

FITOGEOQUÍMICA DE SUELOS ÁCIDOS

A. J. HERNANDEZ SANCHEZ *

RESUMEN

Las diferentes cuestiones acerca de los suelos ácidos están actualmente no sólo muy dispersas, sino que los conocimientos sobre los procesos y consecuencias de la acidificación natural se encuentran para ecosistemas agrícolas. El hecho de poseer bastante información sobre suelos ácidos de tipo cambisol, que albergan a comunidades pascícolas naturales ubicadas en los sistemas de dehesa del centro-oeste de la Península Ibérica, nos ha llevado a hacer una «lectura» de dichos suelos a fin de aportar una nueva visión de los mismos enmarcada en el entorno natural. Este tipo de suelos se encuentran bien representados en nuestro país y son además característicos de amplias zonas del sur de Europa.

El enfoque moderno considera que la acidificación del suelo está causada por el desacoplamiento de los ciclos de los elementos en un ecosistema. Este punto de vista aporta una visión más integradora de los medios edáficos que el considerar la acidez del suelo solamente relacionada con la nutrición mineral de las plantas. La perspectiva fitogeoquímica del tema ofrece una mejor aproximación al conocimiento de la red de interacciones que se dan en estos complejos sistemas naturales.

PALABRAS CLAVE

Ecosistemas. Suelos ácidos. Aluminio cambiabile.

SUMMARY

The fact of having sufficient information on acid soil of a cambisol type, which house natural of the processes and consequences of natural acidification are found for agricultural ecosystems. The fact of having sufficient information on acid soils are not only very diverse, but knowledge grassland communities situated in the dehesa systems of the central-eastern part of the Iberian Peninsula, has led us to make a "reading" of the said soils with the aim of carrying out a new revision of same in the context of its natural surroundings. This type of soil has been found to be well-represented in Spain and Portugal and is also quite characteristic of extensive areas of southern Europe.

The modern outlook considers acidification of soil to be caused by the unlinking of the cycles of elements in an ecosystem. This point of view has a more integratory vision of the soil environments than that of considering soil acidity to be only related to mineral nutrition of plants. The phytogeochemical perspective of the interactions network which are given in these complex natural systems.

KEY WORDS

Ecosystems. Acid soil. Exangeable alumini um.

* Ecología, Departamento de Geología. Universidad de Alcalá.

INTRODUCCIÓN

Las cuestiones fronterizas en la ciencia son cada día objeto de más estudios, dado que muchos aspectos de la realidad no pueden ser conocidos solamente desde el punto de vista de una única especialidad. Los sistemas suelo-planta son un ejemplo de ello. Hoy sabemos que éstos constituyen un entramado complejo de interacciones. Sin embargo, estas cuestiones han sido tratadas desde ópticas muy parciales y así, por lo que se refiere a los suelos ácidos, la información se encuentra muy dispersa según hayan sido estudiados problemas relativos a la edafología, la agricultura, la ecofisiología de la nutrición mineral, o más recientemente a la química ambiental o a la toxicología. Si bien en la actualidad parece tenderse hacia un enfoque sistémico, todavía es evidente que la mayor parte de los conocimientos al respecto están muy pocos interconectados.

Los aspectos de las relaciones suelo-planta en los ecosistemas naturales se han concretado generalmente a los estudios sobre distribución de las especies vegetales. Así la correlación entre éstos y el pH de sus hábitats hizo que, desde principios de siglo, fuesen los términos acidófilo y basófilo, característicos para describir a las plantas en los trabajos geobotánicos [KINZEL (1983)]. Han sido posteriores los estudios que han ligado esta distribución a otros factores químicos del suelo [DUVIGNEAUD y DENAYER-DE SMET (1962) (1970)], permitiendo adentrarse en los diferentes contenidos de la fitoquímica como campo más interdisciplinar de las cuestiones relativas a las relaciones referidas. Precisamente es hacia la segunda mitad del siglo cuando comienza a utilizarse el término biogeoquímica [BROCK (1980)]; concretamente, HUTCHINSON (1943) introdujo este concepto en lengua inglesa a propósito de un trabajo sobre las relaciones del aluminio en el suelo.

La fitoquímica, por tanto, investiga sobre las relaciones de orden químico que existen entre la composición mineral de las plantas y los sustratos sobre los que se desarrollan; de estas relaciones depende la posibilidad para una planta de establecerse en un sustrato determinado, de asegurarse una buena nutrición mineral, de acumular o por el contrario, rehusar ciertos elementos, útiles o no, que le son a veces ofrecidos en exceso. Un gran interés han tenido también en este campo los toxicófilos, especies vegetales que acumulan elementos o iones para los que ellas se han especializado y esta particularidad las convierte en buenas indicadoras para la prospección fitoquímica de algunos minerales [DUVIGNEAUD y DENAYER-DE SMET (1970) y DAJOT (1979)]. Sin duda toda esta perspectiva ofrece una mejor aproximación al conocimiento de la red de interacciones que se dan en los sistemas suelo-planta.

Como decíamos al principio, las diferentes cuestiones acerca de los suelos ácidos están actualmente no sólo muy dispersas, sino que los conocimientos sobre los procesos y consecuencias de la acidificación natural se encuentran para ecosistemas agrí-

colas [REUSS y JOHNSON (1986)]. El hecho de poseer bastante información sobre suelos ácidos de tipo cambisoles, que albergan a comunidades pascícolas naturales ubicadas en los sistemas de dehesa del centro-oeste de la Península [HERNANDEZ (1985)], nos ha llevado a hacer una «lectura» de dichos suelos, a fin de aportar una nueva visión de los mismos enmarcada en el entorno natural. Este tipo de suelos se encuentran bien representados en nuestro país y son además característicos de amplias zonas del sur de Europa. Ello ha constituido el objetivo de este trabajo, para lo cual ha sido preciso también clarificar las diferentes terminologías empleadas incluso en el orden de los conceptos que suelen manejarse al hablar del tema.

Por otra parte, hemos incluido los someros conocimientos existentes acerca de las precipitaciones ácidas sobre la acidificación del suelo. Recientemente la OCDE (1985) se ha referido a ellas no sólo como una de las formas de degradación de los suelos, sino que son un ejemplo de transferencia de contaminantes entre la atmósfera, el agua y los suelos, si bien los procesos químicos en juego no están todavía comprendidos. El hecho de que siempre haya sido uno de los objetos de estudio de la fitoquímica las cuestiones relativas a los ciclos biogeoquímicos de los elementos, no se podrá omitir ya este aspecto de la acción de las «lluvias ácidas» sobre los sistemas edáficos. Así, hablar hoy de acidez de los suelos se ha convertido no sólo en una prioridad científica, sino en un tema ecológico de incidencia social [HERNANDEZ et al. (1987)]. De cualquier modo, pensamos que este trabajo puede contribuir a una mejor aproximación para abordar los problemas relativos a la interfase biosfera-litósfera que constituye, a nuestro entender, una línea más ecológica de los sistemas suelo-planta [MARGALEF (1974)].

FACTORES QUE CAUSAN ACIDEZ

Los suelos arenosos son especialmente propensos a la acidificación. Este término, tal como se utiliza en la actualidad [REUSS y JOHNSON (1986)], está referido a un complejo de procesos y no puede describirse cuantitativamente mediante un único índice. Generalmente este proceso es lento y puede ocurrir de forma natural o se presenta afectado fuertemente por la acción humana [DE VRIES y BREEUWSMA (1984 a)]. La cuantificación de la importancia relativa de las fuentes naturales y antropógenas en la acidificación del suelo requiere, según DE VRIES y BREEUWSMA (1984 b), un discernimiento sobre el reciclaje natural de los elementos y en los efectos de los disturbios ejercidos por el hombre en los distintos ciclos. El enfoque moderno considera que la acidificación del suelo está causada por el desacoplamiento de los ciclos de elementos en un ecosistema. Pensamos que este punto de vista aporta una visión más integradora de los medios edáficos ácidos que el considerar la acidez solamente relacionada con la nutrición mineral de las plantas.

Fuentes naturales de acidificación

a) **Humedad del suelo.**—El primer factor causante de la acidez es la humedad del suelo —lixiviación a causa de lluvia intensa—. El agua que se filtra a través del suelo produce un lavado de bases. Además, los cationes que posee la arcilla y el humus son reemplazados cada vez en mayor proporción por los iones H^+ de los ácidos formados en el suelo, sobre todo del ácido carbónico, a menos que la fuerte humedad no vaya acompañada de una desintegración intensiva de las reservas minerales y con ello de una disponibilidad grande de bases [ALBAREDA y HOYOS (1955), GUITIAN y MUÑOZ TABOADA (1957), ALMEIDA y SANTOS TAVARES (1974), KINZEL (1983), BREEUWSMA y DE VRIES (1984)]. La acidificación del suelo es así un proceso natural en los climas húmedos.

b) **La Naturaleza de la roca madre.**—Influirá en la mayor o menor disponibilidad de bases en los minerales constituyentes. Los materiales de base procedentes de las rocas ígneas, coloreadas por los efectos de la luz y que tienen gran proporción de sílice y óxidos de Na^+ y de K^+ , tienden a ser ácidos debido al carácter químico de la descomposición de los productos de las rocas [DAUBENMIRE (1979)]. El porcentaje de reacción ácida para el granito y el gneis es de 86,4 y 75 por 100, respectivamente, según ALBAREDA (1940 y 1955). Un trabajo reciente sobre la importancia del material de origen en los suelos de Galicia (fundamentalmente rocas ígneas y metamórficas) pone de relieve que los cambios más importantes desde el punto de vista geoquímico se dan antes de aparecer la estructura edáfica propiamente dicha [MACIAS y colaboradores (1982)]. Ello contribuye a caracterizar propiedades de los suelos ácidos, así como aquellos factores limitantes que están relacionados con materias originales.

c) **Los seres vivos.**—Otro factor es la fuente de ácidos, productos del metabolismo de los **microorganismos** del suelo, así como los causantes por la descomposición de ciertas plantas (especies de pinos, ericáceas, etc. [POLO, 1972; CALVO DE ANTA y DIAZ FIERROS, 1981]). También en la formación de los suelos ácidos es frecuente señalar el ataque ácido debido a las **raíces** de las plantas. Es suficientemente conocido que la absorción de cationes básicos por cultivos puede empobrecer el suelo y por consiguiente aumentar la acidez del mismo [CALLOT et al. (1982)].

Fuentes antropógenas

a) **Uso del suelo.**—Tanto el abuso de plantaciones de monocultivos como el de fertilizantes puede conllevar una mayor absorción de bases y sobre todo procesos de lixiviación por las aguas del drenaje; el empobrecimiento en bases es seguido por un mayor aumento de hidrógeno en el complejo coloidal denunciado por una bajada de pH [ALMEIDA y SANTOS TAVARES (1974); DE VRIES y BREEUWSMA (1984 a)].

b) **Lluvias ácidas.**—Por último cabe añadir la lluvia ácida señalada recientemente como uno de los

factores de acidificación del suelo (Conferencia de Estocolmo sobre la «Acidificación del Medio Ambiente», 1982; HAGERHALL, 1982; DE VRIES y BREEUWSMA, 1984 a; M.A.S.C., 1984; REUSS y JOHNSON, 1986). Hay muy pocos estudios de campo que evidencien la acidificación del suelo debido a la deposición ácida atmosférica. Los efectos —ha señalado la citada Conferencia— deberán ser detectados en un período de diez-cincuenta años. No obstante, parece deducirse un incremento de la acidez de cambio de los suelos por la precipitación ácida, así como una reducción de las bases cambiables. Los ecosistemas terrestres que debido a esta causa pueden tener más riesgos, son los que se asientan sobre suelos arenosos, de sedimentación y poco espesor.

CONCEPTOS Y TERMINOLOGÍA EMPLEADOS EN LOS SUELOS ACIDOS

1. El pH

El concepto de pH se formuló en relación con las soluciones iónicas sencillas. Más tarde, al aplicarse a los suelos, surgió la convicción de que las mismas determinaciones realizadas acerca de las suspensiones del suelo tienen un significado diferente y no deben tratarse como logarítmicas. De los razonamientos en que se basa dicha afirmación se ha deducido que los valores del pH de los suelos, por lo general, son tratados en el cálculo como una serie aritmética.

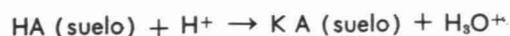
La medida del pH de una suspensión del suelo en agua nos da una idea de la actividad de los iones H_3O^+ presentes en el estado disociado de la fase acuosa y determina lo que comúnmente se conoce como el pH en agua o simplemente el **pH del suelo**. Los iones H_3O^+ en solución están en relación con los protones no disociados, fijados a la matriz órgano-mineral del suelo, que se comporta como un ácido débil [DUCHAFOUR (1979)]:



Según E. Trog, citado por ROQUERO y PORTA (1981), los suelos ácidos quedan clasificados por su pH en agua de la siguiente manera:

4-4,5	...	acidez extrema
4,5-5,3	...	» muy fuerte
5,3-5,5	...	» fuerte
5,5-6	...	» moderada
6-6,5	...	» muy débil

El equilibrio anterior está, en parte, desplazado hacia la derecha por la acción de una solución salina de fuerza iónica suficiente, como es el caso del KCl, sal neutra que determina pues el pH en cloruro potásico:



Muchos investigadores de suelos realizan la determinación del pH empleando soluciones del KCl

[GUITIAN y MUÑOZ (1957)] como medio de suspensión. En general, se ha demostrado que los valores de dicho medio marcan más concretamente el pH propio del suelo que las determinaciones en agua, por resultar independientes de la adición de abonos neutros, de la presencia de sales solubles y por tanto de la variación estacional. El valor obtenido en presencia de sales neutras es siempre menor que el obtenido en agua. El pH en KCl constituye, pues, un parámetro más estable que el pH en agua. Por el pH en KCl los suelos, según el autor citado, se clasifican:

hasta 4,5 ... fuertemente ácidos
 4,5-5,5 ... ácidos
 5,51-6,5 ... débilmente ácidos

La mayoría de los suelos ácidos tienen pH comprendido entre 3,5 y 6,5. Los suelos podzólicos y de turberas de *Sphagnum* son los que alcanzan un pH más bajo (hasta 4), mientras que los cambiables tienen valores más altos.

En el intervalo indicado se estima que los iones o las moléculas siguientes pueden ser responsables de la acidez de las soluciones: H_3O^+ ; HA (ácidos orgánicos); N_4H^+ ; $HSiO_3$; HCO_3^- ; CO_2 ; Al^{3+} ; Fe^{2+} y Fe^{3+} . Ellos contribuyen a tamponar el pH del medio cediendo protones o consumiendo hidróxidos según las distintas reacciones de equilibrio que tienen lugar.

Todas las formas por las que pasan las fracciones de equilibrio entre los hidróxidos de aluminio y el agua, al poner en juego estos compuestos, conservan un carácter catiónico [DUCHAFOUR (1979)]. Desempeñan pues un papel esencial en el poder tampón de los suelos ácidos y algunas formas se vuelven cambiables, entre las menos polimerizadas; el aluminio es entonces, como veremos a continuación, responsable en gran parte, cuando no en la totalidad, de la acidez de cambio de los suelos con pH inferior a 5.

Los cambios en el pH dan idea de los cambios de hidrógeno y de bases, pero puesto que se puede tener un mismo pH con distintas bases cambiables el pH no es criterio suficiente sobre fertilidad y otras propiedades importantes en ecología [MARGALEF (1974)].

2. Acidez actual y acidez potencial

Hasta hace muy pocos años era corriente encontrar en los trabajos sobre los suelos ácidos los conceptos de «acidez actual» y «acidez potencial». Así, ALBAREDA y HOYOS (1955) definen la acidez de un suelo por la expresión del valor de su pH, denominándola **acidez actual**, que, según estos autores, puede explicarnos muchos fenómenos de génesis. Pero aluden también a la **acidez potencial** que se pone de manifiesto si intentamos neutralizar un suelo ácido con una base.

DUCHAFOUR (1974) muestra cómo en los suelos hay que distinguir la acidez actual, cuya definición coincide con la que acabamos de expresar y la acidez potencial o total, que queda en este trabajo mejor definida: corresponde a la suma de los iones H^+

de cambio (o Al^{3+} que liberan iones H^+) que acompañan a las moléculas absorbentes, es decir, que no están actualmente disociadas, pero que se disocian progresivamente a medida que se produce la neutralización.

Puede hablarse también de «acidez activa» como la proporción de los iones H^+ libres y de la «acidez potencial» como correspondiente a los iones H^+ absorbidos [LARCHER (1977)].

Ha sido más recientemente cuando las cuestiones que han pasado por caracterizar la físico-química de los suelos ácidos han llevado a la definición y el significado de la acidez de cambio. El problema esencial es el que resulta de la naturaleza misma de los iones aluminio en solución.

3. La acidez de cambio

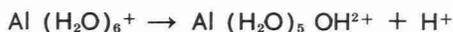
La caracterización del complejo de cambio de los suelos ha preocupado durante mucho tiempo a los edafólogos, por el hecho de sus implicaciones a la vez agronómicas y edafogénicas. Durante mucho tiempo se creyó que la acidez de un suelo era debida sólo a los iones H^+ , pero según ESPIAU y PEDRO (1980) la presencia de aluminio en los estratos salinos de los suelos, mucho tiempo explicada por reacciones secundarias con los constituyentes minerales, se puso más tarde en relación con la presencia de aluminio fijado en posición de cambio sobre los minerales arcillosos.

Existen en el suelo un cierto número de protones susceptibles de ser desplazados por los iones de cambio y esta constatación antigua —señalan los anteriores autores— ha sido la fuente de numerosos trabajos destinados no solamente a comprender el fenómeno, sino también a utilizarlo en vista de prever unas bases más racionales en las diferentes modalidades de la práctica agronómica del encalado. Hoy es conocido que la graduación acidimétrica de un suelo tiene, a menudo, las mismas características que un ácido débil, en particular, un cierto poder tampón.

El estudio del cambio entre catión y el protón requiere la obtención de una arcilla desaturada. Es conocido en el laboratorio que si el protocolo de preparación de esta arcilla es suficientemente rápido y si la determinación de cambio del protón se hace en tiempo corto, lo que excluye prácticamente el establecimiento de una isoterma de equilibrio; se constata que la arcilla H se comporta como un ácido fuerte [ESPIAU y PEYRONELL (1976) y ESPIAU (1978)]. Si, por el contrario, la arcilla es mantenida en el estado H^+ , se observan profundas modificaciones de las curvas de graduación potenciométricas o conductimétricas y del calor de neutralización. Paralelamente se asiste, según estos autores, a una alteración del material, traduciendo-se por un aumento de aluminio en solución de cambio (caso de la montmorillonita).

Es pues claro —afirma DUCHAFOUR (1979)— que la forma «ácida» de la arcilla no tiene una forma estable. Saturada por los protones, la arcilla sufre una hidrólisis rápida que se manifiesta por la solubilización de la malla; los cationes de la malla octaédrica (al menos en el caso de las arcillas alu-

mínicas) pasan a la posición de iones cambiables, al contacto con una solución salina, estos iones cambiables, engendrando en la solución una cierta acidez según la reacción:



Así, pues, la acidez de cambio de un suelo es para los citados autores un fenómeno complejo que, muchas veces, no puede ser tratado según la ley simple de cambio de iones. Además, la reacción anterior no es más que un esquema de principio, destinado a ser imagen y a tener en cuenta las múltiples reacciones que describen los complejos hidroxilados del aluminio y del hierro, ya que la disociación de ellos es generadora de protones. El trabajo de ESPIAU y PEDRO (1980) pondrá de relieve la gran importancia que está adquiriendo hoy en los estudios edafológicos la acidez de cambio de los suelos ácidos.

Han sido muchas las investigaciones efectuadas para poder llegar a medir con exactitud este tipo de acidez. Por fin hoy se admite que los protones H^+ y los cationes Al^{3+} pueden coexistir, de suerte que la acidez de cambio corresponde bien a la suma de los iones $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ cambiables.

Por otra parte, el último trabajo citado concluye que la caracterización físico-química del complejo de cambio en los suelos ácidos, que comprende la determinación del pH en KCl y del índice de acidez de cambio, se abre a una amplia información sobre el funcionamiento de la edafogénesis actual del suelo.

4. Acidez del suelo y poder tampón

Es frecuente también el uso del término «acidez total». Para algunos autores coincide con la acidez de cambio (suma de protones H^+ y de aluminio en solución). Otros distinguen entre la «acidez de cambio» y la «acidez de superficie» (contenido de aluminio medido por espectrofotometría de absorción atómica) y la «acidez total», medida por graduación potenciométrica del conjunto suelo-solución KC1N (razón 1 g. en c.c.) después de agitar durante una hora a temperatura ambiente.

El poder tampón de los suelos ácidos ha sido expuesto en el trabajo de ROULLIER (1980). Ellos han observado que los protones cambiables no son abundantes nada más que en los horizontes húmicos de los suelos podzólicos y cambisoles. Las razones $\text{H}^+/\text{Al}^{3+} + \text{H}$ diferencian el tipo de edafogénesis.

Demuestran asimismo que el primer poder tampón, ligado a la actividad protónica, no existe más que en los horizontes A_1 y A_2 de los podzoles.

El aluminio cambiable [$\text{Al}^{3+} + 6(\text{H}_2\text{O})$] es la especie dominante del segundo poder tampón de los suelos ácidos, sobre pH 6,5. Incluso comentan los autores anteriormente citados que en este tipo de suelo se podría hablar de una tercera especie tampón, fijado sobre los planos basales de los minerales arcillosos, e incluso en sus espacios interfoliares. Estaría situado entre pH 6 y 7,5 para los horizontes B y C.

5. Los iones «ácidos»

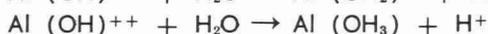
DUCHAFOUR (1984) habla del H^+ y del Al^{3+} como los «iones ácidos». El primero está relacionado con la presencia de materia orgánica ácida que presenta radicales carboxilados con una fuerte constante de ionización; por esta razón estos iones son responsables, en condiciones naturales, de la acidez fuerte (pH inferior a 4). A consecuencia de la precipitación ácida los efectos de protones H^+ parecen ser más fuertes en los suelos calizos que en los podzólicos [BREEUWSMA y DE VRIES (1984)].

Sin embargo, cuando los compuestos orgánicos son poco abundantes o no existen, el ión Al^{3+} liberado progresivamente por degradación de las arcillas ocupa el lugar de los iones básicos. En este caso la acidez es mucho menos fuerte y el pH raramente es inferior a 5 [LEFEVRE-DROUDET (1967)]. A pH superior a 5 (entre 5 y 6) la acidez toma la forma de iones complejos aluminicos, mucho más fácilmente cambiables.

Dado que los cambisoles son los suelos ácidos en los que está más centrado nuestro trabajo, el aluminio desempeña sin duda un importante papel en la acidez de los mismos; por ello exponemos a continuación aquellos aspectos de mayor interés al respecto. No obstante, el estudio de BRUCKERT y METCHE (1972) aporta un buen conocimiento sobre la dinámica de este elemento en el medio podzólico.

EL ALUMINIO EN LOS SUELOS ÁCIDOS

El aluminio es un elemento anfótero que actúa como catión Al^3 en un medio ácido y como anión en medio alcalino, $\text{Al}(\text{OH}_4)^-$. Además forma iones complejos, más o menos fuertemente hidrolizados y de propiedades ácidas que liberan iones H^+ [BLUE y DANTZMAN (1976) y DUCHAFOUR (1979)]:



Así pues, en los suelos, el aluminio está bajo diversas formas siguiendo la acidez decreciente: Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Está sobre todo representado en las rocas silíceas donde entra en la composición de feldespatos y de arcillas; por tanto, es en los suelos sobre rocas esquistosas o granitos donde la acción del aluminio será importante.

Si bien podemos decir que en los últimos veinte años los edafólogos han estudiado bastante más el papel del hierro en la génesis de los suelos que el del aluminio, hay que señalar la importante contribución de JACKSON (1963) a la edafogénesis, demostrando que en los suelos ácidos el aluminio cambiable constituye la primera fase de los procesos de aluminización del espacio interfoliar de las micas 2/1. Inversamente él puede constituir la última etapa de la aluminización de estos mismos espacios. Con ello comenzaban a cobrar importancia para los edafólogos las determinaciones del aluminio

cambiable, ya que parecen susceptibles para ayudar a caracterizar al estado del complejo de alteración de los suelos ácidos.

Todos los problemas importantes que conciernen actualmente al estado de este elemento en el suelo se encuentran detallados en la obra de SEGALÉN (1973). Problemas que no reciben soluciones parciales, sino que la profundización en cada uno de ellos es una contribución al mejor conocimiento de los mismos. Los cuatro bloques en que se divide el trabajo son: a) la movilidad del Al; b) la síntesis de los minerales arcillosos; c) las diferencias de alteración de los minerales aluminicos siguiendo las zonas climáticas; y por último, d) cuál es el producto final de la alteración de los minerales aluminicos.

A pesar de la enorme reserva que se posee de este metal en la corteza terrestre, solamente una pequeña cantidad es movilizada en las aguas, los suelos y los organismos. En este trabajo, más que los aspectos relacionados con la edafogénesis, nos incumben aquellos otros que se sitúan sobre su interacción con los vegetales, que, por otra parte, ha sido una de las líneas más antiguas que se han desarrollado acerca de los suelos ácidos.

La importancia del elemento en este tipo de suelos fue puesta de manifiesto por WEITCH (1904) al evaluar el primer método práctico para determinar la acidez del suelo propuesto por HOPKINS et al. (1902); un método basado en la teoría de que los ácidos orgánicos y minerales en el suelo son insolubles en agua. Señaló que la acidez no era sólo debida a ácidos, sino también a la presencia de cantidades considerables de aluminio, hierro y manganeso en la solución.

El trabajo de MIRASOL (1920) demuestra de manera contundente que el aluminio es un factor en la acidez del suelo y hace una revisión de los estudios que había hasta la fecha, con respecto a este elemento «en agricultura, plantas y suelo». Se puede observar que es en los albores del siglo XX cuando comienzan a estudiarse estos aspectos. En 1945, HUTCHINSON pone de manifiesto la importancia del Al^{3+} como agente de la acidez de los suelos a pH 4,5, así como la posible existencia de aluminio soluble en ácidos orgánicos que serían responsables de la toxicidad en suelos cultivados, provocada por el mismo.

Por lo que se deduce de los comentarios a la amplia bibliografía reseñada por estos dos últimos autores, el estudio del aluminio en los suelos ácidos estuvo íntimamente relacionado en la primera mitad del siglo XX con la toxicidad o no de este elemento para las plantas especialmente, y en menor grado para los animales, más que el relacionado con la dinámica del mismo en el complejo del suelo. Otros trabajos de épocas parecidas reflejan paralela situación [FOY y BURNS (1964)].

A partir de estas fechas comenzarán a aparecer los trabajos con estudios más analíticos, métodos de extracción, así como los distintos enfoques de las interacciones entre este elemento y otros constituyentes del suelo, especialmente fósforo, calcio, materia orgánica y arcilla [LIN y COLEMAN (1960), McLEAN et al. (1965) y PIONKE y COREY (1967)].

Hemos señalado anteriormente que son más recientes las cuestiones referentes a la clasificación de la acidez de cambio, en los que ha cobrado importancia la caracterización de los iones aluminicos.

Formas en que se presenta

Se dan distintas denominaciones a las formas en que se encuentra el aluminio en los suelos y puede conducir a errores respecto al método de extracción. Por ello, pasamos a resumir a continuación tanto las formas como los diferentes factores que actúan sobre la presencia y el reparto de estas formas del aluminio en los suelos.

Se sabe que las distintas formas de aluminio se reparten en diferentes combinaciones, más o menos complejas que, según la mayoría de los autores, dependen del pH del suelo, de la solubilidad del aluminio, de la capacidad de cambio catiónico, de las sales, de las condiciones óxido-reductoras, de la arcilla y de la materia orgánica.

Las investigaciones recientes parecen señalar, por otra parte, que no todas estas formas de encontrarse este elemento en el suelo son disponibles para las plantas. Con arreglo a este último criterio tendremos, según PEYRONEL (1974), formas asimilables y formas no asimilables.

Formas asimilables

1. Forma soluble o «aluminio soluble» es la que entra en la composición de las sales solubles. El aluminio está en el estado Al^{3+} , y es de mucha movilidad en el suelo.
2. Forma absorbida fácilmente cambiable o «aluminio cambiable». El elemento está esencialmente bajo la forma de iones Al^{3+} , pero por condiciones del pH acordes con su solubilidad (pH inferior a 5) se encuentra como $Al(H_2O)_6^{3+}$. Cuando el pH aumenta, $Al(H_2O)_6^{3+}$ pierde progresivamente iones H dando así los iones hydroxy—Al: $Al(OH_2)^+$ y $Al(OH)^{2+}$.

El aluminio es absorbido sobre la superficie de los coloides electronegativos del suelo: las arcillas y la materia orgánica. La mayor parte (Al^{3+}) se encuentra asociada a las arcillas; el resto (iones hydroxy-Al) satura las cargas negativas de las arcillas o se encuentra ligado a la materia orgánica.

Formas no asimilables

1. Formas precipitadas: cuando el pH aumenta, $Al(H_2O)_6^{3+}$ pierde un tercer ión H^+ ; se forma $Al(OH)_3$, 3 H_2O . Entre las formas se encuentran:
 - Los polímeros de los iones hydroxy-Al precipitados sobre la superficie de las arcillas y de la materia orgánica.
 - Algunos iones como PO_4^{3-} que dan con el aluminio sales insolubles precipitando en

la solución sobre coloides o incluso sobre las raíces de los vegetales (fosfatos de aluminio).

- El aluminio puede fijarse entre las hojillas de las arcillas expansibles.

2. Formas complejas. El aluminio puede formar con la materia orgánica complejos organominerales insolubles cuando el elemento orgánico está fuertemente polimerizado.

Los límites entre las diferentes formas que se pueden extraer son imprecisos. Quizá por ello llaman la atención las diferentes terminologías utilizadas por los autores que más trabajan sobre este tema [McLEAN, et al. (1965), REEVE y SUMMER (1971), IGUE y FUENTES (1972), BACHE y SHARP (1976), GAKAHAMANI (1977), ESPIAU y PEYRONEL (1976) y FARINA, et al. (1980)] y que tratamos de resumir de la forma siguiente:

— **ALUMINIO CAMBIABLE**, extraído frecuentemente del suelo por una solución normal no tamponada de KCl, pero que puede extraerse mediante otras sales [HERNANDEZ et al. (1987)].

Además de las razones aludidas anteriormente, por la que esta forma de aluminio era considerada importante para los edafólogos, es la que también **presenta el máximo interés ecológico en razón de que es la absorbida por las plantas y puede ocasionar los problemas de toxicidad.**

— **ALUMINIO LIBRE**, extraído por soluciones tamponadas de sales acética, oxálica y otras.

Las determinaciones de aluminio libre constituyen uno de los criterios frecuentemente utilizado para estudiar la intensidad de las migraciones y diferenciar los procesos de la génesis del suelo.

— **ALUMINIO TOTAL**, extraído por fusión alcalina (Na_2CO_3). No nos es posible entrar en el comentario sobre la dinámica del aluminio en los suelos ácidos, aunque este aspecto también hoy está siendo bastante estudiado. Diremos, no obstante, que se pueden distinguir dos fases: una como resultado de la descomposición o de la alteración de los minerales —fase de movilización— y la segunda, que consiste en la migración, que da un nuevo reparto del aluminio —fase de redistribución—.

EFFECTOS DE LA ACIDEZ DEL SUELO SOBRE LAS PLANTAS

Los estudios sobre la acidez de los suelos han ido paralelos, en su mayoría, a la resolución de los problemas que éstos planteaban para los suelos de cultivo. Así, una gran parte de trabajos han estado realizados con fines agrícolas, interesando los óptimos económicos (producción). Han buscado siempre las condiciones químicas y posiblemente físicas, para su mejoramiento. Aquí pueden situarse todos los estudios sobre el encalado de los suelos. Es suficientemente conocido que la cal se agrega a los suelos ácidos con tres fines fundamentales:

- Para suministrar calcio y algunas veces magnesio como nutrientes para la planta.
- Para reducir la toxicidad del aluminio, del hierro y del manganeso.
- Para aumentar el pH de los suelos ácidos y con ello poder hacer más obtenibles otros nutrientes para la planta.

Sin embargo, son también interesantes otros estudios realizados desde un punto de vista más ecológico, aportando el conocimiento sobre las condiciones adversas que presentan los suelos ácidos para el crecimiento y desarrollo vegetal y poniendo por tanto especial énfasis en la adaptación de las especies a estos ambientes particulares. Desde esta segunda perspectiva puede situarse la problemática de la toxicidad a los metales o las condiciones de tres minerales que presentan estos suelos para las plantas.

Sería excesivamente largo el comentario de este apartado de la acidez si tuviésemos que exponer las distintas particularidades que se han ido señalando en el transcurso de los diferentes estudios al respecto. Puede dar una idea el trabajo sobre la acción del aluminio cambiabile sobre las plantas [HERNANDEZ (1987)], a juzgar por más del centenar de publicaciones que han sido citadas. No obstante diremos de forma sintética que los mecanismos de la toxicidad provocada por este elemento han sido investigados por muchos autores y parece haber coincidencias en cuanto a los efectos señalados: precipitación de fosfatos aluminicos dentro y fuera de la planta, resultando deficiencias en fósforo en los vegetales; una importancia central es la inhibición del crecimiento radicular, resultando morfologías anormales de raíces; asimismo hay anomalías en la absorción y transporte del calcio e interferencia del aluminio en el metabolismo de ácidos nucleicos.

Se conoce desde hace tiempo que tanto los factores físicos como químicos influyen en la distribución de las especies vegetales. Los resultados obtenidos a través de los estudios agronómicos y ecofisiológicos han hablado de la «infertilidad de los suelos» afectados por la acidez, o también del suelo ácido como «complejo de infertilidad» [RORISON (1980), ADAMS (1981) y FOY (1983)].

Los trabajos de RORISON y FOY, que acabamos de citar, sintetizan, a nuestro juicio, las dos vertientes complementarias de las investigaciones sobre este «complejo de infertilidad». El autor inglés, suficientemente conocido por su labor en el campo de los aspectos ecofisiológicos de la nutrición mineral [RORISON (1960, 1965, 1969, 1973 y 1980)], enfocará esta temática desde la perspectiva nutricional. El autor americano, más conocido por sus trabajos sobre la toxicidad del aluminio [FOY (1974, 1981 y 1983), FOY y BURNS (1964) y FOY et al. (1978 y 1982)], tratará de estudiarla bajo la visión de la adaptabilidad de las plantas a los «stress» minerales que se provocan en los suelos ácidos.

Anteriormente a los trabajos señalados, CLARKSON (1969) había expuesto las hipótesis que podrían definir las propiedades de una hipotética plan-

ta calcífuga creciendo en un suelo ácido. Señalaba así cuatro hipótesis:

- a) La disponibilidad para crecer en situaciones con bajo nivel de fósforo, incluso en el caso de fijación de este elemento por efecto del aluminio en la superficie de la raíz.
- b) La disponibilidad para crecer en concentraciones bajas de calcio, incluso en el caso de impedimento y traslocación de este elemento.
- c) La posesión de sitios específicos en el citoplasma de las células radiculares donde pueda acumularse el aluminio sin causar daños, o arbitrar un mecanismo específico para formar quelatos de aluminio.

Se puede observar que estas hipótesis conjugan ya la vertiente nutricional con la de toxicidad del aluminio a la hora de ser abordada la problemática sobre los efectos de la acidez en las plantas.

Hay que señalar también que probablemente se han ido desarrollando otros estudios sobre el conocimiento de la toxicidad provocada por los cationes de hierro y manganeso. Junto al Al^{3+} , pueden también ser tóxicos para las plantas superiores que se desarrollan sobre suelos ácidos los iones Fe^{3+} , Fe^{2+} y Mn^{2+} . Sin embargo, comparativamente con la acción del aluminio, las plantas acidófilas presentan mayor resistencia a los altos contenidos de los mismos que pueden presentarse en estos suelos [KINZEL (1983)]. Por otra parte, dado que el Fe y el Mn son necesariamente elementos nutritivos y el Al no, con lo que ha sido más subrayado el papel de este último ión metálico en los aspectos relacionados con el apartado que estamos tratando. Por otra parte, la físico-química de la acidez óptima para las especies vegetales ha sido expuesta por GANEV (1976), trabajo que consideramos que ha contribuido eficazmente al esclarecimiento actual de esta problemática.

Es bien conocido que los suelos ácidos son típicamente deficientes en nutrientes esenciales y usualmente presentan un desequilibrio entre éstos y los que no son considerados como tales. Los factores involucrados al respecto han sido señalados con toda amplitud por HEWITT en 1952, citado por RORISON (1980):

1. Efecto directo: daños causados por iones H^+ .
2. Efecto directo debido al bajo pH.
 - a) Fisiológicamente peor absorción de Ca^{++} , Mg^{++} y P.

- b) Menos solubilidad y toxicidad de Al^+ , Mn^{++} y Fe^{++} .
 - c) Reducida disponibilidad de fósforo. Interacción aluminio-fósforo.
 - d) Reducida disponibilidad de molibdeno.
3. Status bajo en bases.
 - a) Deficiencia en calcio.
 - b) Deficiencias de Mg^{++} , K^+ y posiblemente de Na^+ .
 4. Factores bióticos anormales.
 - a) Peor fijación del nitrógeno y peor ciclo del mismo.
 - b) Peor actividad de micorrizas.
 - c) Ataque creciente por patógenos del suelo.
 5. Acumulación de ácidos orgánicos u otros componentes tóxicos debido a las condiciones no favorables de óxido-reducción.

Ultimamente, FOY (1983) ha puesto de manifiesto que la toxicidad en un suelo ácido no es un factor único; es un complejo de factores que afectan al crecimiento de diferentes especies vegetales.

Si bien las carencias de elementos minerales en los suelos ácidos constituyen un verdadero problema, hoy se reconoce que la solución no estriba simplemente con el encalado ni económicamente son corregibles con la tecnología. La mayoría de las veces estos problemas han estado tratados desde la respuesta de una especie o una población a un solo factor. Ello ha contribuido a crear el concepto de «óptimo fisiológico» para una especie determinada. Los estudios ecofisiológicos en las plantas que crecen en suelos ácidos discrepan en ese óptimo y se habla del «óptimo ecológico» [LARCHER (1977) y ERNST (1978)].

A la vista de las últimas investigaciones, se puede concluir que el suelo es un complejo sistema. FOY et al. (1980) proponen una nueva alternativa para su estudio, afirman que los mayores problemas de los suelos ácidos se solucian con la utilización de genotipos diversos de las plantas (ecotipos de una especie tolerante a la acidez). Esta opinión es semejante a la concluida por ADAMS en el trabajo citado anteriormente (1981). El resultado de la propuesta podría definirse en utilizar una acción combinada entre genotipos de la planta, con fertilidad —calcio— del suelo. Se propone así una investigación multidisciplinar para abordar los problemas vegetales causados por los suelos ácidos.

BIBLIOGRAFÍA

- ADAMS, F. (1981): "Nutritional imbalances and constraints to plant growth on acid soils", *Journal of Plant Nutrition*, 4 (2): 81-87.
- ALBAREDA, J. M.ª (1940): *El Suelo*. Memorias de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid. Serie de Ciencias Naturales, 482 pp.
- ALBAREDA, J. M.ª, y HOYOS DE CASTRO, A. (1955): *Edafología*. Ed. Saeta.
- ALMEIDA, J., y SANTOS TAVARES, M.ª M. (1973-74): "Fertilização mineral e correção do solo. II. A acidez do solo e a su correção", *Melhoramento*, 25, 507 pp.
- BACHE, B. W., y SHARP, G. S. (1976): "Characterization of mobil aluminium in acid soil", *Geoderma*, 15: 91-101.
- BLUE, W. G., y DANTZMAN, C. L. (1977): "Soil chemistry and development in acid soils", *Proc. Soil and Crop Sci. Soc. of Florida*, 36: 9-15.

- BREEUWSMA, A., y DE VRIES, W. (1984): "The relative importance of natural production of in soil acidification", *Neth. J. Agric. Sci.*, 32: 161-163.
- BROCK, T. D. (1980): "Environmental Biogeochemistry", *Biogeochemistry of Ancient and Modern Environments*. Ed by Walter, M. R., y Ralph, B. I. Springer-Verlag, Berlín, 93-103.
- BRUCKER, S., y METCHE, M. (1972): "Dynamique du fer et de l'aluminium en milieu podzolique: Caracterisation des complexes organo-metaliques des horizons sodiques", *Bull. Ecol. National Sup. Agronom. et des Industr. Alim. XIV*, II: 263-275.
- CALLOT, G.; CHAMAYOU, H.; MAERTENS, C., y SAL-SAC, L. (1982): *Les interactions sol-racine. Incidence sur la nutrition minerale*. INRA, 325 pp.
- CALVO DE ANTA, R. M., y DIAZ-FIERROS, F. (1981): "Consideraciones acerca de los suelos de la zona húmeda española a través de la vegetación", *Anales de Edafología y Agrobiología*, 40 (3-4): 412-425.
- CLARKSON, D. T. (1969): "Metabolic aspects of aluminium toxicity and some possible mechanisms for resistance", *Ecological Aspects of the Mineral Nutrients of Plants*. Ed. Rorison, 381-397.
- Conferencia de Estocolmo 1982 sobre la "Acidificación del Medio Ambiente". Efectos ecológicos de la deposición ácida. *Bolet. Inform. M. A.*, jul.-sep., 65-96.
- DAJOT, R.: *Tratado de Ecología*. Ed. Mundi Prensa, 2.ª ed. 668 pp.
- DAUBEMIRE, R. F. (1979): *Ecología Vegetal. Tratado de Autoecología de las plantas*. Ed. Limusa, 3.ª ed.
- DE VRIES, W., y BREEUWSMA, A. (1984 a): "Causes of soil acidification", *Neth. J. Agric. Sci.*, 32: 159-161.
- DE VRIES, W., y BREEUWSMA, A. (1984 b): "The relation soil acidification and element cycling", *Symposium Wald und Wasser*, Grafenan, 2-5 sep. 1984.
- DUCHAFOUR, Ph. (1974): *Manual de Edafología*. Ed. Torray-Masson, 3.ª ed.
- DUCHAFOUR, Ph. (1979): *Pédologie. 1 Pédogénese et classification*. Ed. Masson.
- DUCHAFOUR, Ph. (1984): *Edafología*. Ed. Masson.
- DUVIGNEAUD, P., y DENEAYER-DE SEMET, S. (1962): "Distribution of certain elements mineral (K, Ca y N) dans les tapis végétaux naturels", *Bull. Soc. Franc. Phys. Veg.*, 8: 96-103.
- DUVIGNEAUD, P., y DENEAYER-DE SMET (1970): "Phytogéochimie des groupes écosociologiques forestiers de Haute-Belgique. I. Essai de classification phytochimique des espèces herbacées", *Oecol. Plant.*, V: 1-32.
- ESPIAU, P. (1978): "Etude d'une série de sols de l'étage montagnard de Corse: Contribution de la minéralogie des argiles et de l'acidité d'échange à l'interprétation de la pédogénese", *Science du Sol*, 3: 167-183.
- ESPIAU, P., y PEYRONEL, A. (1976): "L'acidité d'échange dans les sols: méthode détermination de l'aluminium échangeable et des protons échangeables". *Science du Sol*, 161-175.
- ESPIAU, P., y PEDRO, G. (1980): "Caracterisation du complexe d'échange de sols acides. Le taux d'acidité d'échange et sa signification pédogénétique sous climat teméré", *Ann. Agron.*, 31 (4): 463-483.
- ERNST, W. (1978): "Discrepancia entre el óptimo ecológico y fisiológico de especies de plantas. Reinterpretación", *Oecol. Plant.*, 13 (2): 175-188.
- FARINA, M. P.; SUMNER, M. E.; PLANK, C. D., y LETZSCH, W. S. (1980): "Aluminium in corn at near neutral soil pH levels", *J. of Plant Nutrition*, 2 (6): 683-697.
- FOY, C. D. (1974): "Effect of aluminium on plant growth", *The Plant Root and its Environment*. Ed. Carlson, Univ. Press-Virginia.
- FOY, C. D. (1981): "Plant adaptation to mineral stress in problem soils", *Research Soil Sci., USDA-SE-A.*, Plant Physiology Institute, 18 pp.
- FOY, C. D. (1983): "Plant adaptation to mineral stress in the problem soils", *Iowa State Journal of Research*, 57 (4): 339-354.
- FOY, C. D., y BURNS, G. R. (1964): "Toxic factor in acid soils". *Plant Food Review, National Plant Food Institute*. Washington.
- FOY, C. D.; JONES, J. E., y WEBB, H. W. (1980): "Adaptation of cotton genotypes to and acid, aluminium toxic soil", *Agron. J.*, 72: 833-839.
- FOY, C. D.; CHAEY, R. L., y WHITE, M. C. (1978): "The physiology of metal toxicity in plant", *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 29: 511-566.
- GAKAHAMANI, A. B. (1977): "Extractable and exchangeable aluminium to synthetic compounds, minerals and subtropical and tropical soils", *Sov. Soil Sci.*, 6-9: 654-664.
- GUTIAN, F., y MUÑOZ TABOADA, M. (1957): "El encajado de los suelos de zona húmeda", *Anales de Edafología y Fisiología Vegetal*, 16 (11): 1018-1097.
- HAGERHALL, B. (1982): "Acidificación del Medio Ambiente en Suecia: Destrucción masiva de sus ecosistemas", *Actualidades de Suecia*. Public. Instituto Sueco, 281.
- HERNANDEZ, A. J. (1985): "Significado ecológico de los componentes edáfico, radicular y nematológico en pastizales oligotrofos luso-extremadurenses". Tesis doctoral. Univ. Autónoma de Madrid.
- HERNANDEZ, A. J. (1986): "Acción del aluminio cambiante de los suelos en las plantas, microflora y microfauna edáficas", *Anales de Edafología y Agrobiología*, 45 (9-10): 1369-1388.
- HERNANDEZ, A. J.; GONZALEZ, R., y ALCUBILLA, M. (1986): "Elementos cambiables en suelos ácidos bajo pasto: estudio comparativo de métodos para la extracción y determinación del Ca, Mg y Al", *Anales de Edafología y Agrobiología*, 45 (11-12): 1469-1482.
- HERNANDEZ, A. J., y colabs. (1987): "Lluvias ácidas". *Temas Ecológicos de Incidencia Social*. Ed. Narcea. Univ. de Alcalá de Henares.
- HOPKINS, C. G.; KNOX, W. H., y PETTIT, J. H. (1903): "A quantitative method for determining the acidity of soils", *U.S. Dept. Agric. Bur. Chem.*, 73: 114.
- HUTCHINSON, G. E. (1943): "The biogeochemistry of aluminium and of certain related elements", *Q. Rev. Biol.*, 18: 1-29, 128-143, 242-262, 331-363.
- HUTCHINSON, G. E. (1945): "Aluminium in soils, plants, and minerals", *Soil Sci.*, 60: 29-40.
- IGUE, K., y FUENTES, R. (1972): "Characterization of aluminium in volcanic ash soils", *Soil Sci. Amer. Proc.*, 36: 292-296.
- JACKSON, M. L. (1963): "Aluminium bounding in soils. A unifying principle in soil science", *Soil Sci. Amer. Proc.*, 27: 1-10.
- KINZEL, H. (1983): "Influence of limestone, silicats and soil pH on vegetation", *Physiological Plant Ecology III*, Ed. Lange, 201-222.
- LARCHER, R. W. (1977): *Ecofisiología Vegetal*. Ed. Omega.
- LEFEVRE-DROUDET, E. (1967): "Sur l'aluminium complexé à la matière organique dans divers sols acides", *Comptes Rendus de l'Academie de France*, 926-932.
- LIN, C., y COLEMAN, N. T. (1960): "The measurement of exchangeable aluminium in soils and clays", *Soil Sci. Soc. Proc.*, 24: 444-446.
- MACIAS, F.; CALVO DE ANTA, R. M.; GARCIA, C.; GARCIA-RODEJA, E., y SILVA, B. (1982): "El material original: su formación e influencia en las propiedades de los suelos de Galicia", *Anales de Edafología y Agrobiología*, 41 (9-10): 1747-1768.
- MARGALEF, R. (1974): *Ecología*. Ed. Omega, 951 pp.



- MASC (Ministre des Approvisionnements et Services Canada) (1984): *L'Odysée des pluviées acides*. Direct. General d'Information Environnements Canada, 21-40/1984 F.
- McLEAN, E. O.; REICOSKY, C. D., y LAKSHAMANAN, C. (1965): "Aluminium in soil: 7: Interrelationships of organic matter liming and extractable capacity of surface soils", *Soil Sci. Amer. Proc.*, 29, 374-378.
- MIRASOL, J. J. (1920): "Aluminium as factor of soil acidity", *Soil Sci.*, 10: 153-217.
- OCDE (1985): *L'Etat de l'Environnement 1985*, 293 pp.
- PEYRONEL, A. (1974): *l'Aluminium dans les sols du Massif du Mont Aigonal*. Academie de Montpellier. Diplôme d'études.
- PIONKE, H. B., y COREY, R. B. (1967): "Relation between acidic Al and soil pH clays and organic matter", *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31: 749-752.
- POLO, A. (1972): "Contribución al estudio de la influencia de la vegetación sobre la humificación", *Anales de Edafología y Agrobiología*, 31 (5-6): 413-420.
- REEVE, N. G., y SUMMER, M. E. (1971): "Effects of aluminium toxicity and phosphorus fixation on crops growth", *Proc. Soil Sci. Amer.*, 34: 263-267.
- REUSS, J. O., y JOHNSON, D. W. (1986): *Acid deposition and the acidification of soils and waters. Ecological Studies 59*. Ed. by Springer-Verlag, Nueva York, 120 pp.
- ROQUERO, C., y PORTA, J. (1981): *Agenda de campo para estudio del suelo*. Univ. Polit. de Madrid. EISIA, 164 pp.
- RORISON, I. H. (1960): "Some experimental aspect of the calcicole.calcifuge problem. I. The effects of competition and mineral nutrition upon seedlings in the field", *J. Ecology*, 48: 585-599.
- RORISON, I. H. (1965): "The effects of aluminium on the uptake and incorporation of phosphate by excised sanfoin roots", *New Phytol.*, 64: 22-27.
- RORISON, I. H. (1969): "Ecological aspects of the mineral nutrition of plants. British Ecological Society Symposium number Nine", *Black Will Scientific*. Publicat. Oxford and Edimburgh.
- RORISON, I. H. (1980): "The effects of soil acidity on nutrient availability and plant response", *Effects of Acid Precipitations on Terrestrial Ecosystems*. Ed. Hutchinson and Hayas, Plenumm. Public. Corporation, 283-303.
- ROUILLER, J.; GUILLET, B., y BRUCKERT, S. (1980): "Cations acides échangeables et acitités du surface. Approche analytique et incidences pédogénétiques", *Bull. Science du Sol*, 2: 161-175.
- SEGALEN, P. (1973): *l'Aluminium dans les Sols*. ORSTOM (Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer).
- WEITCH, F. P. (1904): "Comparision of methods for the estimation of soil acidity", *J. Amer. Chem. Soc.*, 10: 637.