabla 2; dada la similitud de comportamientos, el suelo de anfibolita se incluye con los de esquisto y los de neis con los de rocas graníticas.

Excepto en el horizonte A del suelo de anfibolita la CNA4.2 es inferior a 2 cmol H+ kg-1, y especialmente baja en el caso de los horizontes subsuperficiales de los suelos de pizarra (valor medio 0.11 cmol H+ kg-1) que, en ocasiones, presentan un PCT inferior a este pH de referencia. En general esta CNA es más alta en horizontes superficiales.

La CNA3.5, es máxima en los horizontes A

Tabla 2. Resumen de los valores de CNA4.2, CNA3.8 y CNA3.5.

		---- $CNA_{4.2}$ ----			---- $CNA_{3.8}$ ----			---- $CNA_{3.5}$ -----		
Mat.	Hor	rango	x	DS	rango	x	DS	rango	x	DS
Esq	Sf	1.0-4.2	2.1	0.8	3.6-9.2	6.4	1.5	5.3-23.3	12.7	5.2
	Sbf	0.7-1.8	1.2	0.3	3.4-6.0	4.8	0.8	4.4-8.4	6.2	1.5
Gran	Sf	0.2-1.2	0.8	0.3	3.0-8.0	4.9	1.5	4.5-12.5	7.5	2.3
	Sbf	0.4-1.8	0.9	0.5	2.7-8.0	4.6	1.9	3.4-14.8	7.7	3.8
Piz	Sf	0.0-2.2	0.8	0.9	0.0-6.1	3.7	2.2	1.5-10.3	5.9	3.1
	Sbf	0.0-0.4	0.1	0.2	1.4-4.6	2.7	1.6	2.0-6.8	4.2	2.1

Sf: horizontes superficiales. Sbf: horizontes subsuperficiales.

x: valor medio. DS: desviación típica.

CNA: valores en cmol H^+ kg^{-1}.

de los suelos de esquisto y anfibolita (valor medio 12,7 cmol H+ kg-1) y presentan valores medios más bajos en los restantes casos (entre 4.2 y 7.7 cmol H+ kg-1). Destacan por su baja CNA3.5 los suelos de pizarra, especialmente los horizontes subsuperficiales. La CNA3.8 presenta valores intermedios, en general más próximos a los de CNA3.5, y un comportamiento en función del tipo de horizonte o del material de partida similar al antes señalado. Con la excepción de los desarrollados a partir de pizarra, la CNA de los suelos considerados en este estudio es superior a la mostrada por Mäntylahti y Niskanen (1986) para algunos suelos de Finlandia.

CNA y propiedades de los suelos

Con el fin de identificar que características de los suelos se pueden relacionar con la CNA, se llevó a cabo un análisis de correlación entre los valores de CNA y diferentes parámetros del suelo incluyendo pH, características del complejo de cambio, contenido en arcilla y materia orgánica, formas libres de Fe, Al y Mn, y reserva de minerales alterables (reflejada por el pH de abrasión). Las propiedades de los suelos que mejor se relacionan con la CNA ($p<0.005$, $r>0.6$; Tabla 3) están ligadas al pH del suelo medido en agua o en disolución salina (pH en KCl y PCT), a la saturación en Al del complejo de cambio y a la cantidad de Al extraíble con las diferentes técnicas de disolución selectiva. La CNA4.2 y CNA3.8 se relacionan con propiedades ligadas a la acidez del suelo, pH y sobre todo el PCT, (Fig. 3a); SAl (Fig. 3b) y al contenido en Al no cristalino, Alo, (Fig. 3c). Para la CNA3.5 sólo se obtienen valores altos de r con el Al no cristalino o parámetros relacionados con él como Alp, Ald y pHNaF (Fig. 3c). Otros estudios sobre la CNA de los suelos han destacado el papel de parámetros ligados a la acidez del suelo como el pH o el PCT (Hartikainen, 1985; Hartikainen, 1986), el pH y el Al cambiable (Várallyay *et al.*, 1989) o la CIC y la saturación en bases (Mogollón y Querales, 1995). Por otro lado, la influencia del aluminio extraído con oxalato amónico para suelos con un PCT inferior

a 4.8 ha sido puesto de manifiesto por Hartikainen (1986) y, de acuerdo con Yuan y Lavkulich (1995), confirma la importancia del aluminio en la neutralización de la acidez en suelos ácidos como los aquí estudiados.

Los resultados de un análisis de regresión múltiple por pasos (Tabla 4) confirman la estrecha relación entre los parámetros señalados anteriormente y la CNA de los suelos. Así, para la CNA4.2 los parámetros que explican el mayor porcentaje de varianza son el PCT, la saturación en Al del complejo de cambio o el Mg cambiable, además del Al no cristalino (Ald o Alo), según se consideren todas las muestras o

Tabla 3. Valores de los coeficientes de correlación entre CNA y algunas propiedades de los suelos.

	Ald	Alo	Alp	Mnp	pHNaF	pHH_2O	pHKCl	PCT	SAl
CNA4.2	---	0.69	---	0.66	---	0.69	0.65	0.86	-0.78
CNA3.8	---	0.72	---	---	0.60	0.67	0.65	0.78	-0.61
CNA3.5	0.68	0.89	0.77	---	0.64	---	---	---	---

Tabla 4. Propiedades del suelo que mejor explican los valores de CNA en un análisis de regresión múltiple por pasos. Entre paréntesis figura el porcentaje de varianza no adsorbida.

Muestra	CNA4.2	CNA3.8	CNA3.5
Todas	PCT, Mg, Mnd, Ald R2= 0.93 (7)	PCT, Alo R2=0.84 (16)	Alo, Mg, PCT R2=0.71 (29)
Hor A	SAl, Alo, PCT R2= 0.94 (6)	Alo, PCT R2=0.88 (12)	Alo, Mg R2=0.77 (23)
Hor B y C	PCT, Ald, Mnd R2= 0.95 (5)	PCT, pHF, pHabr R2=0.79 (21)	PCT, Alcu, C R2=0.82 (18)
ESQ	Alo, PCT, Mg R2= 0.90 (10)	Alo, SAl R2=0.90 (10)	Mg, CICe, SAl R2=0.85 (15)
GRAN	PCT, Ald R2= 0.81 (19)	Alo, CICe, Fed, Alk R2=0.95 (5)	CICe, Fed, Alcu, Alo R2=0.90 (10)
PIZ	PCT, SAl, Mnd, K R2= 0.99 (1)	n.d.	Alo, Mnp, SAl, pHF R2=0.99 (1)

Muestra: Todas (conjunto de todas las muestras), Hor A (horizontes A), Hor B y C (horizontes B y C); Esq, Gran y Piz (suelos desarrollados a partir de esquistos, granito y pizarra respectivamente).

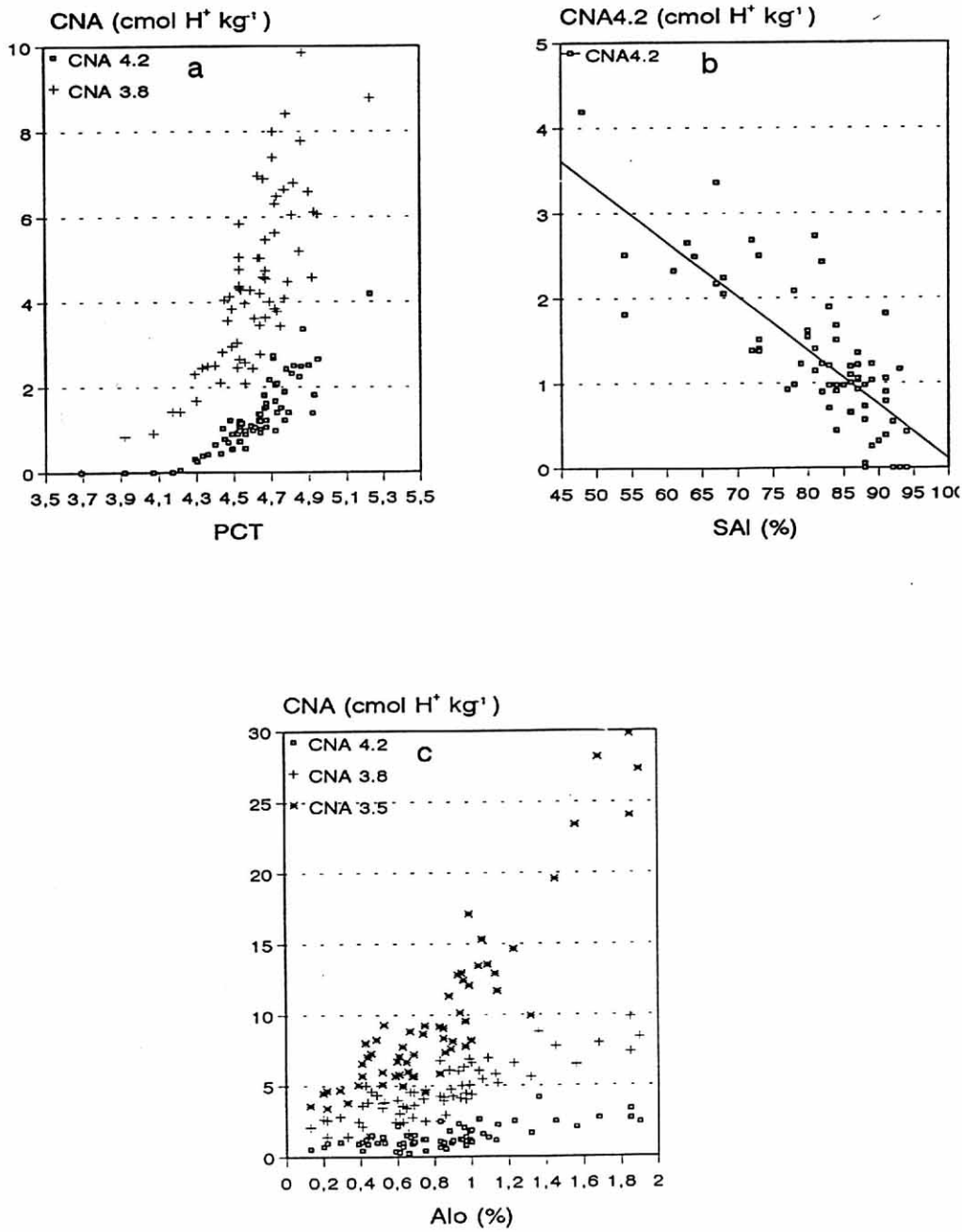

Figura 3. Relaciones entre CNA y Alo (a), CNA4.2, CNA3.8 y PCT (b) y CNA4.2 y SAl (c).

se agrupen en función del tipo de horizonte o material de partida. En el caso de de la CNA3.8 el Al no cristalino (Alo) o parámetros relacionados (pHNaF) son los que explican la mayor parte de la varianza, seguidos del PCT y, en ocasiones, la saturación en Al del complejo de cambio. Finalmente, para la CNA3.5 las propiedades de mayor peso, tomando todas las muestras o los horizontes superficiales, son el Al no cristalino y el Mg cambiable; en los restantes casos existe una mayor diversidad de propiedades responsables de la varianza, entre ellas se pueden citar algunas relacionadas con el complejo de cambio (CICe, Saturación en Al, Mg cambiable), el PCT o diferentes formas de Al y Fe (Alo, Alcu, Fed).

CONCLUSIONES

Mediante el empleo de una técnica de acidificación experimental, es posible identificar la actividad de dos mecanismos de neutralización en suelos de bosque de Galicia: el intercambio de cationes y la disolución de Al. Aunque es posible evidenciar la actividad de la alteración de silicatos, esta no se manifiesta en toda su importancia mediante este tipo de aproximaciones experimentales.

Los valores de CNA obtenidos son dependientes del material de partida de los suelos y del tipo de horizontes que se considere. Así, los valores más elevados se alcanzan en los horizontes superficiales de suelos de esquisto y anfibolita; mientras que los suelos derivados de pizarras se caracterizan por tener la menor CNA de los suelos estudiados.

Las propiedades de los suelos que se relacionan en mayor medida con la CNA se integran en tres grupos fundamentales. El primero estaría constituído por parámetros asociados al pH del suelo (medido en agua o en disolución salina, en este último caso especialmente el PCT). El segundo grupo estará formado por propiedades ligadas al complejo de cambio y entre las que destacan el contenido en Mg de cambio, la CICe (muy dependiente del contenido en Al de cambio) y la saturación en Al del complejo de cambio. Finalmente el tercer grupo lo integraría el Al no cristalino (Alo), en el que probablemente el Al ligado a materia orgánica sería el responsable de la relación con la CNA en horizontes superficiales; mientras que las formas inorgánicas no cristalinas lo harían en los horizontes subsuperficiales.

BIBLIOGRAFIA.

BASCOMB, C.L. (1968). Distribution of pyrophosphate extractable iron and organic carbon in soils of various groups. *J. Soil Sci.*, 19, 251-256.

BLAKEMORE, L.C. (1981). Exchange complex dominated by amorphous material (ECDAM). In *«The Andisol Proposal»*, G.D.Smith, ed. Soil Bureau, DSRI. New Zeland, 21-22.

CHADWICK, M.J.; KUYLENSTIERNA, J.C.I. (1991). The relative sensitivity of ecosystems in Europe to acidic depositions. A preliminary assessment of the sensitivity of aquatic and terrestrial ecosystems. *Perspectives in Energy*, 1, 71-93.

CLAYTON, J.L.; KENNEDY, D.A.; NAGEL, T. (1991). Soil response to acid deposition, Wind River Mountains, Wyoming: I. Soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 1427-1433.

CRONAN, C.S.; SCHOFIELD, C.L. (1990). Relationships between aqueous aluminum and acidic deposition in forested watersheds of North America and Northern Europe. *Environ. Sci. and Technol.*, 24, 1100-1105.

GRANT, W.H. (1969). Abrasion pH, an index of chemical weathering. *Clay and Clay Minerals*, 17, 151-155.

HARTIKAINEN, H. (1985). Acid-neutralizing capacity of Finnish mineral soils. *J. Agric. Sci. Finl.*, 57, 279-283.

HARTIKAINEN, H. (1986). Acid- and base titration behaviour of Finnish mineral soils. *Z. Pflanz. Bodenk.*, 149, 522-532.

HARTIKAINEN, H. (1992). Soil response to acid input in a titration experiment. *Agric. Sci. Finl.*, 1, 577-585.

HOLMGREN, G.S. (1967). A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31, 210-211.

JAMES, B.R.; RIHA, S.J. (1986). pH buffering in forest soil organic horizons: relevance to acid precipitation. *J. Environ. Qual.*, 15, 229-234.

JUO, A.S.; KAMPRATH, E.J. (1979). Cooper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminium pool in acid soils. *Soil Sci. Soc. Am.* J., 43, 35-38.

LOUZAO, M.J.; LEIROS, M.C.; GUITIAN, F. (1990). Study of buffering systems in soils from Galicia, N.W. Spain. *Water, Air and Soil Pollut.*, 49, 17-33.

MAGDOFF, F.R.; BARTLETT, R.J. (1985). Soil pH buffering revisited. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49, 145-148.

MAGDOFF, F.R.; BARTLETT, R.J.; ROSS, D.S. (1987). Acidification and pH buffering of forest soils. *Soil Sci. Soc. Am.* J., 51, 1384-1386.

MÄNTYLAHTI, V.; NISKANEN, R. (1986). Effect of acidification on cation exchange capacity of eight Finnish mineral soils. *Acta Agric. Scand.*, 36, 339-346.

MARION, G.M.; BLACK, C.H.; ZEDLER, P.H. (1989). The effect of extreme HCl deposition on soil acid neutralization following simulated shuttle rocket launches. *Water, Air and Soil Pollut.*, 43, 345-363.

MEIWES, K.J.; KHANNA, P.K.; ULRICH, B. (1986). Parameters for describing soil acidification and their relevance to the stability of forest ecosystems. *Forest Ecol. and Manag.*, 15, 161-179.

MERINO, A.; ALVAREZ, E.; GARCÍA-RODEJA, E. (1994). Response of some soils of Galicia (NW Spain) to H2SO4 acidification. *Water, Air and Soil Pollut.*, 74, 89-101.

MOGOLLÓN, J.L.; QUERALES, E. (1995). Interactions between acid solutions and Venezuelan tropical soils. *Sci. Tot. Environ.*, 164, 45-56.

NÄTSCHER, L.; SCHWERTMANN, U. (1991). Proton buffering in organic horizons of acid forest soils. *Geoderma*, 48, 93-106.

PROBST, A.; DAMBRINE, E.; VIVILLE, D.; FRITZ, B. (1990). Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges Massif, France). *J. Hydrology*, 116, 101-124.

REUSS, J.O.; JOHNSON, D.W. (1986). *Acid deposition and the acidification of soils and waters.* Springer-Verlag, New York. 119 p.

SOYUPAK, S.; KILIC, B.; MUKHALLALATI, L.; YURTERI, C. (1993). A comparative evaluation of different approaches for assessing soil acidification impacts. *Environ. Technol.*, 14, 59-70.

STEIN, A.; VAN BREEMEN, N. (1993). Time series of changes in the soil solution: Evidence for approach to nitrogen saturation in Dutch forest soils. *Agric., Ecosys. and Environ.*, 47, 147-158.

SÜSSER, P.; SCHWERTMANN, U. (1991). Proton buffering in mineral horizons of some acid forest soils. *Geoderma*, 49, 63-76.

ULRICH, B. (1980). Production and consumption of hydrogen ions in the ecosphere. In *«Effects of acid precipitation on terrestrial ecosystems»*, T.C. Hutchinson and M. Havas, ed. Plenum Press, New York, 255-282.

ULRICH, B. (1991). An ecosystem approach to soil acidification. In *«Soil Acidity»*, B. Ulrich and M.E.Sumner, ed. Springer-Verlag, Berlín, 28-79.

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 BREEMEN, N.; MULDER, J.; DRISCOLL, C.T. (1983). Acidification and alkalinization of soils. *Plant and Soil,* 75, 283-308.

VAN DER SALM, C.; VERSTRATEN, J.M. (1994). Acid neutralization mechanisms in three acid sandy soils. *Geoderma,* 63, 227-243.

VÁRALLYAY, G.; RÉDLY, M.; MURÁNYI, A. (1989). Map of the susceptibility of soils to acidification in Hungary. In *«Ecological impact of acidification»,* I. Szabolcs, Budapest, 79-93.

YUAN, G.; LAVKILICH, L.M. (1995). Acid-buffering capacity factors of forest soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.,* 26, 51-60.