

Acidez del suelo

Origen, diagnóstico, consecuencias y tratamiento

MABEL E. VÁZQUEZ¹ y GUILLERMO J. MILLÁN¹

¹Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales UNLP

RESUMEN

La acidez es provocada por la presencia de protones, los cuales tienen diversos orígenes en el suelo. La hidrólisis del dióxido de carbono proveniente de la respiración de los microorganismos, la hidrólisis de cationes metálicos y de los grupos ácidos de la materia orgánica, de los grupos oxhidrilos de las láminas de aluminosilicatos y de los fertilizantes, son algunos ejemplos. El proceso de lixiviación de bases está presente en todas aquellas situaciones con drenaje positivo, aunque de acuerdo al ambiente tendrá diferente magnitud. Su movimiento se debe a la presencia de aniones que formando pares iónicos con las mencionadas bases, son arrastrados a lo largo del perfil en la solución edáfica. Este proceso es relevante en ambientes tropicales. En áreas templadas la exportación de bases a través de las cosechas y la fertilización nitrogenada son las principales causas de la acidificación. En suelos de regiones altamente industrializadas la acidificación puede ocurrir debido a la denominada lluvia ácida. Entre las consecuencias de la acidez puede mencionarse su impacto negativo en la disponibilidad y balance de nutrientes básicos (calcio, magnesio, potasio), la alteración de la dinámica de otros nutrientes (nitrógeno, fósforo, molibdeno), el aumento de los niveles de elementos fitotóxicos, principalmente compuestos activos de aluminio, la alteración de la composición y actividad microbiana y hasta de las condiciones físicas de los suelos. Todo ello redundará en mermas en la implantación, la perdurabilidad y el rendimiento de las pasturas, particularmente a base de leguminosas, la disminución de su calidad forrajera y la disminución del rendimiento de cultivos de cosecha anual, como la soja, entre otros. Para el diagnóstico de la problemática pueden utilizarse las medidas de pH actual y potencial, la saturación básica general y de cada base en particular, así como la concentración absoluta de las bases intercambiables y sus relaciones. En ambientes tropicales suele calcularse la saturación de aluminio debido a la frecuencia de su toxicidad. La problemática se trata mediante productos correctores o enmiendas, generalmente de minería. Los más utilizados han sido la cal viva o apagada, minerales como la calcita y la dolomita, algunos residuos industriales, entre otros. Estos productos que contienen calcio y/o magnesio en diferentes proporciones han dado origen a la práctica denominada vulgarmente

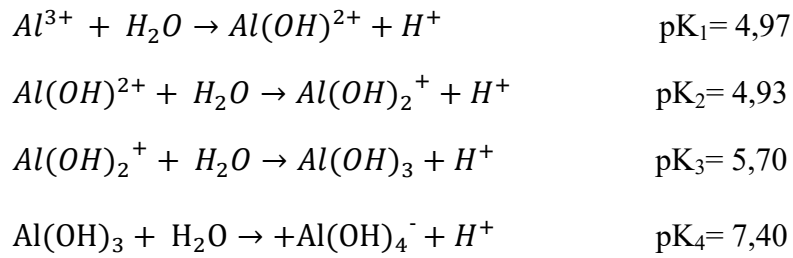
encalado. La dosis de corrector a aplicar puede estimarse a través de curvas de titulación, el empleo de soluciones reguladoras, o el cálculo teórico de acuerdo a la saturación existente y la que se pretende obtener. Todos los métodos deben calibrarse a campo. Su aplicación produce mejoras nutricionales, y un incremento en el pH del suelo, neutralizando los iones hidrógeno y disminuyendo la solubilidad del aluminio. En Argentina la Norma IRAM 22451 regula estos productos. Otro corrector que suele utilizarse es el yeso. Si bien se trata de una sal neutra y no modifica el pH, tiene la ventaja de aportar calcio y azufre, 2 nutrientes altamente exigidos por las leguminosas, especies sensibles a la acidez. Paralelamente, es una fuente más soluble que los carbonatos y en suelos con toxicidad de aluminio, los sulfatos de su disolución inducen la lixiviación del aluminio por la formación de pares iónicos. La eficiencia química de un corrector se define como el porcentaje del producto que reacciona en forma inmediata, siendo dependiente de la pureza del material y el tamaño de partículas. Las enmiendas suelen aplicarse al voleo y en cualquier época del año. En general se anticipan algunos meses a los cultivos de mayor sensibilidad, incorporándolos al suelo para permitir su solubilización, debido a su escasa solubilidad y movimiento en el perfil. Existen antecedentes de acidificación de cultivos perennes en la banda de fertilización, por lo que es posible aplicarlos también en la banda. Es recomendable hacer las aplicaciones cuando el suelo está húmedo para facilitar la reacción de disolución. No es conveniente combinarlos con fertilizantes nitrogenados pues se puede provocar la pérdida de amoníaco gaseoso, ni con fosforados debido a la probabilidad de precipitación de este elemento. En especies perennes plantadas a varios metros entre sí, se pueden hacer pozos y mezclar el producto con el suelo antes de la plantación. La periodicidad de la aplicación de los correctores va desde frecuencias anuales, en situaciones de elevada acidez y cultivos sensibles, a encalados cada 2-4 años, en situaciones menos limitantes. La periodicidad depende de su residualidad en cada sistema suelo-planta.

1. ORIGEN DE LA ACIDEZ DEL SUELO

La acidez es provocada por la presencia de protones (H^+), los cuales tienen diversos orígenes en el suelo. La hidrólisis del dióxido de carbono (CO_2) proveniente de la respiración de los microorganismos, la hidrólisis de cationes metálicos y de los grupos ácidos de la materia orgánica, de los grupos oxhidrilos (OH^-) de las láminas de aluminosilicatos y de los fertilizantes, son algunos ejemplos (Haynes y Mokolabate, 2001; Zapata Hernández, 2004; Iturri, 2015). Paralelamente, estos iones pueden ser incorporados a través de procesos de contaminación (lluvia ácida, vertidos industriales) (Macías Vázquez, 2002; Macías Vázquez *et al.*, 2005; Cnossen *et al.*, 2009; Noyes *et al.*, 2009). Sin embargo, en cada ambiente, es decir diferentes sistemas suelo-clima-planta-tecnología, si bien varias de estas causas podrían estar en juego, las principales fuentes serán distintas.

Es reconocido ampliamente que el aluminio (Al) es uno de los principales factores de desarrollo de la acidez de los suelos. Los iones Al^{3+} desplazados de los minerales arcillosos por otros cationes, se hidrolizan para

formar complejos monoméricos y poliméricos hidroxil-alumínicos, como se muestra en las siguientes ecuaciones (I):



(I)

Como se aprecia, estas reacciones liberan H⁺ y contribuyen a la acidez del suelo. A mayor acidez, mayor liberación de Al y mayor proceso de hidrólisis. En la Figura 1 se ilustra la relación entre las diferentes formas del Al y el pH edáfico.

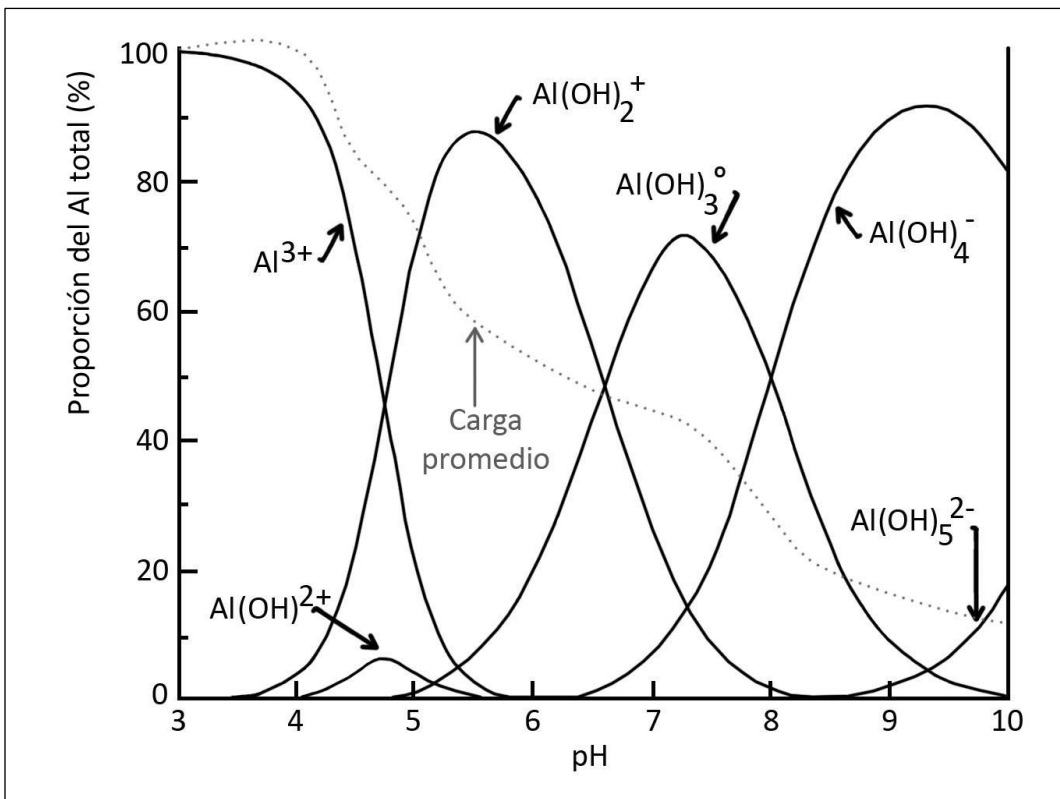
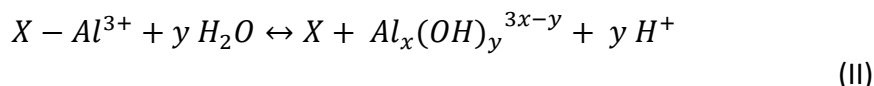


Figura 1. Formas del Al según el pH edáfico expresadas como porcentaje del Al total. Fuente: González et al., 2014.

Cada una de estas especies tiene un comportamiento distinto (Domènech y Peral, 2006). Así el ion Al(OH)²⁺ se adsorbe en los silicatos laminares, bloqueando los sitios de intercambio y sólo es desplazado de la interlámina cuando aumenta el pH al hidrolizarse a Al(OH)₂⁺, especie que se comporta como intercambiable. La hidrólisis de Al(OH)₂⁺ produce Al(OH)₃⁰, el cual precipita. Un incremento de pH origina su posterior hidrólisis para dar lugar a Al(OH)₄⁻, que debido a su carga negativa tiene alta probabilidad de lixiviarse en profundidad.

Teniendo en cuenta los valores de pK de estas reacciones, puede indicarse que el ion Al^{3+} es preponderante en la solución a $pH < 5$, $Al(OH)_2^+$ lo es en pH entre 5 y 6, el $Al(OH)_3^0$, entre 6 y 7,5, mientras que $Al(OH)_4^-$, a $pH > 7,5$.

Además de estas especies monoméricas también pueden formarse polímeros, en los que diversos átomos de Al se unen entre sí y con oxhidrilos (II):



En esta ecuación "X" representa a la fase sólida del suelo donde está adsorbido el catión Al. La naturaleza y estabilidad de las especies poliméricas dependen de la fuerza iónica del medio, de la concentración total de Al, del pH, la temperatura, así como del tipo de aniones. Estos polímeros que se forman a pH ligeramente ácido, forman un gel que ocupa el espacio interlaminar, bloqueando los sitios de intercambio como lo hace el $Al(OH)_2^+$. Es así que cuando se acidifica el suelo se pierde capacidad de intercambio catiónico (CIC) por el bloqueo de los sitios que producen estas especies. A ello contribuye la pérdida de carga negativa de los HO^- superficiales de óxidos, silicatos y fracciones húmicas, cuando disminuye el grado de disociación.

De acuerdo con Jackson (1963) las fuentes de H^+ en el suelo pueden agruparse de la siguiente manera:

Grupo 1. Suelos con $pH \leq 4,2$

- Formación de H_2SO_4 por oxidación de compuestos reducidos de S (suelos sulfato ácidos)
- Electrolitos minerales de hidrólisis ácida aportados al suelo por contaminantes químicos
- La alta concentración de H^+ causa destrucción de arcillas, liberando Al^{3+} y causando reversión al Grupo 2
- Grupos ácidos de la materia orgánica

Grupo 2. Suelos con pH entre 4,2-5,2

- Al intercambiable
- Grupos ácidos de la materia orgánica en un proceso de mayor humificación
- Reacción de hidrólisis del CO_2 y producción de HCO_3^-

Grupo 3. Suelos con pH entre 5,5-6,5 y 7,0

- Grupos orgánicos ácidos de la materia orgánica con mayor grado de humificación
- H^+ de los grupos HO^- unidos a los octaedros de Al ubicados en las aristas de las arcillas
- Reacción del H_2CO_3
- Sales básicas de sulfato de Al

Grupo 4. Suelos entre 6,5 y 7,0 - 9,5

- Grupos fenólicos de la materia orgánica
- H^+ de grupos HO^- unidos a láminas de tetraedros de Al
- $Ca(HCO_3)_2$

Grupo 5. Suelos con pH > 9,5

- Grupos alcohólicos de la materia orgánica humificada
- H⁺ de los grupos HO⁻ unidos a los tetraedros de Si
- Bicarbonatos de Na (NaHCO₃)
- Al(OH)₄⁻; Al(OH)₅²⁻ (reacción del aluminio).

La tendencia a la acidificación de los suelos es un proceso natural propio de los sistemas abiertos y sustractivos. Durante este proceso se pasa de medios en los que las propiedades y tendencias de evolución del sistema en sus fracciones de mayor actividad (disolución y componentes coloidales) están controladas por elementos como calcio (Ca), sodio (Na) o magnesio (Mg) a situaciones en las que el Al, manganeso (Mn), hierro (Fe) e hidrógeno (H) pasan a ser los elementos que determinan varias de las propiedades del sistema. El resultado global del proceso es que el suelo funciona inicialmente como un "sumidero" de H⁺ y una "fuente" de cationes básicos y más tarde en su evolución, como fuente de cationes ácidos (Macías Vázquez, 2002).

En regiones tropicales y subtropicales la problemática se origina, fundamentalmente, por procesos genéticos naturales que provocan la pérdida de los elementos básicos en su conjunto, contenidos en los materiales originales (Hulugalle, 2006; Eppinger y Fuge, 2009; Vendrame *et al.*, 2013). Esto se debió, en la mayor parte de los casos, a materiales originales alterables, por ejemplo de carácter ígneo básico, como el basalto en el NE argentino, y un clima agresivo de alta temperatura y pluviosidad. En esas condiciones, dichos materiales se meteorizaron intensamente y las bases, además de gran parte del Si, fueron lixiviados. En estos ambientes sólo pueden desarrollarse especies vegetales adaptadas por su bajo requerimiento en estos nutrientes básicos y tolerancia a efectos de toxicidad causados por el Al, Fe, Mn e H, que insaturan el complejo de cambio.

El proceso de lixiviación de bases está presente en todas aquellas situaciones con drenaje positivo, aunque de acuerdo al ambiente tendrá diferente magnitud. Su movimiento se debe a la presencia de aniones que formando pares iónicos con las mencionadas bases, son arrastrados a lo largo del perfil en la solución edáfica. Los aniones son generalmente originados por la mineralización de la materia orgánica (nitratos (NO₃⁻), sulfatos (SO₄²⁻), cloruros (Cl⁻)).

En suelos de regiones altamente industrializadas la acidificación puede ocurrir debido a la denominada lluvia ácida (Drever, 1997; Mather *et al.*, 2004; Macías *et al.*, 2005). La lucha contra la acidificación producida a través de los procesos de contaminación atmosférica comenzó a tomar importancia a finales de los 60 (Macías Vázquez, 2002). La Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Humano (1972) alertó acerca de la necesidad de evitar y combatir problemáticas relacionadas con el medio ambiente, entre las que se destacan las originadas por las lluvias ácidas. A título de ejemplo, se atribuye a las actividades humanas el 40% del contenido de azufre (S) en la atmósfera, principal responsable de este tipo de contaminación, junto con el N. Según Macías Vázquez (2002) en la década de los 80 hubo un fuerte desarrollo en investigación apoyado gubernamentalmente: Programas LRTAP y APIOS en Canadá, Programa

NAPAP en USA, Programa SWAP de colaboración anglo-escandinava, programa ambiental de la CEE, entre otros. Al mismo tiempo se produjeron acuerdos internacionales para prevenirla y mitigar la contaminación. En 1979 la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas (UN-ECE) organizó la firma del primer tratado multilateral para proteger el ambiente atmosférico contra la precipitación ácida y el smog fotoquímico en el "Convenio de Ginebra sobre Transporte a Larga distancia y Transfronterizo de Contaminantes Atmosféricos (UN/ECE/LRTAP)", ratificado por 39 países y la Unión Europea. A partir de allí se comenzaron a poner en marcha una serie de programas de cooperación internacional, con objeto de monitorear, reducir y controlar las emisiones a escala europea (Protocolo EMEP, 1984; Protocolo de Helsinki, 1985; Protocolo de Sofía, 1988). El desarrollo científico sobre la temática a que dieran lugar estas acciones dio origen al concepto de "Carga Crítica de Acidez". La misma puede definirse como la "máxima deposición de un componente dado, que, a largo término y según los conocimientos actuales, no causaría efectos dañinos sobre la estructura y funcionamiento de los ecosistemas". A título de ejemplo, en la Tabla 1 se señalan los efectos de diferentes aspectos de sistemas forestales que pueden modificar dicha carga crítica.

Tabla 1. Condiciones que afectan la Carga Crítica de Acidez (CCA) para suelos forestales.

| Factor | Condición que disminuye CCA | Condición que aumenta CCA |
|---|------------------------------------|----------------------------------|
| Precipitación | Alta | Baja |
| Vegetación | Coníferas | Caducifolias |
| Altitud/Pendiente | Alta | Baja |
| Textura | Arenosa gruesa | Fina |
| Espesor efectivo | Somero | Espeso |
| Adsorción SO ₄ ²⁻ | Baja | Alta |
| Aportes catiónicos | Baja | Alta |

Fuente: Macías Vázquez, 2002.

Además de los potenciales problemas de contaminación, en regiones templadas el proceso de acidificación se desarrolla fundamentalmente por otras razones antrópicas. Una de las causas de este proceso es la exportación de bases a través de la producción agropecuaria durante largos periodos de tiempo, particularmente en regiones donde no ha existido historia de reposición de las mismas, mediante fertilización o aplicación de enmiendas básicas. A título de ejemplo se ilustra en la Figura 2 la exportación de Ca, Mg y potasio (K) causada por la producción extensiva en la provincia de Santa Fe, durante 40 años comprendidos entre 1970 y 2010 (García y Vazquez, 2012).

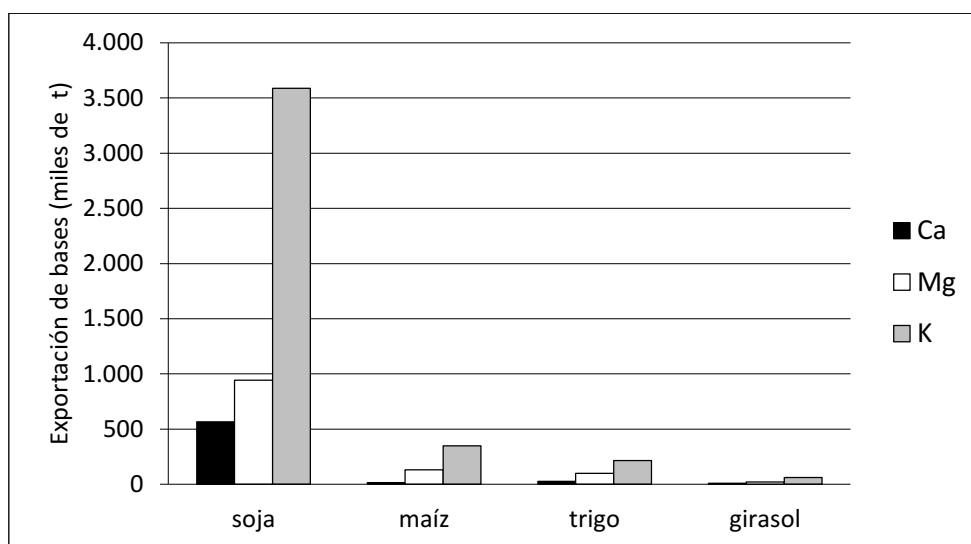
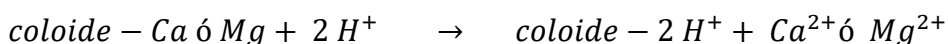
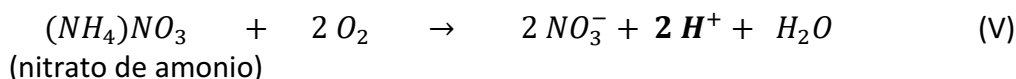
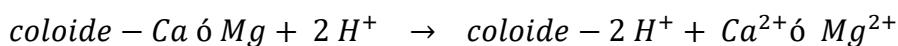
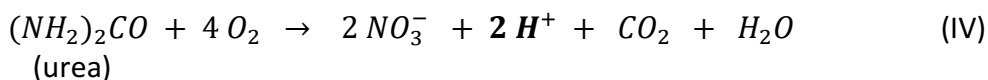
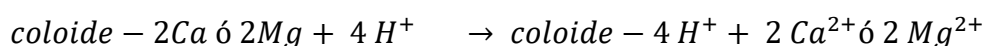
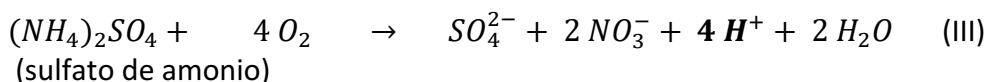


Figura 2. Exportación de bases de los suelos de la provincia de Santa Fe según cultivo para el período 1970-2010. Soja (*Glycine max L. Merr.*); maíz (*Zea mays L.*); trigo (*Triticum aestivum L.*); Girasol (*Helianthus annuus L.*). Fuente: García y Vázquez, 2012.

Como puede observarse, el cultivo de soja (*Glycine max L. Merr.*) es el responsable de la mayor exportación de bases debido a su gran expansión en la provincia de Santa Fe en las últimas décadas, así como en otras regiones de Argentina, sumado a los altos requerimientos de nutrientes básicos por parte de esta leguminosa.

Otra de las causas antrópicas de la acidificación es el aumento de la aplicación de fertilizantes de alto índice de acidez, fundamentalmente los nitrogenados amoniacales o con grupo amino, como la urea, que producen una reacción general como la que se ilustra a continuación para el sulfato de amonio, la urea y el nitrato de amonio (III, IV, V):



Como puede verse, para que se produzca la reacción debe haber O_2 , es decir el suelo debe estar aireado. Por cada mol de sulfato de amonio se producen 4 moles de H^+ y en el caso de la urea o del nitrato de amonio, se

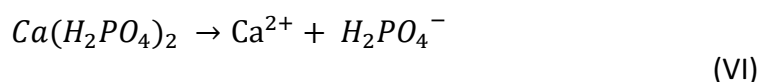
generan 2 moles de H^+ . Éstos son cálculos teóricos, ya que se demostró que en determinadas situaciones experimentales, la acidez generada por el sulfato de amonio era del 75% del valor teórico, mientras que la de urea o nitrato de amonio del 50%. Es por ello que estos cálculos pueden magnificar la acidificación y posterior posibilidad de lixiviación de las bases. Una de las posibles razones es la absorción directa de NH_4^+ por las plantas, evitando su oxidación en el suelo.

Paralelamente, los NO_3^- producidos pueden formar pares iónicos con las bases y colaborar en su migración en el perfil.

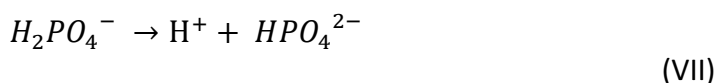
Si bien Iturri (2015) verificó que la precipitación y la temperatura media anual fueron las principales responsables de la acidez de los suelos del área central argentina (Figura 3), la fertilización nitrogenada comparte una porción de dicha responsabilidad.

En la Tabla 2 se indica el grado (porcentaje en peso de N) y el índice de acidez (número de partes en peso de CO_3Ca necesarias para neutralizar la acidez contenida en 100 partes de fertilizante aplicado) de algunos fertilizantes nitrogenados. Algunos fertilizantes fosforados también pueden ser fuente de acidez, como por ejemplo el superfosfato ($Ca(H_2PO_4)_2$).

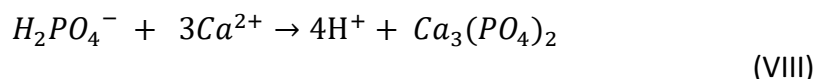
En el suelo el fertilizante se disuelve de la siguiente manera (VI; VII, VIII):



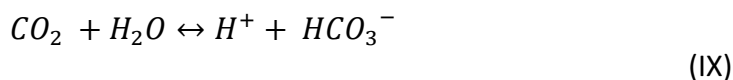
Luego a pH neutro ocurre lo siguiente:



Y en presencia de Ca en la solución el fosfato precipita con este catión, liberando acidez:



Otros procesos que pueden derivar en la acidificación y lixiviación de bases en el suelo, son la hidrólisis del Fe y Al, la oxidación de compuestos de S y N nativos, así como la respiración de microorganismos y raíces, y la mineralización de la materia orgánica. La producción de CO_2 en la respiración sufre la siguiente transformación (IX):



Como se puede apreciar, la reacción libera H^+ que producen acidez y el HCO_3^- se combina con los cationes básicos, contribuyendo a la lixiviación de los mismos.

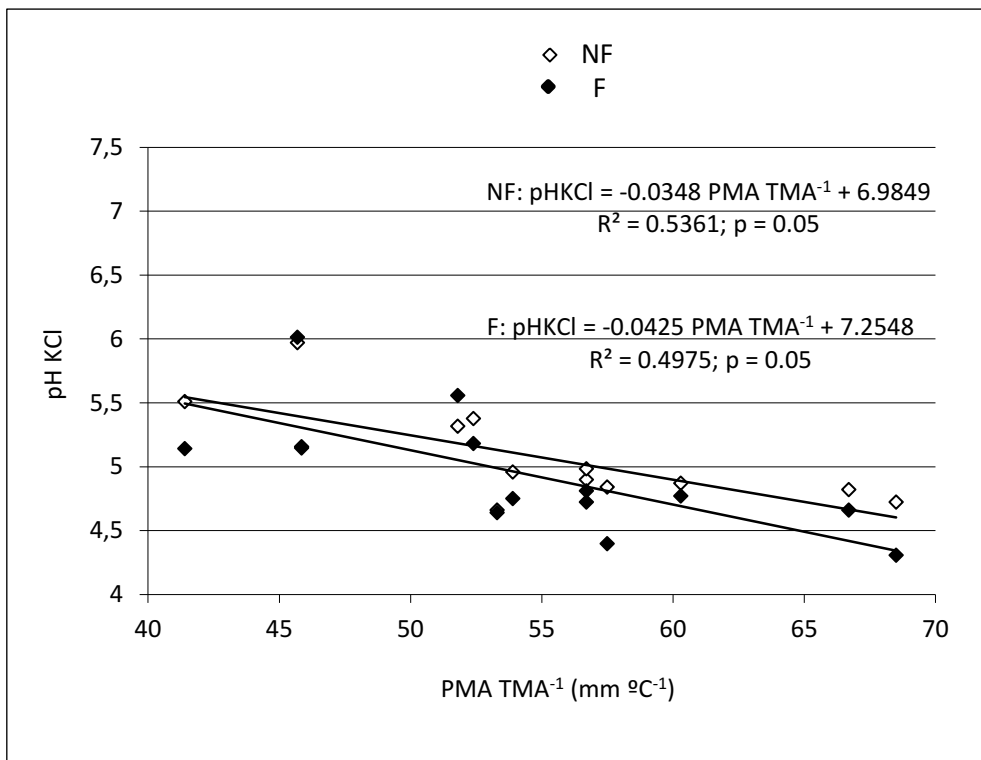
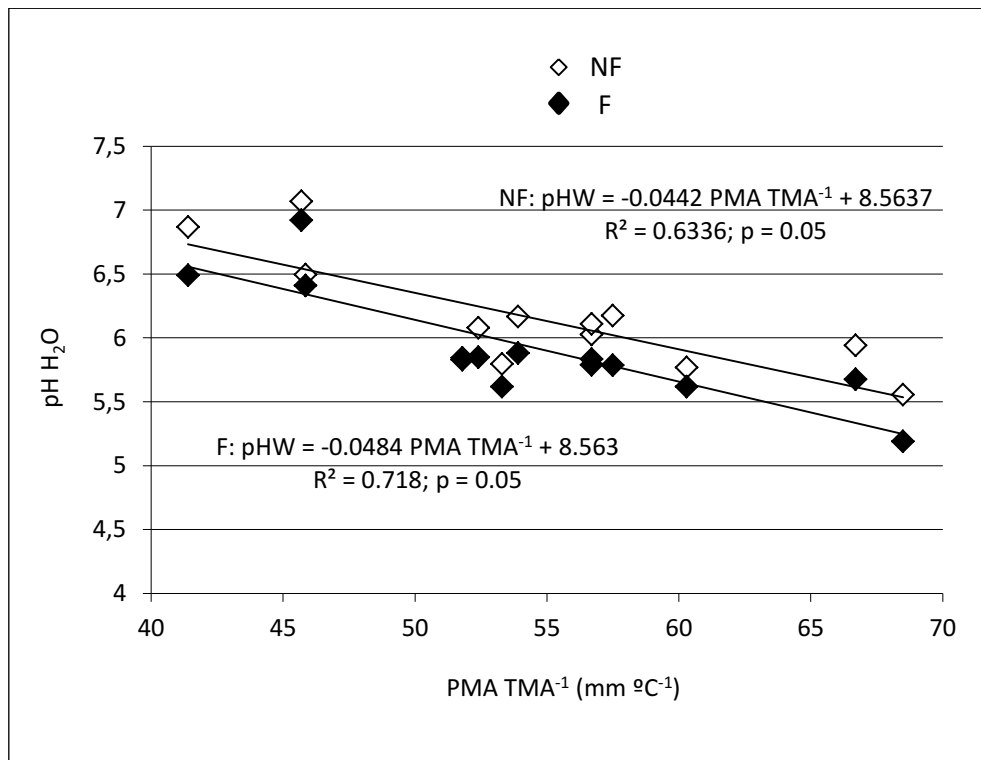


Figura 3. a) Relación entre el pH en agua ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) y b) en KCl (pH_{KCl}) con el índice precipitación media anual/temperatura media anual (PMA TMA^{-1}) en suelos no fertilizados (NF) y fertilizados (F) del área central argentina. Fuente: Iturri, 2015.

Las plantas al absorber cationes liberan H^+ para mantener el equilibrio en su interior, es así que el ambiente rizosférico generalmente posee un pH inferior que el de su entorno. Estos procesos naturales de acidificación son de importancia secundaria en la región pampeana argentina en comparación con la

magnitud de la remoción de bases y el uso de fertilizantes nitrogenados originados por la agricultura, particularmente de las últimas décadas.

Tabla 2. Grado e índice de acidez de algunos fertilizantes nitrogenados.

| FERTILIZANTE | GRADO | ÍNDICE DE ACIDEZ |
|-------------------|--------------------------|------------------|
| | (% de Nitrógeno) | |
| Urea | 46 | 75-80 |
| Nitrato de amonio | 32-34 (16-17% de c/u) | 60 |
| Sulfato de amonio | 21 | 110 |
| Amoniaco anhidro | 82 | 148 |
| Cloruro de amonio | 26 | 128 |

2. CONSECUENCIAS DE LA ACIDEZ

Si bien la acidez, desde el punto de vista estrictamente químico, está constituida por sistemas con $\text{pH} < 7$, desde el punto de vista productivo, los perjuicios en el crecimiento de las plantas se producen a diferentes niveles de pH , en algunas situaciones por debajo de valores umbrales inferiores a 7. Existen evidencias que diferentes áreas de la región pampeana poseen problemáticas asociadas a esta situación. Las leguminosas son las especies más afectadas, entre ellas, alfalfa (*Medicago sativa L.*) y otros tréboles forrajeros. La implantación, la perdurabilidad y el rendimiento de las pasturas a base de estas especies están seriamente condicionados por el proceso de acidificación creciente, especialmente en suelos de textura gruesa dentro de la región (Vivas, 2004; Vázquez, 2007; Vázquez *et al.*, 2010; Vázquez y Pagani, 2015). Algunos antecedentes señalan que la alfalfa tiene un rango de pH óptimo de 6,5-7,5, siendo críticos los inferiores a 6 (Vázquez y Rotondaro, 2005; García y Vázquez, 2012; Vázquez y Pagani, 2015). Cultivos de cosecha de leguminosas como la soja, también se ven seriamente afectados (Dorronzoro *et al.*, 2006; García *et al.*, 2007; Oderiz *et al.*, 2012; Vázquez *et al.*, 2012). Existen evidencias de respuestas del cultivo de soja al agregado de correctores de la acidez en la región (Vivas, 2004; Dorronzoro *et al.*, 2006; Vázquez *et al.*, 2012). Se ha señalado como valores de pH óptimo y crítico para esta especie, 6,4-5,8, respectivamente, pudiéndose establecer valores de merma de rendimiento del 20% para pH de 5,7 (Magra y Ausilio, 2004).

La acidez edáfica puede afectar el crecimiento de las plantas en forma directa, pero también de manera indirecta. Incide negativamente en la disponibilidad de nutrientes básicos (Darusman *et al.*, 1991; Dubiková *et al.*, 2002) y su desbalance, la alteración de la dinámica de otros nutrientes (N, fósforo (P), molibdeno (Mo)) (Vázquez, 2007; Vázquez y Pagani, 2015), el aumento de los niveles de elementos fitotóxicos, principalmente compuestos activos de Al (Borůvka *et al.*, 2005; Drábek *et al.*, 2005), Fe (Hell y Stephan, 2003; Rust Neves *et al.*, 2009), o Mn (Watmough *et al.*, 2007). Otras consecuencias son la alteración de la actividad microbiana (Groffman *et al.*, 1996) y hasta de las

condiciones físicas de los suelos (Alburquerque *et al.*, 2003; Vázquez *et al.*, 2008, 2009; Nicora *et al.*, 2012).

Desde el punto de vista microbiológico, esta problemática afecta la composición de la flora y su actividad (Groffman *et al.*, 1996). Dicha actividad, muchas veces responsable de procesos de interés agronómico, puede estar mermada, ya que el tamaño de la biomasa y la diversidad de la flora están reguladas fundamentalmente por factores tales como cantidad y tipo de sustrato, disponibilidad de agua y su dinámica, disturbación del suelo y, particularmente, la oferta nutricional, entre la que cabe mencionar a elementos como Ca, Mg y K (Groffman *et al.*, 1996; De Luca *et al.*, 2006).

Las leguminosas requieren Mo para sintetizar y activar la enzima nitrato reductasa, la cual contribuye a convertir el nitrato (NO_3^-) en nitrito (NO_2^-), luego éste es transformado en otros compuestos aminados en el metabolismo normal de la planta. Por lo tanto, este microelemento es vital para el proceso de fijación simbiótica de N llevado a cabo por las bacterias denominadas genéricamente “rizobios” (*Allorhizobium*, *Azorhizobium*, *Bradyrhizobium*, *Mesorhizobium*, *Rhizobium*, *Sinorhizobium*) en los nódulos de las raíces. El Mo aumenta su disponibilidad a medida que se eleva el pH del suelo, por lo tanto las deficiencias ocurren más comúnmente en suelos ácidos y se evidencian a través de síntomas de deficiencia de N en la planta, a través de esta cadena causal. Paralelamente, cuando el suelo aumenta su pH por encalado, se producen mejoras en las condiciones físicas, las que propician beneficios en la circulación del O_2 y el agua, favoreciendo la actividad microbiana en su conjunto.

De Luca *et al.* (2006) comprobaron una disminución en la presencia de micorrizas y su actividad en condiciones de acidez, así como la posibilidad de su recuperación con el agregado de enmiendas básicas en el área templada argentina.

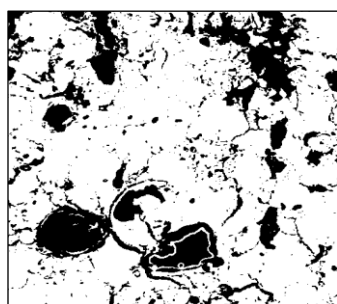
El proceso de acidificación tiene consecuencias indirectas sobre algunas propiedades físicas, tanto estacionarias como dinámicas (estabilidad estructural, impedancias mecánicas y movimiento del agua) (Alburquerque *et al.*, 2003; Vázquez *et al.*, 2008, 2009; Nicora *et al.*, 2012).

La estabilidad estructural es el resultado de complejas interacciones entre procesos biológicos, químicos y físicos (Tisdall y Oades, 1982). La complejidad de los procesos depende de factores abióticos, como la mineralogía y el complejo de cambio; bióticos, como el tipo/contenido de materia orgánica y la actividad microbiana, y factores ambientales, como la humedad y temperatura (Chen *et al.*, 1998). Magra y Ausillo (2004) afirmaron que los suelos ácidos de ámbitos templados presentan menor agregación, lo que determina una disminución en la permeabilidad y la aireación. Esto se debería a que los cationes divalentes que actúan a través de puentes catiónicos como vínculo entre cristales de arcilla y aun entre ellas y otras partículas, de modo que promueven la formación de la estructura, se encuentran mermados en estas situaciones. En suelos donde predominan arcillas del tipo 2:1, alrededor del 80% de la capacidad de intercambio catiónico debería estar saturada con Ca y Mg para manifestar una adecuada estructura. Si esto no ocurre, el estado de agregación disminuye trayendo como consecuencias la dificultad mecánica de las raíces para la exploración del sustrato y menor cantidad de poros capaces de suministrar agua

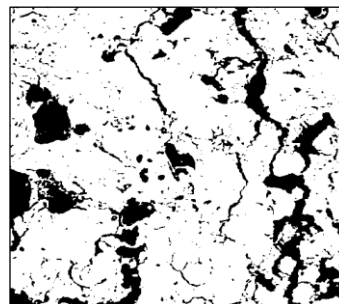
y aire, redundando ello en un menor nivel de rendimiento de los cultivos sensibles.

Una menor estabilidad estructural también genera alta susceptibilidad a la compactación. Esto se debe a la fragilidad del espacio poroso y por ende, susceptibilidad al colapso y disminución de los poros grandes y continuos, perdiendo capacidad de movimiento del agua y renovación de los gases.

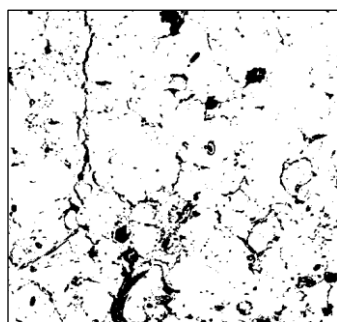
En el trabajo de Vázquez *et al.* (2009) pudo comprobarse que la dosis de 1.000 kg ha⁻¹ de dolomita aplicada en un suelo Argiudol típico de Pdo. de La Plata (Buenos Aires, Argentina) redujo la resistencia a la penetración respecto del testigo y dosis superiores (1.500 y 2.000 kg ha⁻¹) hasta los 30 cm. Dosis medias de ambos correctores aumentaron la estabilidad de los agregados al agua y la frecuencia de poros de mayor tamaño, con geometrías comparables, de 10-20 cm de profundidad (Figura 4). La dolomita (1.000 kg ha⁻¹) aumentó la infiltración y redujo el escurrimiento respecto del testigo, reduciendo las posibilidades de erosión (Figura 5).



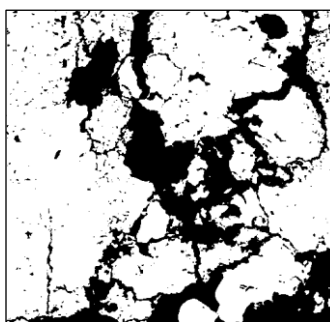
Testigo 0-10 cm



Dolomita 2.000 kg ha⁻¹ 0-10 cm



Testigo 10-20 cm



Dolomita 2.000 kg ha⁻¹ 10-20 cm

Figura 4. Imágenes de los bloques impregnados para los tratamientos “Testigo” y “Dolomita 2.000 kg ha⁻¹”, a 2 profundidades. Sólidos: blanco, poros: negro. Fuente: Vázquez *et al.*, 2009.

En suelos altamente meteorizados con predominio de óxidos/hidróxidos, el agregado de correctores puede ejercer, igualmente, efectos floculantes y cementantes, favoreciendo la estructura (Espinosa y Molina, 1999). La práctica también aumentaría la población de lombrices y su actividad, colaborando de esta manera con la formación de agregados.

En suelos tratados con correctores el aumento de rendimiento de los cultivos acarrea incrementos en los residuos, los cuales propician mejores balances de materia orgánica, y así, indirectamente, la estabilidad estructural.

Dos procesos ligados al Al se vuelven críticos en situaciones de acidez, el aumento de su solubilidad y su liberación a partir de los minerales del suelo. En las situaciones donde el pH llega a valores inferiores a 5,3-5,5, aumenta la solubilidad del Al^{3+} y eventualmente se producen situaciones de toxicidad de éste y a pH algo inferior de otros elementos (Fe, Mn). La actividad del Al^{+3} , en equilibrio con las diferentes formas presentes en el suelo, decrece aproximadamente 1.000 veces por cada unidad de incremento en el valor de pH (Lindsay, 1979).

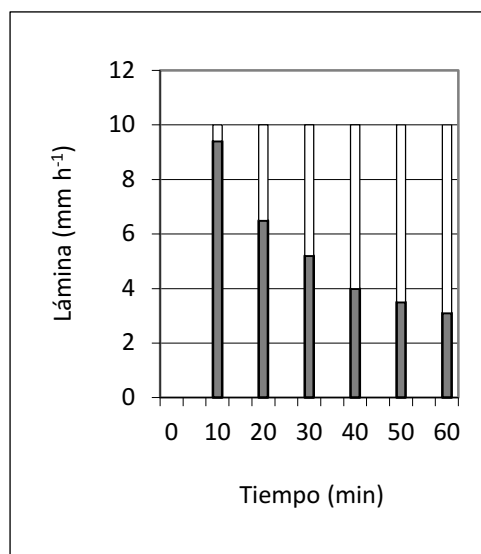
Millán *et al.* (2010) mostraron incrementos de Al^{3+} soluble e intercambiable para suelos de la región pampeana, aunque por debajo de niveles considerados tóxicos en la literatura científica.

Numerosos autores informaron que el H^+ derivado de la nitrificación de fertilizantes amoniacales o de la urea, pueden producir, a manera de meteorización acelerada, la degradación de las arcillas y con ello la disminución de la capacidad de intercambio catiónico de los suelos (Blake *et al.*, 1999; Barak *et al.*, 1997; Mc Gahan *et al.*, 2003; Macías *et al.*, 2005; Iturri, 2015; Pellegrini *et al.*, 2016).

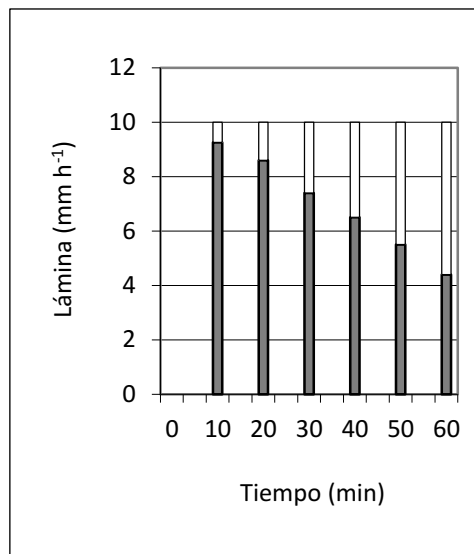
Rampazzo y Blum (1992) estudiando suelos acidificados por lluvia ácida a través de espectrogramas de rayos X comprobaron la pérdida de Al-OH interlamina a partir de Al-cloritas secundarias, detectando picos de vermiculita. Drouet *et al.* (2007) mostraron, asimismo, meteorización no congruente de feldspatos potásicos causada por el proceso de acidificación de suelos de origen loésico. Iturri (2015) comprobó en suelos del área central argentina que cuando el pH desciende, los contenidos de óxidos amorfos de Al, Mn y Fe aumentan conforme disminuyen los contenidos de la forma cristalina. Estas evidencias podrían sugerir que la ocurrencia de estos fenómenos en suelos de la región templada argentina, podría acarrear un aumento de Al en la solución edáfica, eventualmente hasta niveles de toxicidad para algunas especies de difusión local. Paralelamente podría modificar variables de interés agronómico como la capacidad de intercambio catiónico de la fracción coloidal, responsable de la reserva de bases intercambiables y la posibilidad de acción estructurante, afectando la dinámica del agua y el aire edáficos.

Se ha podido comprobar, adicionalmente, que una arcilla saturada de H^+ , producto del reemplazo de iones X^+ y X^{++} de los sitios de intercambio, no resulta estable; la red cristalina colapsa y libera Al^{3+} , Mn^{2+} y Fe^{3+} (Zapata Hernández, 2004). aun en ausencia de colapso, estos iones pasan a la solución del suelo y los sitios de intercambio, aunque a diferentes pH según el elemento considerado. Es por ello que el proceso de acidificación está íntimamente ligado a los iones mencionados, particularmente a la dinámica del Al. El Al es uno de los elementos más abundantes de la naturaleza, representando el 8,07% en peso de la corteza terrestre. Durante el proceso de meteorización es removido de los minerales primarios y precipitado/cristalizado como minerales secundarios, principalmente como aluminosilicatos. Iones metálicos como Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , K^+ reemplazan el Al de los aluminosilicatos.

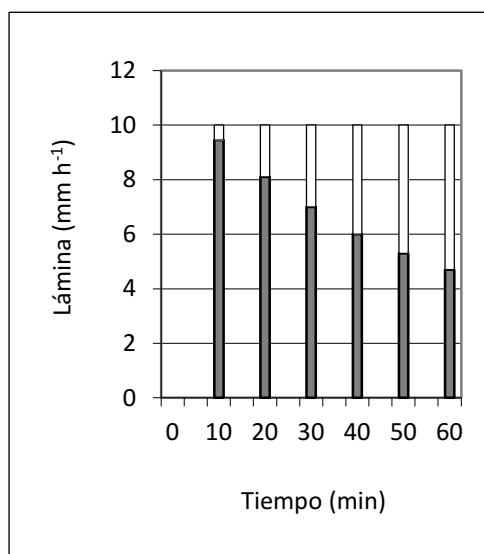
La Tabla 3 muestra, según Porta Casanellas *et al.* (1999), algunos de los posibles efectos de distintos valores de pH.



1. Testigo sin dolomita



2. Dolomita 1.000 kg ha⁻¹



Infiltración
 Escorrimento

3. Dolomita 2.000 kg ha⁻¹

Figura 5. Infiltración y escurrimiento promedio durante una hora, con la aplicación de 10 mm de agua cada 10 minutos, según los tratamientos correctores aplicados. Fuente: Vázquez *et al.*, 2009.

3. DIAGNÓSTICO DE NECESIDADES DE ENCALADO

La acidez del suelo tiene diferentes componentes que pueden definirse de la siguiente manera (Domènech y Peral, 2006):

- *Acidez activa, efectiva o actual*: relacionado con los H⁺ en la solución externa, es decir no adsorbidos en los coloides del suelo. Se mide a través del pH. Se

trata de una magnitud intensiva, por lo que no depende de la cantidad de muestra analizada.

- *Acidez total*: es la cantidad de base fuerte que se requiere para elevar el pH hasta un cierto valor, que en general es 8,2. Este pH es elegido pues es el resultante del equilibrio $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$. Se trata de una magnitud extensiva, por lo que depende de la cantidad de muestra.

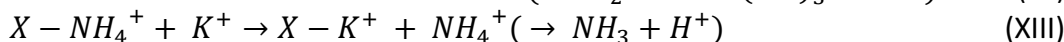
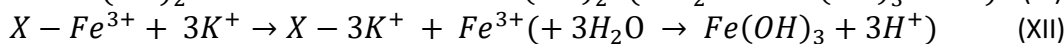
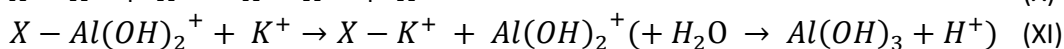
Tabla 3. Efectos de distintos rangos de pH .

| pH | Evaluación | Efectos esperables |
|----------|-----------------------|--|
| < 4,5 | extremadamente ácido | Condiciones muy desfavorables |
| 4,5-5 | muy fuertemente ácido | Posible toxicidad de Al y Mn |
| 5,1-5,5 | fuertemente ácido | Exceso de Co, Cu, Fe, Mn, Zn. Toxicidad de Al y Mn. Deficiencia de Ca, K, N, Mg, Mo, P, S. Actividad bacteriana escasa. |
| 5,6-6,0 | medianamente ácido | Intervalo adecuado para la mayoría de los cultivos |
| 6,1-6,5 | ligeramente ácido | Intervalo adecuado para la mayoría de los cultivos Máxima disponibilidad de nutrientes |
| 6,6-7,3 | neutro | Mínimos efectos tóxicos. Medio óptimo para la mayoría de los cultivos |
| 7,4-7,8 | medianamente básico | Generalmente con presencia de CaCO_3 |
| 7,9-8,4 | básico | Disminuye la disponibilidad de P y B. Deficiencia creciente de Co, Cu, Fe, Mn, Zn. Suelos calizos: clorosis por deficiencia de Fe |
| 8,5-9,0 | ligeramente alcalino | Mayores problemas de clorosis férrica. Dispersión sódica. Toxicidad eventual de MgCO_3 |
| 9,1-10,0 | alcalino | Elevado porcentaje de sodio intercambiable. Na_2CO_3 libre. Toxicidad y dispersión sódica. |
| > 10,0 | fuertemente alcalino | Elevado porcentaje de sodio intercambiable. Na_2CO_3 libre. Toxicidad y dispersión sódica. Toxicidad bórica. Pérdida de P en agua de lixiviación como Na_3PO_4 . Escasa actividad microbiana. |

Fuente: Porta Casanellas et al., 1999.

La acidez total está constituida por acidez intercambiable y no intercambiable.

a) *Acidez intercambiable*: puede determinarse por la disolución de una sal neutra no tamponada, por ejemplo KCl, proviene de reacciones como las siguientes (X a XIII):

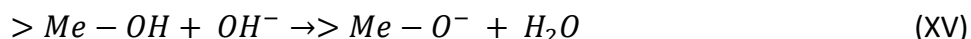


b) *Acidez no intercambiable*: corresponde a la que resulta del consumo de oxhidrilos y está relacionada con las cargas variables de los coloides, siendo las reacciones que se ilustran a continuación las más probables:

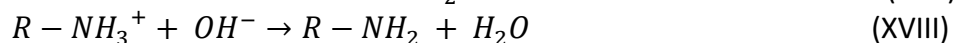
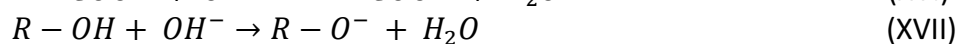
b.1) Neutralización del $Al(OH)^{2+}$ que bloquea sitios de intercambio y formación de $Al(OH)_2^+$ que contribuye a la acidez intercambiable (XIV):



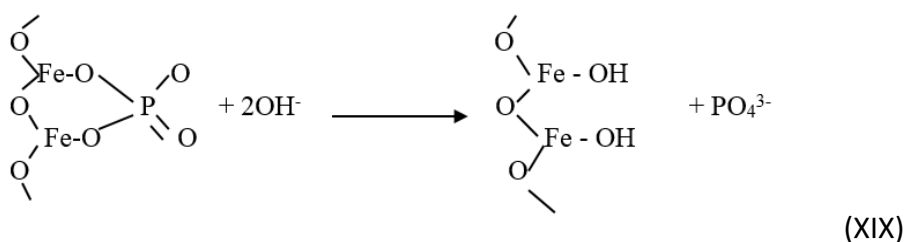
b.2) Neutralización de grupos OH^- superficiales de óxidos y silicatos (XV):



b.3) Neutralización de grupos funcionales orgánicos (XVI a XVIII):



b.4) Desplazamiento de aniones adsorbidos químicamente en las fases sólidas (XIX):



Por otro lado la *Acidez potencial* (AP) puede describirse como (XX):

$$AP = CIC_{pH8,2} - CICE \quad (XX)$$

Siendo:

AP: *acidez potencial*

$CIC_{pH8,2}$: *CIC determinada a pH 8,2 (el aumento de pH pone en juego las cargas variables, se elige este valor por tratarse del pK del equilibrio de disolución del $CaCO_3$)*

CICE: *capacidad de intercambio catiónico efectiva o acidez intercambiable. Se determina como la suma de cationes extraídos con una solución neutra ($BaCl_2$ ó KCl 1M ó acetato de amonio 1N).*

La composición de la CICE es variable de acuerdo al pH del suelo:

$$CICE \text{ en } pH > 5,5 = Ca + Mg + K + Na$$

$$CICE \text{ en } pH < 5,5 = Al + Ca + Mg + K + Na$$

A partir de esta información puede calcularse la saturación de acidez (XXI):

$$\text{Saturación de Acidez (\%)} = \frac{\text{Acidez (cmol}_c \text{ kg}^{-1})}{\text{CICE (cmol}_c \text{ kg}^{-1})} \times 100 \quad (\text{XXI})$$

Otro concepto utilizado para el abordaje de la problemática es la *capacidad amortiguadora* ó *buffer*, que se define como la cantidad de moles de H^+ por unidad de masa de suelo que se disocian de sus constituyentes cuando su valor de pH se incrementa en 1 unidad ($\Delta \text{pH}=1$). Por lo tanto la unidad es $\text{mol kg}^{-1} \Delta \text{pH}^{-1}$. Se determina a través de una curva de titulación. Obedece a la capacidad amortiguadora de la materia orgánica, en primer lugar, y también de los aluminosilicatos e hidróxidos de Al y Fe.

La *capacidad neutralizante de la acidez (CNA)* es la cantidad de ácido que es necesario añadir al suelo para disminuir el pH a un cierto valor (Van Breemen *et al.*, 1983). Ese valor depende del objetivo planteado. Según estos autores el valor de pH sería 5 para suelos agrícolas y 3 en suelos forestales. Según Hartikeinen (1985) el valor debería ser de pH 3,8 para evitar la toxicidad del Al y los daños biológicos. Su determinación no está totalmente estandarizada y en general utiliza HCl, HNO_3 o H_2SO_4 , es decir ácidos fuertes.

En los párrafos subsiguientes se desarrollarán algunos conceptos vinculados con estas determinaciones.

3.1. pH

El pH actual del suelo puede tomar valores extremos entre 3 y 10, aunque los valores más frecuentes están comprendidos en el rango de 4 a 8. Es ampliamente aceptado que condiciones de neutralidad o ligera acidez son apropiadas para el crecimiento de la mayoría de las plantas. Sin embargo, es sumamente amplia la literatura donde se citan rangos de pH de tolerancia y óptimos para las especies. En la Tabla 4 se señalan pH óptimos y algunos rangos de tolerancia para especies vegetales de importancia económica.

Cabe aclarar que los valores de pH como los citados en la Tabla 4, son sólo orientativos, ya que el nivel crítico informado por diferentes autores es variable y posiblemente esté relacionado con otras propiedades edáficas como los niveles de Al y Mn, el contenido de materia orgánica y particularmente, el material genético vegetal utilizado, debido a sus exigencias nutricionales y tolerancia a la toxicidad. A título de ejemplo para el caso de la soja, Weisz *et al.* (2003) verificaron incrementos de rendimiento hasta valores de pH 6,0 en suelos de Carolina del Norte en EEUU. Pierce y Warncke (2000) informaron un valor crítico de 5,9 en suelos de Michigan por debajo del cual habría respuesta al encalado. Bell (1996) sugirió que dicho valor es 5,1 en suelos de Lousiana de alta meteorización, mientras que Caires *et al.* (1998) no obtuvieron respuesta al encalado aún con niveles de pH de 4,5 y 32% de saturación de bases en Brasil. Estos antecedentes sugieren que el pH puede tener connotaciones distintas en diferentes tipos de suelos y sistemas productivos, mostrando lo inconveniente de la extrapolación de niveles críticos para cualquier especie. A pesar de las posibles limitaciones de este indicador, el pH del suelo es la principal herramienta utilizada mundialmente para diagnosticar problemas de acidez.

Existen diversos protocolos para la determinación del pH. Cuando se determina en suspensión suelo:agua (ó suelo: CaCl_2 0,01-0,02 M) de 1:1 a 1:2,5,

es llamado “pH actual” o “real pH” en inglés. Si bien el método más difundido es la determinación del pH del suelo en suspensiones suelo:agua, el uso de suspensiones suelo:CaCl₂ ha sido recomendado como más estable (Zapata Hernández, 2004), sobre todo en suelos con alto contenido de sales (Miller y Kissel, 2010), aunque no se han encontrado ventajas importantes de su utilización en suelos con bajos contenidos de las mismas (Pagani y Mallarino, 2011). Este tipo de determinación evalúa el factor intensidad, como fuera desarrollado en párrafos precedentes.

Tabla 4. pH óptimo y de tolerancia para especies vegetales cultivadas.

| Especie | Óptimo | Rangos de tolerancia para rendimiento satisfactorio |
|---|---------|---|
| Alfalfa (<i>Medicago sativa</i> L.) | 6,5-7,5 | 6,0-8,0 |
| Algodón (<i>Gossypium hirsutum</i> L.) | 5,2-6,0 | 4,8-7,5 |
| Arroz (<i>Oryza sativa</i> L.) | 5,0-7,0 | 4,0-8,0 |
| Avena (<i>Avena sativa</i> L.) | 5,5-7,0 | 4,0-7,5 |
| Caña de azúcar (<i>Saccharum officinarum</i> L.) | 6,0-7,5 | 4,5-8,5 |
| Cebada (<i>Hordeum vulgare</i> L.) | 5,5-7,0 | 5,5-8,8 |
| Centeno (<i>Secal cereal</i> L.) | 5,5-6,5 | 4,0-7,7 |
| Girasol (<i>Helianthus annus</i> L.) | | 6,0-7,5 |
| Maíz (<i>Zea mays</i> L.) | 5,5-7,0 | 5,0-8,0 |
| Soja (<i>Glycine max</i> L. Merr.) | 6,0-7,0 | 4,5-7,5 |
| Sorgo (<i>Sorghum bicolor</i> L.) | 5,5-7,0 | 6,0-7,0 |
| Trébol blanco (<i>Trifolium repens</i> L.) | 6,0-7,0 | - |
| Trébol rojo (<i>Trifolium pratense</i> L.) | 6,0-7,0 | - |
| Trigo (<i>Triticum sp.</i> L.) | 6,0-7,0 | 5,8-8,5 |

Fuente: Porta Casanellas et al., 1999.

La determinación de pH actual, tanto en agua como en CaCl₂, se realiza rutinariamente en los laboratorios. Cuantifica la actividad de H⁺ en la solución externa del suelo (no afectada por la carga de los coloides), pero no informa sobre la acidez de reserva o la capacidad reguladora (buffer) de un suelo. La determinación del pH en suspensiones suelo:KCl 1N, denominada generalmente pH potencial, permite cuantificar la concentración de H⁺ de la solución externa, y adicionalmente los H⁺ que se encuentran adsorbidos en el complejo de intercambio. Esta medida da idea de la reserva de H⁺. A título de ejemplo, 2 suelos pueden tener igual pH actual, por ejemplo 6, y pH potencial 5,8 y 4,5, respectivamente. El segundo suelo tendrá una evolución más desfavorable a futuro y requerirá mayor cantidad de corrector para elevar el pH, debido a la mayor posibilidad de desorción de H⁺ a partir del complejo de cambio.

Cualquiera sea el pH que se determine es muy importante para el diagnóstico saber cuál ha sido la relación suelo:solución. En el caso de pH en agua, los valores siguen la siguiente secuencia de dilución de la suspensión:

$$\text{pH pasta saturada} < \text{pH (1:1)} < \text{pH (1:2,5)} < \text{pH (1:5)}$$

Es decir, al aumentar la dilución aumenta el pH hasta aproximadamente diluciones de 1:5, a partir de donde se mantiene estable.

De la misma manera es necesario conocer el líquido utilizado en la suspensión, pues:

$$pH(KCl\ 1N) < pH(CaCl_2) < pH\ agua$$

Otro aspecto importante a considerar en las determinaciones potenciométricas, que generalmente se utilizan para la determinación del pH, se relaciona con la ubicación de los electrodos (sobrenadante, decantado) y el hecho de medirse en agitación o no.

Estos factores deben tenerse en consideración a la hora de establecer valores de pH umbrales para la toma de decisión. Es por ello que los laboratorios deben informar el protocolo utilizado en la determinación en sus informes, a los fines de la interpretación de los resultados y la posibilidad de comparar situaciones. En la Tabla 5 se ilustra la calificación de los distintos valores de pH. El *pH actual* es generalmente utilizado para decir si un suelo necesita o no corrección mediante la aplicación de enmiendas básicas, pero no para determinar los requerimientos de encalado, es decir la dosis de enmienda necesaria para elevar el pH del suelo a un valor dado. Por esta razón, se han desarrollado numerosos métodos analíticos tendientes a determinar la cantidad de enmienda necesaria para neutralizar la acidez edáfica. Éstos incluyen incubaciones de suelo, titulaciones directas, soluciones buffers, cálculos del porcentaje de saturación básica, entre otros.

Tabla 5. Clasificación del pH actual y potencial de los suelos.

| pH actual (suelo:agua 1:1) | pH potencial (suelo:KCl 1:1) |
|--------------------------------|--------------------------------|
| Calificación ⁽¹⁾ | Calificación ⁽²⁾ |
| < 3,5 ultra ácido | < 4,0 extremadamente ácido |
| 3,5-4,4 extremadamente ácido | 4,0-4,9 fuertemente ácido |
| 4,5-5,0 muy fuertemente ácido | 5,0-5,9 moderadamente ácido |
| 5,1-5,5 fuertemente ácido | 6,0-6,9 ligeramente ácido |
| 5,6-6,0 moderadamente ácido | 7,0 neutro |
| 6,1-6,5 ligeramente ácido | 7,1-8,0 ligeramente alcalino |
| 6,6-7,3 neutro | 8,1-9,0 moderadamente alcalino |
| 7,4-7,8 ligeramente alcalino | 9,1-10,0 fuertemente alcalino |
| 7,9-8,4 moderadamente alcalino | > 10,1 extremadamente alcalino |
| 8,5-9,0 fuertemente alcalino | |
| > 9,0 muy fuertemente alcalino | |

Fuente: ⁽¹⁾Soil Survey Division Staff (SSDS), 1993; ⁽²⁾Fassbender, 1982.

3.2. Curvas de titulación e incubaciones

El factor capacidad o capacidad buffer es variable a lo largo de la escala de pH. En la Figura 6 pueden verse las diferentes fuentes de acidez puestas en

juego a lo largo de dicha escala, mostrando diferentes tramos donde el agregado de álcali o ácido no modifica el valor de pH. Algunos métodos de requerimientos de encalado son las titulaciones directas empleando adiciones simples de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Algunos estudios en este sentido son los de Liu *et al.* (2005) y Kissel *et al.* (2007). Estos métodos se basan en el supuesto que el incremento de pH de un suelo es lineal con la adición de una base en el rango entre 5 y 6,5 (Liu *et al.*, 2005; Hoskins y Erich, 2008). En la Figura 7 se ilustra el cálculo de requerimiento de encalado en forma gráfica.

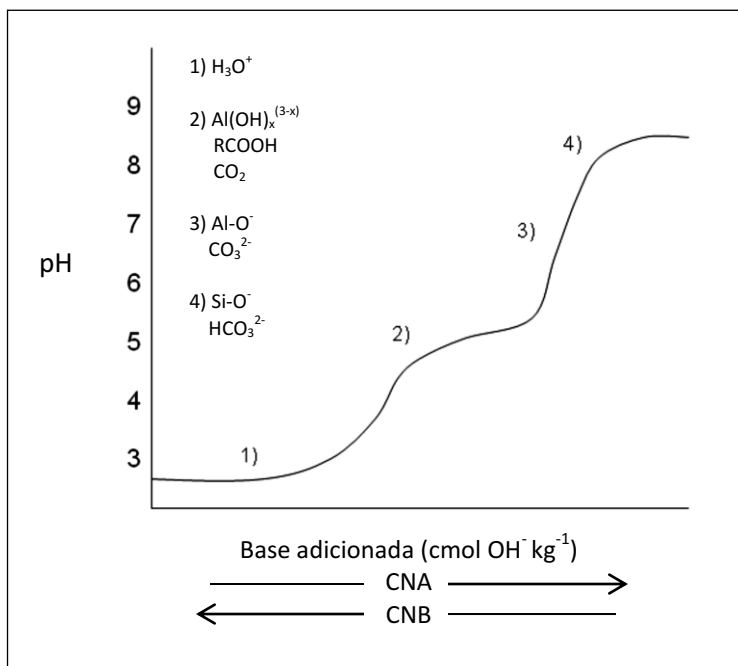


Figura 6. Representación esquemática de la curva de titulación de un suelo con una base. Se indican las diferentes fuentes de acidez presentes en un suelo que son neutralizadas durante la titulación. CNA: capacidad neutralizante de acidez, CNB: capacidad neutralizante de basicidad. Fuente: adaptado de Zapata Hernández, 2004.

La capacidad buffer del suelo depende fundamentalmente del contenido y la naturaleza de los coloides inorgánicos y orgánicos, así como de los cationes intercambiables. Las *incubaciones* de suelo consisten en la adición de diferentes dosis de CaCO_3 u otra base en forma pura a un suelo. Luego el mismo se humedece hasta condiciones óptimas y es incubado en diferentes condiciones, según cada protocolo, hasta alcanzar un estado de equilibrio.

Esto también es variable, en los diferentes protocolos se utilizan métodos expeditivos con hervido por pocos minutos hasta periodos de semanas a meses, dependiendo de varios factores. Al cabo del tiempo estipulado el requerimiento de encalado puede ser determinado como se muestra en la Figura 7.

El requerimiento de encalado determinado con esta metodología en laboratorio muchas veces no refleja (generalmente subestima) las necesidades de corrector a campo, por lo que se han propuesto factores de corrección con el fin de adaptar la información generada en condiciones controladas a condiciones de producción. Si bien este método se sugiere como ideal, es impráctico como

análisis de rutina por laboratorios comerciales. Por lo tanto solo se lo utiliza como patrón para calibrar otros métodos más rápidos y convenientes (Hoskins y Erich, 2008; Vázquez y Pagani, 2015).

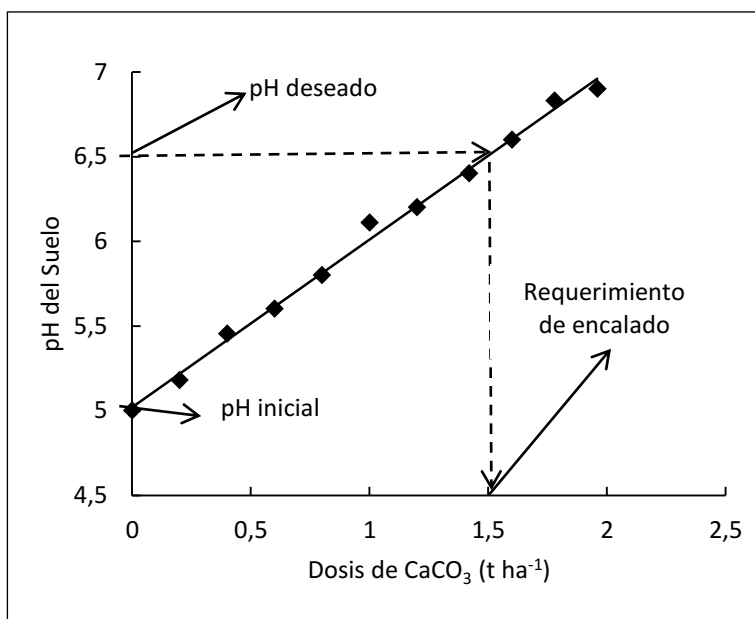


Figura 7. Determinación de requerimientos de encalado mediante incubación de suelo. El ejemplo utiliza un pH deseado de 6,5 partiendo de un suelo de pH 5, arrojando una necesidad de CO₃Ca de 1.500 kg ha⁻¹. Fuente: adaptado de Vázquez y Pagani, 2015.

Otra metodología utilizada para determinar acidez intercambiable y necesidades de encalado es la titulación simple (por única vez) con BaCl₂-Trietanolamina a pH 8,2 (Bhumbla y McLean, 1965; Dietzel *et al.*, 2009; Vázquez y Pagani, 2015). Si bien este método es muy efectivo para cuantificar la acidez de reserva de un suelo, no es comúnmente empleado por laboratorios comerciales debido a su laboriosidad. Además, algunos resultados han sido desalentadores acerca de su utilidad para determinar requerimientos de encalado a campo (Pagani y Mallarino, 2012a).

En un trabajo de Bennardi *et al.* (2015) se seleccionaron 9 suelos bonaerenses y 1 pampeano, a los que se les efectuaron evaluaciones químicas y fisicoquímicas, y sobre los que se llevaron a cabo curvas de titulación alcalinas y ácidas mediante el agregado de cantidades crecientes de KOH 0,2 M, y HNO₃ 0,2 M, respectivamente, regulando la fuerza iónica del medio y posterior incubación expeditiva. El pH actual y potencial original de los suelos evaluados variaba entre 5,27 y 6,52, y entre 4,62 y 5,04, respectivamente, y la clase textural entre franco-arcillosa y franco-arenosa. En todos los suelos estudiados, el pH se relacionó en forma lineal con el agregado de álcali y de ácido. Los resultados de las curvas de titulación alcalina señalan la existencia de suelos cuyo poder amortiguador puede agruparse de acuerdo a la condición textural. A los fines de facilitar el diagnóstico en laboratorios de rutina, los autores procedieron a la selección del mejor modelo de regresión lineal multivariable que relacione la pendiente "b" de las curvas de titulación con las distintas propiedades edáficas (CIC, pH actual, pH potencial, materia orgánica y contenido de arcilla) de determinación sencilla y

habitual en este tipo de laboratorios. Se ensayaron todos los casos posibles, de 1 a 5 variables. Se utilizó para la selección el criterio del coeficiente de determinación (R^2) (ajustado por número de variables del modelo) y significancia estadística de los coeficientes de regresión parciales. Para el caso de la capacidad buffer alcalina el mejor modelo obtenido fue el siguiente (XXII):

$$b = 0,03798 - 0,00262 MO - 0,00033 a \quad R^2 = 91,02 \%$$

(XXII)

Siendo:

b: pendiente de la curva de titulación alcalina ($\Delta pH/mmól KOH 0,2 M kg^{-1}$)

MO: materia orgánica (%)

a: arcilla (%).

El modelo permite constatar que la incidencia de la MO es superior a la del contenido de arcilla, a la vez, que la MO presenta un mayor coeficiente de variación que esta última. Por lo tanto, si consideramos variaciones en su contenido, el modelo permite inferir, a modo de ejemplo, que un aumento de 2 a 3% de MO, a igualdad de contenido de arcilla, por ejemplo 22% (que es el valor promedio de los suelos estudiados para esta variable), significaría que la pendiente “b” pase de 0,0255 a 0,0229. Si se repitiera el cálculo para elevar 0,5 unidades de pH una capa arable, esto significaría tener que incrementar la dosis teórica de $CaCO_3$ de 1.950 a 2.200 $kg ha^{-1}$.

Para el caso de la capacidad buffer ácida el mejor modelo obtenido fue el siguiente (XXIII):

$$b = 0,06479 + 0,01272 pH actual - 0,01780 pH potencial - 0,00202 MO - 0,00114 CIC$$

$$R^2 = 98,3 \%$$

(XXIII)

Siendo:

b: pendiente de la curva de titulación ácida ($\Delta pH/mmól HNO_3 0,2 M kg^{-1}$)

MO: materia orgánica (%)

CIC: capacidad de intercambio catiónico ($cmolc kg^{-1}$).

Este modelo podría ser utilizado para prever el proceso de acidificación posterior al encalado, estimando así la residualidad de la práctica.

3.3. Soluciones reguladoras o buffers

Debido a las dificultades prácticas y complejidad de los métodos descritos, se han desarrollado métodos más sencillos y rápidos para determinar requerimientos de encalado en forma indirecta. Entre estos métodos se encuentran las soluciones reguladoras o buffers (mezcla de un ácido débil con una base conjugada) que resisten cambios de pH pero que resultan en una disminución lineal del pH a medida que la acidez potencial del suelo reacciona con el buffer (Sims, 1996; Vázquez y Pagani, 2015). Cuando el buffer se adiciona a una suspensión de suelo ácido y agua, se produce una disminución en el pH del sistema que es proporcional a la acidez de reserva de ese suelo, la cual está

relacionada a la cantidad de cal necesaria para neutralizar dicha acidez. El método más difundido en muchos países es el SMP buffer (Shoemaker *et al.*, 1961) desarrollado en los EEUU. La solución buffer está constituida por p-nitrofenol, trietanolamina, cromato de K, acetato y cloruro de Ca, ajustado a pH 7,5. Se requiere un estudio de calibración regional a campo para determinar la relación entre los requerimientos de encalado y los valores de pH arrojados en suspensiones suelo:agua:buffer (5:5:10). A igualdad de resultado de pH final, las recomendaciones pueden ser muy variables de acuerdo a las características de los suelos. Es muy desaconsejable establecer dosis en función de calibraciones llevadas a cabo en otros ambientes edafo-climáticos. Sin embargo, se ha demostrado que estos métodos pueden ser útiles en suelos de predominio de cargas permanentes de los coloides, debidamente calibrados.

3.4. Valores absolutos y relativos de las bases

En ámbitos templados la acidez del suelo está relacionada con la escasa provisión de nutrientes básicos, más que con otros aspectos como puede ser la eventual toxicidad de Al. Es por esta razón que la elección de la enmienda requiere diagnosticar la suficiencia/deficiencia de K, Ca y Mg en calidad de nutrientes. El método más ampliamente utilizado para determinar si los niveles de estos elementos son suficientes para cubrir las necesidades de un cultivo, es el muestreo y análisis de suelo. Generalmente se recomienda tomar muestras de suelo en áreas lo más homogéneas posible, a la profundidad a la cual las calibraciones de ambos nutrientes fueron desarrolladas (generalmente 0-20 cm). En el laboratorio, las formas solubles e intercambiables de los cationes son extraídas con diferentes soluciones extractantes, generalmente acetato de amonio a pH 7 1N, y su concentración es determinada con espectrofotometría de absorción/emisión atómica o titulación.

Estas evaluaciones de valores absolutos se enmarcan, para un diagnóstico más ajustado, en la saturación básica del suelo ($(S=\sum Ca, Mg, K, Na \text{ intercambiables}/CIC)*100$), considerándose valores apropiados de entre el 60-85%.

Además de la determinación de los contenidos absolutos de las formas intercambiables de K^+ , Ca^{+2} y Mg^{+2} en el suelo, se han propuesto determinaciones de las cantidades relativas de estos cationes. El índice más difundido es el porcentaje de cada catión con respecto a la saturación básica del suelo (suma de bases intercambiables), concepto desarrollado originalmente por Bear y Toth (1948) y luego suscripto por numerosos autores, entre ellos, Zalewska (2003; 2005). De esta manera se propuso el concepto de una "relación ideal" entre algunos de los cationes que se encuentran adsorbidos a la CIC del suelo. Esta relación sugerida originalmente fue de 65% de Ca, 10% Mg, 5% de K y 20% de hidrogeno (H). Dicho concepto fue desarrollado luego de 8 años de trabajo en alfalfa en suelos de Nueva Jersey, EEUU. Si bien esta idea de una relación ideal entre cationes ha sufrido severas críticas por parte de muchos investigadores desde su aparición, actualmente se la considera como parcialmente válida y existen ciertos resultados en la bibliografía donde se ha señalado su utilidad para diagnosticar deficiencia de algunos cationes para la nutrición vegetal (Vázquez y Pagani, 2015). Se aceptan, en términos generales,

saturaciones de cada uno de los nutrientes básicos respecto a la suma total de bases del orden de 65-85% de Ca, 6-12% de Mg y 2-5% de K.

Debe advertirse, sin embargo, que la evaluación de la saturación básica en su conjunto, como la de Ca, Mg o K en particular, empleando el método del acetato de amonio 1N pH 7, ampliamente difundido en el mundo y en Argentina, puede conducir a errores en el diagnóstico (Vázquez y Pagani, 2015). La regulación a pH 7 en un suelo ácido, provoca un aumento artificial de la CIC, a través del aumento de las cargas variables de los coloides del suelo, resultando en porcentajes de saturación de estas bases bajos pero irreales. Es por este motivo que en suelos ácidos o tratados con correctores básicos deben utilizarse para la evaluación de la CIC, técnicas analíticas sin tamponado, poco difundidas en Argentina. Millán *et al.* (2010) evaluaron este efecto para suelos del ámbito pampeano, corroborando el hecho. Bajo este principio se propone utilizar en lugar de la CIC, la denominada capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE) determinada con cloruro de potasio (KCl 1 N), siendo:

$$CICE = \sum Ca, Mg, K, Na, Al$$

$$Saturación\ de\ bases\ (\%) = (\sum Ca, Mg, K, Na) * 100 / CICE$$

Zalewska (2008) informó que para girasol, la saturación óptima sería de 60% de Ca, 8,4% de Mg y 4,2% de K. Saturaciones potásicas por debajo de 3% y por encima de 8% resultarían en considerables reducciones de rendimiento. La autora establece que la relación de saturación de Mg:K debe ser del orden de 2:1 para maximizar el rendimiento de éste y otros cultivos (Zalewska, 2003, 2005). Cabe destacar, sin embargo, que estos valores pueden cambiar considerablemente con la naturaleza coloidal en distintos suelos. Por ejemplo, Kamprath (1984) concluyó a través de un número de estudios, que saturaciones cálcicas de 20-30%, con 1 cmol_c kg⁻¹ de Ca intercambiable en suelos altamente meteorizados, dominados por caolinita y óxidos, fueron suficientes para la nutrición de la mayoría de las especies. Esto demuestra que las cifras citadas, son sólo orientativas, y en principio, no válidas para suelos muy evolucionados de ambientes subtropicales/tropicales.

La saturación de cada uno de estos cationes en el complejo de intercambio, redundante en relaciones particulares entre los elementos básicos. Si bien no existen calibraciones regionales en el país y considerando que es común encontrar variación de los umbrales según otras condiciones edafo-climático-culturales, pueden, sólo a título de ejemplo, citarse algunos criterios de diagnóstico elaborados a partir de una amplia revisión bibliográfica (Tabla 6).

Tabla 6. Umbrales críticos orientativos de relaciones entre cationes intercambiables.

| Relación de cationes intercambiables | Umbral crítico (relación en cmol kg ⁻¹) |
|--------------------------------------|--|
| Mg/K | 7-11/1 |
| Ca/Mg | 3-15/1 |
| Ca/K | 13/1 |

Un valor superior a estos umbrales indicaría deficiencias relativas de los elementos del denominador. Por ejemplo, altos niveles de K a causa de un elevado contenido de micas e illita en la fracción mineral en el suelo, provocarían deficiencias inducidas de Ca y, particularmente, Mg. Esta situación está presente en muchas áreas de la región pampeana. Otros factores como baja temperatura, baja disponibilidad de P y condiciones de saturación hídrica, son predisponentes a estas deficiencias. El problema principal que presenta este tipo de índices relativos es que su empleo puede derivar en conclusiones erróneas respecto a la suficiencia de ambos nutrientes. Esto ocurre porque una misma relación puede significar deficiencia o suficiencia de ambos nutrientes. Por ejemplo, si se consideran 2 suelos, uno con $5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de Ca^{+2} y $0,5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de Mg^{2+} y otro con $15 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de Ca^{+2} y $1,5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de Mg^{2+} , ambos presentan la misma relación Ca/Mg, sin embargo, el primer suelo seguramente será deficiente en ambos cationes mientras que el segundo presentará niveles adecuados de Ca y Mg para el crecimiento de la mayoría de las plantas. Es por esta razón que estas relaciones son evaluaciones complementarias a las de los valores absolutos para un correcto diagnóstico.

La literatura internacional es controvertida en el empleo de la saturación de las diferentes bases como elemento de diagnóstico. Varios autores, entre ellos Oliveira y Parra (2003), demostraron que grandes variaciones en la saturación de estos cationes tuvieron poca influencia sobre el rendimiento de especies cultivadas. De la misma manera, otros autores como Oliveira (1993), desestimaron el empleo de la relación Ca/Mg con este fin. Sin embargo varias investigaciones, entre ellas las de Muñoz Hernández y Silveira (1998), Büll *et al.* (1998), Anjos Reis *et al.* (1999), Borie *et al.* (1999), Demanet *et al.* (1999) y Loide (2004), por el contrario, verificaron la importancia de la saturación particular de estos cationes y sus relaciones, en el desarrollo de otras especies. Estos resultados permitirían concluir que el diagnóstico de suficiencia/deficiencia de los nutrientes básicos, debe ser calibrado para cada ambiente y cultivo a desarrollar, no pudiendo hacerse generalizaciones en este sentido, si bien los datos bibliográficos pueden servir de orientación para situaciones de cultivo/suelo comparables.

Estas evaluaciones de la dotación absoluta y relativa de las bases, en su carácter de nutrientes, puede emplearse a la hora de decidir la elección de una enmienda. A título de ejemplo, si es necesario corregir la acidez de un suelo y éste presenta una concentración relativa de Mg por debajo de lo normal, y por el contrario alta de Ca, deberá optarse por dolomita y no caliza, pues esta última aumentará el pH pero empeorará la dotación relativa de estos elementos, ya que la caliza sólo posee Ca.

3.5. Cálculo de la necesidad de corrector en suelos de muy baja saturación básica

Cuando la situación de acidez es extrema, por ejemplo en suelos de tipo Oxisol y Ultisol, y el porcentaje de saturación básica es muy bajo, problemática asociada a suelos de regiones tropicales y subtropicales, el objetivo del encalado puede ser reducir la acidez y elevar la saturación básica en su conjunto. En tales

casos, puede emplearse un cálculo simple para estimar la cantidad de corrector (CaCO_3) a utilizar (Van Raij, 1991) (XXIV):

$$NC = \frac{CICE (V2 - V1)}{100} \times f$$

Siendo: (XXIV)

NC: necesidad de corrector (CaCO_3 (t ha^{-1}))

CICE: capacidad de intercambio catiónico efectiva ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)

V2: saturación básica deseada (%)

V1: saturación básica real (%)

f: 100/eficiencia química del corrector (%) (concepto que se abordará más adelante).

Por ejemplo, en un suelo con $15 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de CICE, 40 % de saturación básica real, 60% de saturación deseada y un corrector con 85% de eficiencia química, se tiene (XXV):

$$NC = 15 (60 - 40)/85 = 3,5 \text{ t ha}^{-1} \quad (\text{XXV})$$

En caso de utilizar otro producto deberá corregirse el resultado según la Tabla 7. Algunos autores modifican el resultado obtenido por esta ecuación, a través de un factor, con la finalidad de considerar reacciones paralelas de los correctores en la neutralización del Al no intercambiable relacionado con la materia orgánica (Cochrane *et al.*, 1980). Estos autores proponen para el cálculo la siguiente expresión (XXVI):

$$NC = 1,8 (Al - PSD) CICE (V2 - V1) / 100 \quad (\text{XXVI})$$

Siendo:

NC: necesidad de corrector (CaCO_3 (t ha^{-1}))

Al: aluminio intercambiable ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)

PSD: porcentaje de saturación de acidez deseado

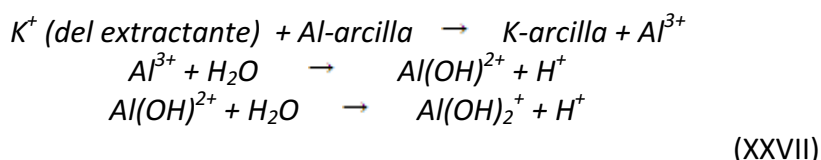
CICE: capacidad de intercambio catiónico efectiva ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)

V2: saturación básica deseada (%)

V1: saturación básica real (%).

En este tipo de suelos ácidos otro elemento de juicio es el porcentaje de Al intercambiable. Las diferentes especies toleran cantidades variables de saturación con Al intercambiable. En la literatura se citan valores de saturación de Al < a 10-25% como aceptables para la mayor parte de las especies (Espinosa y Molina, 1999). Por ejemplo, trigo y soja no toleran porcentajes de Al intercambiable > 10%, sorgo al > 20% y maíz al > 25% (Carver y Ownby, 1995; Kollmeier *et al.*, 2000; Villagarcía *et al.*, 2001). Según los umbrales informados por otros autores (Sosa, 1994; Casierra Posada y Aguilar Avendaño, 2007) valores superiores a $1,24 - 2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ($11,16 - 18 \text{ mg kg}^{-1}$) ocasionan efectos tóxicos para diferentes especies.

El Al *intercambiable* puede evaluarse en extracciones con KCl, que es otra forma de cuantificar la acidez intercambiable, dado que son los H^+ ligados a este elemento los que se cuantifican en el pH evaluado en estas extracciones, debido a su hidrólisis (XXVII):



A partir de esta determinación puede estimarse la saturación de Al como sigue (XXVIII):

$$\text{Saturación de Al (\%)} = \frac{\text{Al intercambiable (cmol}_c \text{ kg}^{-1})}{\text{CICE (cmol}_c \text{ kg}^{-1})} \times 100
 \tag{XXVIII}$$

Espinosa y Molina (1999) han propuesto la siguiente expresión en relación con este objetivo (XXIX):

$$\text{CaCO}_3 (\text{t ha}^{-1}) = \text{factor} \times \text{Al (cmol}_c \text{ kg}^{-1})
 \tag{XXIX}$$

Siendo el factor un valor entre 1,5-2, pero que debe ajustarse en cada sistema. Este cálculo también puede variar de acuerdo a la tolerancia del cultivo al Al, pudiendo en cultivos tolerantes reducirse la dosis.

4. TIPOS DE ENMIENDAS CALCÁREAS Y TECNOLOGÍA DEL ENCALADO

4.1. Productos correctores

La práctica de la corrección de acidez es sumamente antigua. Los productos correctores o enmiendas más utilizados han sido la cal viva o apagada, minerales como la calcita y la dolomita, algunos residuos industriales, entre otros. Estos productos que contienen Ca y/o Mg en diferentes proporciones han dado origen a la práctica denominada vulgarmente *encalado*. La aplicación de materiales básicos, produce 2 efectos en el suelo, uno meramente nutricional, que es el suministro de Ca y/o Mg, y otro, un incremento en el pH del suelo, neutralizando los H⁺ y disminuyendo la solubilidad del Al³⁺. En la Tabla 7 pueden verse la composición química y el poder neutralizante, equivalente al CaCO₃, establecidos por la Norma 22451 (IRAM, 1997). Si bien el pH del suelo podría elevarse a través del agregado de otros compuestos, generalmente se emplean los cálcico/magnésicos con el objetivo de reponer estos elementos con funciones nutricionales para los cultivos y la microflora, a la vez que estructurantes del suelo. Los valores de equivalentes de CaCO₃ presentados son considerados teóricos ya que algunos estudios como el de Alcarde y Rodella (1996) demostraron que la presencia de fosfatos, sulfatos o de cristales de Si en los productos correctores, podrían modificar esta equivalencia teórica.

Para agregar CaCO₃ puede utilizarse caliza, roca sedimentaria química con alto contenido de calcita, la cual contiene alrededor de 40% de CaCO₃, o dolomita, que posee alrededor de 21% de CaCO₃ y 13% de MgCO₃. Estos valores son variables por tratarse de productos de minería. De la misma manera puede utilizarse conchilla molida, que cuenta con un porcentaje de CaCO₃ mayor al 90%. La magnesita es un mineral con MgCO₃, que en su forma pura contiene 28,5% de Mg.

Tabla 7. Equivalentes en carbonato de calcio de los materiales calcáreos más utilizados para uso agropecuario (Norma IRAM 22451) y contenido de Ca y Mg más frecuente.

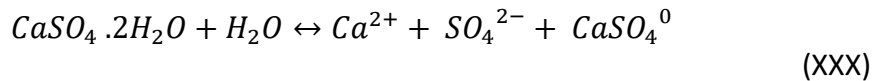
| Tipo | Designación IRAM | Composición química | Equivalente en |
|------|---------------------------------|--|------------------------------------|
| | | | CaCO ₃ ----- % ----- |
| I | Caliza | CaCO ₃ | 100 |
| II | Dolomita | CaCO ₃ .MgCO ₃ | 100x + 119y * |
| III | Conchilla | CaCO ₃ | 100 |
| IV | Cal viva calcítica | CaO | 178 |
| V | Cal viva dolomítica | CaO.MgO | 178x + 250y |
| VI | Cal hidratada cálcica (apagada) | Ca(OH) ₂ | 135 |
| VII | Cal hidratada dolomítica | Ca(OH) ₂ .Mg(OH) ₂ | 135x + 172y |

* x e y representan la composición porcentual de cada componente (CaCO₃; MgCO₃).

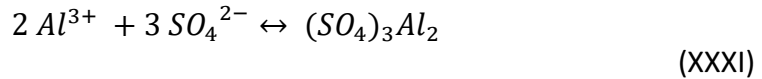
Existen también arcillas calcáreas, que son depósitos no consolidados de CaCO₃ y son denominadas margas, poseen gran cantidad de impureza y en general se los comercializa con alto porcentaje de humedad lo que dificulta la aplicación. La cal viva (CaO) se obtiene por calcinación del CaCO₃, es un producto caustico y de alta higroscopicidad, aunque de gran velocidad de reacción y poder de neutralización. La cal apagada (Ca(OH)₂) se obtiene hidratando la cal viva. Existen otros productos utilizados con este fin, tales como espumas azucareras, residuos calcáreos de la fabricación del papel, la cola de cal, un subproducto de la fabricación del cemento y residuos de la industria del acero, que contienen elevados porcentajes de silicatos de Ca y Mg, conocidos como Escorias Thomas, las que además se caracterizan por un cierto contenido de P, por lo que son usados como fertilizantes fosforados. Debe tenerse en consideración que los carbonatos adolecen de muy baja solubilidad, por lo que deben aplicarse finamente molidos, mientras que la cal es altamente soluble. Este aspecto cobra relevancia en planteos de siembra directa, pues las aplicaciones superficiales deben movilizarse a capas más profundas para ejercer efecto. Esto también debe considerarse cuando se aplican en suelos no muy ácidos donde se dificulta la disolución.

El yeso (CaSO₄.2H₂O) también es utilizado para el tratamiento de suelos ácidos. Se trata de un producto mineral abundante en yacimientos naturales, generalmente de origen evaporítico-sedimentario. Puede obtenerse también como subproducto industrial en la fabricación de fertilizantes fosforados (superfosfato triple, fosfatos amónicos) donde la roca fosforada es atacada con H₂SO₄. Si bien se trata de una sal neutra y no modifica inicialmente el pH, tiene la ventaja de aportar Ca (17-20%) y S (14-18%), 2 nutrientes altamente exigidos por las leguminosas, especies sensibles a la acidez por lo que se las encala con frecuencia cuando se cultivan en estas condiciones. Otro aspecto a destacar es su mayor solubilidad respecto de los carbonatos. El yeso tiene una solubilidad de 2,5 g l⁻¹, mientras que el CaCO₃, 0,013 g l⁻¹, a 25°C. Cuando se tratan suelos trabajados en siembra directa no existe la posibilidad de mezclar el corrector con el suelo, y las aplicaciones superficiales de carbonatos tienen escasa probabilidad de corregir problemáticas subsuperficiales. La combinación de los mismos con

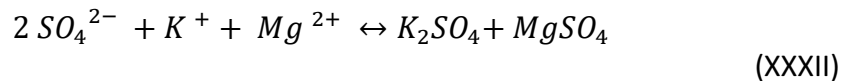
yeso, permiten el aporte de Ca a capas inferiores. La reacción de disolución del yeso es como sigue (XXX):



El CaSO_4^0 sin disociar se puede mover a través del perfil, mientras que el Ca^{2+} en solución puede intercambiarse en el complejo de cambio, liberando Al^{3+} . Este Al^{3+} forma un par iónico con los sulfatos y puede migrar en el perfil, disminuyendo la toxicidad de este elemento en el ambiente radical, como se describe en la siguiente reacción (XXXI):

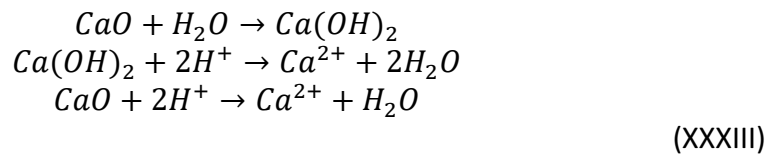


Paralelamente, los cationes adsorbidos (K^+ , Mg^{2+}) intercambiados con el Ca^{2+} del yeso agregado, luego también forman pares iónicos con los sulfatos y migrando de esta manera, enriquecen en cationes básicos las capas subsuperficiales. La reacción se describe a continuación (XXXII):

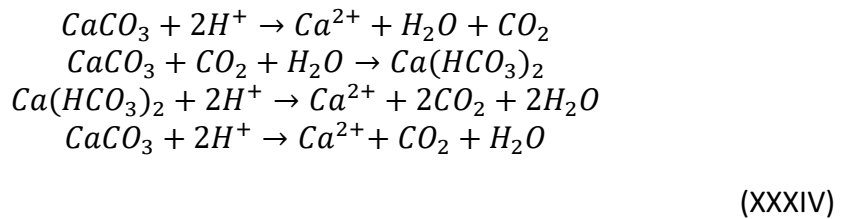


4.2. Reacción de los correctores

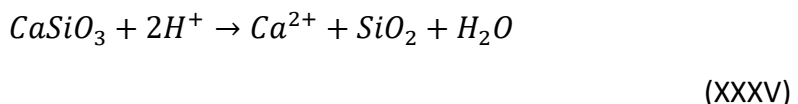
Las reacciones de neutralización para el CaO se presentan a continuación (XXXIII):



La reacción del CaCO_3 es la siguiente (XXXIV):



Los silicatos de las escorias básicas, subproducto de la industria del acero, reaccionan en el suelo de forma aún más lenta que los CaCO_3 y lo hacen de la siguiente manera (XXXV):



La disolución de los materiales de encalado también depende del tamaño de partícula. Es así que la eficiencia química (EQ) se define como el *porcentaje del producto corrector que reacciona en forma inmediata*. Dicha eficiencia depende de la pureza del producto y el tamaño de partícula. De

acuerdo a la Norma IRAM 22451 (Tabla 8) la eficiencia será muy baja para productos con tamaños de partícula mayores a 250 µm y del 100% para partículas de 75 µm o menores. La eficiencia química puede calcularse de la siguiente manera (XXXVI):

$$EQ (\%) = P \times \text{Sumatoria } (\% \text{ de } c/\text{tamaño} \times \text{eficiencia relativa})$$

Siendo:

(XXXVI)

EQ: eficiencia química

P: pureza del material (tanto por uno).

A título de ejemplo si un material fuera 85% puro y tuviera 40% de partículas de 850 µm y otro 60% de 425 µm, el cálculo sería:

$$EQ (\%) = 0,85 \times [(40 \times 0,17) + (60 \times 0,30)]$$

$$EQ = 21,08 \%$$

Este cálculo permite a su vez estimar la dosis a emplear. Si la dosis recomendada para un producto 100% puro y con tamaño de partículas < 75 µm fuera de 1.000 kg ha⁻¹, y se contara con otro producto de eficiencia química de 21,08%, la cantidad a agregar sería:

$$\text{Cantidad a agregar} = 1.000 \times 100/21,08 = 4.743,8 \text{ kg ha}^{-1}$$

Este cálculo sólo tiene en consideración el poder neutralizante en el corto plazo. Sin embargo como se verá también en este capítulo, pueden existir algunos efectos adversos secundarios en dosis elevadas, los cuales deben analizarse antes de la toma de decisión. Las tasas de aplicación de los materiales para encalar van desde unos cientos de kg ha⁻¹, hasta cifras del orden de las 4-6 t ha⁻¹ o superiores de producto. Las cantidades requeridas varían de acuerdo al criterio del empleo de estos productos.

Tabla 8. Granulometría y eficiencia relativa de los materiales calcáreos para uso agropecuario (Norma IRAM 22451).

| Tamiz IRAM (µm) | Eficiencia relativa |
|--------------------|---------------------|
| 850 | 0,17 |
| 425 | 0,30 |
| 250 | 0,55 |
| 150 | 0,80 |
| 75 | 1,00 |
| < 75 | 1,25 |

En caso de suelos de pH muy bajo, donde el objetivo es reducir la acidez, la cantidad a aplicar depende justamente de la acidez actual y potencial del suelo, su poder buffer, así como del pH o porcentaje de saturación básica que se desean alcanzar. Mientras que en situaciones donde la acidez no es pronunciada,

la cantidad y tipo de corrector a elegir, dependerán de la necesidad de Ca y/o Mg, analizados desde el punto de vista de la nutrición vegetal. En general las cantidades a que se arriba en este segundo caso son significativamente menores. Vázquez *et al.* (2002) demostraron que en suelos de la provincia de Buenos Aires, la alfalfa respondió en forma diferencial en algunos casos, al agregado de caliza y dolomita (Figura 8) demostrando la necesidad específica de alguna de las bases, mientras que en otros casos la respuesta a estos productos fue equivalente.

Las características de calidad de los materiales encalantes es muy diversa en Argentina, ya sea por su pureza, tamaño de partículas como por el contenido de humedad con que se comercializa. Estos aspectos deben tenerse en cuenta a la hora de comparar los costos de materiales alternativos en el mercado. Los materiales húmedos no sólo disminuyen el contenido por unidad de peso de sustancias de interés en el producto, sino que dificultan su aplicación, produciendo atores en las máquinas aplicadoras.

Loide (2004), Järvan (2004) y Järvan y Põldma (2004) demostraron la incidencia del tipo de corrector sobre el rendimiento de diversas especies, a igualdad de dosis, explicando el fenómeno a través del pH alcanzado en cada caso y el balance catiónico de los mismos. Pagani y Mallarino (2012b) observaron menores incrementos de pH del suelo con dolomita que con calcita (con similares valores de equivalentes de CaCO_3) y explicaron parcialmente este efecto a través de la menor solubilidad del MgCO_3 presente en la dolomita con respecto al CaCO_3 de la calcita. En la Figura 9 puede apreciarse la modificación del pH producido en 3 suelos de la Pcia. de Buenos Aires por el agregado de caliza y dolomita en diferentes dosis (Vázquez *et al.*, 2002).

4.3. Aplicación de los correctores

Estos productos suelen aplicarse al voleo y en cualquier época del año. En general se anticipan algunos meses a los cultivos de mayor sensibilidad, incorporándolos al suelo, para permitir su solubilización, debido a su escasa solubilidad y movimiento en el perfil.

Existen antecedentes de acidificación de cultivos perennes en la banda de fertilización, por lo que es posible aplicar estos productos también en la banda. Cuando se trata de cultivos perennes establecidos, como pasturas plurianuales, la aplicación superficial sin incorporación es de reducida eficiencia. Siempre debe preferirse aplicar el producto previo a la siembra con incorporación. Es recomendable hacer las aplicaciones cuando el suelo está húmedo para facilitar la reacción de disolución. No es conveniente aplicarlo junto con el fertilizante nitrogenado pues se puede provocar la pérdida de NH_3 gaseoso, ni de fosforados debido a la probabilidad de precipitación de este elemento. En especies perennes plantadas a varios metros entre sí, se pueden hacer pozos y mezclar el producto con el suelo antes de la plantación.

En planteos de siembra directa Ciotta *et al.* (2004) y Amaral *et al.* (2004) demostraron que la aplicación en superficie de caliza puede tener efecto hasta los 20 cm de profundidad en condiciones de alta acidez. Farina *et al.* (2000), Caires *et al.* (2003) y Vázquez *et al.* (2008) comprobaron que la aplicación conjunta de caliza y yeso mejora la movilización profunda del Ca, en aplicaciones superficiales de los productos, aun en condiciones moderadamente ácidas.

En la Figura 10 se transcriben los resultados de Vázquez *et al.* (2008) obtenido en columnas de suelo sin disturbar de 20 cm de alto, en un suelo de tipo Hapludol taphoárgico del NO bonaerense, tratado superficialmente con diferentes correctores. Puede observarse que la migración en profundidad del Ca^{2+} aumenta considerablemente en las primeras 5 semanas en los tratamientos con agregado de yeso, respecto a igual dosis de caliza o dolomita.

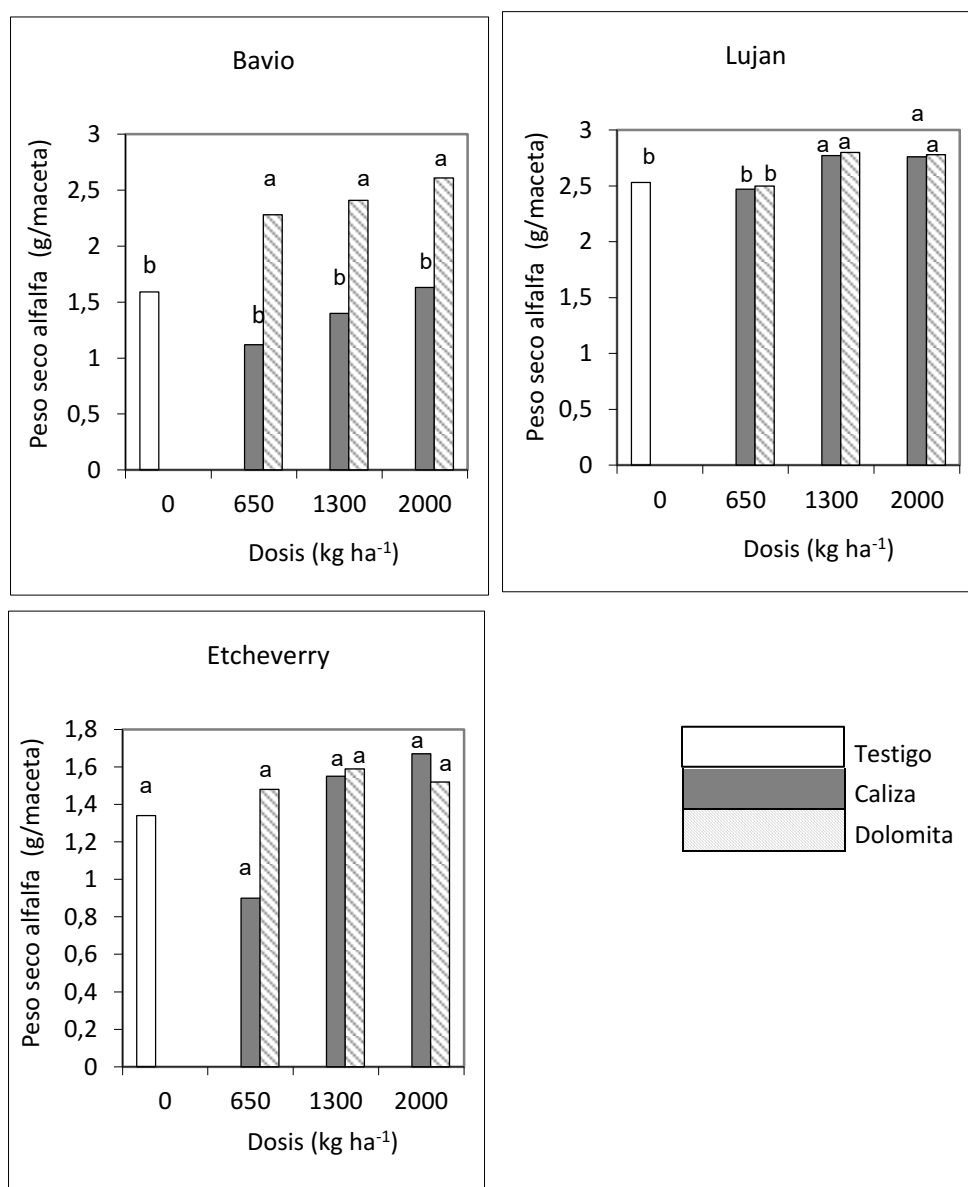


Figura 8. Respuesta de la alfalfa al agregado de caliza (CaCO_3) y dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) en 3 suelos de la provincia de Buenos Aires. Fuente: Vázquez *et al.*, 2002.

Esto demuestra que el yeso provoca un aporte inicial superior de Ca^{2+} en profundidad, lo cual puede ser de sumo interés, por ejemplo para el proceso de nodulación de leguminosas, entre otras cosas.

Vázquez *et al.* (2010, 2012) y Machetti *et al.* (2016) comprobaron respuesta a campo de la práctica del encalado para los cultivos de alfalfa (Figuras 11 y 12) y soja (Figura 13) en suelos de la región pampeana. En algunos casos

resultaron más eficientes las dosis menores de encalado. En el apartado siguiente se expondrán algunas posibles razones.

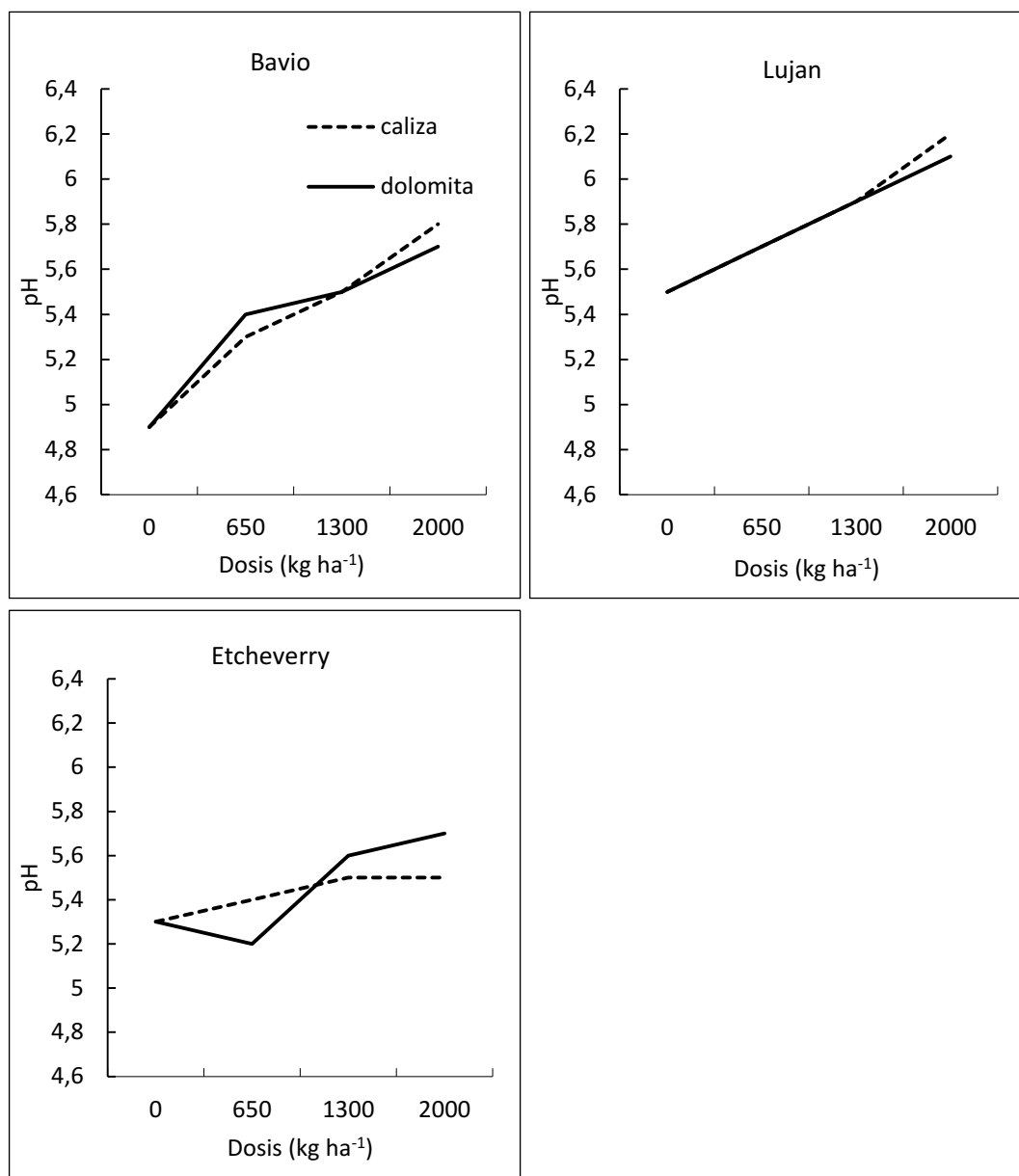


Figura 9. Evolución del pH ante el agregado de 3 dosis de caliza (CaCO_3) y dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{Mg CO}_3$) en 3 suelos de tipo Argiudol típico de la provincia de Buenos Aires.

Fuente: Vázquez et al., 2002.

Numerosos estudios han demostrado extensa variabilidad espacial del pH del suelo y necesidades de encalado dentro de los lotes de producción (Vázquez y Pagani, 2015). Pierce y Warncke (2000) sugieren la conveniencia de la aplicación de los productos encalantes mediante técnicas de agricultura de precisión (manejo de sitio específico a través del empleo de dosis variable) a los fines de evitar sub o sobreplicaciones.

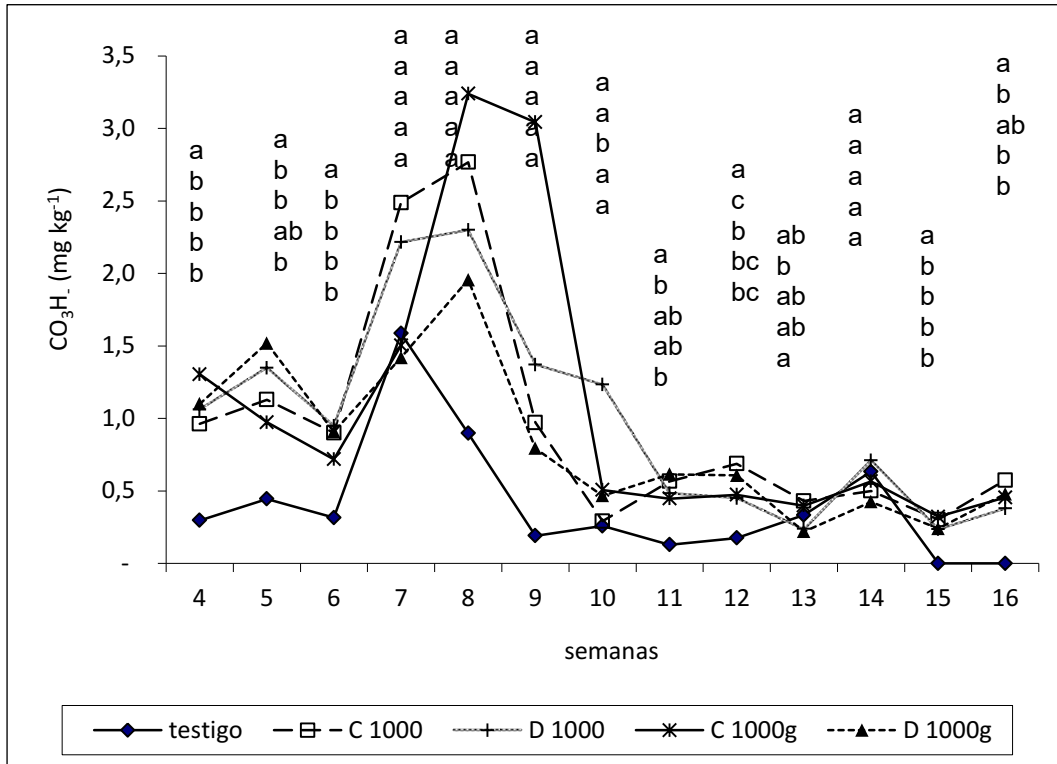


Figura 10. Evolución del Ca^{2+} en lixiviados a través de 16 semanas de incubación. C: caliza, D: dolomita, g: yeso (200 kg ha^{-1}). 1000: dosis de corrector carbonatado (kg ha^{-1}). Fuente: Vázquez et al., 2008.

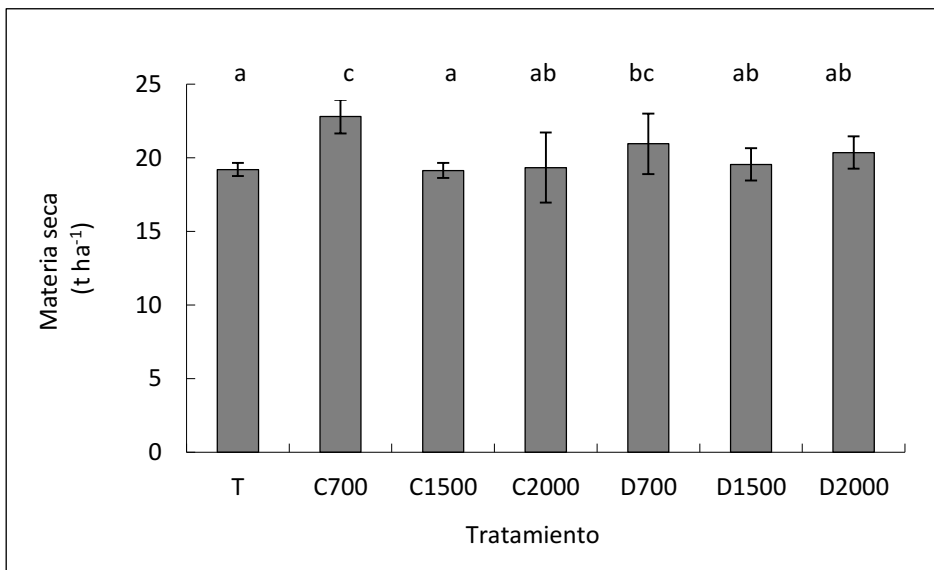


Figura 11. Efecto del tratamiento de encalado sobre la producción de materia seca de alfalfa en 10 cortes en un suelo Hapludol éntico con pH 5,1 de la localidad de Laboulaye, provincia de Córdoba. Letras distintas indican diferencias estadísticas significativas ($p < 0,05$) entre tratamientos. Referencia: T: testigo; C: caliza; D: dolomita. Dosis: 700, 1.500 y 2.000 kg ha^{-1} . Fuente: Vázquez et al., 2010.

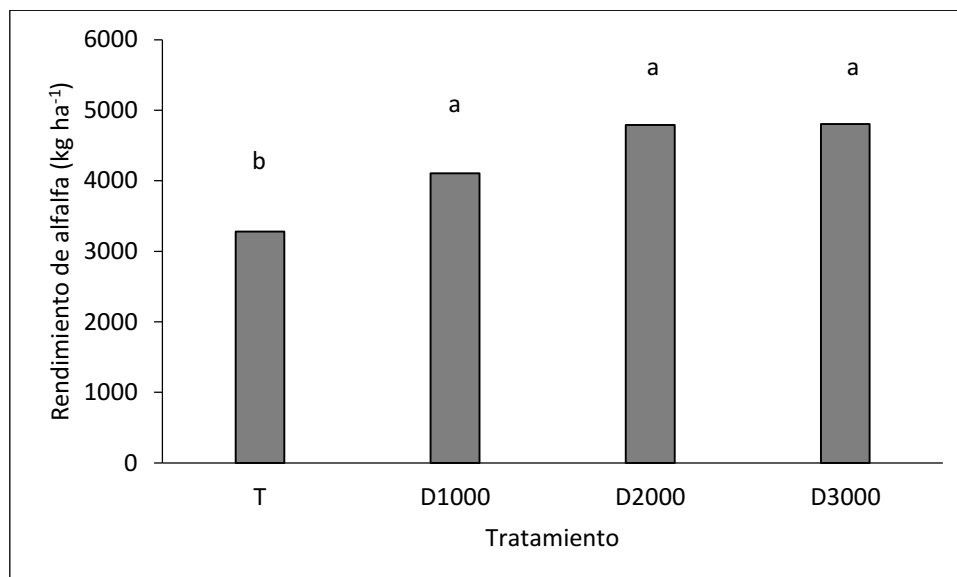


Figura 12. Efecto del tratamiento de encalado sobre la producción de materia seca de alfalfa en 4 cortes en un suelo Hapludol thaptoárgico con pH 5,5 de la localidad de 25 de Mayo, provincia de Buenos Aires. Letras distintas indican diferencias estadísticas significativas ($p < 0,05$) entre tratamientos. Referencia: T: testigo; D: dolomita. Dosis: 1.000, 2.000 y 3.000 kg ha⁻¹. Fuente: Machetti et al., 2016.

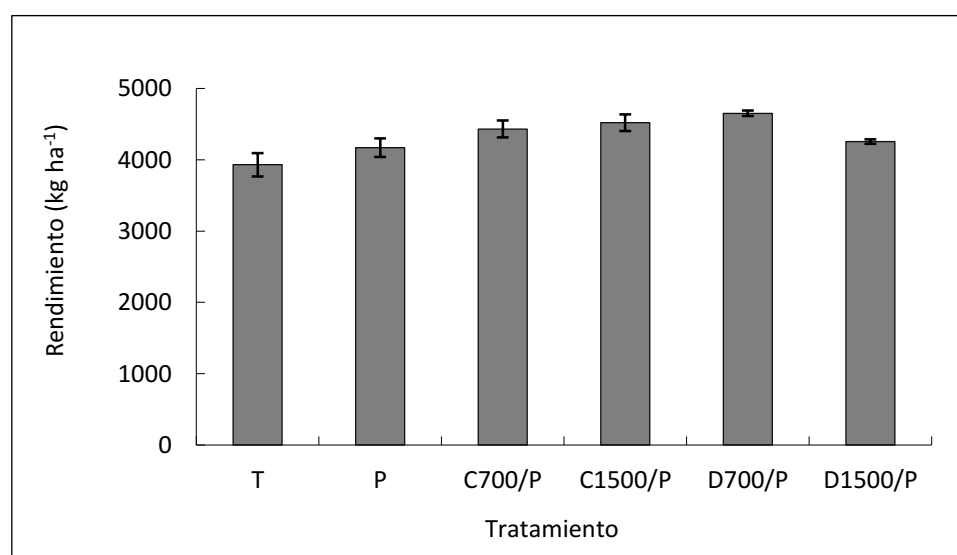


Figura 13. Efecto de los tratamientos de encalado sobre el rendimiento de soja en un suelo Argiudol thaptoárgico con pH 5,7 de Lincoln, provincia de Buenos Aires. Letras distintas indican diferencias estadísticas significativas ($p < 0,05$) entre tratamientos. Referencia: T: testigo; P: 100 kg ha⁻¹ de superfosfato triple; C: caliza; D: dolomita. Dosis de corrector: 700 y 1.500 kg ha⁻¹. Fuente: Vázquez et al., 2012.

En este sentido, Pagani y Mallarino (2012a) determinaron lotes contrastantes en cuanto a variabilidad espacial de pH del suelo, poder buffer y requerimientos de encalado en el estado de Iowa, EEUU. En la misma región, Bianchini y Mallarino (2002) señalaron que la aplicación de cal en forma variable dentro del lote ayudaba a disminuir la variabilidad espacial del pH edáfico.

Al igual que para otros nutrientes, la tecnología de aplicación variable de cal, requiere de un muestreo de suelos intensivo, el cual puede ser en grillas regulares, o mediante el uso de instrumentos que colectan muestras de suelo y

analizan su pH en tiempo real. Además, se requiere de aplicadores que, guiados por sistemas de geoposicionamiento global (GPS) y mapas de prescripción, puedan realizar aplicaciones efectuando cambios de dosis en tiempo real. Si este sistema se utiliza correctamente, puede derivar en ahorros en la cantidad de material calcáreo, mayores eficiencias de uso de la enmienda y, eventualmente, en aumentos en la producción de los cultivos (Vázquez y Pagani, 2015).

Cabe destacar que en algunos casos de suelos encalados se ha demostrado respuesta a la aplicación de fertilizantes fosforados, aun a valores de P extractable no señalados como limitantes para los cultivos. Este hecho deriva de la inmovilización temporaria de P provocada por la precipitación con Ca/Mg contenidos en los correctores. La Figura 13 ilustra una situación de esta naturaleza en un suelo con 24 mg kg⁻¹ de P extractable por método Bray-Kurtz 1.

4.4. Frecuencia de la práctica del encalado

La periodicidad de la aplicación de los correctores va desde frecuencias anuales, en situaciones de elevada acidez y cultivos sensibles, a encalados cada 2-4 años, en situaciones menos limitantes. La periodicidad depende de su residualidad en cada sistema suelo-planta. El efecto residual de los productos correctores depende de la velocidad de su reacción. Entre los factores que intervienen en este proceso pueden mencionarse:

- *condición de clima y suelo: alta humedad así como acidez del suelo favorecen la solubilidad de los correctores, por lo tanto la residualidad de las enmiendas básicas se ve reducida en ambientes con estas características. En este tipo de suelos y en situaciones de texturas gruesas, el movimiento profundo de las bases es mayor, menor la retención de los cationes básicos en el complejo de cambio y por lo tanto se reduce la residualidad*
- *naturaleza química del corrector: los óxidos e hidróxidos de bases fuertes reaccionan más rápido que las sales de bases débiles, tales como los carbonatos, por lo tanto, los primeros serán menos residuales*
- *tamaño de partícula: cuanto menor es el tamaño de partícula, mayor la reacción inmediata y menor la residualidad*
- *dosis del corrector: a menor dosis, menor residualidad*
- *fuentes de acidificación: a mayor exportación de bases por la producción, mayores dosis de fertilizantes o cantidades de contaminantes de carácter ácido, a posteriori de la práctica, menor la residualidad del producto.*

Las determinaciones de rutina en laboratorios de suelos utilizadas para predecir el comportamiento buffer (alcalino y ácido) pueden ser una herramienta simple para la toma de decisión acerca de la dosis a emplear en la práctica del encalado y la periodicidad. Sin embargo debe advertirse que estos resultados deben calibrarse en condiciones de campo antes de su empleo rutinario, pues otras condiciones de los sistemas clima-suelo-planta-tecnología pueden hacer variar las recomendaciones.

4.5. Algunos efectos secundarios del encalado

El aumento del pH del suelo puede acarrear algunos efectos secundarios, entre ellos la modificación de la estabilidad de los agregados del suelo. En suelos con predominio de carga permanente, las propiedades físicas suelen afectarse positivamente. Sin embargo, Vázquez *et al.* (2009) trabajando sobre un suelo Argiudol típico de la Pradera Pampeana de pH actual de 5,1, registraron una reducción del 20% de la resistencia a la penetración en tratamientos con 1.000 kg ha⁻¹ de caliza o dolomita respecto de los testigos sin agregados, pero dosis de 2.000 kg ha⁻¹ de los mismos correctores produjeron valores por sobre dichos testigos. No habiéndose encontrado diferencia estadísticamente significativas ($p < 0,05$) en la variable humedad gravimétrica en la mayor parte de los casos, o ser ésta mayor en los tratamientos de mayor resistencia mecánica, los autores hipotetizan que las diferencias en la resistencia comentadas, pueden ser atribuidas a la acción de los productos correctores sobre la estructura del suelo. Cabe destacar que dosis elevadas de estos elementos podrían promover la acción cementante ejercida por sales poco solubles de los mismos, tal el caso de carbonatos de calcio y/o magnesio. Imbellone (1996), verificó procesos de disolución y recristalización de carbonato de calcio (calcáreo pedogénico), del tipo del material utilizado como enmienda en este trabajo. Condiciones de sobresaturación producidas por la dosis de 1.500 y 2.000 kg ha⁻¹, favorecerían un proceso análogo en el suelo tratado, obturando el espacio poroso y provocando valores de resistencia a la penetración similares e, incluso, mayores a los alcanzados por el testigo sin encalado. Nicora *et al.* (2012) halló resultados comparables en un Hapludol entico franco-arenoso del centro-E de la provincia de Buenos Aires. Otros autores, sin embargo, encontraron respuesta favorable del cultivo de soja a dosis superiores a 4.600 kg ha⁻¹ en suelos de tipo Molisol del SE bonaerense (Barbieri *et al.*, 2010). Es por esta razón que este efecto secundario desfavorable no podría generalizarse y se señala la necesidad de mayor experimentación a nivel local.

En suelos ácidos, con predominio de cargas variables en los coloides, comparables a los del NE argentino, el incremento de pH disminuye las cargas variables positivas y con ellas podría disminuir la estabilidad estructural (Roth y Pavan, 1991). Albuquerque *et al.* (2003) demostraron que si bien ocurre un aumento de la dispersión de arcilla con la dosis de calcáreo en el caso de un suelo del planalto brasileiro, el mayor aporte orgánico originado por el beneficio del encalado, compensa el proceso dispersivo, no alterándose en consecuencia la estabilidad estructural.

Como puede verse, el fenómeno es multivariable y es necesario profundizar en estos procesos para diferentes ambientes edafo-climáticos.

Otro efecto secundario de esta práctica es la variación en la disponibilidad de nutrientes, al margen de los aportados por el encalado. Es ampliamente conocida la modificación de la solubilidad de los fosfatos con el incremento del pH. Paralelamente el agregado de calcáreo puede producir efectos de precipitación de P como sales cálcicas o magnésicas si el pH no es muy ácido. De la misma manera se comprobaron cambios en la disponibilidad de micronutrientes. Fernades Boaro *et al.* (1999) comprobaron menor disponibilidad de cobre (Cu), zinc (Zn) y Mn en plantas de poroto sobre suelos

encalados. El Mo puede, por el contrario, mejorar su disponibilidad con el aumento de pH. Andreotti *et al.* (2001) afirmaron poder superar la deficiencia de Zn causada por el encalado de maíz, mediante fertilización con este elemento.

Uno de los efectos secundarios de mayor importancia es la reducción del Al soluble. A valores de pH 5,3-5,5 el Al forma $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitado y por debajo de dicho rango se forman especies solubles, capaces de ser intercambiadas (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH}_2)^+$). Cuando el encalado permite superar este valor de pH, la toxicidad del elemento se reduce considerablemente. Esto es principalmente relevante en el NE de nuestro país que posee suelos con mayor grado de desarrollo debido al clima subtropical y por ende, mayor acidez y factibilidad de toxicidad de Al. Si bien en el ámbito templado la concentración de Al soluble potencial es relativamente reducida y no alcanzaría niveles de toxicidad, Millán *et al.* (2010) encontraron que el encalado disminuyó también la concentración de este elemento en dicho ámbito en Argentina.

5. BIBLIOGRAFÍA

Albuquerque J.A., C. Bayer, P.R. Ernani, A.L. Mafra y E.C. Fontana. 2003. Aplicação de calcário e fósforo e estabilidade da estrutura de um solo ácido. R. Bras. Ci. Solo 27 (5): 799-806.

Alcarde J.C. y A.A. Rodella. 1996. O Equivalente em carbonato de cálcio dos corretivos da acidez dos solos. Sci. Agric. 53(2-3): 204-210.

Amaral A.S., I. Anghinoni, R. Hinrichs y I. Bertol. 2004. Movimentação de partículas de calcário no perfil de um Cambissolo em plantio direto. R. Bras. Ci. Solo 28(2): 359-367.

Andreotti M., E.C.A. De Souza y C.A. Costa Cruscio. 2001. Componentes morfológicos e produção de materia seca de milho em função da aplicação de calcário e zinco. Sci. Agric. 58(2): 321-327.

Anjos Reis R., P.C. RezendeFontes, J.C. Lima Neves y N. Terra Santos. 1999. Total soil electrical conductivity and critical soil K^+ to Ca^{2+} and Mg^{2+} ratio for potato crops. Soil Agric. 56(4): 993-997.

Barak P., A.R. Jobe, A.R. Krueger, L.A. Peterson y D.A. Laird. 1997. Effects of long-term soil acidification due to nitrogen fertilizer inputs in Wisconsin. Plant Soil 197 (1): 61-96.

Barbieri P.A., H.E. Echeverría y H.R. Saíz Rozas. 2010. Soybean response to lime and micronutrients application in argentinean Molisols. Proceeding 102 American Society of Agronomy (ASA) annual meeting. 31 Octubre-3 Noviembre. Long Beach CA-USA. En soporteCD.

Bear F.E. y S.J. Toth. 1948. Influence of Ca on availability of other soil cations. Soil Sci. 65: 69-75.

Bell P.F. 1996. Predicting liming needs of soybean using soil pH, aluminum and manganese soil test. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 27(13-14): 2749-2764.

Bennardi D., A. Díaz Gorostegui, M. Vázquez y M. García. 2015. Curvas de acidificación en suelos: una herramienta predictiva. Actas JUCEN: 19-20. 27 y 28 de abril. Catamarca, Argentina. En soporte CD.

Bhumbla D.K. y E.O. Mc Lean. 1965. Aluminum in soils: VI. Changes in pH-dependent acidity, cation-exchange capacity, and extractable aluminum with additions of lime to acid surface soils. SoilSci. Soc. Am. Proc. 29: 370-374.

Bianchini A.A. y A.P. Mallarino. 2002. Soil-sampling alternatives and variable-rate liming for a soybean-corn rotation. Agron. J. 94: 1355-1366.

Blake L., K.W.T. Goulding, C.J.B. Mott y A.E. Johnston. 1999. Changes in soil chemistry accompanying acidification over more than 100 years under woodland and grass at Rothamsted Experimental Station, UK. Eur. J. Soil Sci. 50 (3): 401-412.

- Borie B.F., F.A. Gallardo, M.L.G. Mora y J.C. García.** 1999. Sensibilidad y tolerancia a la acidez de los cultivos en condiciones de campo. *Frontera Agríc.* 5 (1-2): 19-28.
- Borůvka L., L. Mládková y O. Drábek.** 2005. Factors controlling spatial distribution of soil acidification and Al forms in forest soil. *J.Inorg. Biochem.* 99(9): 1796-1806.
- Büll L.T., R.L. Villas Bôas y J. Nakagawa.** 1998. Variações no balanço catiônico do solo inducidas pela adubação potássica e efeitos na cultura do alho vernalizado. *Sci. Agric.* 55(3): 456-464.
- Caires E.F., J. Blum, G. Barth, F.J. Garbuio y M.T. Kusman.** 2003. Alterações químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na plantação do sistema plantio direto. *R. Bras. Ci. Solo* 27(2): 275-286.
- Caires E.F., W.A. Chueiri, E.F. Madruga y A. Figueiredo.** 1998. Alterações químicas do solo e resposta da soja a calcário e gesso aplicados na superfície em sistema de cultivo sem preparo do solo. *R. Bras. Ci. Solo* 22: 27-34.
- Carver B. y Y.J. Ownby.** 1995. Acid soil tolerance in wheat. *Adv. Agron.* 54: 117-173.
- Casierra Posada F. y O. Aguilar Avendaño.** 2007. Estrés por aluminio en plantas: reacción en el suelo, síntomas en el vegetal y posibilidades de corrección. Una revisión. *Rev. Colomb. Cienc. Hortíc.* 1(2): 246-257.
- Chen Z., S. Pawluk y N.G. Juma.** 1998. Impact of variations in granular structures on carbon sequestration in two Alberta Mollisols. p. 225-243. En: R. Lalet *et al.* Eds. *Soil Processes and Carbon Cycle.* ADV. Ed. Soil Sci. CRC Press. Boca Raton, EEUU. 606 p.
- Ciotta M.N., C. Bayer, P.R. Ernani, S.M.V. Fontoura, C. Wobeto y J.A. Albuquerque.** 2004. Manejo da calagem e os componentes da acidez de Latossolo Bruno em plantio direto. *R. Bras. Ci. Solo* 28(2): 317-326.
- Cnossen I., M.J. Harris, N.F. Arnold y E. Yiğit.** 2009. Modeled effect of changes in the CO₂ concentration on the middle and upper atmosphere: sensitivity to gravity wave parameterization. *J. Atmos. Sol-Terr. Phy.* 71: 1484-1496.
- Cochrane T., J. Salinas y P. Sánchez.** 1980. An equation for liming acid mineral soils to compensate crops aluminium tolerance. *Trop. Agric.* 57(2): 133-140.
- Darusman L.R., D.A. Stone, K.A. Whitney y J.H. Long.** 1991. Soil properties after twenty years of fertilization with different nitrogen sources. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55: 1097-1100.
- De Luca L., M. García y M. Vázquez.** 2006. Presencia de micorrizas VA como índice de remediación. En: *Suelos Ácidos Encalados.* Actas XX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. 18-22/9. Salta, Argentina. En soporte CD.
- Demaret R.F., B.M. Schnettler y M.L.G. Mora.** 1999. Efecto del encalado y su relación con los nutrientes sobre la producción de pasturas en suelos ácidos. *Frontera Agríc.* 5(1-2): 95-110.
- Dietzel K.A., Q.M. Ketterings y R. Rao.** 2009. Predictions of lime needs for pH and aluminium management of New York agricultural soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 73: 443-448.
- Domenèch X. y J. Peral.** 2006. Química ambiental de sistemas terrestres. Ed. Reverté. Barcelona, España. 239 p.
- Dorronzoro A., J.P. Hernández, A. Casciani y M. Vázquez.** 2006. Efecto de agregado de correctores básicos sobre el rendimiento de soja y sus componentes. Actas XX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. 18-22/9. Salta, Argentina. En soporte CD.
- Drábek O., L. Mládková, L. Borůvka, J. Szakova, A. Nikodem y K. Nemecek.** 2005. Comparison of water-soluble and exchangeable forms of Al in acid forest soils. *J. Inorg. Biochem.* 99: 1788-1795.
- Drever J.I.** 1997. The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments. 3th Ed. Prentice-Hall, Inc. Nueva Jersey, EEUU. 436 p.
- Drouet Th., A.J. Herbauts, A.J. Gruber y D. Demaiffe.** 2007. Natural strontium isotope composition as a tracer of weathering patterns and of exchangeable calcium sources in acid leached soils developed on loess of central Belgium. *Eur. J. Soil Sci.* 58: 302-319.

- Dubiková M., P. Cambier, V. Šucha y M. Čaplovičová.** 2002. Experimental soil acidification. *Applied geochemistry* 17: 245-257.
- Eppinger R.G. y R. Fuge.** 2009. Natural low-pH environments unaffected by human activity. *Appl. Geochem.* 24: 189-190.
- Espinosa J. y E. Molina.** 1999. Acidez y encalado de los suelos. International Plant Nutrition Institute. San José, Costa Rica. 42 p.
- Farina M.P.W., P. Channon y G.R. Thibaud.** 2000. A comparison of strategies for ameliorating subsoil acidity: I. Long-term growth effects. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61: 646-651.
- Fassbender H.W.** 1982. Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. IICA. San José. Costa Rica. 398 p.
- Fernández Boaro C.S., J.A. Proença Vieira De Moraes, J.D. Rodríguez, E.O. Onol y P.R. Curi.** 1999. Interações entre magnesio e micronutrientes metálicos durante o desenvolvimento de feijoeiro, em solução nutritiva. *Sci. Agric.* 56(1): 125-134.
- García M., M. Vázquez, A. Terminiello, D. Blangetti y J. Kostiria.** 2007. Datos preliminares del efecto del encalado de alfalfa en el Centro-O de Santa Fe. *Avances en Ingeniería Rural, Cap. II:* 280-285. Ed. Bocco M., Cosiansi J. Argentina. 234 p.
- García M.G. y M.E. Vázquez.** 2012. Valoración económico-ecológica de la pérdida de nutrientes básicos de los suelos santafesinos. *Revista de la Red Iberoamericana de Economía Ecológica (Revibec)* 19: 29-41.
- González M., L. Marbán y M. Conti.** 2014. Reacción del suelo. p. 297-312. En: Conti M. y L. Giuffrè Eds. *Edafología, bases y aplicaciones ambientales argentinas.* Ed. FAUBA. Buenos Aires, Argentina. 628 p.
- Groffman P.M., P. Eagan, W.M. Sullivan y J.L. Lemunyon.** 1996. Grass species and soil type effects on microbial biomass and activity. *Plant and Soil* 183: 61-67.
- Hartikainen H.** 1985. Acid neutralizing capacity of Finnish mineral soils. *J. Agric. Sci Finl.* 57: 279-283.
- Haynes R.J. y M.S. Mokolobate.** 2001. Amelioration of Al toxicity and P deficiency in acid soils by additions of organic residues: a critical review of the phenomenon and the mechanisms involved. *Nutri. Cycl. Agroecosyst.* 59: 47-63.
- Hell R. y U.V. Stephan.** 2003. Iron uptake, trafficking and homeostasis in plants. *Planta.* 216: 541-551.
- Hoskins B.R. y M.S. Erich.** 2008. Modification of the Mehlich lime buffer test. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 39: 2270-2281.
- Hulugalle N.R.** 2006. Amelioration of a highly degraded tropical Alfisol by planting. Changes in soil physical and chemical properties. *Land Degrad. Develop.* 3: 141-152.
- Imbellone P.A.** 1996. Redistribución de carbonato de calcio en sucesiones cuaternarias de la llanura costera bonaerense. *Asociación Argentina de Sedimentología* 3(2): 63-76.
- IRAM (Instituto Argentino de Normalización y Certificación).** 1997. Norma 22451. Materiales calcáreos para uso agropecuario. Requisitos y métodos de ensayo. Buenos Aires, Argentina. 18 p.
- Iturri L.A.** 2015. Evidencias de acidificación de suelos loésicos agrícolas de Argentina. Tesis Doctoral. UNS. Bahía Blanca, Argentina. Inédito. 174 p.
- Jackson D.** 1963. Aluminum bonding in soils: a unifying principle in soil science. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 27: 1-10.
- Järvan M.** 2004. Available plant nutrients in growth substrate depending on various lime materials used for neutralizing bog peat. *Agron. Res.* 2(1): 29-37.

- Järvan M. y P. Pöldma.** 2004. Content of plant nutrients in vegetables depending on various lime materials used for neutralising bog peat. *Agron. Res.* 2(1): 39-48.
- Kamprath E.J.** 1984. Crop response to lime on soils in the tropic. En: F. Adams. Ed. Soil acidity and liming. *Agronomy* 12, 2nd Ed., p. 349-368. Ed. Am. Soc. Agronomy. Wisconsin, EEUU.
- Kissel D.E., R.A. Isaac, R. Hitchcock, L.S. Sonon y P.F. Vendrell.** 2007. Implementation of soil lime requirement by a single-addition titration method. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 38: 1341-1352.
- Kollmeier M., H.H. Felleand y W.J. Horst.** 2000. Genotypical differences in aluminum resistance of maize are expressed in the distal part of the transition zone. Is reduce basi-petalauxin flow involved in inhibition of root elongation by aluminum? *Plant Physiol.* 122(3): 945-956.
- Lindsay W.L.** 1979. Chemical equilibrium in soils. Ed. John Wiley and Sons. New York, EEUU. 449 p.
- Liu M., D.E. Kissel, M.L. Cabrera y P.F. Vendrell.** 2005. Soil lime requirement by direct titration with a single addition of calcium hydroxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69: 522-530.
- Loide V.** 2004. About the effect of the contents and ratios of soil's available calcium, potassium and magnesium in liming of acid soils. *Agron. Res.* 2(1): 71-82.
- Machetti N., P. Gelati, D. Ferro, Z. Nicora, C. Lucentini, R. Balbuena, M. Mur y M. Vázquez.** 2016. Efecto del encalado y tránsito agrícola sobre propiedades físicas y su relación con el rendimiento. XXV Congreso Argentino Nacional de la Ciencia del Suelo. 27/6-1/7. Río Cuarto, Córdoba, Argentina. En soporte CD.
- Macías Vázquez F.** 2002. Cargas críticas de contaminantes: un criterio de evaluación de la sensibilidad de la naturaleza para la ordenación de las actividades humanas. En: Eds. P. Ramos Castellanos, M.C. Marqez Moreno Eds. *Avances en Calidad Ambiental.* Ed. Universidad de Salamanca. España. 657 p.
- Macías Vázquez F., L. Rodríguez Lado, M. Camps Arbestain y E. Barreal.** 2005. Mecanismos de amortiguación de impactos acidificantes. Influencia de la litología, propiedades superficiales y grado de desarrollo edáfico. *Edafología* 12 (2): 115-126.
- Magra G. y A. Ausilio.** 2004. Corrección de la acidez de los suelos. Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad Nacional de Rosario, Argentina. *Rev. Agromensajes.* 5 p.
- Mather T.A., A.G. Allen, B.M. Davison y D.M. Pyle.** 2004. Nitric acid from volcanoes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 218: 17-30.
- McGahan D.G., R.J. Southard y R.J. Zasoski.** 2003. Mineralogical comparison of agriculturally acidified and naturally acidic soils. *Geoderma* 114: 355-368.
- Millán G., M. Vázquez, A. Terminiello y D. Santos Sbuscio.** 2010. Efecto de las enmiendas básicas sobre el complejo de cambio en algunos suelos ácidos de la región pampeana. *Cienc. Suelo* 28(2): 131-140.
- Miller R.O. y D.E. Kissel.** 2010. Comparisons of soil pH methods on soils of North America. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 74: 310-316.
- Muñoz Hernández R.J. y R.I. Silveira.** 1998. Efeitos da saturação por bases, relações Ca:Mg no solo e níveis de fósforo sobre a produção de material seco e nutrição mineral do milho (*Zea mays* L.). *Sci. Agric.* 55(1): 79-85.
- Nicora Z., F. Guilino, A. Terminiello, G. Millán y M. Vázquez.** 2012. Efecto del encalado sobre la resistencia mecánica de un Hapludol éntico bonaerense. Actas XIX Congreso Latinoamericano y XXIII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. 16-20/4, Mar del Plata, Argentina. En soporte CD.
- Noyes P.D., M.K. McElwee, H.D. Miller, B.W. Clark, L.A. Van Tiem, K.C. Walcott, K.I.N. Erwin y E.D. Levin.** 2009. The toxicology of climate change: environmental contaminants in a warming world. *Environ. Int.* 35: 971-986.

- Oderiz A., V. Merani, G. Millán, E. Baridón, A. Pellegrini y M. Vázquez.** 2012. Encalado de alfalfa en un Hapludol éntico de Trenque Lauquen (Buenos Aires). Actas XIX Congreso Latinoamericano y XXIII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, 16-20/4, Mar del Plata, Argentina. En soporte CD.
- Oliveira E.L.** 1993. Rendimento de matéria seca e absorção de cálcio e magnésio pelo milho em função da relação cálcio/magnésio no solo. R. Bras. Ci. Solo 17: 383-388.
- Oliveira E.L. y M.S. Parra.** 2003. Resposta do feijoeiro a relações variáveis entre cálcio e magnésio na capacidade de troca de cátions de latossolos. R. Bras. Ci. Solo 27 (5): 859-866.
- Pagani A. y A.P. Mallarino.** 2011. Comparison of soil pH measured in water and calcium chloride to predict crop response to lime in Iowa. Agronomy Abstracts. ASA-CSSA-SSSA. Madison, Wisconsin, EEUU. En soporte CD.
- Pagani A. y A.P. Mallarino.** 2012a. Comparison of methods to determine crop lime requirement under field conditions. Soil Sci. Soc. Am. J. 76: 1855-1866.
- Pagani A. y A.P. Mallarino.** 2012b. Soil pH and Crop Grain Yield as Affected by the Source and Rate of Lime. Soil Sci. Soc. Am. J. 76(5): 1877-1886.
- Pellegrini A., D. Ferro, C. Genazini, L. Gómez Peral y M. Vázquez.** 2016. Efecto de la acidificación edáfica sobre los aluminosilicatos en la región pampeana. Actas XXV Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. 27/6-1/7. Río Cuarto, Córdoba, Argentina. En soporte CD.
- Pierce F.J. y D.D. Warncke.** 2000. Soil and crop response to variable-rate liming for two Michigan Fields. Soil Sci. Soc. Am. J. 64: 774-780.
- Porta Casanellas J., M. López Acevedo y C. Roquero.** 1999. Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente Cap. 10: 217-236. 2ª Ed. Ediciones Mundi Prensa, Madrid. España. 849 p.
- Rampazzo N. y W. Blum.** 1992. Changes in chemistry and mineralogy of forest soils by acid rain. Water Air Soil Pollut. 61 (3-4): 209-220.
- Roth C.H. y M.A. Pavan.** 1991. Effects of lime and gypsum on clay dispersion and infiltration in samples of Brazilian Oxisol. Geoderma 48: 351-361.
- Rust Neves N., M.A. Oliva, D. da Cruz Centeno, A.C. Cosata, R. Ferreira Ribas y E. Gusmão Pereira.** 2009. Photosynthesis and oxidative stress in the restinga plant species *Eugenia uniflora* L. exposed to simulated acid rain and iron ore dust deposition: Potential use in environmental risk assessment. Sci.Total Environ. 407: 3740-3745.
- Shoemaker H.E., E.O. McLeanand y P.F. Pratt.** 1961. Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminum. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 25: 274-277.
- Sims J.T.** 1996. Lime requirement. In: D.L. Sparks, editor, Methods of soil analysis. Part 3. Soil Science Society of America Book Series No. 5. SSSA. Madison, Wisconsin, EEUU. p. 491-515.
- Soil Survey Division Staff (SSDS).** 1993. Soil Survey Manual. Handbook Nº18. United States Department of Agriculture (USDA). Washington, EEUU. 437 p.
- Sosa D.A.** 1994. II Curso de Capacitación en Producción de Yerba Mate. INTA. Centro Regional Misiones, E.E.A Cerro Azul Argentina. p. 68-85.
- Tisdall J.M. y J.M. Oades.** 1982. Organic matter and water stable aggregates in soils. J.Soil Sci. 33: 141-163.
- Van Breemen N., J. Mulder y C.T. Driscoll.** 1983. Acidification and alkalinization of soils. Plant Soil 75: 283-308.
- Van Raij B.** 1991. Fertilidade do solo e adubação. Ed. POTAFOS, Sao Paulo, Piracicaba, Brasil. 343 p.

- Vázquez M.** 2007. Calcio y magnesio del suelo. Encalado y enyesado. Cap. 8: 161-185. En: H. Echeverría, F. García Eds. Fertilidad de suelos y fertilización de cultivos. Ed. INTA, 1° Ed. 2° Reimpresión. Buenos Aires, Argentina. 525 p.
- Vázquez M. y A. Pagani.** 2015. Calcio y magnesio del suelo. Manejo de fertilización y enmiendas. Cap. 11:317-356. En: H.E. Echeverría, F.O. García Eds., Fertilidad de suelos y fertilización de cultivos. 2da Edición. Ed. INTA. Buenos Aires, Argentina. 904 p.
- Vázquez M., A. Piro, G. Millán y J. Lanfranco.** 2002. Pautas para el diagnóstico de la problemática asociada a suelos ácidos de zonas templadas subhúmedas. Rev. Argentina Prod. Animal 23(2): 69-80.
- Vázquez M. y R. Rotondaro.** 2005. Acidificación de suelos en el sur de Santa Fe y el norte bonaerense. Revista de la Asociación de Cooperativas Argentinas Acaecer 350: 26-32.
- Vázquez M., A. Terminiello y G. Millán.** 2008. Lixiviación de iones en un suelo tratado con enmiendas carbonáticas y yeso. ACTAS XXI Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. 13-16/5. Potrero de Funes, San Luis. p. 342. Trabajo completo en soporte CD.
- Vázquez M., A. Terminiello, A. Duhour, M. García y F. Guilino.** 2009. Efecto de correctores de acidez sobre las propiedades físicas de un Argiudol típico de la pradera pampeana. Cienc. Suelo 27(1): 67-76.
- Vázquez M., A. Terminiello, A. Casciani, G. Millán, P. Gelati, F. Guilino, J. García Díaz, J. Kostiria y M. García.** 2010. Influencia del agregado de enmiendas básicas sobre la producción de alfalfa (Medicago sativa L.) en ámbitos templados argentinos. Cienc. Suelo 28 (2): 141-154.
- Vázquez M., A. Terminiello, A. Casciani, G. Millán, D. Cánova, P. Gelati, F. Guilino, A. Dorronzoro, Z. Nicora, L. Lamarche y M. García.** 2012. Respuesta de la soja (Glicine max L. Merr) a enmiendas básicas en algunos suelos de las provincias de Buenos Aires y Santa Fe. Cienc. Suelo 30(1): 43-55.
- Vendrame P.R.S., O.R. Brito, E.S. Martins, C. Quantin, M.F. Guimarães y T. Becquer.** 2013. Acidity control in latosols under long-term pastures in the Cerrado region, Brazil. Soil Res. 51: 253-261.
- Villagarcía M.R., T.E. Cáster, T.W. Ruffy, A.S. Niewoehner, M.W. Jennette y C. Arellano.** 2001. Genotypic ranking for aluminium tolerance of soybean root grown in hydroponics and sand cultura. Crops Sci. 412: 1499-1507.
- Vivas H.** 2004. Fertilización con fósforo, calcio y azufre en la producción de alfalfa y soja. Actas Primera Jornada Nacional de Ca y Mg en la producción agropecuaria. La Plata, Argentina. En soporte CD.
- Watmough S.A., M.C. Eimers y P.J. Dillon.** 2007. Manganese cycling in central Ontario forest: response to soil acidification. Appl. Geochem. 22: 1241-1247.
- Weisz R., J. White, B. Knox and L. Reed.** 2003. Long-term variable rate lime and phosphorus application for Piedmont no-till field crops. Prec. Eng. 4(3): 311-330.
- Zalewska M.** 2003. The effect of various calcium, magnesium, potassium and hydrogen saturation of CEC on the yield and mineral composition of yellow lupine. Pol. J. Natur. Sc. 15 (3): 321-334.
- Zalewska M.** 2005. The effect of various calcium, magnesium, potassium and hydrogen saturation of CEC on the yield and mineral composition of oat. J. Elementol. 10(4): 1137-1148.
- Zalewska M.** 2008. The effect of various calcium, magnesium, potassium and hydrogen saturation of CEC on the yield and mineral composition of sunflower. Pol. J. Natur. Sc. 23(2): 347-365.
- Zapata Hernández R.D.** 2004. Química de la acidez del suelo. Ed. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia. 208 p.