

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS AGRONÓMICAS
ESCUELA DE PREGRADO

MEMORIA DE TÍTULO

MONOGRAFÍA

**INFLUENCIA DE LAS PRÁCTICAS AGRÍCOLAS EN LA DINÁMICA DE LOS
CARBONATOS EN LOS SUELOS**

RODRIGO EMILIO OVALLE LÓPEZ

Santiago, Chile

2021

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS AGRONÓMICAS
ESCUELA DE PREGRADO

MEMORIA DE TÍTULO

**MONOGRAFÍA: INFLUENCIA DE LAS PRÁCTICAS AGRÍCOLAS EN LA
DINÁMICA DE LOS CARBONATOS EN LOS SUELOS**

**REVIEW: INFLUENCE OF AGRICULTURAL PRACTICES ON THE
DYNAMICS OF CARBONATES IN SOILS**

RODRIGO EMILIO OVALLE LÓPEZ

Santiago, Chile

2021

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS AGRONÓMICAS
ESCUELA DE PREGRADO

**MONOGRAFÍA: INFLUENCIA DE LAS PRÁCTICAS AGRÍCOLAS EN LA
DINÁMICA DE LOS CARBONATOS EN LOS SUELOS**

Memoria para optar al Título Profesional de:
Ingeniero Agrónomo

RODRIGO EMILIO OVALLE LÓPEZ

Profesor Guía

Calificaciones

Marco Pfeiffer J.
Ingeniero Agrónomo, M.Sc., Ph.D.



Oscar Seguel S.
Ingeniero Agrónomo, Dr. Cs. Agr.



Profesores Evaluadores

Yasna Tapia F.
Ingeniera en Alimentos, Ph. D.

Juan Manuel Uribe M.
Ingeniero Agrónomo.

Santiago, Chile

2021

A mi madre y padre.

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
Objetivo General	5
Objetivos específicos	5
MATERIALES Y MÉTODOS	6
Materiales	6
Método.....	6
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	7
Carbonatos en el suelo	7
Carbono inorgánico.....	7
Secuestro de carbono	8
Morfología de los carbonatos	12
Factores y procesos que condicionan la presencia de CP en los suelos	27
Factores de Formación de Suelos.....	27
Procesos de Formación de Suelos.....	31
Actividades agrícolas que influyen en la dinámica de los carbonatos	32
Riego y drenaje	33
Fertilización y enmiendas correctoras de pH	36
Cambio de uso de suelo	40
DISCUSIÓN	42
CONCLUSIONES	47
BIBLIOGRAFÍA	48
ANEXOS	55

RESUMEN

El carbono inorgánico del suelo o SIC (principalmente como CaCO_3) es un importante reservorio de C a nivel global, con una acumulación máxima estimada de 2.3×10^{15} kg C, siendo la especie de C dominante en el 54% de los suelos en el mundo. Argumentando una escasa variación en su contenido tras miles de años, se le ha prestado poca importancia, sin embargo, se han registrado alteraciones en el *pool* de SIC en el periodo de décadas producto de labores agrícolas. Las regiones áridas y semiáridas, que comprenden más del 35% de la superficie terrestre, y donde se encuentra la mayor parte del carbonato en el suelo, poseen un rol clave en el ciclo global del C, ya que la conversión a tierras agrícolas generará procesos de acumulación y /o disolución del SIC. La presente recopilación analizó más de 60 investigaciones científicas relacionadas a los carbonatos en el suelo, buscando conocer la influencia de las prácticas agrícolas, específicamente riego, fertilización y labranza, sobre las reservas de SIC, para dilucidar qué procesos predominan y su posible efecto en el actual escenario de cambio climático. También se aborda el secuestro de carbono, las morfologías de los carbonatos y los factores y procesos de formación de suelos ligados a su génesis. Los resultados indican que las labores de fertilización y uso de correctores del pH tienen un efecto directo sobre la disolución de carbonatos, liberando enormes cantidades de CO_2 a la atmósfera en el mediano plazo. Sin embargo, la información recopilada respecto al riego y la labranza, no son suficientes para concluir cuál es el proceso dominante, ni para calcular las tasas de secuestro o liberación de C. Resulta necesario continuar con las investigaciones de campo, que permitan esclarecer los alcances de la agricultura en las reservas de SIC a escala global.

Palabras clave: Carbonatos pedogénicos, Carbono inorgánico del suelo, Agricultura, Fertilización nitrogenada, Secuestro de carbono.

ABSTRACT

Soil inorganic carbon or SIC (mainly as CaCO_3) is an important global storage of C, with an estimated maximum accumulation of 2.3×10^{15} kg C, being the dominant C species in 54% of soils in the world. Arguing a little variation in its content after thousands of years, little importance has been given to it, however, alterations have been registered in the pool SIC in the period of decades because of agricultural work. Arid and semi-arid regions, which reach more than 35% of the earth's surface, and where most of the carbonate is found in the soil, play a key role in the global C cycle, since conversion to agricultural land will generate processes of accumulation or dissolution of the SIC. This compilation analyzed more than 60 scientific investigations related to carbonates in the soil, seeking to know the influence of agricultural practices, specifically irrigation, fertilization, and tillage, on SIC reserves, to elucidate which processes predominate, and the possible effect in the current climate change scenario. Carbon sequestration, carbonate morphologies, and soil forming factors and processes linked to their genesis are also addressed. The results indicate that the work of fertilization and the use of pH correctors have a direct effect on the dissolution of carbonates, releasing massive amounts of CO_2 into the atmosphere in the medium term. However, the information collected concerning irrigation and tillage is not enough to conclude which is the dominant process, nor to calculate the rates of sequestration or release of C. It is necessary to continue with field research, which will clarify the scope of agriculture in SIC reserves on a global scale.

Keywords: Pedogenic carbonates, Soil inorganic carbon, Agriculture, Nitrogen fertilization, Carbon sequestration.

INTRODUCCIÓN

En el actual escenario de cambio climático, las actividades humanas se reconocen como la causa dominante del calentamiento; dicho fenómeno consiste “en el aumento gradual de la temperatura global en superficie, consecuencia del cambio en el flujo de energía en la parte superior de la atmósfera, causado por un elemento impulsor” (Santibáñez *et al.*, 2014; Wu *et al.*, 2009). En este sentido, el CO₂ representa el principal gas de efecto invernadero, cuyas concentraciones han aumentado en un 40% desde la era preindustrial, debido tanto a las emisiones derivadas del uso de combustibles fósiles, como de las producidas por el cambio de uso de suelo (IPCC, 2013).

El secuestro de carbono en el suelo es importante para limitar el calentamiento global y así mitigar sus efectos adversos (Lal, 2013). Según Lal (2015, citado por Bughio *et al.*, 2017), el secuestro de C en el suelo, que implica la transferencia de carbono atmosférico hacia el suelo a través de las plantas, “puede fortalecer los sumideros de C y compensar las emisiones antropogénicas”. De esta manera, los suelos juegan un importante papel como sumidero global de carbono, por lo cual es primordial tener en cuenta las reservas de carbono (C) en la diversidad de suelos, bajo diferentes regímenes de uso de la tierra (Mikhailova y Post, 2006), con especial atención en las prácticas agrícolas y las diversas condiciones ambientales que influyen en la capacidad de estos de ser reservorios dinámicos en el flujo de carbono a nivel global (Chenu *et al.*, 2019).

El conjunto o *pool* de C del suelo consta de dos componentes: carbono orgánico del suelo (SOC por sus siglas en inglés) y carbono inorgánico del suelo (SIC por sus siglas en inglés). El carbono inorgánico como carbonato (CO₃⁻²) en los 2 metros superiores del suelo (~2.3 x 10¹⁵ kg C) resulta ser una reserva importante de carbono terrestre a nivel global (Zamanian *et al.*, 2021). Los carbonatos en el suelo pueden dividirse en carbonatos primarios o litogénicos (CL) y secundarios o pedogénicos (CP); los primeros corresponden a los asociados al material parental de los suelos, mientras que los CP pueden haberse formado por la disolución y recristalización de los CL, u otros procesos de formación de suelo, los cuales, según su fuente, pueden contribuir al secuestro neto de C en los suelos (Bughio *et al.*, 2015).

Según Lal y Kimble (2000, citado por Bughio *et al.*, 2017) el impacto del manejo agrícola sobre el COS es relativamente conocido; sin embargo, el efecto sobre el SIC, que es otro mecanismo de secuestro de C potencialmente importante, hasta la fecha ha sido poco estudiado. El conjunto de SIC ha sido ignorado en gran medida al evaluar el cambio en el uso de la tierra y las prácticas de gestión de la agricultura, principalmente porque tiene un tiempo de residencia medio mucho más largo (milenios) en comparación con el COS (pocas horas a siglos) (Zamanian *et al.*, 2016). Según Schlesinger (1985), el tiempo de residencia o rotación del carbono en el carbonato del suelo puede ser de hasta 85.000 años; sin embargo, estudios recientes han evaluado cómo las prácticas agrícolas modifican el contenido de CP y CL en períodos de tiempo más cortos, de años a décadas (Bughio *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2020).

Se ha documentado que, en la mayoría de los casos, el contenido de SIC va aumentando conforme se profundiza en el perfil de suelo, contrario a lo que ocurre comúnmente con

el COS (Mikhailova y Christopher, 2006; Bughio *et al.*, 2017). Esto ocurre considerando diversos factores que pueden influir en la acumulación de SIC y el consecuente secuestro de C, por ejemplo, las fuentes de Calcio (Ca^{+2}), el cambio de uso de suelos y la vegetación asociada, entre otras (Mikhailova y Christopher, 2006; Bughio *et al.*, 2017). Por otra parte, factores como el riego, la fertilización y el uso de enmiendas presentan resultados contrastantes, pudiendo generar tanto acumulación como disolución, dependiendo de las variaciones en los manejos (Bughio *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2020).

La profundidad de formación del CP, por su parte, puede incrementar al aumentar la precipitación media anual, con acumulaciones de SIC poco profundas en climas áridos y acumulaciones profundas en climas semiáridos y subhúmedos (Gocke *et al.*, 2012), empero, sobre ciertas cantidades de agua almacenada o transportada como consecuencia de la actividad agrícola puede ocurrir disolución de carbonatos en profundidad (Kim *et al.*, 2020).

A su vez, la actividad biológica es capaz de desempeñar un papel importante en el proceso de acumulación de carbonatos (Phillips *et al.*, 1987), debido a que los hongos y las bacterias del suelo son agentes de la bio-mineralización de la calcita (Bravo, 2013), además de proveer CO_2 al sistema suelo por medio de la descomposición de la materia orgánica (Zhao *et al.*, 2020), por lo que incluso podrían manipularse para mejorar el secuestro inorgánico (Monger, 2014).

Finalmente, en diferentes tipos de suelo, condiciones ambientales, intensidad y prácticas de manejo, las concentraciones de carbonato en el suelo podrían reducirse al lixiviar, o transformarse a CO_2 y volatilizarse hacia la atmósfera, acumularse al reprecipitar o incluso permanecer disuelto en acuíferos.

Intentar disminuir la concentración del CO_2 atmosférico requiere comprender los mecanismos de formación de SIC en diferentes tipos de suelos (Mikhailova y Christopher, 2006), así como en diferentes climas, considerando- además- los distintos aportes de Ca^{+2} y las fuentes de CO_2 distintas a la atmosférica (respiración de microorganismos y de las raíces).

Objetivo General

Recolectar antecedentes que ayuden a entender la dinámica de los carbonatos en el suelo como consecuencia de los manejos silvoagropecuarios, con énfasis en los procesos relacionados a su capacidad de captura de C en el suelo.

Objetivos específicos

Recolectar los antecedentes de investigaciones científicas que contribuyan a demostrar que la dinámica de los carbonatos en los suelos ocurre, no sólo a escalas de tiempo geológicas, y que por medio de diversas prácticas agrícolas al cabo de algunos años/décadas, es posible influenciar en la acumulación y/o disminución, según sea el caso, de los carbonatos litogénicos y pedogénicos en los distintos suelos.

Recopilar literatura científica que permita dar cuenta sobre el estado del arte de los carbonatos en el suelo, de forma de establecer una referencia en castellano que contribuya a futuras investigaciones en las regiones hispanohablantes.

MATERIALES Y MÉTODO

Materiales

La información necesaria para la realización del presente estudio se obtuvo de diversas fuentes bibliográficas. Entre ellas es posible mencionar las siguientes:

- Artículos de revistas obtenidas en publicaciones periódicas tales como *Catena*, *Geology*, *Geoderma*, *Progress in Soil Science*, *European Journal of Soil Science*, entre otros.
- Bases de datos debidamente reconocidas en el ámbito científico, entre las cuales destacan, ISI- Web of Science, Science Direct, Springer, Nature, ResearchGate entre otras de carácter científico.
- Repositorios académicos

Para la optimización de las búsquedas, se buscaron publicaciones utilizando palabras claves tales como: Carbonatos, Cambio de uso de suelo, Productos cálcicos, Acidificación de suelos calcáreos, captura de Carbono, Carbono inorgánico del suelo, entre otras.

Método

En cuanto a la metodología utilizada, se realizó una búsqueda de información de hasta 70 artículos publicados -preferentemente- desde el año 2000, sobre Carbonatos Pedogénicos, enfocándose en sus procesos de formación (adición, pérdida, translocación y transformación), factores de formación (clima, topografía, tiempo, material parental y organismos) y dinámicas de acumulación, preservación y disminución de los carbonatos en los suelos. Para aquello se utilizaron palabras claves en inglés, tales como “Pedogenic and Lithogenic Carbonates”, “Neoformation of Pedogenic carbonate”, “Soil carbonate”, “Calcium carbonate”, “Calcrete”, “Calcic horizon”, “Petrocalcic horizon” y “Soil inorganic carbon”. Para facilitar la búsqueda, se acotó mayormente a autores publicados en los últimos 20 años, los cuales incorporan documentos seminales referentes a los Carbonatos. Posteriormente, se buscó información acerca de secuestro de carbono en el suelo por medio de prácticas agrícolas, y contenidos de carbono orgánico e inorgánico en distintos órdenes de suelos.

Luego se ahondó en las distintas formas de los carbonatos, sus respectivos tiempos de formación y las condiciones necesarias para que el secuestro de carbono atmosférico sea efectivo.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Carbonatos en el suelo

Carbono inorgánico

El carbono (C) está presente en formas orgánicas e inorgánicas en los ecosistemas. El carbono inorgánico se encuentra principalmente en estado gaseoso en la atmósfera terrestre, como dióxido de carbono (CO_2), el cual al disolverse en agua y dependiendo del pH del medio, sea solución suelo o masas de agua, puede existir en forma de: ácido carbónico (H_2CO_3), ion bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}) y dióxido de carbono (CO_2) (Dodds, 2002).

El carbono inorgánico del suelo (SIC) en climas áridos y semiáridos (correspondientes al 35% de la superficie terrestre) se compone principalmente de carbonato – nombrado de esta forma de aquí en adelante para referirse genéricamente al SIC-, teniendo una importante influencia como reservorio de C, estimándose una concentración global de $\sim 2.3 \times 10^{15}$ kg C para los 2 metros superficiales. A diferencia del Carbono orgánico del suelo (COS), los carbonatos pueden continuar acumulándose en el suelo, como es el caso de los horizontes petrocálcicos o calcretas (Wang *et al.*, 2014; Zamanian *et al.*, 2021).

El carbonato contenido en los suelos, el cual incluye a la calcita (más común), dolomita, aragonito y siderita, es clasificado según su origen en: carbonatos primarios o litogénicos (CL) y carbonatos secundarios o pedogénicos (CP). Los primeros, también nombrados carbonatos geogénicos, son aquellos que se conservan como detritos del material parental, principalmente piedra caliza, roca sedimentaria compuesta mayormente por carbonatos de calcio (Lal, 2006; Sanderman *et al.*, 2012; Zamanian *et al.*, 2016).

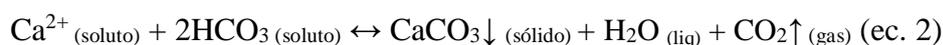
Los carbonatos secundarios o pedogénicos son aquellos neoformados en el perfil de suelo por la precipitación de HCO_3^- , durante los ciclos de secado y humectación en suelos no ácidos que contienen cationes de Ca^{2+} o Mg^{2+} disueltos (Lopez-Sangil *et al.*, 2013). Estos, a su vez, pueden subdividirse en dos categorías según la fuente de sus componentes, en calcíticos o silícicos. Los CP calcíticos, también llamados pedo-litogénicos, se originan por la disolución y reprecipitación de carbonatos primarios y/o secundarios, donde el Ca^{2+} proviene de la calcita preexistente. Por otro lado, los CP silícicos corresponden a aquellos carbonatos formados *in situ*, a partir de la precipitación de HCO_3^- con Ca^{2+} proveniente de fuentes no calcíticas (Monger y Martinez-Rios, 2002; Monger *et al.*, 2015).

Secuestro de Carbono

En los últimos años existe un aumento en el interés respecto a los carbonatos presentes en el suelo, por ser importantes reservorios de C a nivel global; en este contexto, es fundamental conocer en detalle bajo cuáles condiciones y manejos se favorece el secuestro neto o liberación de C en forma de CO₂ hacia la atmósfera, en particular en el actual contexto de cambio climático (Lal *et al.*, 2006).

Monger *et al.* (2015) acuñaron el concepto de generación, con el cual se dilucida claramente el origen de los distintos carbonatos. Aquellos carbonatos de primera generación incluyen tanto a la roca caliza, como a los CP secundarios silíceos, o sea, aquellos cuya fuente de Ca²⁺/ Mg²⁺ proviene, por ejemplo, desde la meteorización de rocas ígneas, y no de CL disueltos.

Los carbonatos de segunda generación corresponden a aquellos carbonatos secundarios calcíticos, cuya formación se puede resumir en la reacción de disolución y reprecipitación de la calcita (ecuaciones 1 y 2), la cual es una reacción de equilibrio, lo que implica que puede desplazarse a un lado u otro de la ecuación según las condiciones ambientales en que se da la reacción:



La reacción comienza con la dilución del CO₂ presente en el aire del suelo (ecuación 1), el cual forma H₂CO₃, predominante en zonas de pH ≤ 6,4 (neutro-ácido); sobre este valor se disocia, formando HCO₃⁻, cuya concentración comienza a disminuir en suelos de pH ≥ 10,3, comenzando a predominar el CO₃²⁻ (Figura 1) (Evangelou, 1998; Karberg *et al.*, 2005).

En zonas húmedas y subhúmedas, los CL son disueltos por el ácido carbónico, resultando en 1 mol de Ca²⁺ y 2 mol de HCO₃⁻ (la ecuación 2 se desplaza hacia la izquierda), secuestrando temporalmente 1 mol de CO₂. El bicarbonato puede reaccionar *in situ* con H⁺ para liberar CO₂ a la atmósfera (1), almacenarse en aguas subterráneas durante miles de años, fluir hacia cursos de agua superficiales -dependiendo de la hidrología-, y llegar hasta los océanos.

En zonas áridas y semiáridas, también se produce 2HCO₃⁻ y Ca²⁺ —en menor medida— por la disolución de silicatos o CL (Figura 1), los que pueden almacenarse temporalmente en la solución suelo, durante los períodos húmedos del año, y luego reprecipitar como carbonato pedo-litogénico (CP calcíticos) en condiciones de déficit de agua, pH alcalino, baja presión parcial de CO₂, o con altas concentraciones de iones de calcio y bicarbonato (Ahmad *et al.*, 2015; Bughio *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2020; Monger, 2014; Monger *et al.*, 2015; Pfeiffer, 2011; Zamanian *et al.*, 2016).

En esta reacción de disolución y reprecipitación de carbonatos no existe secuestro neto de C, dado que se ocupa un mol de CO₂ atmosférico al formar la molécula de H₂CO₃, para

luego volver a emitir CO₂ durante la precipitación, por lo que solo redistribuye los carbonatos en el suelo (Bughio *et al.*, 2017; Monger, 2014; Schlesinger, 2016).

El secuestro de C por formación de CP (silícicos) ocurre cuando, tanto el HCO₃⁻ como el Ca²⁺, provienen de una fuente distinta a los carbonatos litogénicos (preexistentes). Por ejemplo, el CO₂ respirado por las raíces de las plantas o por la actividad de los microorganismos genera la primera etapa de la reacción (ecuación 1), y el Ca²⁺/ Mg²⁺ aportado por la atmósfera o fuentes antropogénicas completan el proceso (Bughio *et al.*, 2015; Mikhailova y Post, 2006).

El balance entre las distintas especies de carbono inorgánico disuelto (DIC, por sus siglas en inglés), está controlada por el pH de la solución, por la presión parcial de CO₂ (pCO₂) en la atmósfera del suelo y por la temperatura, que incide en la solubilidad de los gases (Zamanian *et al.*, 2016). Mientras más cercano a la superficie, la pCO₂ en el suelo es menor, debido al mayor intercambio con la atmósfera; por otra parte, si existe una alta pCO₂ (producto de una alta mineralización de la materia orgánica o por la respiración de las raíces) junto con una alta humedad en el suelo, esta puede acelerar la mayoría de las reacciones químicas en la solución suelo, lo que se traduce en una mayor disolución de carbonatos y/o mayor producción de HCO₃⁻. Cuando las concentraciones de CO₂ (pCO₂) disminuyen por efecto de la desecación, el bicarbonato puede precipitar como calcita.

En un entorno en que predomine la alcalinidad (pH 6,5 – 10,3), el CO₂ disuelto en solución tenderá a la formación de HCO₃⁻, lo que puede generar neoformación de calcita si existe Ca²⁺ disponible (ecuación 2 hacia la derecha) (Amit *et al.*, 2010; Evangelou, 1998; Karberg *et al.*, 2005; Lu *et al.*, 2020; Pfeiffer, 2011; Sanderman *et al.*, 2012; Zamanian *et al.*, 2016).

Distribución de especies de Carbono inorgánico disuelto

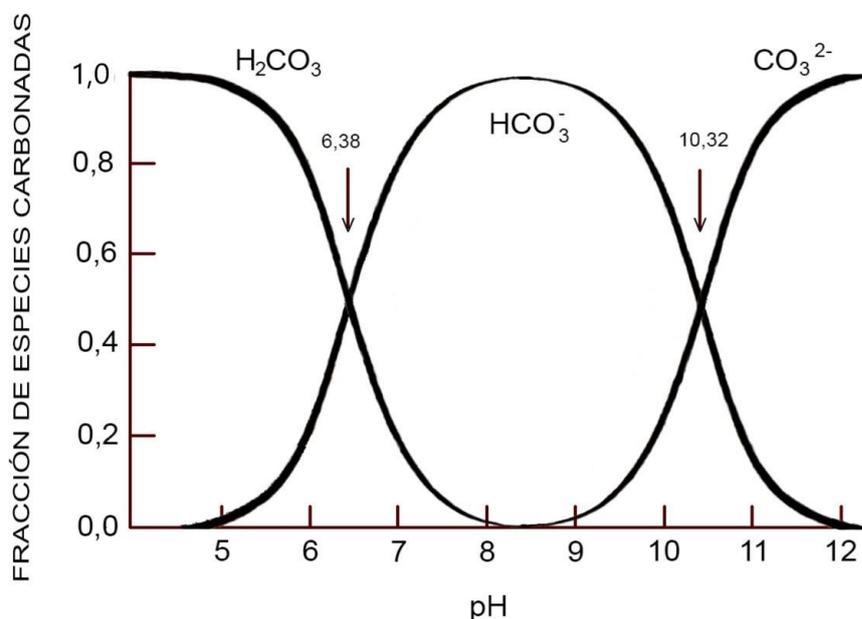


Figura 1. Distribución de especies de “carbono inorgánico disuelto” (H_2CO_3 ; HCO_3^- ; CO_3^{2-}), a distintos valores de pH, tras la dilución de CO_2 en H_2O . Se indican los puntos de pH donde las fracciones de dos especies de carbono inorgánico disuelto igualan su concentración (Elaboración propia, recreado de Evangelou, 1998).

En la Figura 2 se esquematiza la reacción de disolución/ reprecipitación y la reacción Ebelmen-Urey, siendo el material parental el factor determinante respecto a si existe secuestro neto de carbono. La reacción de Ebelmen-Urey es unidireccional y esquematiza el secuestro neto de un mol de C en la formación de calcita (CP silíceo) en suelos áridos y semiáridos, como también el secuestro de C a partir de la meteorización de silicatos (material ígneo), tanto a nivel continental en escalas de tiempo geológicas, como a nivel de perfil de suelo a corto plazo (Monger *et al.*, 2015).

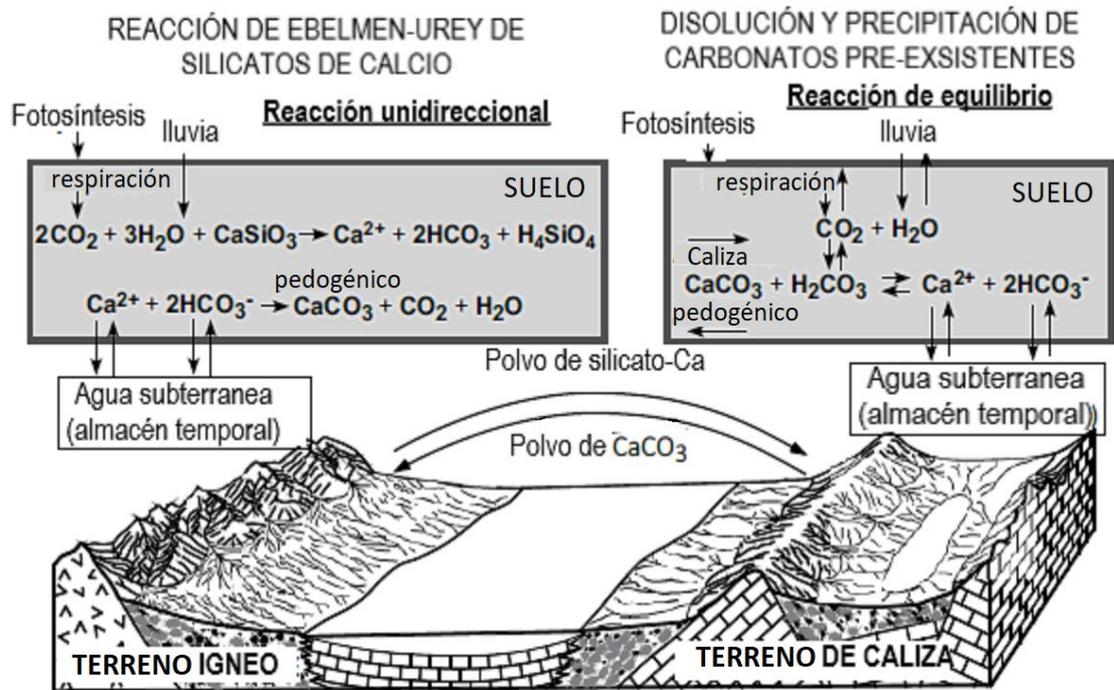


Figura 2. Secuestro de carbono en carbonatos pedogénicos y agua subterránea según la fuente de Ca^{2+} (recuperado y modificado de: Monger *et al.*, 2015)

En terrenos con presencia de caliza puede existir secuestro neto de C, si es que el Ca^{2+} es suministrado desde fuentes externas al material parental, por ejemplo, polvo desplazado por viento, fertilizantes, materia orgánica, precipitación, o irrigación (Bughio *et al.*, 2015; Goddard *et al.*, 2009; Hannam *et al.*, 2016; Mikhailova y Christopher, 2006; Monger y Martínez- Ríos, 2002).

Morfología de los Carbonatos

Los carbonatos en los suelos se hallan en una gran variedad de formas y tamaños, estando su acumulación influenciada por procesos como la disolución, transporte, acumulación física y precipitación química/bioquímica; por otra parte, presenta condiciones y factores de formación característicos, como climas áridos y semiáridos, actividad y presencia de organismos y amplias escalas de tiempo (Ahmad *et al.*, 2015; Durand *et al.*, 2010; Phillips *et al.*, 1987; Schoeneberger *et al.*, 2012; Zamanian *et al.*, 2016).

A su vez, existe un número considerable de fuentes bibliográficas en las que se proponen clasificaciones para las distintas características y morfologías de los carbonatos pedogénicos (Durand *et al.*, 2010; Zamanian *et al.*, 2016), de las cuales en esta revisión se utilizó algunos de los términos y conceptos escogidos por Durand *et al.* (2010) tomados de la petrografía sedimentaria, los que se asocian al tamaño de partícula de los carbonatos. Estos son: micrita (cristal de <4 µm de diámetro), microesparita (5–20 µm de diámetro) y esparita (>20 µm de diámetro). Además, se hizo una distinción entre las distintas morfologías, en función de la influencia biótica o abiótica en la génesis de los siguientes carbonatos pedogénicos.

Carbonatos con influencia de agentes bióticos. Se refieren a aquellas formaciones morfológicas en las que la actividad biológica, ya sea por acción directa o indirecta, genera rasgos característicos. Los agentes bióticos son variados, pero se concentran principalmente en aquéllos que consumen por ingestión o absorción partículas o solución suelo que dan origen a formas de carbonato, destacando las lombrices de tierra y las raíces de los vegetales, aunque también existen formas generadas por la actividad propia de los microorganismos.

A) Gránulos de lombriz

Muchas especies de lombrices de tierra poseen glándulas calcíferas ubicadas en su esófago, las que secretan gránulos de carbonato de calcio al suelo (Figura 3), con tasas de formación que liberan ~ 0,8 mg de CaCO₃ de lombriz al día (Barta, 2011; Durand *et al.*, 2010; Lambkin *et al.*, 2011; Zamanian *et al.*, 2016). No existe evidencia certera sobre el porqué de esta secreción, sin embargo, se presupone que es un mecanismo de protección metabólica mediante la excreción del exceso de Ca en suelos ricos en carbonatos para evitar toxicidad con este mineral, y/o para neutralizar el pH de sus fluidos corporales y regular el alto nivel de CO₂ del medio ambiente mediante la precipitación de CaCO₃ (Barta, 2011; Lamkin *et al.*, 2011).

Los gránulos excretados a menudo contribuyen a la posterior acumulación de otras formas de CP al actuar como núcleo de deposición, por lo que cumple un rol “pequeño pero significativo del ciclo biogeoquímico de C y Ca en el suelo” (Barta, 2011; Lamkin *et al.*, 2011).

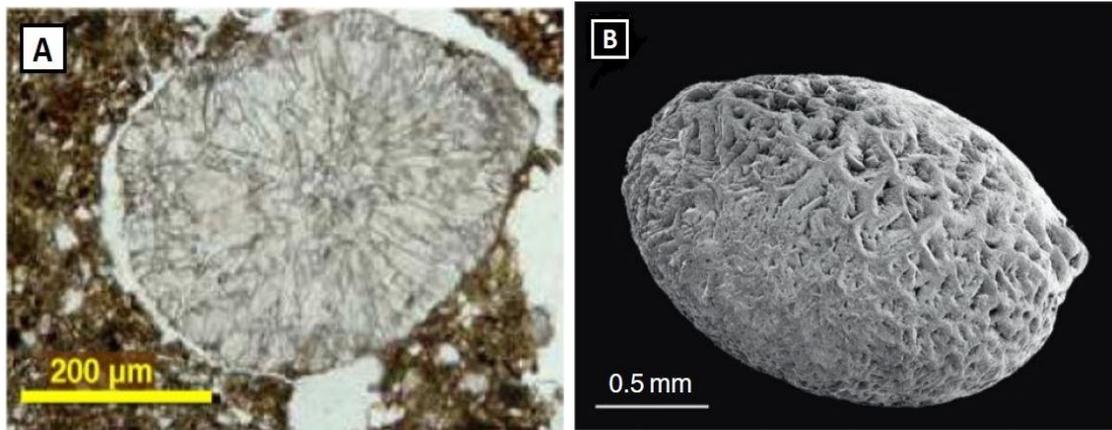


Figura 3. Gránulos de carbonato de calcio. (A) luz polarizada simple (PPL, por sus siglas en inglés) (Verrecchia, 2011); (B) Gránulo agregado elipsoidal de aproximadamente 0,5 a 2,5 mm formado por cristales de calcita de 0,05 a 0,2 mm con diseño radial, de *Lumbricus terrestris* (Recuperado de: Durand *et al.*, 2010; Zamanian *et al.*, 2016).

B) Filamentos calcificados

Son estructuras filiformes, en su mayoría ramificadas y huecas, de diámetros que varían de 2 -10 μm y que tienen incrustaciones de cristales de CaCO_3 . Dada la actividad biológica asociada a la génesis de los filamentos, es común que estos muestren tonos oscuros que sugieren la presencia de materia orgánica residual (Durand *et al.*, 2010).

Existen al menos dos tipos de filamentos, unos más abundantes y de mayor diámetro, tanto del filamento como internamente, que en general presentan ramificaciones; por su parte, los otros son menos frecuentes, con diámetros $< 4 \mu\text{m}$ y suelen ser más abundantes a medida que se profundiza en el perfil del suelo. Su origen es biogénico, y se piensa que los precursores de estas estructuras calcificadas pueden corresponder a microorganismos de 4 grupos taxonómicos distintos que habitan en el suelo: hongos, algas, líquenes y bacterias, actinomicetos incluidos (Durand *et al.*, 2010; Phillips *et al.*, 1987).

Los filamentos suelen distinguirse más notoriamente en los canales de disolución, rellenando fracturas y espacios porosos en el suelo, y al ser dificultosa la identificación de los precursores de los filamentos, se asocian a los distintos organismos por zonificación según donde se encuentren, dado que los microorganismos se desarrollan en poblaciones densas y focalizadas en materia orgánica en descomposición o en la rizósfera (Phillips *et al.*, 1987). Al respecto, Phillips *et al.* (1987), afirman que los microorganismos se distribuyen agrupadamente en sitios en que haya materiales fácilmente metabolizables asociados, siendo los milímetros superficiales del suelo el lugar de las algas, por su dependencia de la luz (fototrofia), y las superficies rocosas en el caso de líquenes. A su vez podrían hallarse estructuras de bacterias calcificadas, en los microporos entre agregados, donde la humedad es mayor, al ser más fuertemente retenida por la matriz del suelo, o cerca de los ápices de la raíz por la exudación de compuestos orgánicos; en el caso de los actinomicetos, su locación es en zonas superficiales, dada su condición de bacteria aeróbica.

Por otro lado, los hongos suelen asociarse a condiciones más secas (poros gruesos) y a la rizósfera, ya que es una fuente importante de nutrientes en el suelo. Además, a través de técnicas como la microscopía electrónica de barrido (o SEM, por sus siglas en inglés), se ha logrado observar que ciertos filamentos calcificados comparten características de forma y tamaño con hifas y cuerpos fructíferos de hongos (Durand *et al.*, 2010; Phillips *et al.*, 1987).

Un mecanismo por el cual un agente biológico como los hongos forman estructuras calcificadas está dada por la ecuación de precipitación de los carbonatos, donde la vaina mucilaginosa que rodea las hifas genera un ambiente alcalino y acuoso, donde el Ca^{2+} disponible en la solución suelo se combina con el HCO_3^- generado durante la respiración celular, precipitando así CaCO_3 en dicha vaina, formando una costra de carbonato que perdura como un tubo calcificado (Figura 4) luego de que la hifa se descompone (Durand *et al.*, 2010; Phillips *et al.*, 1987). Mecanismo similar puede ocurrir en el caso de las bacterias, que al cabo de unos pocos días son capaces de producir una acumulación visible de carbonatos (Figura 4).

Otro posible mecanismo es el de la precipitación *in vivo* de oxalato de calcio al interior de las células fúngicas, el que sufre una conversión post mortem a calcita, aunque este pudiese ser utilizado por una variedad de organismos del suelo que son capaces de metabolizarlo. Al igual que sucede con las lombrices, la precipitación de calcita pudiese ser un mecanismo de regulación ante un exceso de Ca^{2+} en el organismo (Phillips *et al.*, 1987).

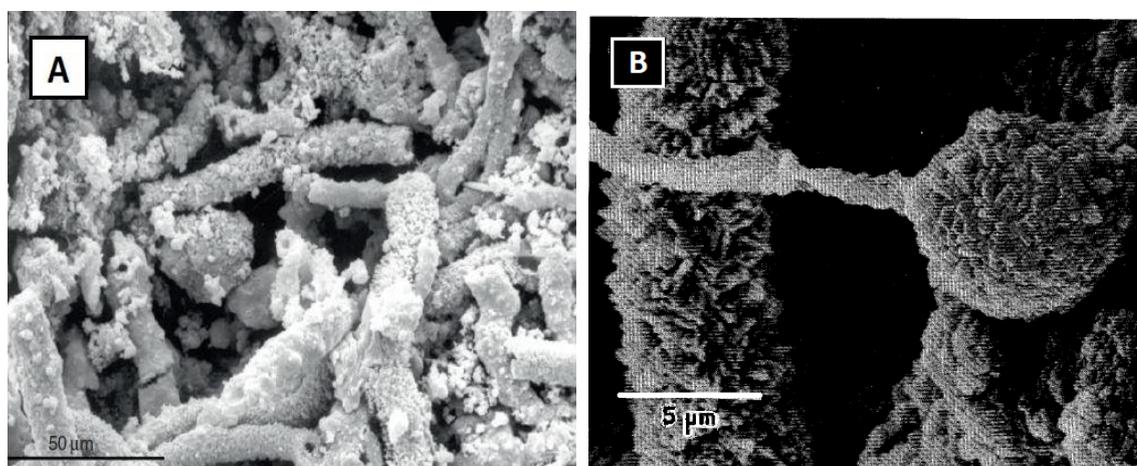


Figura 4: Filamentos calcificados. (A) Imagen SEM de filamentos calcificados en el loess del Holoceno del sur de la Pampa Argentina; (B) Pequeña esfera calcificada, similar a una espora, al final de un filamento colapsado. (Recuperado de: Durand *et al.*, 2010; Phillips *et al.*, 1987).

C) Fibras de aguja

La calcita en forma de fibra de aguja o NFC (por sus siglas en inglés) es un tipo muy común de CP. Se compone de calcita baja en magnesio (LMC, por sus siglas en inglés) y

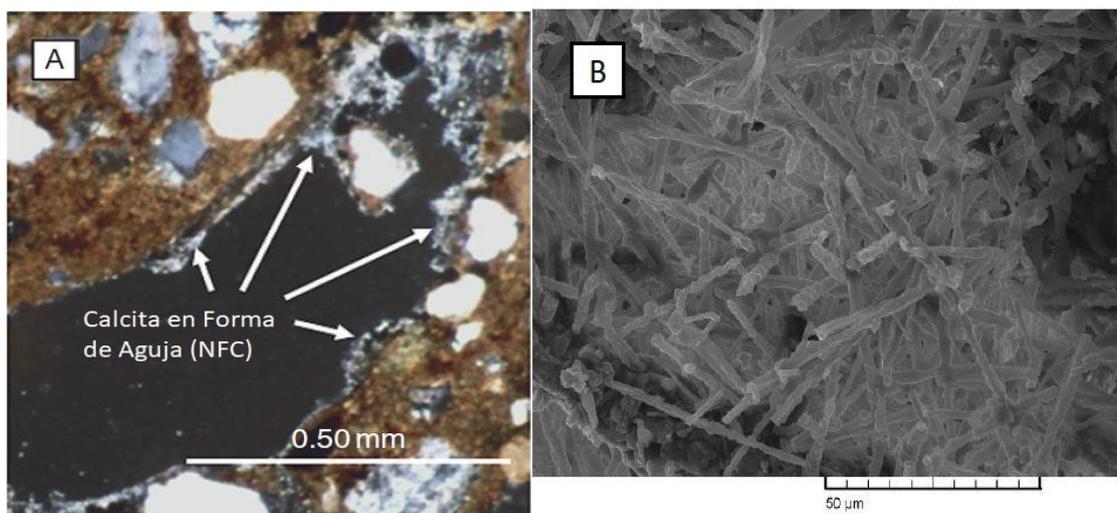
se encuentra en los poros entre partículas, cavidades de disolución y grietas generadas por desecación del suelo, a veces en conjunto con rizolitos (ver definición más adelante) e hipo-revestimientos y en una gran variedad de suelos, paleosuelos y entornos vadosos (por ejemplo, lechos de ríos poco profundos) (Barta, 2011; Cailleau *et al.*, 2009; Durand *et al.*, 2010; Zhou y Chafetz, 2009). Suele aparecer en la zona de transición entre un horizonte orgánico superficial (por ejemplo, en un tipo de molisol), y el horizonte C subsuperficial, atenuándose la concentración a medida que se profundiza (Barta, 2011).

Alude a fibras micrométricas de carbonato de calcio (Figura 5) de variadas longitudes, en las que se describen 3 tipos distintos de agujas según su tamaño: micro-varillas (<0,5 μm de ancho, <2 μm de largo); cristales (0,5–2 μm de ancho, hasta 100 μm de largo); y agujas (2–20 μm de ancho, 30–1000 μm de largo) (Barta, 2011; Durand *et al.*, 2010).

Se les atribuye dos posibles orígenes, uno biológico y otro fisicoquímico, a su vez relacionados a dos grupos distinguibles por su morfología: bastones monocristalinos y cadenas policristalinas (Barta, 2011; Durand *et al.*, 2010).

La forma monocristalina (la cual comprende a las micro-varillas) se asocia a un origen biológico, por ser considerada evidencia de la bio-mineralización de bacterias y filamentos fúngicos (Barta, 2011; Cailleau *et al.*, 2009; Durand *et al.*, 2010; Zhou y Chafetz, 2009). Esta calcificación ocurre próximo a un núcleo biológico (células bacterianas o al interior de las paredes de los hongos), desde donde precipitan las agujas de calcita que posteriormente se liberan, por descomposición de la materia orgánica o la desecación del suelo, que genera ruptura de las hifas (Cailleau *et al.*, 2009).

El otro caso es el de las cadenas policristalinas, compuestas por fibras de aguja tipo cristal (expuestos más adelante), el tipo más comúnmente descrito de agujas de calcita, a las que se les atribuye un origen fisicoquímico relacionado a procesos de humectación y desecación acelerados, repetidos en el tiempo (Barta, 2011; Durand *et al.*, 2010).



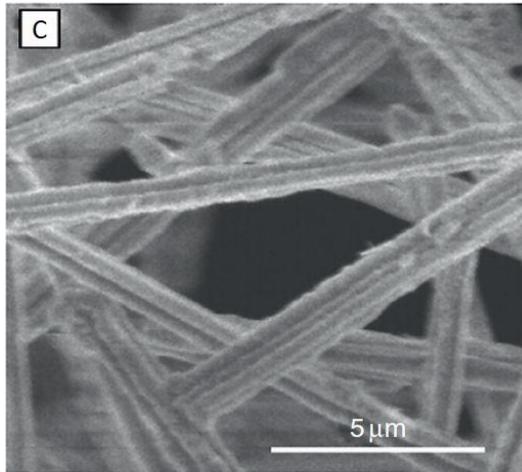


Figura 5. Fibras de aguja (NFC). (A) Paredes de poros revestidos con NFC, usualmente las agujas crean un relleno parcial de los poros, no total. (B) NFC en el canal interno de un hipo-revestimiento (imagen SEM. Ubicación de la muestra: secuencia loess-paleosuelo de Sütt’o, Hungría). (C) Imagen SEM de calcita de fibra de aguja. A y C son muestras del horizonte Btk2 de un Argid Petrocalcid, Jornada Experimental Range, Nuevo México, EE. UU. (Recuperado de: Barta, 2011; Durand *et al.*, 2010).

D) Rizolitos y raíces calcificadas

La calcificación de las raíces ocurre por la actividad y posterior descomposición de dichas raíces en suelos de pH alcalino y climas con regímenes de humedad secos, característicos de zonas áridas y climas mediterráneos, de veranos cálidos y secos, con precipitaciones en los meses más fríos (Barta, 2011; Durand *et al.*, 2010).

Para referirse a las raíces calcificadas, es común encontrar en sinonimia el término “rizolito”, aunque según Barta (2011), este concepto es amplio y poco exacto al definir las distintas morfologías, por lo que además propone el uso de “células radiculares calcificadas” o CRC, como un término más adecuado para referirse a calcificaciones de menor tamaño que conservan, por lo general, la forma de la célula anterior (Figura 6C).

Los rizolitos según esta acotación, son más precisamente, aquellas cementaciones de CP alrededor de las raíces (Figura 6B), de forma cilíndrica recta o sinuosa, con bifurcaciones, de longitud variable (centímetros hasta metros) y diámetros que van desde 0,1 mm a 20 cm, acorde a la forma de las raíces; por lo que se hacen más pequeñas en profundidad (Durand *et al.*, 2010; Zamanian *et al.*, 2016). Su formación está favorecida por la absorción de agua desde la raíz (Figura 6A), donde el flujo de masa transporta Ca^{2+} soluble, y por la actividad de los microorganismos de la rizósfera, los cuales generan CO_2 (por respiración) y son capaces de aumentar el pH del medio, generando así las condiciones para la precipitación de CaCO_3 a lo largo de la raíz (Barta, 2011; Zamanian *et al.*, 2016). Los rizolitos se presentan más comúnmente en árboles y arbustos que en plantas anuales, y su acumulación aumenta con la edad de las raíces, con formaciones de incluso décadas (Gocke *et al.*, 2011; Zamanian *et al.*, 2016).

Las células radiculares calcificadas (CRC) como concepto puede incluir a otras formas similares, como raicillas calcificadas y petrificaciones radiculares, las que suelen

conservar sus “propiedades anatómicas originales” luego de la impregnación de CaCO_3 secundarios en sus tejidos. Los diámetros descritos varían desde los $20\mu\text{m}$ hasta 1 mm , con longitudes de hasta 1 cm (Barta, 2011; Durand *et al.*, 2010). Se componen principalmente de calcita baja en magnesio (LMC), y la precipitación de calcita puede ser desde el interior de las células o comenzar por la cementación del material del suelo circundante a las raíces, que luego puede rellenarse tras la descomposición de las raíces (Barta, 2011).

El proceso de calcificación de las CRC es complejo y pueden ser varios los factores involucrados en su formación, entre ellos la presencia de microorganismos (bacterias y hongos, que aportan CO_2 por medio de la respiración), la evapotranspiración que provoca la precipitación de calcita previamente solubilizada y la exudación de ácidos orgánicos (Barta, 2011). En suelos calcáreos las plantas conducen la precipitación de carbonatos al interior de las vacuolas, como un mecanismo fisiológico de protección para reducir la toxicidad por Ca^{2+} (Barta, 2011; Zamanian *et al.*, 2016). Además, se presume que la calcificación puede ser un mecanismo que intensifique la absorción de nutrientes, por medio de una salida de iones H^+ que acidifican la rizósfera y aumentan la biodisponibilidad de elementos inmovilizados en suelos alcalinos (Barta, 2011).

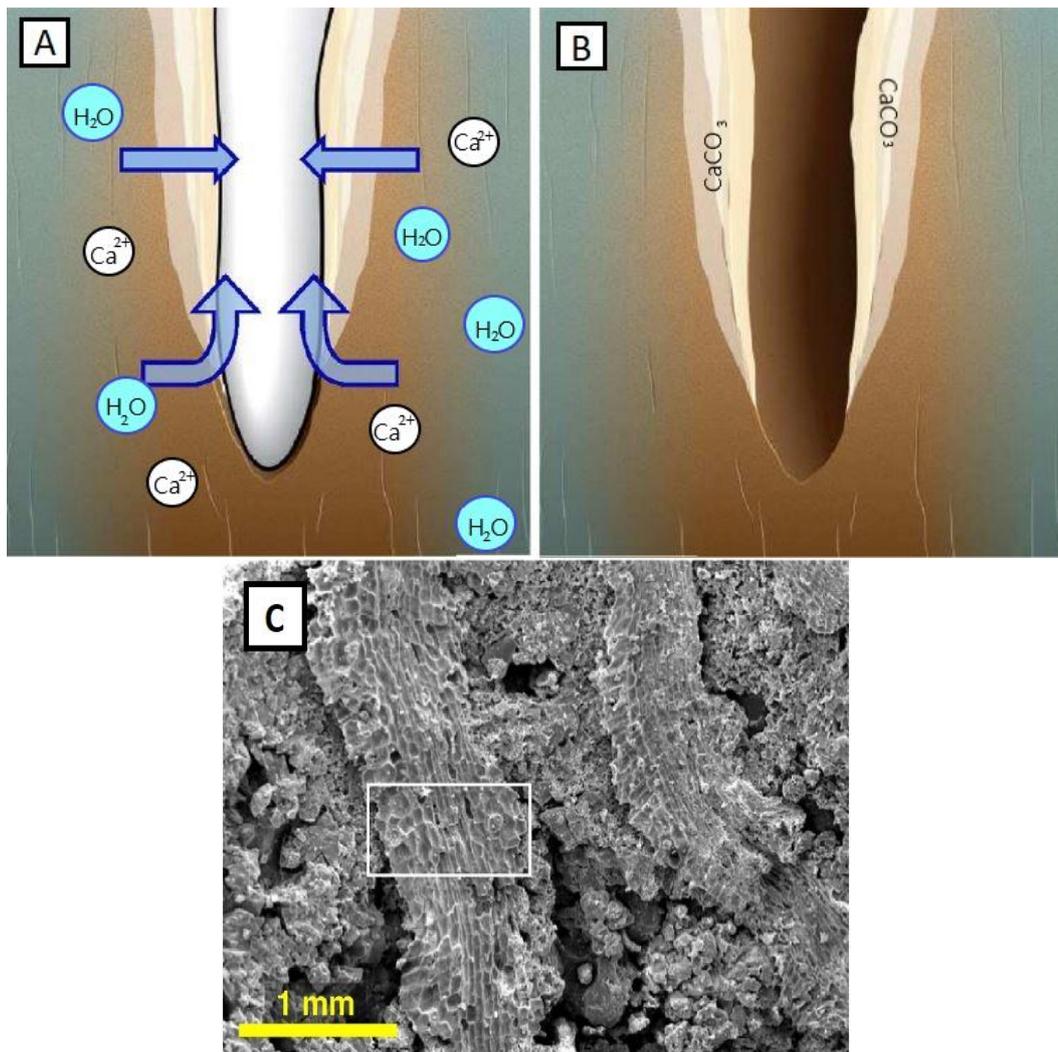


Figura 6. Raíces calcificadas. (A) Formación de un rizolito por medio de la absorción de agua de la solución suelo, que promueve la acumulación de Ca^{2+} y la consecuente precipitación de calcita en la rizósfera. (B) Luego de la descomposición de los tejidos, la cementación alrededor de la raíz permanece. (C) Raíces calcificadas formadas en suelos de origen aluvial (Recuperado y modificado de Zamanian *et al.*, 2016).

Carbonatos con influencia de factores abióticos. Corresponden a aquellas formaciones de carbonato resultantes de reacciones químicas y/o fenómenos físicos de origen no-biológico, característicos de climas secos. La mayoría responden a impregnaciones acumulativas en la matriz del suelo, o rodeando a un núcleo, por ejemplo, un clasto.

A) Hipo-revestimientos

En la literatura se nombran cual sinónimos los hipo-revestimientos (Figura 7), hipo-coberturas y pseudomicelios. Corresponden a formaciones de calcita micrítica y/o microesparítica (tamaño $\leq 20 \mu\text{m}$) con grados de recubrimientos variables, descritas generalmente en climas áridos y semiáridos, en escalas de tiempo de semanas a meses (Becze-Dea'k *et al.*, 1997; Durand *et al.*, 2010; Zamanian *et al.*, 2016).

La causa de su acotado tiempo de formación se asocia a una rápida precipitación de CaCO_3 por: (1) percolación de agua rica en Ca^{2+} a través de poros medianos y grandes; (2) a causa de un nivel freático fluctuante (estacional); o (3) resultante de una acelerada desecación de la matriz del suelo, debido a la succión ejercida por el metabolismo de las raíces. Un factor común a todos estos casos es la fuerte disminución de la presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$) producto de su desgasificación, lo que aumenta el contenido de aire en el suelo (Amit *et al.*, 2010; Becze-Dea'k *et al.*, 1997; Durand *et al.*, 2010; Zamanian *et al.*, 2016).

A pesar de lo expuesto en el punto (1), Becze-Dea'k *et al.* (1997) plantean que “no es posible correlacionar la cantidad de hipo-revestimientos con la textura del suelo o su porosidad total”.

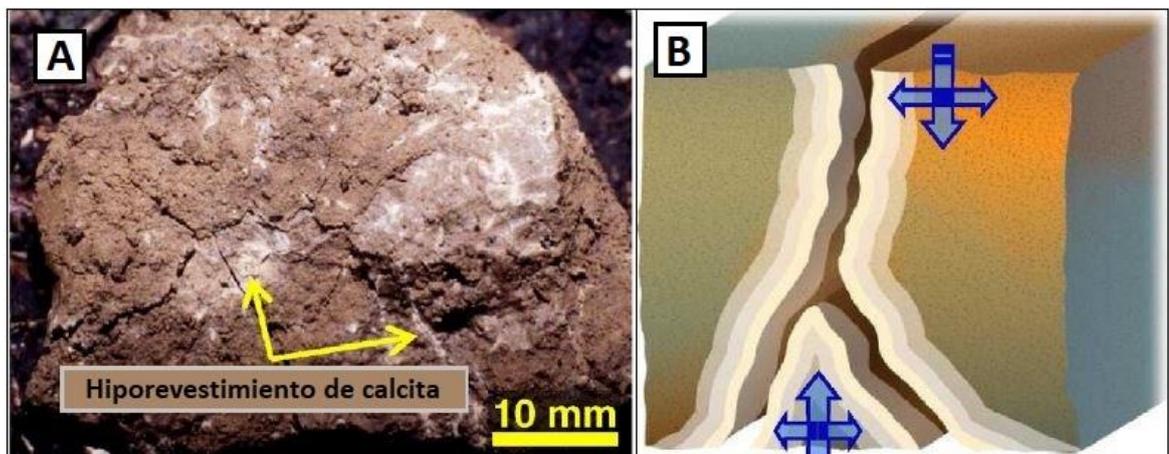


Figura 7. Hipo-coberturas. (A) Hipo-revestimientos en las grietas y poros de la matriz del suelo. (B) Esquema de la formación de hipo-coberturas en las paredes de los poros

del suelo, siendo los colores más claros la evidencia de la precipitación de CaCO_3 pedogénico por desecación de los poros o una baja en la pCO_2 (Recuperado y modificado de Zamanian *et al.*, 2016).

B) Nódulos

Los carbonatos en forma de nódulos son una de las morfologías de CP más comunes en los suelos, sin embargo, los procesos de formación que los originan aún no son del todo claros. Se clasifican en: (1) nódulos órticos, los cuales se forman *in situ* en suelos estables (no perturbados) y presentan límites graduales, generalmente muestran contornos difusos e irregulares, confundible con masas, salvo que los nódulos son cuerpos cementados; (2) nódulos disórticos, aquellos formados *in situ*, pero con indicios de traslocaciones o pedoturbaciones locales que muestran contornos definidos y diferenciados de la matriz, siendo así característicos de los Vertisoles (suelos de arcillas expandibles, que por procesos de expansión y contracción pueden desplazar dichos nódulos); y (3) nódulos alóctonos, cuya composición es distinta a la de la matriz del suelo en las que se encuentran, siendo posiblemente meteorizado y transportado desde un suelo distinto (Barta, 2011; Durand *et al.*, 2010; Schoeneberger *et al.*, 2012; Zamanian *et al.*, 2016).

Los nódulos se forman por impregnación de calcita en la matriz del suelo, en general, los cristales de micrita ($< 4 \mu\text{m}$) se asocian a suelos de texturas arcillosas a limosas; mientras que los nódulos esparíticos ($>20 \mu\text{m}$) se asocian a suelos arenosos (Durand *et al.*, 2010). Se presume que dicha impregnación puede comenzar rodeando un núcleo, por ejemplo, restos orgánicos, biosferolitas, o partículas de CL, para luego continuar acumulando CaCO_3 , y en algunos casos tales como horizontes enterrados, estos mismos nódulos pueden convertirse en núcleos de concreciones carbonatadas posteriores (Barta, 2011; Zamanian *et al.*, 2016). Los nódulos suelen ser isométricos (Figura 8) o alargados, el tejido interno puede ser similar al suelo que lo contiene, caso contrario es reflejo de pedoturbación o traslocación desde otros horizontes o sitios del paisaje (Barta, 2011; Zamanian, 2016). Además, según Deutz *et al.* (2001), existe una correlación entre el tamaño de los nódulos y su tiempo de formación, indicando así que los más pequeños corresponden a formaciones más recientes y con cementaciones menos firmes.

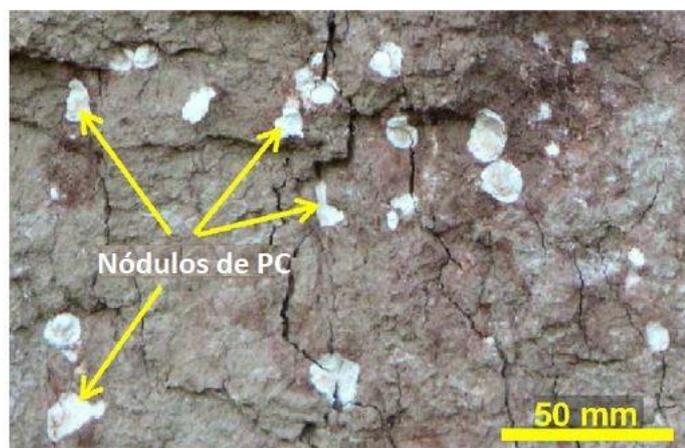


Figura 8. Presencia de nódulos de CP a una profundidad de 1,5 m en un Voronic Chernozem (Actualmente Chernic Chernozem: tipo de horizonte móllico, característico de praderas, pampas y estepas, con alto contenido de materia orgánica) “Estepa de piedra”, Rusia (© Kuzyakov) (Recuperado de: Zamanian *et al.*, 2016).

Diversos son los factores que pueden influir en la formación y variedad de nódulos presentes en los suelos, pudiendo nombrarse: la textura del suelo, la estabilidad de la estructura del suelo y contenido de arcillas expandibles (del tipo 2:1, por ejemplo: esméticas), presencia de carbonatos y condiciones que favorezcan una rápida precipitación (tales como disminución de la $p\text{CO}_2$ o desecación del suelo), y actividad de microorganismos (Barta, 2011; Durand *et al.*, 2010).

C) Concreciones o Pisolitos

Las concreciones, también nombradas pisolitas, corresponden a estructuras cementadas de agregación de ≥ 2 mm (Figura 9), con o sin núcleo y compuestas de capas de ancho variable. Estos cuerpos de acreción están conformados por capas de carbonatos, pudiendo contener a la vez, Fe, Mn y materia orgánica en dichas capas. Aquellas concreciones formadas a partir de la cementación de sedimentos circundantes suelen ser esféricas o elipsoidales. Las concreciones nucleadas se agrupan en 3 tipos diferentes: concéntricas, cuando las primeras capas se cementan siguiendo la forma del núcleo; disimétricas, al poseer capas de distinto grosor, incluso ausentes en un lado respecto al contrario; o polifásicas, cuando una serie de capas presentan formas discordantes con las capas más internas. Cuando estos cuerpos de acreción son inferiores a 2 mm, se les llama “oolitos” (Barta, 2011; Durand *et al.*, 2010).

Es común la presencia de concreciones en horizontes petrocálcicos con avanzado desarrollo (también llamados calcretas), sujetos a meteorización fisicoquímica. Las concreciones pedogenéticas, características de paleosuelos y loess, son nombradas a su vez como “glomérulos”. Comparten a su vez la forma esférica y su formación está influenciada por el flujo de agua subterránea de dichos suelos. Se componen por cristales de calcita de tamaño micrítico y microesparítico, ordenados de forma alternada desde el núcleo central (Barta, 2011; Durand *et al.*, 2010).

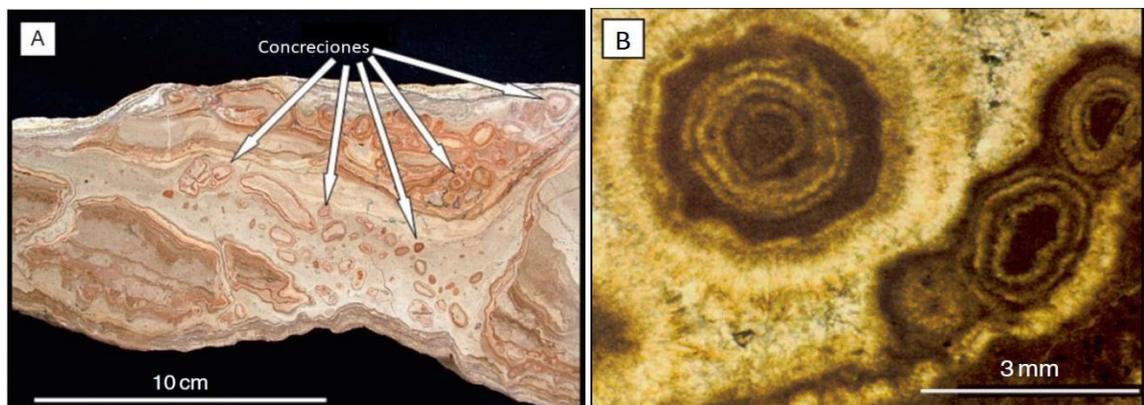


Figura 9. Concreciones. Muestra de horizonte K22m de un Typic Petrocalcid. (A) Sección pulida de una calcreta que contiene concreciones. (B) Fotografía XPL (luz polarizada cruzada) que muestra los anillos concéntricos de calcita en una concreción. Ambas muestras tomadas de un paleosuelo ubicado en la “superficie geomórfica de Rincón, condado de Dona Ana, Nuevo México, EE. UU. (Recuperado de Durand *et al.*, 2010).

D) Revestimientos o recubrimientos

Los revestimientos en los clastos, a la vez nombrados colgantes, corresponden a depósitos cónicos compuestos principalmente de CaCO_3 , que se desarrollan paralelos a la superficie en la que precipitan, con un grosor de 1 mm hasta un poco más de 1 cm (Figura 10), con tiempos de formación de siglos hasta milenios. Su origen es netamente fisicoquímico, producto de una lenta infiltración (traslocación) de carbonatos disueltos en la base de las piedras, y posterior evaporación o absorción del agua por las raíces de las plantas. Esto conduce a una sobresaturación de CaCO_3 que precipita en capas, generalmente en el fondo de los clastos (Durand *et al.*, 2010; Zamanian *et al.*, 2016).

A su vez, también pueden formarse recubrimientos en la parte superior de los clastos, en zonas climáticas de veranos/otoños húmedos, esto debido a que la superficie de las piedras alcanza temperaturas más altas que la solución suelo, por lo que hay una sobresaturación de HCO_3^- en la zona superior, por ende, una subsecuente precipitación de calcita, al evaporarse el agua (Zamanian *et al.*, 2016).

La coloración de los recubrimientos, por otra parte, da cuenta del grado de impurezas de estos, siendo las microcapas de color claro las compuestas mayormente por calcita pura, y las de color más oscuro las que contienen mayor grado de impurezas, como compuestos orgánicos o detritos. Además, esta coloración oscura se utiliza como indicador en estudios que busquen datar la antigüedad del material, para hipotetizar acerca de las condiciones ambientales en las cuales se formó, ya que mayor contenido de compuestos orgánicos suponen períodos más húmedos, con mayor actividad biológica en dichos suelos (Durand *et al.*, 2010; Zamanian *et al.*, 2016). La coloración de las microcapas también puede asociarse al origen de los recubrimientos, asociándose una coloración clara a factores fisicoquímicos y capas más oscuras a un posible origen biológico (Durand *et al.*, 2010). Las NFC (calcita en forma de fibra de aguja) se asocian a recubrimientos de origen biológico (*ver en Morfología de los Carbonatos, Carbonatos con influencia de agentes bióticos, sección C*). Estas suelen asociarse con cristales de micrita y dar forma a microláminas más oscuras con abundantes impurezas, mientras que las microláminas de coloración más claras están compuestas por cristales de microesparita. La esparita es la menos frecuente en esta formación (Durand *et al.*, 2010).

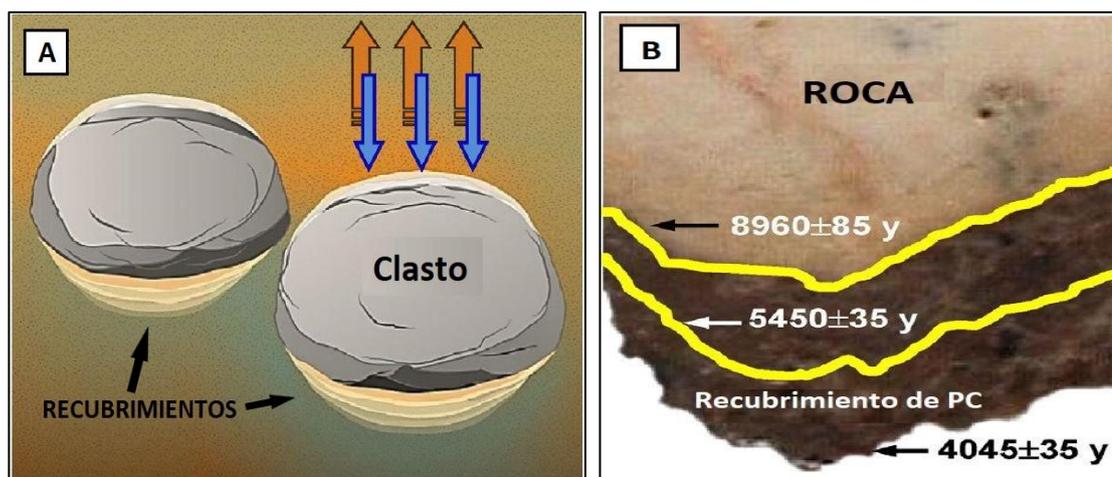


Figura 10. (A) Esquema de colgantes, donde se ilustra la presencia de láminas de CP sobre y bajo las piedras, producto de la precipitación de iones solubles (HCO_3^- y Ca^{2+}). Las flechas azules muestran la infiltración en profundidad del agua, rodeando los clastos. Las flechas anaranjadas indican la evaporación del agua, provocando la saturación de calcita, en zonas de veranos con precipitaciones el revestimiento se forma por arriba. (B) Recubrimientos de CP bajo guijarros, mostrando la secuencia cronológica de las microcapas (Recuperado y modificado de Zamanian *et al.*, 2016).

E) Costras laminares

Corresponden a horizontes densamente endurecidos, de fino grosor, compuestos de sucesiones de bandas cristalinas de micrita y microesparita. Suelen ubicarse en la parte superior de lechos rocosos, de calcretas o intercaladas en la matriz de suelos de origen sedimentario (Figura 11). Tal como otras formas de carbonatos, las capas de colores oscuros muestran impurezas (minerales de arcilla, óxidos y materia orgánica), y un tono más claro refleja calcita pura (Durand *et al.*, 2010).

Se discuten dos orígenes principales, el primero, que ocurre por la formación de un nivel freático producto de la reducción de la conductividad hidráulica o percolación en profundidad, a causa de alguna restricción física. Esta baja permeabilidad conduce a un movimiento lateral de la solución a lo largo de la capa restrictiva, la que luego al secarse (en estaciones más cálidas y secas) se sobresatura y precipita como calcita; así se genera una acumulación estacional sucesiva de microcapas de CP, la que también es impermeable al flujo de agua y raíces (Durand *et al.*, 2010; Zamanian *et al.*, 2016).

El segundo origen se debe a la actividad biológica, planteándose que las capas laminares pueden originarse de la cementación de sistemas radiculares horizontales, constituidas por láminas de cristales de micrita y microesparita y rellenos de esparita. Además, existen otros agentes bióticos como hongos, bacterias, y cianobacterias, que a la vez se plantean como agentes calcificantes de las costras laminares (Durand *et al.*, 2010; Zamanian *et al.*, 2016).

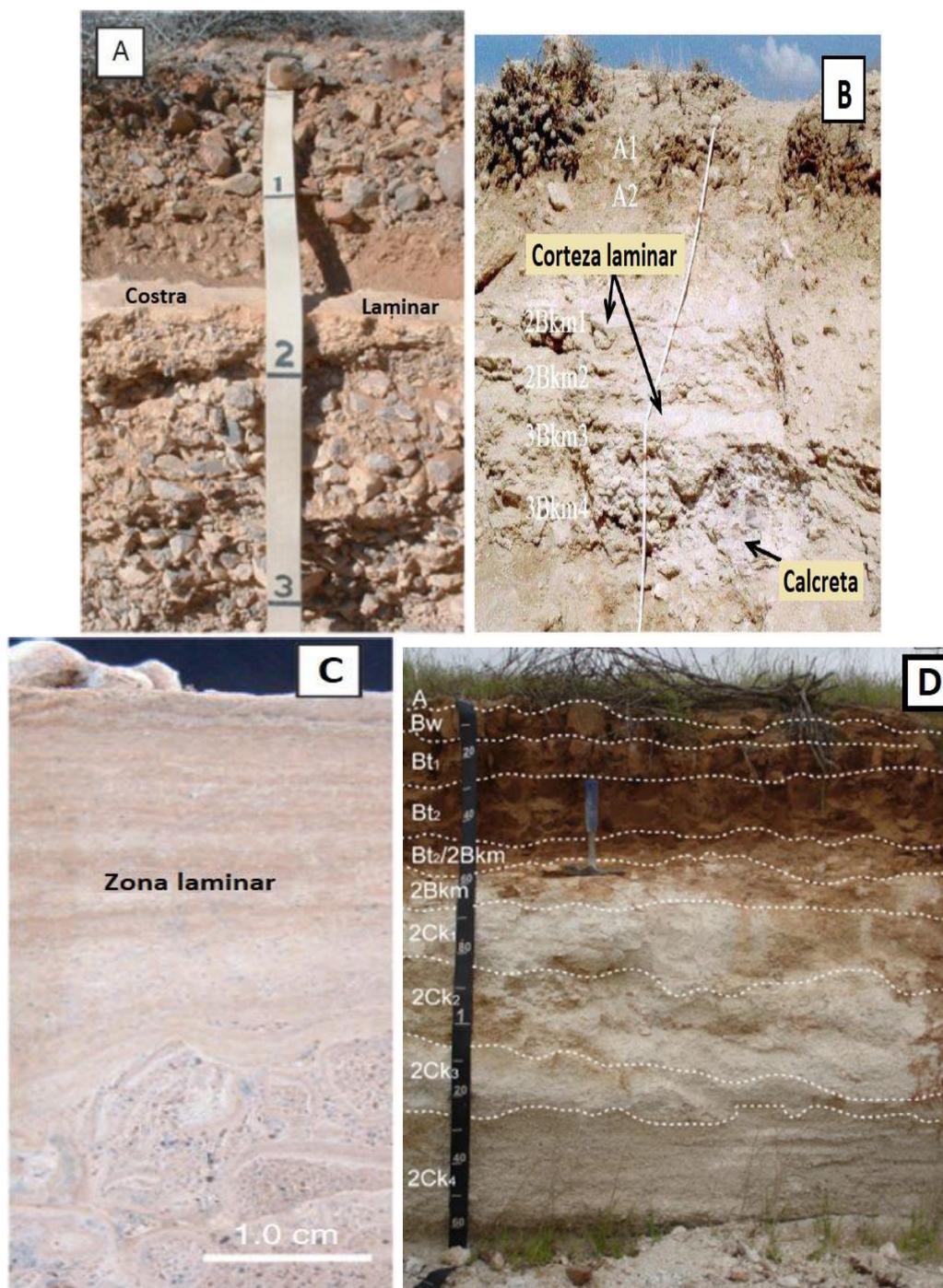


Figura 11. (A) Costra laminar de un horizonte petrocálcico en un Argic Petrocalcid, escala en pies. (B) Cortezas laminares estratificadas, formadas sobre depósitos aluviales. En todos los horizontes hay cementaciones con CP. (C) Detalle de una sección pulida que muestra una zona laminar clasificada en un horizonte Bkkm (cementación por carbonatos) en un Argic Petrocalcid. (D) Perfil de suelo y sus respectivos horizontes genéticos, observándose una costra laminar correspondiente al 2Bkm (Recuperado de: Durand *et al.*, 2010; Pfeiffer, 2011; Zamanian *et al.*, 2016).

F) Calcretas

Corresponden a acumulaciones prominentes de carbonato de calcio pedogenético, el cual impregna la matriz del suelo y genera capas cementadas de grosor variable, que constituyen un horizonte diagnóstico subsuperficial denominado horizonte petrocálcico (Bkkm) (Durand *et al.*, 2010; Schoeneberger *et al.*, 2012; Zamanian *et al.*, 2016). Son comunes en molisoles, vertisoles, aridisoles y alfisoles, originándose típicamente en climas áridos, semiáridos y mediterráneos con estaciones secas prolongadas, generando las condiciones propicias para la precipitación y acumulación de calcita (Durand *et al.*, 2010; Pfeiffer, 2011).

La génesis de una calcreta es un proceso progresivo y extenso, incluso de milenios, dicho tiempo de formación puede variar debido a fenómenos de erosión y deposición de suelo. Se relaciona un mayor espesor de la calcreta, con un suelo más longevo (Durand *et al.*, 2010; Pfeiffer, 2011; Schoeneberger *et al.*, 2012; Zamanian *et al.*, 2016). En el proceso de formación de una calcreta, se distinguen y clasifican distintas etapas (I a VI) según sus distintos estados de desarrollo (Pfeiffer, 2011; Schoeneberger *et al.*, 2012). En la Figura 12 se muestran los primeros 4 estados de desarrollo de un horizonte cementado.

En las primeras etapas, la acumulación de CP en la matriz puede ocurrir próxima a otras morfologías de carbonatos (previamente descritas) por ejemplo, nódulos, concreciones, colgantes y raíces calcificadas. Dichas morfologías dependen de características del suelo, por ejemplo, la presencia o ausencia de gravas y clastos, siguiendo una secuencia de desarrollo morfogenético y evolucionando hasta formar horizontes cementados (Pfeiffer, 2011; Zamanian *et al.*, 2016).

Estos horizontes cementados con CP evidencian la presencia reciente o pasada de un nivel freático poco profundo, fuente de iones de Ca^{2+} , HCO_3^- o CO_3^{2-} disueltos, que precipitaron tras una evaporación intensiva en la matriz. La cementación con calcita también ocurre por disolución y transporte de rocas cálcicas desde puntos más altos del paisaje e incluso a nivel del perfil de suelo, dichas sales se infiltran en profundidad hasta toparse con algún horizonte obstruido donde recrystaliza con las condiciones adecuadas (Pfeiffer, 2011; Schoeneberger *et al.*, 2012; Zamanian *et al.*, 2016).

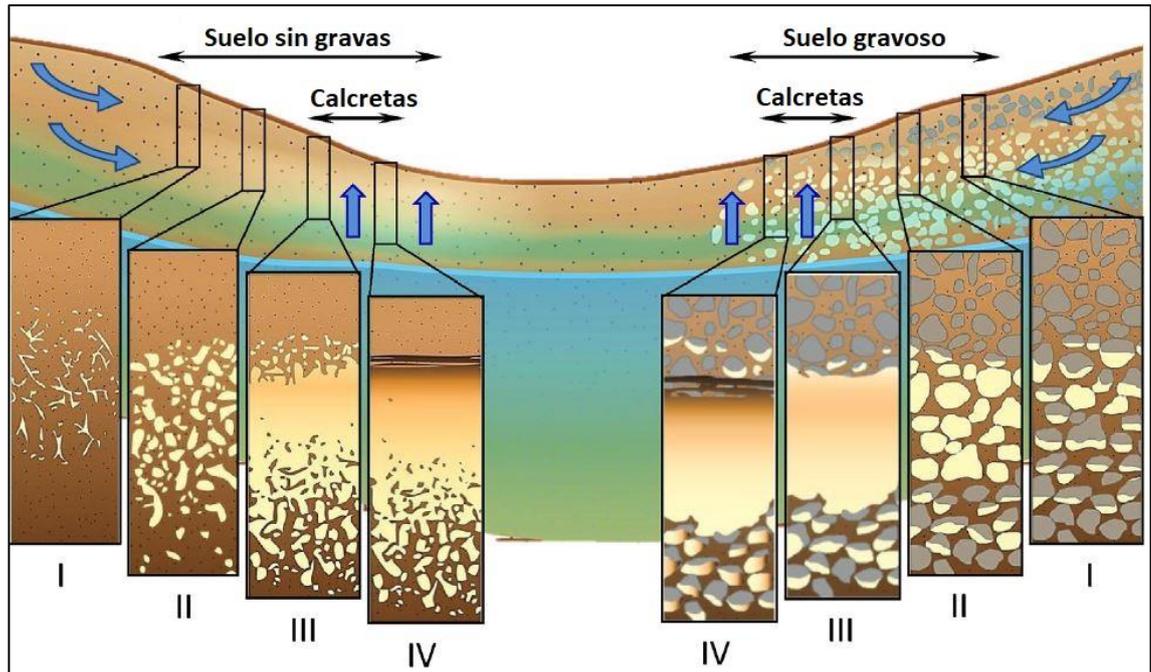


Figura 12: Esquema de las distintas etapas de formación de calcretas. A la izquierda una formación de calcreta en un suelo sin gravas. A la derecha de la imagen, el desarrollo de las calcretas comienza formando revestimientos en los clastos (colgantes). En ambas imágenes se representa la formación de la calcreta entre la etapa III y IV, donde la acumulación de CaCO_3 abarca una estrata y/u horizonte (Recuperado de: Zamanian *et al.*, 2016).

G) Cristales

Según lo descrito por Barta (2011) y Cailleau *et al.* (2009), esta forma de CP se clasifica en conjunto con las “calcitas en forma de aguja” (NFC). Los cristales conforman a las cadenas policristalinas, y son el tipo más común de las NFC descritas (*ver en Morfología de los carbonatos; Carbonatos con influencia de agentes bióticos; Sección C*). Son formas macrocristalinas, de dimensiones de $0.5\text{--}2\ \mu\text{m}$ de ancho hasta $100\ \mu\text{m}$ de largo, por lo cual pueden distinguirse en el campo con el uso de lentes de mano de $10\times$. Su origen se relaciona a la precipitación de la calcita (físicoquímico), favorecida por procesos de humedecimiento y secado del suelo. Además de cristales compuestos de carbonatos, existen otros compuestos de sales más solubles, como es el caso de cristales de halita (NaCl) y yeso (CaSO_4) (Barta, 2011; Cailleau *et al.*, 2009; Schoeneberger *et al.*, 2012).

H) Masas

Corresponden a concentraciones de materiales calcáreos o “cuerpos de acumulación no cementados” que existen en variadas formas, por lo que son complejos de identificar en campo de manera visual. Durand *et al.* (2010) clasifica a las masas de tierra en una fracción gruesa y otra fina (micromasas). En la fracción gruesa es posible encontrar una

mixtura de materiales que contienen calcita, tales como granos monominerales, fragmentos de rocas (poliminerales), y residuos de origen biológico, como restos de conchas de moluscos o de cáscaras de huevo de aves, heredados en el suelo o transportados y depositados en él. Por su parte, las micromasas contienen cristales finos tipo microesparita y micrita que precipitan en el espacio poroso, además de concentraciones redoximórficas distintas a nódulos y concreciones (Durand *et al.*, 2010; Schoeneberger *et al.*, 2012).

Factores y procesos que condicionan la presencia de CP en los suelos

Factores de formación de suelos (FFS)

Clima. El factor climático otorga agua (precipitación) y energía (temperatura) al suelo, componentes activos en sus procesos de formación. Además, la evapotranspiración desde la vegetación y el suelo constituye otro componente del clima que incide en procesos genéticos del suelo, como lo es la precipitación y acumulación de CP en la matriz (Raheb *et al.*, 2017; Schoeneberger *et al.*, 2012).

En general, los climas de tipo árido y semiárido son aquellos que se relacionan más comúnmente con la existencia de SIC. Del total de la superficie terrestre no cubierta por hielo, el 46% corresponde a suelos ubicados en regiones con este tipo de climas, los cuales se consideran altamente susceptibles a la desertificación, dado que, en general, los eventos lluviosos se concentran durante los meses de invierno, en períodos de tiempo cortos e intensos, mientras que los veranos son cálidos y secos (Monger, 2010; Raheb *et al.*, 2017).

Según Raheb *et al.* (2017) y Monger (2014), la mayor parte de las concentraciones del SIC global se encuentran en suelos de climas áridos (77,8%), semiáridos (14,2%) y mediterráneos (5,4%), sin embargo, estos valores aún no son del todo certeros. Estas zonas climáticas se caracterizan por tener precipitaciones anuales ≤ 750 mm, las cuales engloban a las ya descritas, además de las regiones subhúmedas (Schoeneberger *et al.*, 2012). Estas últimas zonas climáticas han sido poco estudiadas en comparación a los suelos áridos y semiáridos respecto a la concentración de SIC en ellas. A pesar de eso, se ha demostrado que existe una importante acumulación de CaCO_3 en suelos presentes en esas zonas climáticas, por ejemplo, en el orden de los Mollisoles, los cuales cubren el 7 % de la superficie libre de hielo a nivel global, descritos en zonas climáticas semiáridas, subhúmedas y húmedas. Este orden de suelos se relaciona en gran proporción a sustratos ricos en calcio, como en el caso de los Chernozem (tipo de Molisoles descritos en los suelos de referencia según la clasificación de la WRB), donde la mayor parte del SIC se acumula por debajo de 1 metro de profundidad (Goddard *et al.*, 2009; Mikhailova *et al.*, 2006; Vysloužilová *et al.*, 2016; Zamanian *et al.*, 2021).

Las condiciones de humedad y temperatura se relacionan con la acumulación y desplazamiento de los horizontes cálcicos en los suelos. En climas con mayor precipitación el frente de humectación en el perfil de suelo se hace más profundo, por lo que las sales se solubilizan y difunden hasta donde la humedad alcanza, aumentando la profundidad de acumulación de carbonatos. Incluso en condiciones agrícolas bajo riego, los flujos de agua constantes podrían disminuir eventualmente (en un período de décadas) el contenido de carbono inorgánico en la zona de suelo estudiada (Bughio *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2020; Raheb *et al.*, 2017; Sanderman *et al.*, 2012). En climas que se tornan más secos (áridos), el desplazamiento de los horizontes cálcicos ocurre en dirección superficial, dado que la alta tasa de evaporación conduce el agua hacia la superficie, donde la temperatura es mayor. Esto implica una rápida saturación de la solución con carbonatos, que precipitan y se acumulan en el perfil (Bughio *et al.*, 2015; Durand *et al.*, 2010). La mayor parte de las morfologías de CP discutidas en la sección anterior están

influenciadas por los ciclos de humectación/secado que ocurren en los climas áridos y semiáridos.

Para Raheb *et al.* (2017), el clima es un factor más importante que la vegetación respecto al almacenamiento de carbono inorgánico en los suelos, pero es evidente la relación entre actividad de organismos y clima como agentes activos de los procesos pedogenéticos.

Tiempo. El factor temporal significó una limitante durante mucho tiempo al momento de investigar al conjunto de SIC, ya que sus tiempos de residencia en el suelo estaban datados en miles e incluso decenas de miles de años. Por ejemplo, Schlesinger (1985) estimó tiempos de rotación de hasta 85.000 años, lo que implicaba un intercambio de carbono entre el conjunto del SIC y la atmósfera lento y relativamente estable. Sin embargo, recientemente se han investigado diversas prácticas asociadas a la agricultura como, el riego, la fertilización o el cambio de uso de suelo, que influyen en el pool de SIC, ya sea disminuyendo o aumentando el contenido de carbono inorgánico en períodos de años y décadas (Bugchio *et al.*, 2015; Bugchio *et al.*, 2017; Kim *et al.*, 2020; Mikhailova *et al.*, 2013; Raza *et al.*, 2020)

Además, se han estimado tasas de formación de morfologías de CP no influenciadas por factores antrópicos en períodos de tiempo muy variables, de días para gránulos de lombrices de tierra, semanas a meses en el caso de las hipo-coberturas, y de siglos a milenios en la formación de colgantes (Barta, 2011; Becze-Dea'k *et al.*, 1997; Durand *et al.*, 2010; Lambkin *et al.*, 2011; Zamanian *et al.*, 2016).

Sin embargo, al igual que los otros factores de formación de suelos, el tiempo no influye por sí solo en la existencia de SIC, sino que, en conjunto a otros FFS, como la actividad de plantas y microorganismos (organismos) o la acción de la humedad y la temperatura ambiente (clima), por lo que los tiempos de almacenamiento pueden variar significativamente. Como señala Raheb *et al.* (2017), se calcularon tiempos de almacenamiento de formas de carbono inorgánico en los suelos de 15.400, 23.100 y 26.000 años para regiones con climas subhúmedos, semiáridos y áridos, respectivamente, lo que refleja la influencia climática en una meteorización más acelerada y, por consiguiente, menores tiempos de formación.

Organismos. La presencia y actividad de organismos juega un papel clave en la dinámica del CaCO₃ en los suelos, destacando “cambios potencialmente rápidos” en el pool de carbono inorgánico por efecto de las interacciones químicas con el suelo (Durand *et al.*, 2010; Raheb *et al.*, 2017).

En la reacción de precipitación de la calcita es necesaria la existencia de Ca²⁺ y CO₂ en la solución suelo. El calcio puede provenir de la descomposición de la materia orgánica por microorganismos saprófitos, aunque la principal fuente de este elemento es el material parental. El aporte de CO₂ en general es cubierto por la atmósfera, pero la respiración microbiana y de las raíces genera mayores niveles de CO₂ en el suelo, por lo que la

biología del suelo desempeña una importante función en la precipitación de CP (Bughio *et al.*, 2015; Monger, 2014; Schoeneberger *et al.*, 2012).

Además del aporte de CO₂ al suelo, las plantas, la fauna y los microorganismos también pueden conducir la bio-mineralización de la calcita en la superficie terrestre. En algunas plantas se ha observado el proceso de calcificación de las raíces y raicillas, y/o la zona de la rizósfera luego de la descomposición de la materia orgánica; en zonas áridas con cultivos agrícolas también se han registrado aumentos en los contenidos de SIC (Barta, 2011; Durand *et al.*, 2010; Gocke *et al.*, 2011; Mikhailova *et al.*, 2006; Zamanian *et al.*, 2016). Además, la calcificación se relaciona a la actividad de líquenes, hongos, bacterias y cianobacterias (Durand *et al.*, 2010). La bio-mineralización microbiana limita y controla la tasa y cantidad de CP acumulada, las bacterias en los suelos son capaces de adaptarse a distintas condiciones y actuar como un agente calcificante, ya que su metabolismo es capaz de aumentar el pH del medio, lo que provoca la saturación de la solución y, por ende, la precipitación del CaCO₃. Asimismo, los hongos también han sido descritos como agentes importantes en la bio-mineralización de la calcita, evidenciado como morfologías de CP (filamentos calcificados) (Barta, 2011; Durand *et al.*, 2010; Phillips *et al.*, 1987; Schoeneberger *et al.*, 2012).

Relieve. El relieve es considerado como un factor de formación pasivo del suelo, sin embargo, tiene un importante rol en la formación de este dado que, por medio de la gradiente, la posición y la forma de la pendiente de los paisajes, influye en la hidrología de las cuencas a través del movimiento del agua superficial, así como en la distribución de la solución-suelo dentro del perfil (Ibrahim and Lal, 2014; Luzio y Casanova, 2006; Monger *et al.*, 2015).

Por lo general, los suelos aumentan su profundidad desde la posición de la cumbre hasta el pie de la pendiente, de manera similar aumenta la profundidad a la que es posible hallar carbonatos secundarios en el perfil; asimismo, la concentración de SIC aumenta desde las partes superiores a las inferiores de las laderas, donde es descargada el agua superficial y subsuperficial, la que puede depositar los carbonatos en dichos suelos o arrastrarlos hasta afluentes subterráneos y/o superficiales en función de los montos y distribución de las precipitaciones efectivas (Ibrahim y Lal, 2014; Landi *et al.*, 2004).

En un estudio realizado por Landi *et al.* (2004) en la provincia de Saskatchewan, Canadá, se determinó que el CP es mayor en las laderas con orientación norte comparadas a las de orientación sur. De lo anterior puede inferirse que, aquellas laderas de dirección norte, presentan presumiblemente vegetación más abundante (para el caso del hemisferio norte), lo que se relaciona directamente con la pedogénesis de carbonatos favorecida por la respiración de las raíces. Sin embargo, es importante mencionar que la formación de carbonatos se relaciona a su vez con otros factores como el clima, de manera que, en zonas de abundante humedad, como las que se dan en los Histosols, se inhibe la formación de SIC, dadas las condiciones de acidez que prevalecen en el suelo (Ibrahim y Lal, 2014).

Material Parental. El material parental proporciona la herencia lítica desde la cual se origina el suelo, y sus propiedades químicas, físicas y mineralógicas desempeñan un rol clave en la génesis de los suelos. Por ejemplo, suelos formados a partir de rocas ferromagnesianas, tales como el basalto, biotita u hornblenda, suelen ser ricos en nutrientes como hierro, manganeso, potasio, calcio, magnesio y fósforo, lo que otorga características distintivas a los suelos que se desarrollan a partir de estos materiales (Raheb *et al.*, 2017); asimismo, la clorita y la esmectita contienen cantidades considerables de Ca^{2+} y Mg^{2+} (Wang *et al.*, 2014). En la Figura 2 (de Monger *et al.*, 2015), ilustran la generación de carbonatos pedogénicos o litogénicos dependientes del tipo de material desde el cual se forma el suelo. Allí se grafica el caso de un terreno ígneo, en que el calcio es aportado desde los minerales primarios silicatados, ocurriendo un secuestro neto de carbono; por otro lado, se presenta un terreno de caliza, desde el cual se pueden dar procesos de disolución y reprecipitación de los carbonatos, sin secuestro de carbono.

Además, un material parental distinto de otro puede generar suelos con distinta textura, lo que también incide en las tasas de calcificación. En Schoeneberger *et al.* (2012), se describe que un suelo de textura predominantemente fina (arcilloso), puede poseer una mayor porosidad total en comparación a un suelo en que predomine la fracción de las partículas de arena, por lo que, a mayor espacio poroso, mayor será el contenido de carbonatos necesarios para generar una cementación completa de un horizonte respecto a un suelo arenoso.

Sin embargo, al igual que los otros FFS, la roca madre por sí sola no ejerce una influencia en la formación de los suelos, y en este caso específico en las existencias de SIC. En Raheb *et al.* (2017), se da cuenta que existe una estrecha relación con el factor climático, dándose suelos más profundos en ambientes más húmedos y procesos como la pedogénesis de calcita mediadas por las precipitaciones.

Procesos de formación de suelos (PFS)

Los PFS fueron conceptualizados por Simonson con el fin de explicar los procesos generales asociados a la génesis de los suelos, en particular a la diferenciación de horizontes, definiendo cuatro procesos básicos (adición, pérdidas, translocación y transformación), los cuales agrupan procesos más complejos (Degioanni *et al.*, 2008).

Los carbonatos, sean primarios o secundarios, pueden sufrir disolución y transporte a causa de la erosión hídrica o de la lixiviación en su forma soluble. Según Luzio y Casanova (2006), para considerarse una pérdida, el componente debe salir completamente del suelo, por lo que la lixiviación del SIC en forma de bicarbonato disuelto en el agua hacia afluentes o aguas subterráneas representa una sustracción de este compuesto cuando sale del sistema.

En Raheb *et al.* (2017), se atribuye a la lluvia el movimiento de SIC desde las cumbres hasta las partes bajas de un paisaje o desde un horizonte superficial a uno más profundo dentro del perfil de suelo. Para el primer caso, cuando el transporte de los solutos contribuye a la formación del suelo desde un origen distinto al del pedón donde estos decantan, se considera una adición, mientras que la traslocación se relaciona al proceso de lixiviación, donde los carbonatos acumulados a cierta profundidad en el perfil fueron lavados desde un horizonte superior, pudiendo generar con el tiempo un horizonte Bk. En climas áridos puede ocurrir que la traslocación sea ascendente producto del fenómeno de capilaridad, por el cual asciende agua con sales disueltas hacia la atmósfera por efecto de la evaporación (Luzio y Casanova, 2006).

Actividades agrícolas que influyen en la dinámica de los carbonatos en el suelo

El SIC se considera relativamente estable y de flujos considerables a escalas de tiempo geológicas, sin embargo, actualmente existen múltiples investigaciones que abordan cambios en el stock del SIC con relación a las actividades agrícolas, con períodos de décadas hasta siglos (Bughio *et al.*, 2015; Bugio *et al.*, 2017; Kim *et al.*, 2020; Sanderman *et al.*, 2012; Sandor *et al.*, 2021; Wu *et al.*, 2008, entre otros). A propósito, Hannam *et al.* (2016) mencionan que los carbonatos recién precipitados “son más susceptibles a la disolución que los carbonatos primarios del suelo”. Por su parte, Zamanian *et al.* (2016), dan cuenta que los cristales finos de CP - micrita- son mucho más reactivos que aquella fracción de carbonatos de mayor tamaño.

En zonas agrícolas de climas áridos, semi-áridos y subhúmedos, resulta de especial interés la presencia, formación y acumulación de carbonatos pedogénicos, ya que son reservorios de C. Sin embargo, las reacciones de equilibrio de los carbonatos del suelo son complicadas por la cantidad de factores de los que depende, por lo cual es necesario considerar todos aquellos reactivos y productos involucrados en la reacción, para evitar hacer estimaciones erradas al momento de estudiar su rol en el contexto del cambio climático (Kim *et al.*, 2020; Ahmad *et al.*, 2015).

La acumulación de CaCO₃ afecta las propiedades químicas, físicas y biológicas de los suelos y consecuentemente su productividad en términos agrícolas; por ejemplo, aumenta el pH, reduciendo la bio-disponibilidad de ciertos nutrientes minerales, además puede tapar los poros, lo que afecta a la penetración de las raíces, a la conductividad hidráulica y al suministro de O₂, lo que es perjudicial para el crecimiento de las plantas (Bughio *et al.*, 2015; Hannam *et al.*, 2016).

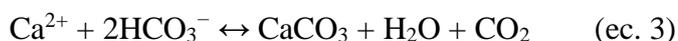
Sin embargo, si el enfoque con el cual se estudian los carbonatos en los suelos es ambiental, su existencia resulta una oportunidad más que una limitante, dada su capacidad de secuestrar C y aportar como medida de mitigación frente al calentamiento global (Bughio *et al.*, 2015). Por esta razón, muchas regiones agrícolas y sus prácticas de gestión (encalado, riego, fertilización) poseen el potencial para modificar “en gran medida las concentraciones atmosféricas de CO₂” (Sanderman *et al.*, 2012).

A continuación, se expone información actualizada de algunas prácticas agrícolas, que inciden directa o indirectamente en la formación y/o disolución de los carbonatos en los suelos.

Riego y drenaje

En el año 2007 se estimó que aproximadamente 257 millones de hectáreas agrícolas fueron regadas a nivel global. De este total, aquellas ubicadas en las regiones áridas y semiáridas del globo se caracterizan -comúnmente- por “contener cantidades significativas de carbono inorgánico disuelto (DIC) en forma de HCO_3^- ”. El bicarbonato disuelto en el agua tiene valores globales estimados de $\sim 1.404 \times 10^{15}$ kg C, superando los valores de CO_3^{2-} , dado que se almacena en todos los continentes, independiente del tipo de clima. Además, la disolución de carbonatos en bicarbonato (con tasas de entre 0,25 a 1,0 ton C/ha año lixiviado) es otro mecanismo de secuestro de C, ya que al disolverse el carbonato (litogénico o pedogénico), se producen 2 mol de HCO_3^- por 1 mol de CaCO_3 , con secuestro 1 mol de C desde el CO_2 (ecuación 3) (Hannam *et al.*, 2016; Lal, 2006; Monger *et al.*, 2015; Schlesinger, 2016; Wu *et al.*, 2009; Zamanian *et al.*, 2021). El HCO_3^- tiene tres posibles vías, las cuales son: (1) la reprecipitación, que puede significar la acumulación progresiva de CP, (2) la desgasificación, que libera CO_2 a la atmósfera, y (3) la lixiviación hacia cuerpos de agua, lo cual depende de la hidrología y la condición química del suelo y el agua (Hannam *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2020; Sanderman *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2008).

Como se explicó en la sección *secuestro de carbono*, es necesaria la presencia de ciertos elementos para la subsecuente precipitación de carbonato en los suelos, estos son $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ y HCO_3^- disueltos en solución (Hannam *et al.*, 2016). Con el propósito de simplificar la siguiente ecuación de equilibrio, esta solo expresa al carbonato de calcio:



Dependiendo de la fuente del Ca^{2+} disuelto en el agua de riego –si es aportado por silicatos o proviene de carbonatos preexistentes– se puede evaluar si ocurre el secuestro neto de C (Bughio *et al.*, 2017; Goddard *et al.*, 2009; Landi *et al.*, 2004), por esto, es importante identificar dicha fuente para determinar el impacto potencial del riego en la dinámica del C.

La humedad en el suelo es indispensable para la existencia de SIC. La hidrología puede influir en “los procesos biológicos, químicos y físicos asociados con las transformaciones de carbono inorgánico” (Lu *et al.*, 2020). De manera indirecta, el agua en el suelo influye en la neoformación de carbonatos pedogénicos –en climas áridos y semiáridos- al permitir el desarrollo de vegetación y la actividad de los microorganismos, los cuales aportan CO_2 a la solución por medio de la respiración de las raíces y la descomposición de residuos orgánicos. Además, las plantas conducen la pérdida de agua del suelo a través de la evapotranspiración, absorbiendo agua desde la rizósfera, lo que se considera uno de los principales mecanismos vinculados a la precipitación de CP - siempre que la evapotranspiración sea mayor que la precipitación-, dado que cuando el suelo se seca disminuye la $p\text{CO}_2$ (se libera a la atmósfera), mezclándose los iones y precipitando CaCO_3 (Bughio *et al.*, 2015; Landi *et al.*, 2004; Pfeiffer, 2011; Sanderman *et al.*, 2012, West y McBride, 2005).

Además, el riego puede influir de forma directa tanto en la formación, como en la disolución de carbonatos pedogénicos. Por ejemplo, en Bughio *et al.* (2015), se da cuenta de un experimento en el que, tras 39 años de riego y 20 años de fertilización, hubo un aumento en la neoformación de CP evaluada hasta 160 cm de profundidad, presumiblemente, por efecto de la sinergia entre estos dos factores, acumulando en promedio 0,38; 0,27 y 0,23 ton C/ha año, para los tratamientos OFH, OFL y MK respectivamente. Los cuales correspondían a sitios irrigados y fertilizados con dosis altas (15 ton/ha) y bajas (7,5 ton/ha) de compost; y un tercero con fertilización mineral (0,75 ton NH_4HCO_3 / ha). En dicho trabajo, cuando hubo riego sin adición de fertilizantes – orgánicos o minerales- (los cuales aportaban cationes como Ca^{2+} a la solución), la formación de CP fue a expensas de la disolución/reprecipitación de CL, por lo que no hubo secuestro neto de C, y la formación de CP fue menor respecto al resto de los tratamientos (0,12 ton C/ha año).

Hannam *et al.* (2016), también asocian el contenido de Ca^{2+} disuelto en el agua de riego con un aumento de la precipitación de carbonatos, aunque muy bajo, sin referirse al secuestro de C. Su experimento se desarrolló en un huerto de manzanos establecido sobre un suelo no calcáreo, en un período de 10 años, indicando que la precipitación de carbonato se debió a las altas concentraciones de HCO_3^- disuelto en el agua, aún con bajos niveles de Ca^{2+} en solución. A su vez, Sandor *et al.* (2021) evaluaron la alteración de un suelo hiper-árido – desierto de Atacama – por acción de la agricultura realizada por pueblos precolombinos, la cual se desarrolló durante varios siglos en la zona. En dicho estudio se concluye que hubo un cambio en la entrada y acumulación de CaCO_3 en el suelo por efecto del riego, generando un horizonte calcáreo asociado a las terrazas agrícolas en los primeros 30 cm, en contraste a los suelos de control que carecían de carbonatos en su matriz. El CaCO_3 acumulado en esos suelos corresponde a una reprecipitación de calcita, debido a que el agua de riego de los afluentes está enriquecida con carbonatos, por lo cual se presume que en la formación de estos suelos cálcicos no ocurrió secuestro neto de C.

En un estudio de Amit *et al.* (2010), se describen las características típicas de los suelos desarrollados en regiones hiper-áridas (<50 mm/año), que respalda lo inusual de encontrar CaCO_3 acumulado en esas zonas; sin embargo, a diferencia de los hallazgos planteados por Sandor *et al.* (2021), muestran que estas formaciones también ocurren de manera natural por efecto acumulativo de tormentas raras, las cuales se extienden por varios días, durante períodos de tiempo de miles de años.

Por su parte, los trabajos elaborados por Sanderman *et al.* (2012) y Wu *et al.* (2008), indican resultados contrastantes respecto a la acumulación/ disolución de SIC. El primero es una revisión que buscó responder si el manejo y la gestión de los carbonatos en los suelos puede impulsar el secuestro de C; el segundo es un trabajo experimental, que midió las diferencias en la concentración de carbonatos en suelos nativos y cultivados con casi un siglo de riego. En ambos trabajos se resalta la importancia de la naturaleza química y la cantidad de agua de riego, al momento de determinar si el proceso dominante es la precipitación o la disolución de SIC, aunque plantean que una pérdida de SIC hacia horizontes profundos, bien podría ser una redistribución, por lo cual el análisis y las conclusiones están sujetos “al marco de referencia espacial y temporal”.

Respecto a la disolución de carbonatos, Kim *et al.* (2020) observaron una disminución en el contenido de SIC en escalas de tiempos de décadas – de 30 a 100 años- en zonas donde los cultivos generaron importantes flujos de agua en el suelo, con pérdidas promedio de 462 ton/ha desde el cambio de uso de suelo. Al contrastar la condición de riego versus secano, resaltó que dicha diferencia ejerció una influencia mayor en la pérdida de SIC respecto a otras prácticas – por ejemplo, el cambio de uso de suelo, la labranza o la fertilización -, por lo cual se atribuyó que la pérdida de los carbonatos fue por lixiviación. Es importante destacar que en este experimento se tomaron muestras hasta una profundidad de 7 metros, lo que era un aspecto - en el que coincidían muchos autores anteriores - muy necesario para visualizar de manera más amplia el movimiento de los carbonatos en profundidad. Al respecto aseguran, que de haberse limitado a la mediana de la profundidad (según su base de datos de referencia) los resultados serían drásticamente distintos, donde se observaría una tendencia al alza del SIC.

El destino del carbono inorgánico disuelto (DIC) depende de la hidrología del sitio, considerando la conectividad de las aguas subterráneas y superficiales (Kim *et al.*, 2020). Puede permanecer disuelto en acuíferos (baja movilidad), ser transportado hacia aguas superficiales hasta el océano, aumentando las posibilidades de pérdida por desgasificación, o reprecipitar en el suelo (Sanderman *et al.*, 2012). West y McBride (2005) indican que, “la mayor parte del SIC eventualmente se filtra fuera del suelo en regiones de clima húmedo, donde la precipitación supera a la tasa de evapotranspiración”. Finalmente, Kim *et al.* (2020) sugieren que una fracción considerable del carbonato disuelto pudo reprecipitar a mayor profundidad, dada la discordancia entre las pérdidas medidas y las estimaciones de SIC transportadas; sin embargo, no pudo cuantificarse el carbonato reprecipitado, ya que aún se desconocen las vías de destino del DIC a causa de la limitada profundidad de muestreo.

Al respecto, Wu *et al.* (2008) enfatizan en la necesidad de determinar el destino del HCO_3^- resultante al momento de estimar las tasas de secuestro neto de CO_2 atmosférico.

Fertilización y enmiendas correctoras de pH

La acidificación de los suelos acelera las tasas de disolución de los carbonatos, por lo que consecuentemente se libera CO₂ a la atmósfera. Durante millones de años, el SIC “amortiguó las consecuencias negativas de las fuentes naturales de acidificación”, entendiéndose: lluvia, respiración microbiana y de las raíces, entre otros (Zamanian *et al.*, 2021). En la actualidad, la acidez es considerada un subproducto de la agricultura a nivel global, debido a que prácticas tales como el uso de fertilizantes nitrogenados a base de amonio, el cultivo de leguminosas y la aplicación de ácidos fuertes como medida correctora del pH, se relacionan con la generación de acidez en el suelo (Ahmad *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2020; Kuzyakov *et al.*, 2020; Raheb *et al.*, 2017; Raza *et al.*, 2020; Sanderman *et al.*, 2012; Sierra *et al.*, 2007; Zamanian *et al.*, 2016).

La fertilización del suelo es una práctica extendida en todo el mundo y se considera indispensable. Se estima que un 70% del nitrógeno (N) total presente en los ecosistemas terrestres proviene de fuentes antropogénicas, cuyo fin es nutrir los cultivos agrícolas para conseguir una mejora en la productividad (Bughio *et al.*, 2015; Kuzyakov *et al.*, 2020; Zamanian *et al.*, 2018; Zamanian *et al.*, 2021). Asimismo, el uso de enmiendas acidificantes, cuyo objetivo es disminuir el pH (frecuentemente asociado a la presencia de CaCO₃), es un método utilizado en predios agrícolas –comúnmente en frutales – cuando existe deficiencia de micronutrientes, elementos esenciales para el desarrollo de la vegetación tales como hierro (Fe), manganeso (Mn) y zinc (Zn) (Rivera *et al.*, 2008; Sandor *et al.*, 2021; Sierra *et al.*, 2007; Zamanian *et al.*, 2016).

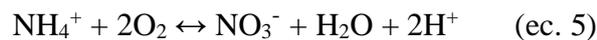
La disolución de carbonatos puede ocurrir por efecto directo o indirecto del uso de fertilizantes nitrogenados (Guo *et al.*, 2010). El nitrógeno como nutriente vegetal incide en la producción de biomasa, lo que genera una mayor tasa respiratoria de las raíces y de los microorganismos – por descomposición de materia orgánica-, en consecuencia, aumentan las concentraciones de CO₂ en el suelo (Bughio *et al.*, 2015; Raza *et al.*, 2020). El CO₂ en la solución suelo puede dar paso a la formación de H₂CO₃, un ácido débil que produce la disolución de 1 mol de CaCO₃, formando dos moléculas de bicarbonato, por efecto indirecto de la fertilización (ecuación 4). El ácido carbónico predomina en zonas de pH neutro-ácido (≤ 6,5), e incluso en la rizósfera, donde el pH disminuye debido al aumento en la concentración de CO₂. En regiones de clima húmedo –donde la precipitación supera a la evapotranspiración- el HCO₃⁻ resultante puede almacenarse en aguas subterráneas durante miles de años, fluir hacia cursos de agua superficiales en dirección al océano, o liberarse a la atmósfera en forma de CO₂ tras reaccionar con H⁺ (Ahmad *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2020; Sanderman *et al.*, 2012; West y McBride, 2005; Zamanian *et al.*, 2018).



Los fertilizantes nitrogenados más comúnmente utilizados en el mundo son la urea (CO(NH₂)₂), y el amonio (NH₄⁺). En suelos no saturados, ambos fertilizantes sufren una transformación mediante el proceso de nitrificación (ecuación 5), que da origen al nitrato (NO₃⁻) - forma asimilable por las plantas – aportando a la vez dos moles de H⁺ al medio,

lo cual acidifica el suelo de manera directa. Sin embargo, la urea necesita de un proceso previo a la nitrificación, mediante el cual es hidrolizada a NH_4^+ (ecuaciones 6 y 7) por acción de microorganismos presentes en el suelo.

Por otra parte, en sitios donde la humedad del suelo genera bajos niveles de O_2 , el NH_4^+ aplicado al suelo no es nitrificado, por lo cual las raíces liberan protones (H^+) en la rizósfera para poder absorber el amonio. De esta forma, el uso de fertilizantes amoniacaes también genera acidez y, por consiguiente, disolución de carbonatos de forma indirecta en el suelo (Raza *et al.*, 2020; Zamanian *et al.*, 2018). Por su parte, Tamir *et al.* (2011) consideran que la disolución química de calcita ocurre principalmente por los protones liberados durante la nitrificación.



La acidez generada por la nitrificación, la fijación de N atmosférico y la absorción de NH_4^+ a través de las raíces, es neutralizada por la disolución de carbonatos, esto genera la liberación de CO_2 a la atmósfera (ecuación 8, Figura 13). Además, ante una disolución severa, se deterioran las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo, ya que el CaCO_3 amortigua los cambios de pH, retiene los cationes intercambiables en la matriz (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+) y contribuye a la estabilidad de agregados, por lo cual su presencia “garantiza un entorno favorable para el crecimiento de las plantas y las funciones microbiológicas” (Kuzyakov *et al.*, 2020; Raza *et al.*, 2020; Zamanian *et al.*, 2021).

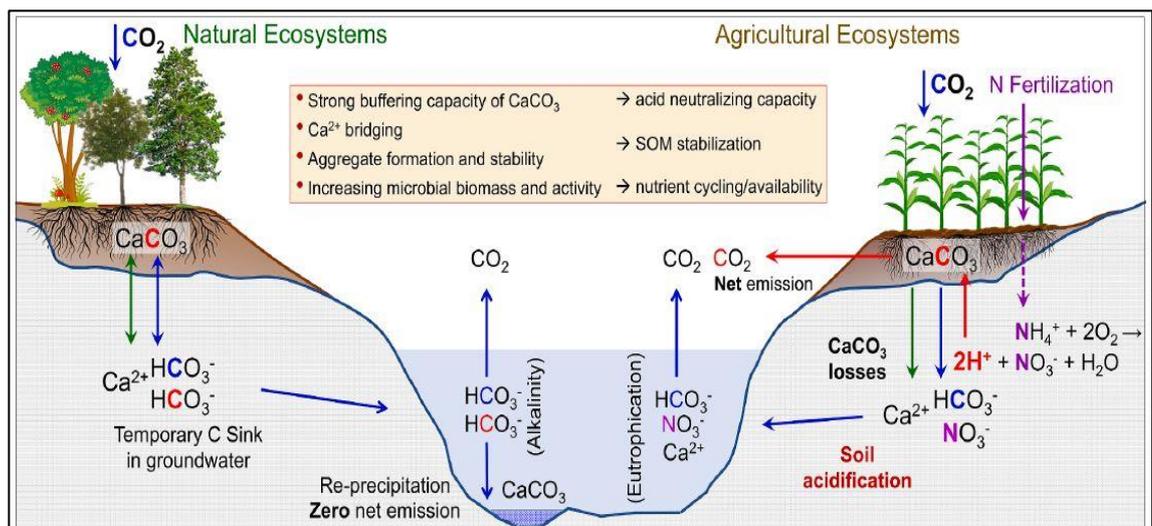
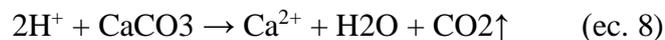


Figura 13. Destino del SIC en ecosistemas naturales (izquierda) y agrícolas (derecha). En los sistemas agrícolas las existencias de CaCO_3 se modifican en décadas (disolución), perdiendo una reserva irrecuperable de C en forma de CO_2 , por efecto de la acidez

inducida por la fertilización y por la lixiviación de Ca^{2+} (Recuperado de Zamanian *et al.*, 2021).

Gran parte de la disolución de carbonatos que ocurre a escala global se debe a la sobre fertilización de nitrógeno. En promedio se estima que el 50% de la urea aplicada - la cual contribuye con el 48% de los fertilizantes nitrogenados a nivel mundial-, se pierde por desnitrificación o lixiviación (en forma de NO_3^-). El nitrato lixiviado añade grandes cantidades de H^+ al suelo, lo que produce el “agotamiento del carbono inorgánico en la capa superficial de los suelos en pocas décadas” (Ahmad *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2020; Raza *et al.*, 2020; Zamanian *et al.*, 2018).

La neutralización de la acidez por los carbonatos en el suelo conduce a una liberación de CO_2 que se calcula en 0,21 kg C / kg N aplicado, obteniendo un valor global de $7,48 \cdot 10^6$ ton CO_2 / año. Se estima que “en los últimos 50 años, al menos 0,41 Gt (gigatoneladas, corresponde a 10^9 ton) de carbono se han liberado irrecuperablemente como CO_2 a la atmosfera desde suelos agrícolas” por la disolución de calcita (Zamanian *et al.*, 2018), y se pronostica un total de 1,13 Gt de C irrecuperable para el año 2050 por la influencia de la fertilización nitrogenada en todo el mundo.

Para complementar esta noción de la escala temporal, se menciona el caso de Rothamsted, Reino Unido, el experimento de campo más largo del mundo – inició en el año 1843- en el cual, la capa superior del suelo perdió la totalidad de sus carbonatos en un período de 80 – 90 años tras la fertilización continua de N (Poulton, 1996, citado por Zamanian *et al.*, 2021). En Raza *et al.* (2020) se informa la pérdida total de los carbonatos en 7 millones de ha en los últimos 40 años en tierras de cultivo en China, y se proyecta que para el año 2100 la superficie alcance los 30 millones de hectáreas.

El uso de enmiendas también es una práctica que incide en el ciclo global del C, por ejemplo, la aplicación de ácidos fuertes es una práctica agrícola aún vigente (Guo *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2020; Lee *et al.*, 1998; Tamir *et al.*; 2011; Wu *et al.*, 2009). En suelos calcáreos el pH oscila entre 7,5 - 8,5, lo que reduce la movilidad de ciertos nutrientes minerales (Fe, Mn y Zn), acarreando problemas fisiológicos -por ende, productivos- para la vegetación no tolerante, especialmente cultivos perennes (frutales) (Lee *et al.*, 1998; Rivera *et al.*, 2008; Sandor *et al.*, 2021; Sierra *et al.*, 2007). El P también puede disminuir su disponibilidad a $\text{pH} > 8$, dado que precipita con el Ca^{2+} ; al respecto, Lee *et al.* (1998) y Sandor *et al.* (2020), informan reducción de fósforo en suelos calcáreos.

El uso de ácido sulfúrico y azufre elemental para disminuir el pH ha sido descrito por Rivera *et al.* (2008) y Sierra *et al.* (2007), teniendo en común que la efectividad de estas aplicaciones está supeditada al contenido y tipo de carbonatos presentes en el suelo. En suelos con bajos contenidos de calcita, se observa una rápida respuesta de la planta a la adición de acidificantes, dada la baja capacidad tampón, sin embargo, sobre el 12% de CaCO_3 se da cuenta de un alto costo asociado, y en suelos muy calcáreos ($> 20\% \text{CaCO}_3$) no resulta recomendable la aplicación de enmiendas, dada la nula movilidad de los elementos. Las partículas de carbonato de menor tamaño (micrita), son las más susceptibles a la disolución resultante por la acidificación de los suelos, ya sea en base al uso de fertilizantes nitrogenados como de enmiendas ácidas. Además, la morfología y las impurezas que puedan presentar los carbonatos también inciden en la velocidad de disolución (Ahmad *et al.*, 2015; Sierra *et al.*, 2007; Zamanian *et al.*, 2016). En suelos

calcáreos con bajo contenido de calcita, se informa que la efectividad de aplicación de ácidos fuertes es temporal, permitiendo la movilidad de hierro, fósforo y, principalmente, manganeso (Lee *et al.*, 1998; Sierra *et al.*, 2007).

Sin embargo, ninguno de los trabajos aquí consultados informa cantidad de CO₂ liberado por acción de enmiendas ácidas.

Por otra parte, el encalado es una práctica habitual en los suelos ácidos del mundo, y representa la segunda fuente de C irrecuperable a nivel global (Frank *et al.*, 2019; Zamanian *et al.*, 2021). Su propósito es mejorar ciertas propiedades fisicoquímicas del suelo, principalmente subir el pH, mejorar la capacidad de retención de agua, aumentar el volumen total de poros, disminuir la densidad aparente y aumentar la estabilidad de agregados, lo que se traduce en una mejora de la productividad en suelo degradados por la sobre fertilización nitrogenada; en suelos naturalmente ácidos, los cambios físicos pueden tardar meses, pudiendo perdurar si se excluye la labranza en una primera etapa (Frank *et al.*, 2019; Zamanian *et al.*, 2018).

En suelos ácidos, comunes de zonas climáticas húmedas, el carbonato se disuelve formando bicarbonato (HCO₃⁻), el cual tiende a lixiviarse en profundidad, almacenándose en aguas subterráneas o desplazándose en cursos de agua hacia el océano, liberando una fracción del HCO₃⁻ en forma de CO₂ atmosférico, debido al aumento de la temperatura y la evapotranspiración, lo que incide en la solubilidad de los gases (Monger *et al.*, 2015). En un estudio de Zamanian *et al.* (2018), se estimó que el encalado de suelos acidificados liberó alrededor de 273 Tg CO₂-C/ año a la atmósfera, correspondiente al 60% del total de la cal aplicada en el conjunto de los países considerados (zonas de EE.UU., Francia, Egipto y China).

En promedio los suelos ácidos reciben 1 ton de cal/ hectárea al año, y se calcula que por cada tonelada de piedra caliza triturada e incorporada, se produce entre 0,06 y 0,12 ton C, en emisiones directas de CO₂ a la atmósfera. Se calcula que las emisiones de CO₂ producto del encalado corresponden a 356 Tg C en Europa, 58 Tg C en América del Norte, 85 Tg C en América del Sur y 1.302 Tg C en Asia, África y Oceanía, liberando un total de 1,7 Gt C en los últimos 50 años (Sanderman *et al.*, 2012; Zamanian *et al.*, 2018; Zamanian *et al.*, 2021)

En resumen, las investigaciones permiten afirmar que la fertilización con N y la aplicación de enmiendas (cal, azufre elemental y ácido sulfúrico) alteran las concentraciones de SIC en períodos de décadas, afectan al ciclo global del C y contribuyen al calentamiento global, mediante la pérdida continua de CO₂ a la atmósfera (Ahmad *et al.*, 2015; Kuzyakov *et al.*, 2020; Raheb *et al.*, 2017; Raza *et al.*, 2020; Sanderman *et al.*, 2012; Zamanian *et al.*; 2018; Zamanian *et al.*, 2021)

Cambio de uso de suelos y labranza.

Los distintos tipos de uso que la humanidad le da a los suelos tienen una influencia directa en la dinámica del C a niveles regionales y globales (Mikhailova y Post, 2006; Wu *et al.*, 2009). La alteración de un suelo nativo para uso agrícola puede generar distintos resultados en cuanto a las existencias de SIC, reflejo de las diferencias en, los cultivos, la fertilización, las condiciones climáticas y las propiedades de los suelos (Lu *et al.*, 2020).

La conversión a tierras de cultivo en regiones áridas y semiáridas trae consigo un aumento de la vegetación y del carbono orgánico del suelo, generando mayores concentraciones de CO₂, producto de la descomposición de la materia orgánica lábil y/o respiración de las raíces (Lal, 2006). Además, Bughio *et al.* (2017) sugieren que diferentes cultivos (metabolismo C3 v/s C4) inciden en la acumulación de materia seca (MS), por ende, en los niveles de CO₂ en el suelo, lo que podría suponer un efecto sobre el SIC.

Para distintos autores (Bughio *et al.*, 2017; Mikhailova y Post 2006; Wu *et al.*, 2009), los mayores niveles de CO₂ pueden generar a un aumento en la acumulación de carbonatos pedogénicos. Por ejemplo, en los Chernozem rusos se cuantificó un aumento de 135 ton ha⁻¹ tras 50 años de cultivo continuo en los 2 metros superiores, respecto a las parcelas nativas (Mikhailova y Post 2006); así mismo, se ha documentado (Cihacek y Ulmer, 2002) un aumento de SIC en zonas agrícolas respecto a nativas, en las Grandes Llanuras del Norte de los Estados Unidos, lo que se atribuye a una influencia antropogénica, presumiblemente fertilización.

En contraste, Wilsey *et al.* (2020) informan la disminución del contenido de carbonato en tierras con vegetación no nativa v/s vegetación nativa tras un experimento de 8 años. Esta pérdida la asocian en primer lugar, a los ácidos exudados por plantas exóticas (baja pH de la rizósfera), y además a una mayor formación de H₂CO₃ producto de una alta pCO₂ en el suelo (aportado por el cultivo), favorecida además por la alta humedad y el pH de la zona de raíces (Sanderman *et al.*, 2012). Sin embargo, no se descarta que los carbonatos vuelvan a precipitar más profundamente, por lo que no implica necesariamente pérdidas de C a la atmósfera.

El efecto de la labranza en la dinámica del carbono, en general se aborda respecto a la pérdida de COS (Blanco-Canqui *et al.*, 2015), al respecto, Wu *et al.* (2008) y Ye *et al.* (2020) integran a los carbonatos en la ecuación. Estos autores mencionan que solo un evento de labranza basta para producir la alteración de los agregados, con esto se expone la materia orgánica del suelo (MOS) a procesos de oxidación y descomposición por la microbiología, aumentando en consecuencia la pCO₂, lo que promueve la disolución de carbonatos. Esta pérdida de SIC en la matriz resulta perjudicial en cuanto a la preservación del COS, ya que los carbonatos ocupan el espacio poroso entre agregados, impidiendo el acceso de los microorganismos a la fracción de carbono orgánico presente allí, además la pérdida de carbonatos disminuye, por sí misma, la estabilidad de los agregados del suelo, resultando en una estructura, permeabilidad y aireación deficientes (Raza *et al.*, 2020). Lal *et al.* (2006) y Ye *et al.* (2020), recomiendan que en suelos calcáreos es importante implementar labranza cero, y prácticas afines que propendan a la formación de macroagregados, cruciales para el secuestro de COS.

Contrariamente, Bughio *et al.* (2017) y Wang *et al.* (2014) sugieren que la labranza con adición de rastrojos, respecto a sitios nativos, “aumenta significativamente la formación de CP y conserva los CL” evitando su disolución, siempre que haya un aporte externo de cationes (Ca^{2+} / Mg^{2+}), debido a que, en el caso de suministrar dichos iones por adición de fertilizantes o rastrojos, se cumplen las condiciones para la neoformación de carbonatos con secuestro neto de C (Figura 2). Los resultados de ambos estudios representan décadas de esta práctica agrícola, 39 y 90 años respectivamente.

Kim *et al.* (2020) argumentan que la labranza puede generar una mayor tasa de infiltración del agua de riego junto con un drenaje más profundo, aunque Zamanian *et al.* (2021) señalan por su parte que “la labranza también causa pérdida de humedad del suelo, creando un régimen de suelo más seco, una condición que promueve la formación de PC”. Otros autores señalan que esta labor interfiere con el desarrollo de la estructura en suelos calcáreos, puede eliminar la capa superior del suelo (junto con la MOS) y exponer el horizonte cálcico a la meteorización, es decir, favorecer la disolución de la calcita (Frank *et al.*, 2019; Wu *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2008).

Los cambios de uso de suelo pueden tener impactos prolongados -con efectos remanentes- en el ambiente. Por ejemplo, en el caso de la fertilización se estima una liberación continua de CO_2 entre 1 a 3 décadas después de aplicado el manejo, hasta alcanzar un nuevo equilibrio de C en el suelo (Zamanian *et al.*, 2018). Actualmente, existe escasa información que relacione los manejos asociados al cambio de uso de suelo con fines agrarios, y su efecto sobre la dinámica del SIC y sobre el ciclo global del C. Un ejemplo, sería el de la fertilización nitrogenada y la aplicación de cal en suelos ácidos, las cuales corresponden al 30 % de las emisiones globales de CO_2 por cambio de uso de suelos, liberando $0,9 \times 10^{11}$ Kg C año⁻¹ a la atmósfera.

Es necesario extender la investigación y obtener valores a escalas regionales, para poder cuantificar el potencial total del cambio de uso de suelos con fines agrícolas, en el secuestro neto de C (Bughio *et al.*, 2017; Zamanian *et al.*, 2016; Zamanian *et al.*, 2018).

DISCUSIÓN

Los suelos calcáreos en la agricultura, característicos de regiones áridas y semiáridas, aunque también presente en suelos de climas subhúmedos (Durand *et al.*, 2010; Bughio *et al.*, 2017; Monger *et al.*, 2015; Zamanian *et al.*, 2018) pueden generar una menor productividad en especies vegetales no tolerantes a las propiedades de esos suelos, tales como: pH alcalino, baja disponibilidad de ciertos micronutrientes (Sierra *et al.*, 2007). No obstante, la conservación y manejo de estos suelos podrían suponer una oportunidad en las estrategias de mitigación del cambio climático, ya que el SIC, característico de estos suelos, representa la especie dominante de C en el 54% de los suelos en el mundo, aproximadamente $7,49 \cdot 10^9$ hectáreas, con 2300 Gt de C estimadas para los 2 metros superiores del suelo (Zamanian *et al.*, 2018; Zamanian *et al.*, 2021). Por lo cual, es impostergable tomar en consideración los posibles efectos que ejercen las labores agrícolas en el pool de SIC tanto a nivel local, como mundial.

Como directrices generales al momento de entender y gestionar el SIC como alternativa de secuestro de C, las diversas investigaciones al respecto suscitan: (i) el ampliar la profundidad de muestreo (por lo menos hasta 2 metros) para visualizar mejor los cambios del SIC, (ii) identificar las fuentes de Ca^{2+} para determinar secuestro neto de C, y (iii) realizar investigaciones, a largo plazo, para integrar los retrasos en el tiempo de reacción, evitando subestimar los efectos de los diversos usos del suelo (Bughio *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2020; Mikhailova y Post 2006).

Los efectos de la sobre-fertilización nitrogenada, el uso de enmiendas ácidas (ácido sulfúrico) y el encalado, sobre el pool de SIC, son capaces de movilizar cantidades considerables de C a la atmósfera, por la disolución y desgasificación de los carbonatos tras décadas de aplicación (Frank *et al.*, 2019; Guo *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2020; Raza *et al.*, 2020; Zamanian *et al.*, 2018; Zamanian *et al.*, 2021).

Sanderman *et al.* (2012), explican que, en condiciones ácidas naturales, o por uso de fertilizantes amoniacales, la reacción de disolución de la calcita conduce a la formación de HCO_3^- , compuesto que neutraliza la acidez (H^+) transformándose luego en ácido carbónico (H_2CO_3), el cual se equilibra rápidamente con el CO_2 del suelo, contribuyendo a la liberación de C hacia la atmósfera. Los mayores niveles de desgasificación (CO_2) del conjunto de SIC se registraron en tierras de cultivo en China, con un máximo de $0,36 - 2,8 \text{ ton C ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, para tasas de acidificación agrícola de $30- 240 \text{ kmol H}^+ \text{ ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, tras 2 décadas de fertilización nitrogenada (Guo *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2020), mientras que las estimaciones globales que consideran reacciones ácidas incompletas informan $\sim 0,074 \text{ ton C ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ en promedio (Kim *et al.*, 2020). Por su parte Zamanian *et al.* (2018), informan tasas de pérdida de C hacia la atmósfera por adición de fertilizantes nitrogenados de $7,48 \text{ Tg C año}^{-1}$ a escala global.

Esta situación resulta alarmante ya que gran parte del CO_2 liberado a la atmósfera corresponde a C irrecuperable, es decir, que no puede reintegrarse a los reservorios de C en escalas de tiempo relevantes para evitar impactos climáticos peligrosos (Goldstein *et al.*, 2020). Además, el proceso de nitrificación adiciona H^+ a la matriz del suelo, ocupando los sitios de intercambio y favoreciendo así, la lixiviación de $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ en profundidad, razón por la cual gran parte del bicarbonato no vuelve a precipitar como calcita, lixivándose en profundidad hacia cuerpos de agua, o liberándose como CO_2 a la

atmósfera (Goldstein *et al.*, 2020; Raza *et al.*, 2020; Zamanian *et al.*, 2018). Aunque, cabe destacar que el proceso de acidificación debido a la fertilización con N dependerá tanto de la cantidad, como del tipo de fertilizante aplicado, así como de la eficiencia del uso de N de las plantas (Zamanian *et al.*, 2018).

Por otra parte, la influencia del riego sobre las existencias de SIC se destaca por una literatura más enriquecida, sin embargo, los resultados son ambiguos, indicando tanto acumulación como disolución de carbonatos (Bughio *et al.*, 2015; Bughio *et al.*, 2017; Hannam *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2020; Sanderman *et al.*, 2012). Lo anterior, es consecuencia de los distintos factores que interactúan en los suelos, principalmente: química del agua (Wu *et al.*, 2008) y caudal de riego (Kim *et al.*, 2020), pudiendo generalizarse que: (1) riegos con agua alcalina, incluso con bajo contenido de HCO_3^- disuelto generan precipitación y acumulación de calcita (Hannam *et al.*, 2016; Sandor *et al.*, 2012); (2) en tanto agua de riego con pH ácido, producto de la protonación (H^+) del medio a causa de la nitrificación y la fertilización nitrogenada, genera la disolución de la calcita e incluso la desgasificación del HCO_3^- como CO_2 atmosférico (Zamanian *et al.*, 2018; Zamanian *et al.*, 2021); (3) tasas de riego altas ó climas lluviosos tenderán a movilizar el bicarbonato que se produce por el CO_2 de la actividad biológica, pero su movilización en profundidad ó pérdida del sistema suelo dependerá de la magnitud de las cargas de agua y de la permeabilidad y espesor del suelo (Hannam *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2020; Sanderman *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2008).

West y McBride (2005) sugieren que una parte importante del carbono inorgánico disuelto (DIC), en este caso HCO_3^- , puede lixiviar y almacenarse en acuíferos o ser transportado hacia el océano. El destino del HCO_3^- depende principalmente de la hidrología del suelo (precipitaciones, riego, nivel freático) y la conexión de las aguas subterráneas y superficiales (Kim *et al.*, 2020). En suelos áridos y semiáridos el bicarbonato suele reprecipitar como CaCO_3 , debido a la alta tasa de evapotranspiración (Sanderman *et al.*, 2012). En climas húmedos, el HCO_3^- lixivia y puede almacenarse en el agua subterránea, secuestrando C temporalmente, o es transportado al océano, donde la mayor parte del bicarbonato precipita como calcita, liberando el mol de C secuestrado, mientras que una fracción del HCO_3^- puede perderse por desgasificación en el transporte a través de los cursos de aguas (Kim *et al.*, 2020; Monger *et al.*, 2015; Sanderman *et al.*, 2012; West y McBride, 2005).

De manera preliminar se da cuenta que los efectos ejercidos por las restantes labores agrícolas presentan resultados enfocados principalmente en escalas locales y con escasa cuantificación respecto a las tasas de precipitación o disolución de CaCO_3 .

La aplicación de fertilizantes cálcicos y de enmiendas orgánicas, si bien resultan difíciles de cuantificar a gran escala debido a las variaciones inherentes al manejo, muestran resultados -mayormente- coincidentes referentes al secuestro de C, por medio de la formación de CP en climas secos, cuando son acompañadas de riego, en caso contrario las tasas de acumulación de calcita son extremadamente bajas (Bughio *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2014). En climas húmedos, Goddard *et al.* (2009) estiman que los suelos del orden de los molisoles y alfisoles son aquellos que potencialmente pueden secuestrar mayor cantidad de C mediante la precipitación de calcita, aunque la entrada de $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ ocurre por procesos naturales de deposición atmosférica.

La contribución de la labranza a los cambios ejercidos sobre el carbono inorgánico, en general, ha sido poco estudiado. Esta práctica presumiblemente incide en cortos períodos de tiempo sobre el pool de SIC, dado que la labranza altera la estabilidad de los agregados y genera una mayor presión parcial de CO₂ (pCO₂) en la atmósfera del suelo a raíz de la mineralización del COS, lo que posibilita una mayor disolución de carbonatos. A su vez, la pérdida de materia orgánica disminuye la resistencia a procesos erosivos generados en la superficie del suelo (Ye *et al.*, 2020).

Asimismo, se menciona que el aumento de vegetación (en diversidad y en biomasa) producto del uso agrícola de la tierra, en regiones áridas y semiáridas, puede incrementar o disminuir las concentraciones de calcita, por mayor pCO₂, exudación de ácidos orgánicos, protonación de la rizósfera, biodisponibilidad de cationes. No obstante, no es clara su incidencia en el secuestro de C, ya que los resultados son contradictorios en función del contexto de cada estudio (Bughio *et al.*, 2017; Kim *et al.*, 2020; Zamanian *et al.*, 2016).

Ante la acotada cuantificación de los cambios en el pool de SIC respecto a ciertas prácticas agrícolas, es necesario recoger las sugerencias de la literatura (Bughio *et al.*, 2017; Kim *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2014; Zamanian *et al.*, 2021) y ampliar la investigación a todas las escalas (locales, regionales y global), con el fin de obtener estimaciones más precisas del flujo de SIC, y contar con evidencias que respalden la incidencia de los distintos manejos en las existencias de los carbonatos, para determinar cuáles resultan perjudiciales o benéficos desde una perspectiva de mitigación climática. Algunos principios que debiesen tenerse en cuenta en pos de este objetivo son:

- En aspectos de labranza, es necesario investigar y esclarecer aspectos bioquímicos ligados a la mineralización del COS, por ejemplo, la contribución de los microorganismos a este proceso, en pos de adoptar consideraciones de manejo agrícola en suelos calcáreos, con el fin de neutralizar o minimizar las emisiones de CO₂ (Ye *et al.*, 2020).
- Respecto a la aplicación de fertilizante nitrogenados, es imprescindible integrar medidas que impliquen disminuir la cantidad de fertilizantes aplicados, de acuerdo con la demanda e integrando análisis de suelos, para considerar los aportes desde el suelo, el pH del suelo y el contenido de carbonatos. Además, es necesario mejorar la eficiencia de uso de nitrógeno (EUN) en los cultivos e integrar fuentes tanto orgánicas como inorgánicas de fertilizantes nitrogenados (Raza *et al.*, 2020).
- A su vez, es necesario desarrollar metodologías que permitan cuantificar de forma precisa las distintas fuentes de cationes Ca²⁺/Mg²⁺ involucradas en la formación de CP para los variados ecosistemas globales (Bughio *et al.*, 2017).
- En cuanto al riego, es preciso realizar evaluaciones adicionales con el propósito de identificar el destino del carbono inorgánico disuelto (DIC), considerando una mayor profundidad de muestreo, en un intento de esclarecer el potencial de los distintos suelos como fuentes o sumideros de CO₂, bajo un enfoque de secuestro de C atmosférico (Hannam *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2020).

En la región chilena, las zonas geográficas con contenidos de carbonatos son aquellas de climas áridos, semiáridos y mediterráneos, características desde la región Metropolitana (RM) hacia el norte, exceptuando a las zonas hiper-áridas donde la formación de CaCO_3 no se ve favorecida debido a las nulas precipitaciones (Abarzúa, 2017; Pfeiffer, 2011; Sandor *et al.*, 2021). Por ejemplo, en la bahía de Tongoy se ha descrito un horizonte cálcico (calcreta masiva, en un perfil de la serie Maitencillo), con una pureza de CaCO_3 que llega al 90%, y que alcanzó los 2.5 m de espesor, desconociéndose con certeza su distribución en el sector. Cercano a estos perfiles descritos, se menciona la existencia de sectores mineros donde se ha extraído CaCO_3 (Pfeiffer, 2010). El impacto de dichas actividades en la pérdida de SIC no ha sido cuantificado.

Según datos recabados en el censo agrícola del año 2007, la superficie total de riego en Chile a esa fecha superó el millón de hectáreas, de las cuales 321.000 se ubicaban desde la RM hacia el norte (INE, 2007). Es importante considerar el efecto de la composición química de las aguas en Chile, cuya tendencia es de altas concentraciones de carbonatos, superando los 140 mg/L de agua, desde Talca hacia el norte, incluso llegando a los 900 mg/L agua en la zona de Copiapó (Gonzalez, 2014). Esto implica que aguas de regadío con esos niveles de carbonatos disueltos, aumentarán el pH a causa de la precipitación de carbonatos, lo que en consecuencia provoca una menor disponibilidad de ciertos micronutrientes que precipitan en suelos alcalinos (Cabrera, 2017; Hannam *et al.*, 2016). Se desconoce el impacto que ha ejercido el riego en estas regiones hasta la fecha, pero de ahora en más, requiere atención y cuantificación, sobre todo cuando se conjuga con otros factores, como fertilización nitrogenada y aplicación de ácidos. A modo de ejemplo, el ácido nítrico es usado para la corrección del pH de aguas alcalinas, mientras que el ácido sulfúrico se usa en la mantención de los equipos de riego, y para corregir la clorosis férrica. Ambos son ácidos fuertes y se recomiendan bajas dosis de aplicación, de lo contrario se vuelven perjudiciales (Ferrada, 2002). Gardiazabal (2005), recomienda el uso de ácido sulfúrico junto al riego para corregir clorosis férrica y problemas de enraizamiento en cultivos de paltos en suelos con carbonatos, para la zona de Quillota y La Ligua, ubicadas en la V región de Valparaíso.

Este último punto resulta uno de los más problemáticos, ya que solamente el cultivo de paltos en Chile, para el año 2017 ocupaba un total de 29.289 hectáreas, de las cuales un 95% se concentró entre la región de Coquimbo y la RM, cuyos suelos contienen cantidades considerables de CaCO_3 . Además, un 94% de las plantaciones de este frutal cuentan con riego tecnificado (Muñoz, 2018), por ende, es posible suponer que, debido a la mantención de los sistemas de riego y la baja biodisponibilidad de hierro en estos sitios, la aplicación de ácidos es una práctica común, de larga data y aun vigente, que ha liberado grandes cantidades de CO_2 a la atmósfera. Dicha práctica, resulta nociva per-se para la salud del suelo, y contribuye negativamente a la mitigación del cambio climático, si se considera además que el umbral de aplicación de dichos ácidos es muy bajo, sobrepasar las dosis y frecuencias de aplicación implicará consecuencias aún más severas.

Las fuentes de Ca en la agricultura chilena es otro factor que debiese considerarse en cuanto a la dinámica del SIC, dado que podría contribuir a la precipitación de calcita. El uso de enmiendas cálcicas en suelos ácidos es una práctica habitual como factor de corrección del pH, por ejemplo, en zonas de pasturas en la región de la Araucanía, cuyos suelos son de origen volcánico y su mineralogía genera problemas de acidez, por lo cual se aplica -entre otras enmiendas-, el óxido de calcio, cuyo valor neutralizante es mucho

mayor que el del CaCO_3 , y en consecuencia, se necesitan menores dosis de aplicación para generar el mismo resultado (Demagnet, 2017).

A modo de conclusión, se puede vislumbrar ciertos comportamientos en la dinámica del SIC para algunas prácticas como aplicación de ácidos, uso de enmiendas calcáreas y riego con aguas ricas en carbonatos en la región chilena. Sin embargo, la investigación concerniente en la región al respecto aun parece insuficiente. Lo que torna necesario el recoger las consideraciones de los investigadores.

CONCLUSIONES

Los carbonatos, como parte del carbono inorgánico del suelo (SIC), pueden ser alterados por influencia de prácticas agrícolas en cortos períodos de tiempo (años/décadas/siglos). No obstante, los valores de acumulación y disolución de carbonatos, para la mayoría de las prácticas agrícolas, aún no están del todo claros, sobre todo a escala global.

Existe una estimación global de las pérdidas de C, inducidas por la acidificación agrícola principalmente por fertilización, para las que se han calculado montos de 4.1×10^{11} kg C liberado a la atmósfera, en los últimos 50 años. Se considera que, a niveles globales, las tasas de disolución de SIC por efecto de la acidificación de los suelos (especialmente fertilización nitrogenada) superan con creces a la formación de Carbonato pedogénico (CP).

Se espera que, al aplicar las consideraciones sugeridas en la literatura, se amplíe y mejore la comprensión de la dinámica del SIC, y que los cálculos de secuestro de C sean más certeros. Entre estas consideraciones se nombran: (i) identificar la fuente de Ca^{2+} , para determinar si la formación de calcita es resultado de neoformación o reprecipitación de carbonatos preexistentes, (ii) profundizar el muestreo a 2 metros como mínimo, para evitar subestimaciones, dado que bajo el primer metro se concentra -por lo general- la acumulación de SIC, (iii) extender el tiempo de investigación en los experimentos de campo, con el fin de incluir los cambios en el *pool* de carbonatos que ocurran en desfase a las perturbaciones antrópicas y, (iv) recopilar y robustecer la información referente al comportamiento de los CP, por efecto de las prácticas agrícolas, en escalas locales y regionales, para generar valores que esclarezcan los flujos globales del SIC.

La producción de CO_2 a partir de la neutralización de la acidez por el SIC es considerada de importancia mundial, no solo por las enormes cantidades de C emitido sino también porque esta pérdida en las reservas de carbono inorgánico es considerada irrecuperable en escalas humanas, sumado a que los factores que la gatillan (fertilización excesiva, contaminación global por N) siguen presentes.

Por otro lado, la formación de CP no muestra una tendencia clara, ya que el balance de acumulación y disolución de carbonatos presenta tasas que -aún- no parecen constituir un sumidero significativo de CO_2 atmosférico, sumado al hecho de que los CP recién formados son más susceptibles a la disolución.

En consecuencia, la disolución del SIC representa un problema serio que es necesario abordar, y la acumulación de carbonatos por influencia humana, tiene mucho potencial como mitigación del cambio climático global. En este sentido, implementar el uso de plantas tolerantes a suelos calcáreos, de labranza cero, y la mejora en la eficiencia de fertilización (N), resultan acciones impostergables ante las pérdidas de C irrecuperable desde el suelo a la atmósfera, pese a que persiste la incertidumbre respecto a la capacidad que poseen las reservas de C frente a las prácticas de manejo. Así, el secuestro de C no es infalible, ni tampoco el único factor frente a la multiplicidad de componentes que inciden en el cambio climático.

BIBLIOGRAFÍA

- Abarzúa, A. 2017. Evaluación de la erodabilidad forestal de algunos suelos de Chile de uso forestal mediante índices basados en propiedades del suelo de fácil medición. Memoria de título para optar al grado de Ingeniera Forestal. Santiago, Chile: Facultad de Ciencias Forestales y de la Conservación de la Naturaleza. Universidad de Chile. 90 p.
- Ahmad, W., Singh, B., Dalal, R., Dijkstra, F. 2015. Carbon dynamics from carbonate dissolution in Australian agricultural soils. *Soil Research*. 53: 144–153.
- Amit, R., Enzel, Y., Grodek, T., Crouvi, O., Porat, N., Ayalon, A. 2010. The role of rare rainstorms in the formation of calcic soil horizons on alluvial surfaces in extreme deserts. *Quaternary Research*. 74: 177–187.
- Barta, G. 2011. Secondary carbonates in loess-paleosoil sequences: a general review. *Central European Journal of Geosciences*. 3(2): 129-146.
- Blanco-Canqui, H., Shaver, T., Lindquist, J., Shapiro, C., Elmor, R. 2015. Cover crops and ecosystem services: Insights from studies in temperate soils. *Agronomy Journal*. 107: 2449-2474.
- Bravo, D. 2013. Interacciones hongo-bacteria. La sinergia detrás de la ruta oxalato-carbonato. *UGCiencia*. 19:108 - 127.
- Becze-Dea'k, J., Langohr, R., Verrecchia, E.P. 1997. Small scale secondary CaCO₃ accumulations in selected sections of the European loess belt. Morphological forms and potential for paleoenvironmental reconstruction. *Geoderma*. 76: 221–252.
- Bughio, M., Wang, P., Meng, F., Chen, Q., Kuzyakov, Y., Wang, X., Junejo, S. 2015. Neof ormation of pedogenic carbonates by irrigation and fertilization and their contribution to carbon sequestration in soil. *Geoderma*. 262: 12-19.
- Bughio, M., Wang, P., Meng, F., Chen, Q., Li, J., Shaikh, T. 2017. Neof ormation of pedogenic carbonate and conservation of lithogenic carbonate by farming practices and their contribution to carbon sequestration in soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 180: 454 – 463.
- Cabadas, H., Landa, J., Sedov, S., Solleiro, E. 2016. Carbonatos secundarios en las calcretas del noreste de la península de Yucatán: formas, procesos e implicaciones en la pedogénesis de geosistemas cársticos. *GEOS*. 36(2): 291-308.
- Cabrera, R., Solís-Pérez, A., Cuervo-Bejarano, W. 2017. Tolerancia y manejo de salinidad, pH y alcalinidad en cultivos de flores. En: Flórez R., V.J. (Ed.). Consideraciones sobre producción, manejo y poscosecha de flores de corte con énfasis en rosa y clavel. Bogotá: Editorial Universidad Nacional de Colombia. pp. 63-73.

- Cailleau, G., Verrecchia, E., Braissant, O., Emmanuel, L. 2009. The biogenic origin of needle fibre calcite. *Sedimentology*. 56: 1858-1875.
- Chenu, C., Angers, D. A., Barré, P., Derrien, D., Arrouays., D., Balesdent, J. 2019. Increasing organic stocks in agricultural soils: Knowledge gaps and potential innovations. *Soil and Tillage Research*. 188: 41–52.
- Cihacek, L., Ulmer, M. 2002. Effects of tillage on inorganic carbon storage in soils of the Northern Great Plains of the U.S. p. 63–69. *In: Agriculture practices and policies for carbon sequestration in soil*. Lal, R., *et al.* (Eds.). Lewis Publishers.
- Degioanni, A., Bricchi, E., Hampp, E. 2008. La energía en la formación de los suelos: aspectos teóricos y metodológicos para su evaluación. *Ci. Suelo*. Argentina. 26(1): 81-88
- Demagnet, R. 2017, Abril. Enmiendas calcareas. Plan lechero Watt's. 8p.
- Deutz P., Montanez P., Monger H. C., Morrison J. 2001. Morphology and isotope heterogeneity of Late Quaternary pedogenic carbonates: Implications for paleosol carbonates as paleoenvironmental proxies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 166: 293-317.
- Dodds, W., 2002. Freshwater ecology. Concepts and environmental applications. *Aquatic Ecology*. 569 p.
- Durand, N., Monger, H. C., Canti, M. 2010. Calcium carbonate features: Interpretation of micromorphological features of soils and regoliths. Elsevier. pp: 149–194.
- Evangelou, V. 1998. Environmental soil and water chemistry: Principles and applications. Nueva York, E.E.U.U. Wiley-Interscience. 577p.
- Frank, T., Zimmermann, I., Horn, R. 2019. The need for lime in dependence on clay content in arable crop production in Germany. *Soil & Tillage Research*. 191: 11–17.
- Ferrada, L. 2002. Mantenimiento de equipos de riego. En: Validación y transferencia de tecnología de riego y sistemas productivos en áreas regadas, sistemas Paloma, IV Región. Informe N° 10, 1998-2003. Consejo Nacional de Riego (CNR). Coquimbo, Chile. 14p.
- Gardiazabal, F. 2005. Riego y nutrición en Paltos. 2° Seminario Internacional de Paltos. 29 Septiembre – 1 Octubre, 2004. Sociedad Gardiazabal y Magdahl Ltda. Quillota, Chile. 21p.
- Gocke, M., Pustovoytov, K., Kühn, P., Wiesenberg, G., Löscher, M., Kuzyakov, Y. 2011. Carbonate rhizoliths in loess and their implications for paleoenvironmental reconstruction revealed by isotopic composition: $\delta^{13}\text{C}$, ^{14}C . *Chemical Geology*. 283: 251–260.
- Gocke, M., Pustovoytov, K., Kuzyakov, Y. 2012. Pedogenic carbonate formation: Recrystallization versus migration—Process rates and periods assessed by ^{14}C labeling. *Global Biogeochemical Cycles*. 26: 1-12.

Goddard, M., Mikhailova, E., Post, C. 2009. Continental United States atmospheric wet calcium deposition and soil inorganic carbon stocks. *Soil Science Society of America Journal*. 73(3): 989-994.

Goldstein, A., Turner, W., Spawn, S., Anderson-Teixera, K., Cook-Paton, S., Fargione, J., Gibbs, H., Griscom, B., Hewson, J., Howard, J., Ledezma, J.C., Page, S., Koh, L., Rockström, J., Sanderman, J., Hole, D. 2020. Protecting irrecoverable carbon in Earth's ecosystems. *Nature Climate Change*. 10: 287–295.

González, P. El mapa del sarro en el agua potable de Chile. Litoralpress, Media de información. Santiago, Chile. 28 de septiembre de 2014. Pag. 12- 13. Art. 2- 3.

Guo, J., Liu, X., Zhang, Y., Shen, J.L., Han, W., Zhang, W.F., Christie, P., Goulding, K., Vitousek, P., Zhang, F.S. 2010. Significant acidification in major Chinese croplands. *Science*. 327: 1008- 1010.

Hannam, K., Kehila, D., Millard, P., Midwood, A., Neilsen, D., Neilsen, G.H., Forge, T., Nichol, C., Jones, M. 2016. Bicarbonates in irrigation water contribute to carbonate formation and CO₂ production in orchard soils under drip irrigation. *Geoderma*. 266: 120–126.

Ibrahim, M., Lal, R. 2014. Soil carbon and silicon pools across an un-drained toposequence in central Ohio. *Catena*. 120: 57-63.

INE (Instituto Nacional de Estadísticas). 2007. Superficie regada en las explotaciones agropecuarias, año agrícola 2006-2007, por sistemas de riego, según region, provincia y comuna. [en línea]. Santiago, Chile. Recuperado en: <<https://www.ine.cl/estadisticas/economia/agricultura-agroindustria-y-pesca/censos-agropecuarios>>. Consultado el: 13 de Noviembre de 2021.

IPCC, 2013: “Resumen para responsables de políticas. En: Cambio Climático 2013: Bases físicas. Contribución del Grupo de trabajo I al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático” [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex y P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido y Nueva York, NY, Estados Unidos de América.

Karberg, N., Pregitzer, K., King, J., Friend, A., Wood J. 2005. Soil carbon dioxide partial pressure and dissolved inorganic carbonate chemistry under elevated carbon dioxide and ozone. *Oecologia*. 142: 296–306.

Kim, J., Jobbágy, E., Richter, D., Trumbore, S., Jackson, R. 2020. Agricultural acceleration of soil carbonate weathering. *Global Change Biology*. 00:1–15.

Kuzyakov, Y., Kuzyakova, I., Raza, S., Zhou, J., Zamanian, K. 2020. Letter-to-the-Editor: Does acidification really increase soil carbon in croplands? How statistical

analyses of large datasets might mislead the conclusions. *Geoderma*. 384. <<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114806>>

Lal, R. 2007. Carbon management in agricultural soils. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*. 12: 303–322.

Lal, R. 2013. Soil carbon management and climate change, *Carbon Management*. Future Science Group. 4(4): 439-462.

Lambkin, D., Gwilliam, K., Layton, C., Canti, M., Pearce, T., Hodson, M. 2011. Production and dissolution rates of earthworm-secreted calcium carbonate. *Pedobiología*. 54S: 119-129.

Landi, A., Mermut, A., Anderson, D. 2004. Carbon distribution in a Hummocky landscape from Saskatchewan, Canada. *Soil Science Society of America Journal*. 68: 175–184.

Lee, V., Beltrán, M., Lerma, J., Licón, L. 1998. Aplicación de ácido sulfúrico en el riego corrige la clorosis férrica de los cultivos en suelos calcáreos. *Terra Latinoamericana*. 16(2): 149 – 161.

Lopez-Sangil, L., Rovira, P., Casals, P. 2013. Decay and vertical reallocation of organic C, and its incorporation into carbonates, in agricultural soil horizons at two different depths and rewetting frequencies. *Soil Biology & Biochemistry*. 61: 33-44.

Lu, T., Wang, X., Xu, M., Yu, Z., Lu, Y., Smith, P. 2020. Dynamics of pedogenic carbonate in the cropland of the North China Plain: Influences of intensive cropping and salinization. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 292 (106820): 9 p.

Luzio, W., Casanova, M. y Vera, W. 2006. Génesis de suelos. Pp:1-26. *In: Avances en el conocimiento de los suelos de Chile (Re-edición, 2020)*. Luzio, W. y Casanova, M. (Eds.). Santiago, Chile. Universidad de Chile. 441p.

Mikhailova, E., Post, C. 2006. Effects of land use on soil inorganic carbon stocks in the Russian Chernozem. *Journal of Environmental Quality*. 35: 1384–1388.

Mikhailova, E., Goddard, M., Post, C., Schlautman, M., Galbraith, J. 2013. Potential contribution of combined atmospheric Ca²⁺ and Mg²⁺ wet deposition within the continental U.S. to soil inorganic carbon sequestration. *Pedosphere*. 23(6): 808–814.

Monger, H. C. 2010. Soil morphology adaptations to global warming in arid and semiarid ecosystems. Pp: 53–55. *In: 19th World Congress of Soil Science, Brisbane, Australia, 1–6 August 2010*.

Monger, H. C. 2014. Soils as generators and sinks of inorganic carbon in geologic time. pp: 27-36. *In: Hartemink, A., McSweeney, K. (eds). Soil Carbon. Progress in Soil Science*. Springer. Switzerland. 506 p.

- Monger, H. C., Kraimer, R., Khresat, S., Cole, D., Wang, X., Wang, J. 2015. Sequestration of inorganic carbon in soil and groundwater. *Geology*. 43: 375–378.
- Monger, H. C., Martínez-Ríos, J. 2001. Inorganic carbon sequestration in grazing lands. (Cap. 4, pp. 87-118). En: Follett, R., Kimble, J., Lal, R. *The potential of U.S. grazing lands to sequester carbon and mitigate the greenhouse effect*. (1). CRC Press. 472 p.
- Muñoz, M. 2018. La palta chilena en los mercados internacionales. ODEPA (Oficina de Estudios y Políticas Agrarias). [en línea]. Santiago, Chile. Recuperado en: <<https://www.odepa.gob.cl/wp-content/uploads/2018/12/palta2018rev1.pdf>>. Consultado el: 19 de octubre de 2021.
- Pfeiffer, M. 2011. Evolución y genesis de calcretas pedogénicas en la paleobahía de Tongoy. Tesis Magister en Ciencias, Mención Geología. Santiago, Chile: Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. 175 p.
- Phillips, S., Milnes, A., Foster, R. 1987. Calcified Filaments: An Example of Biological Influences in the Formation of Calcrete in South Australia. *Australian Journal of Soil Research*. 25: 405-428.
- Raheb, A., Heidari, A., Mahmoodi, S. 2017. Organic and inorganic carbon storage in soils along an arid to dry sub-humid climosequence in northwest of Iran. *Catena*. 153: 66-74.
- Raza, S., Na, M., Wang, P., Ju, X., Chen, Z., Zhou, J., Kuzyakov, Y. 2020. Dramatic loss of inorganic carbon by nitrogen-induced soil acidification in Chinese croplands. *Global Change Biology*. 26(6): 1- 44.
- Rivera, P., Etchevers, J., Hidalgo, C., Castro, B., De la Garza, F., Rodríguez, J., Martínez, A. 2008. Fertirrigación ácida de hierro en cítricos establecidos en suelos calcáreos. *Terra Latinoamericana*. 26(2): 119– 125.
- Sanderman, J. 2012. Can management induced changes in the carbonate system drive soil carbon sequestration? A review with particular focus on Australia. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 155: 70– 77.
- Sandor, J., Huckleberry, G., Hayashida, F., Parcero-Oubiña, C., Salazar, D., Troncoso, A., Ferro-Vázquez, C. 2021. Soils in ancient irrigated agricultural terraces in the Atacama Desert, Chile. *Geoarchaeology*. 24 p.
- Santibáñez, F., Santibáñez, V., Caroca, C., Morales, P., Gonzales, P., Gajardo, N., Perry, P., Melillán, C. 2014. Atlas del cambio climático en las zonas de régimen árido y semiárido: Regiones de Coquimbo, Valparaíso y Metropolitana. Santiago de Chile: Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de Chile. 138 p.
- Sierra, C., Lancelloti, A., Vidal, I. 2007. Azufre elemental como corrector del pH y la fertilidad de algunos suelos de la III y IV región de Chile. *Agricultura Técnica*. 67(2): 173-181.

- Schlesinger, W. 1985. The formation of caliche in soils of the Mojave Desert, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 49: 57-66.
- Schlesinger, W. 2016. An Evaluation of Abiotic Carbon Sinks in Deserts. *Global Change Biology*. 23(1): 25-27.
- Schoeneberger, P.J., D.A. Wysocki, E.C. Benham, and Soil Survey Staff. 2012. Field book for describing and sampling soils, Version 3.0. Natural Resources Conservation Service, National Soil Survey Center, Lincoln, NE.
- Tamir, G., Shenker, M., Heller, H., Bloom, P., Fine, P., Bar-Tal, A. 2011. Can soil carbonate dissolution lead to overestimation of soil respiration? *Soil Science Society of America Journal*. 75: 1414-1422.
- Vysloužilová, B., Ertlen, D., Schwartz, D., Šefrna, L. 2016. Chernozem. From concept to classification: a review. *AUC Geographica*. 51(1): 85–95.
- Wang, X.J., Xu, M.G., Wang, J.P., Zhang, W.J., Yang, X.Y., Huang, S.M., Liu, H. 2014. Fertilization enhancing carbon sequestration as carbonate in arid cropland: assessments of long-term experiments in northern China. *Plant and Soil*. 380: 89-100.
- West, T., McBride, A. 2005. The contribution of agricultural lime to carbon dioxide emissions in the United States: dissolution, transport, and net emissions. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 108: 145–154.
- Wilsey, B., Xu, X., Polley, W. H., Hofmockel, K., Hall, S. 2020. Lower soil carbon stocks in exotic vs. native grasslands are driven by carbonate losses. *Ecology*. 101(7): 21p.
- Wright, V.P., Tucker, M.E., 1991. Calcrete. *International Association of Sedimentologists, Reprint Series 2*: 352 p.
- Wu, H., Guo, Z., Gao, Q., Peng, C. 2009. Distribution of soil inorganic carbon storage and its changes due to agricultural land use activity in China. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 129: 413– 421.
- Wu, L., Wood, Y., Jiang, P., Li, L., Pan, G., Lu, Chang, A. C., Enloe, H. A. 2008. Carbon sequestration and dynamics of two irrigated agricultural soils in California. *Soil Science Society of America Journal*. 72(3): 808–814.
- Ye, Y., Xiao, S., Liu, S., Zhang, W., Zhao, J., Chen, H., Guggenberger, G., Wang, K. 2020. Tillage induces rapid loss of organic carbon in large macroaggregates of calcareous soils. *Soil & Tillage Research*. 199(104549): 9 p.
- Zamanian, K., Kuzyakov, Y. 2019. Contribution of soil inorganic carbon to atmospheric CO₂: More important than previously thought. *Global Change Biology*. 25: e1–e3.
- Zamanian, K., Pustovoytov, K., Kuzyakov, Y. 2016. Pedogenic carbonates: Forms and formation processes. *Earth-Science Reviews*. 157: 1–17.

Zamanian, K., Zarebanadkouki, M., Kuzyakov, Y. 2018. Nitrogen fertilization raises CO₂ efflux from inorganic carbon: a global assessment. *Global Change Biology*. 24(7): 2810-2817.

Zamanian, K., Zhou, J., Kuzyakov, Y. 2021. Soil carbonates: The unaccounted, irrecoverable carbon source. *Geoderma*. 384: 4 p.

Zhao, X., Zhao, C., Stahr, K., Kuzyakov, Y., Wei, X. 2020. The effect of microorganisms on soil carbonate recrystallization and abiotic CO₂ uptake of soil. *Catena*. 194: 7p.

Zhou, J., Chafetz, H. 2009. Biogenic caliches in Texas: The role of organisms and effect of climate. *Sedimentary Geology*. 222: 207-225.

ANEXOS

Referencias	Práctica Agrícola	Influencia sobre carbonatos	Observaciones
Ahmad <i>et al.</i> , 2015	Cambio de uso de suelos	Disolución de carbonatos	Disolución por exceso de fertilizantes, aumento de la pCO ₂ y más nitrificación
Bughio <i>et al.</i> , 2015	Riego + fertilización	Precipitación de carbonatos	Acción sinérgica del riego y los fertilizantes (Ca) en aumento de CP
Bughio <i>et al.</i> , 2017	Riego	Precipitación de carbonatos	Conservación de CL por incorporación de rastrojos en la labranza (aporta iones)
Frank <i>et al.</i> , 2019	Encalado	Disolución de carbonatos	Efectos positivos sobre el suelo. La cal es un insumo externo
Guo <i>et al.</i> , 2010	Fertilización con N (acidificante)	Disolución de carbonatos	Relación entre pérdida de SOC y SIC.
Hannam <i>et al.</i> , 2016	Riego	Precipitación de carbonatos	Riego rico en Ca ²⁺ , HCO ₃ ⁻ . Baja precipitación
Kim <i>et al.</i> , 2020	Riego	Disolución de carbonatos	Caudales muy altos conducen a disolución y percolación profunda de bicarbonato
Kuzyakov <i>et al.</i> , 2020	Fertilización con N (acidificante)	Disolución de carbonatos	Carta al editor
Lee <i>et al.</i> , 1998	Aplicación de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Disolución de carbonatos	Efectividad temporal. Depende del % de CaCO ₃
Lu <i>et al.</i> , 2020	Cambio de uso de suelos	Precipitación de carbonatos	Relación positiva entre SOC y SIC. Formación diferencial por variaciones espaciales.
Mikhailova y Post, 2006	Cambio de uso de suelos	Precipitación de carbonatos	Enfocado en climas subhúmedos (Mollisols)
Raza <i>et al.</i> , 2020	Fertilización con N (acidificante)	Disolución de carbonatos	Da cuenta de cuantificación global.
Rivera, 2008	Fertirrigación ácida con H ₂ SO ₄	Disolución de carbonatos	No es efectiva con >12% de CaCO ₃
Sanderman <i>et al.</i> , 2012	Riego y fertilización	Precipitación / Disolución	Describe mecanismos de acumulación y pérdida de carbonatos
Sandor <i>et al.</i> , 2021	Riego	Precipitación	Suelos ancestrales en terrazas en el desierto de atacama

Sierra, 2007	Aplicación de azufre elemental	Disolución de carbonatos	Estudio con enfoque productivo
Tamir <i>et al.</i> , 2011	Aplicación de fertilizantes y acidificantes	Disolución de carbonatos	Nitrificación como proceso acidificante
Wang <i>et al.</i> , 2014	Cambio de uso de suelo	Precipitación de carbonatos	Uso de estiércol y fertilizantes cálcicos
West y McBride, 2005	Encalado	Disolución de carbonatos	Cal de fuente externa. El encalado aporta grandes niveles de CO ₂ a la atmósfera
Wilsey <i>et al.</i> , 2020	Cambio de uso de suelo	Disolución de carbonatos	Diferencias entre vegetación nativa v/s exótica sobre SIC
Wu <i>et al.</i> , 2008	Riego	Precipitación / Disolución	Estudio de largo data (90 años). Resultados constantes
Wu <i>et al.</i> , 2009	Cambio de uso de suelo	Disolución de carbonatos	Menciona riego, fertilización, labranza. Escala regional
Ye <i>et al.</i> , 2020	Labranza tradicional	Disolución de carbonatos	Pérdida de SIC se relaciona positivamente con pérdida de SOC
Zamanian <i>et al.</i> , 2018	Fertilización con N	Disolución de carbonatos	Evaluación a escala global
Zamanian <i>et al.</i> , 2021	Acidez inducida por fertilización	Disolución de carbonatos	Evaluación global de la acidificación antrópica