

## DISTRIBUCIÓN DE ALGUNOS ELEMENTOS MAYORES (K, Ca, Ti, Fe) Y TRAZA (Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Br) EN DOS SUELOS POLICÍCLICOS PODSÓLICOS.

E. PEITEADO VARELA, R. PIÑEIRO REBOLO, A. MARTÍNEZ CORTIZAS

Departamento de Edafología y Química Agrícola, Universidad de Santiago de Compostela, Campus Sur s/n, 15782 Santiago de Compostela

**Abstract.** Two polycyclic podzolic soils from northwestern Spain were analyzed for some major and trace elements. Pena Cebral (PC) is located in Serra dos Ancares and is composed by a basal mixed coluvium of shales and phylites, buried by a quartzitic coluvium; while Curro Vello II (CVII) is situated in the Serra do Xistral and developed on a granodioritic coluvium. The vertical distribution of four major (K, Ca, Ti, Fe) and 6 trace elements (Ga, Rb, Sr, Y, Zr y Br) in the fine earth (FE, <2mm) and the silt+clay fraction (SC, <50  $\mu\text{m}$ ) was studied using detailed concentrations profiles, concentration ratios between fractions and enrichment factors. The concentrations obtained for the fine earth of PC were: K 1.9-4.0%; Ca is below the detection limit (<0.01%) in all samples except for the upper most one (O horizon); Ti 0.3-0.5%; Fe 1.4-4.1%; Ga 9.7-18.3 mg kg<sup>-1</sup>; Rb 87.3-139.6 mg kg<sup>-1</sup>; Sr 20.8-48 mg kg<sup>-1</sup>; Y 20-50.8 mg kg<sup>-1</sup>; Zr 271.4-630 mg kg<sup>-1</sup>; Br 2.8-30 mg kg<sup>-1</sup>. In CVII the concentrations determined ranged: K 1.3-3.3%; Ca 0.14-0.25%; Ti 0.08-0.25%; Fe 1.0-3.1%; Ga 11.1-21.2 mg kg<sup>-1</sup>; Rb 84.9-132.4 mg kg<sup>-1</sup>; Sr 41-52 mg kg<sup>-1</sup>; Y 9.6-53.9 mg kg<sup>-1</sup>; Zr 75.7-205 mg kg<sup>-1</sup>; Br 42.1-362.9 mg kg<sup>-1</sup>. Both soils have lower average concentrations of Ca and Sr and higher Fe in CVII and Zr in PC than those reported by other researchers for the parent materials of the areas where they are located. All the elements, exception made of the K, Ca and Sr in CVII, showed higher concentrations in the SC than in the FE and than those estimated for the sands (up to 4.5 times in PC and 2.5 times in CVII).

Both the distribution profiles and the fractionation of elements seems to be the result of the interplay of several factors. The influence of the parent material mineralogy is expressed in higher Sr concentrations in CVII than in PC while the opposite is true for K, Ti, Fe, Zr, Y and the proportion of fine material (igneous material versus metamorphic material). The higher concentrations of the elements in the SC, particularly for the more mobile ones (K, Ca, Sr), in PC soil indicate a lower degree of evolution. In CVII these elements are depleted in the SC indicating a greater degree of chemical evolution, showing in both cases the effect of the geochemical environment (weathering and pedogenesis). Results also indicate that Fe and Br, and to some extent Ti, are mobile in these soils due to podzolization. The accumulation of Br in the spodic horizons suggests that the element is incorporated into the soil organic matter in the surface horizons and transported down in the profile by mobile organic compounds, something which is consistent with recent work on the halogenation of the soil organic matter. Thus, Br seems to be a good indicator of the intensity of the podzolisation, although further research is necessary to elucidate the mechanisms. On the other hand, this element is subjected to a pronounced source effect, with concentrations 15 times higher in CVII than in PC, as it should be expected given the proximity to the ocean of the former soil.

**Key words:** polycyclic soils, podzolisation, major elements, trace elements, bromine.

**Resumen.** Se estudiaron dos suelos policíclicos podsólicos del noroeste de la Península Ibérica: Pena Cebral (PC) en la Serra de Os Ancares, con un ciclo basal desarrollado sobre pizarras y filitas enterrado por un depósito de cuarcitas; y Curro Vello II (CVII) en la Serra do Xistral, desarrollado sobre material granodiorítico. Se estudió la distribución vertical de cuatro elementos mayores (K, Ca, Ti, Fe) y seis traza (Ga, Rb, Sr, Y, Zr y Br) en la tierra fina (TF, <2 mm) y en la fracción limo+arcilla (LA, <50 µm) empleando tanto perfiles concentración como relaciones entre las diferentes fracciones y factores de enriquecimiento. Las concentraciones obtenidas para la tierra fina en el suelo de PC fueron: K 1.9-4.0%; el Ca está por debajo del límite de detección a excepción del horizonte O; Ti 0.3-0.5%; Fe 1.4-4.1%; Ga 9.7-18.3 mg kg<sup>-1</sup>; Rb 87.3-139.6 mg kg<sup>-1</sup>; Sr 20.8-48 mg kg<sup>-1</sup>; Y 20-50.8 mg kg<sup>-1</sup>; Zr 271.4-630 mg kg<sup>-1</sup>; Br 2.8-30 mg kg<sup>-1</sup>. En el suelo de CVII, las concentraciones varían entre 1.3-3.3% para el K; Ca 0.14-0.25%; Ti 0.08-0.25%; Fe 1.0-3.1%; Ga 11.1-21.2 mg kg<sup>-1</sup>; Rb 84.9-132.4 mg kg<sup>-1</sup>; Sr 41-52 mg kg<sup>-1</sup>; Y 9.6-53.9 mg kg<sup>-1</sup>; Zr 75.7-205 mg kg<sup>-1</sup>; Br 42.1-362.9 mg kg<sup>-1</sup>. Ambos suelos presentan concentraciones medias más bajas de Ca y Sr y más elevadas de Fe en el caso de CVII y de Zr en el caso de PC que las dadas para los materiales de partida de los respectivos entornos. Todos los elementos, a excepción de K, Ca y Sr en CVII, presentaron concentraciones más elevadas en la fracción LA que las de TF o las estimadas para la arena (hasta 4.5 veces en PC y 2.5 en CVII).

La distribución tanto vertical como entre las distintas fracciones granulométricas parece ser el resultado de la combinación de diversos factores. La influencia de la naturaleza mineralógica del material de partida queda reflejada en mayores concentraciones de Sr en CVII y de K, Ti, Fe, Zr e Y en PC, así como mayor proporción de fracciones finas en este último suelo. Además, concentraciones más elevadas en las fracciones finas, especialmente para los elementos móviles -K, Ca, Sr- tal y como ocurre en PC, se relacionan con un menor grado de evolución de la fase sólida. En CVII, sin embargo, estos elementos más móviles se encuentran en mayor concentración en la TF, lo que indica un mayor grado de meteorización en este suelo. Los datos muestran también que el Fe, Br, y tal vez Ti, se ven influenciados por el proceso de podsolización. Los resultados encontrados para la acumulación de Br en los horizontes espódicos sugieren que este elemento podría ser incorporado a la materia orgánica en la superficie del suelo y transportado en profundidad por compuestos orgánicos móviles, algo en consonancia con los últimos trabajos sobre halogenación de la materia orgánica en los suelos. Por ello, el Br parece ser un buen indicador de la intensidad de este proceso edafogénico, aunque es necesario investigar en mayor profundidad sobre los mecanismos implicados. Este último elemento muestra un marcado efecto fuente, con concentraciones en CVII del orden de 15 veces las de PC, como cabría esperar dada la mayor proximidad del primero al océano.

**Palabras clave:** suelos policíclicos, podsolización, elementos mayores, elementos traza, bromo.

## INTRODUCCIÓN

El contenido y la distribución de elementos -mayores y traza- en suelos depende de la naturaleza litológica del material de partida, de los procesos de meteorización, de la edafogénesis, de los procesos geomórficos y de la deposición atmosférica vía húmeda o seca procedente de fuentes naturales o antrópicas. El peso de cada uno de estos factores principales depende del grado de evolución del suelo -para suelos débilmente evolucionados la influencia del material de partida es muy importante- y de la movilidad del elemento específico en el sistema. Pero además, influ-

yen diversos factores externos (procesos morfogenéticos, uso del terreno, vegetación).

Siguiendo esta línea de investigación, el estudio de la distribución de algunos elementos ha sido empleado para identificar discontinuidades en perfiles policíclicos, especialmente aquellas relacionadas con procesos de erosión-sedimentación. Entre episodios erosivo-sedimentarios el suelo presenta una superficie estable que se verá enriquecida en diversos elementos a través de varios mecanismos como son la meteorización, la edafogénesis, los biociclos y la deposición atmosférica, descritos por Rose *et al.* (1979). En otros estudios se ha comprobado que en los

suelos ácidos una elevada proporción de metales traza es retenida en los horizontes superficiales por la materia orgánica, lo cual limita su actividad, por lo que éstos, aunque posteriormente puedan ser enterrados, presentarán una mayor concentración de metales traza que aquellos horizontes que nunca hayan estado expuestos (Franco Maside *et al.*, 2000; Martínez Cortizas *et al.*, 2000).

Por lo tanto, el contenido de elementos traza en suelos resulta de gran interés en la interpretación pedogenética ya que constituye una herramienta para decidir la relevancia de cada uno de los factores principales que afectan a la evolución del suelo (Laruelle & Stoops, 1967; Fujikawa *et al.*, 2000). Como han señalado Kurtz *et al.* (2000), los perfiles de meteorización son complejos sistemas geoquímicos comparables a una columna cromatográfica.

En este estudio se presentan los resultados del análisis de cuatro elementos mayores (K, Ca, Ti, Fe) y seis elementos traza (Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Br) en la tierra fina (<2mm) y en la fracción limo+arcilla (<50µm) de dos suelos policíclicos podsólicos de áreas de montaña de Galicia (NW de la Península Ibérica). Se ha analizado la distribución vertical y el fraccionamiento de los elementos empleando concentraciones, relaciones entre las diferentes fracciones y factores de enriquecimiento. La elección de perfiles de carácter policíclico se debe en parte al interés por conocer cómo afectan los procesos de erosión/sedimentación a la evolución de los suelos, habida cuenta de que en estas áreas la frecuencia de estos procesos dificulta la existencia de perfiles monocíclicos/monogenéticos; por otra parte, el carácter policíclico los hace especialmente importantes a la hora de aportar información paleoambiental. El hecho de que además se trate de dos suelos podsólicos implica que existe un proceso dominante que conlleva la movilización en profundidad de diversos elementos químicos (no sólo Fe y Al).

En particular, los objetivos del presente estudio son: 1) conocer la distribución vertical de estos elementos en suelos complejos; 2) determinar el grado de fraccionamiento por medio de las concentraciones en las fracciones finas (limo y arcilla); y 3) obtener información sobre los factores que afectan a la distribución tanto vertical como en las distintas fracciones granulométricas de los elementos químicos en estos suelos.

## MATERIAL Y MÉTODOS

### Localización del área de estudio

Los dos suelos estudiados en este trabajo se encuentran ubicados en áreas de montaña del noroeste de la Península Ibérica, en zonas de rellano en laderas de fuerte inclinación: Curro Vello II (CVII) en la Serra do Xistral, a 700 m s.n.m, y Pena Cebral (PC) en la Serra dos Ancares, a 1120 m. s.n.m. (Figura 1). Estas áreas de montaña se caracterizan por una elevada pluviosidad con una tendencia a una distribución bastante homogénea a lo largo del año. En el Xistral, donde algunos años se llegan a superar los 2000 mm anuales, el gradiente pluviométrico es muy marcado, de unos 100 mm por cada 100 m de altitud, y aunque se produce un ligero descenso de la precipitación en el verano la estacionalidad pluviométrica es débil. En el nivel altitudinal donde se localiza el perfil de CVII la precipitación anual acumulada es de unos 1500 mm. Os Ancares se aproxima también a los 2000 mm anuales en algunos sectores de cumbre; el gradiente pluviométrico es algo menor, unos 75 mm por cada 100 m de altitud, y en este caso las frecuentes tormentas de verano provocan una moderada estacionalidad. Para el lugar de ubicación del perfil de PC la precipitación anual acumulada es igualmente próxima a los 1500 mm. Las temperaturas medias anuales son similares en ambas áreas: en torno a 9,5°C para CVII y 8,5°C para PC; en invierno las temperaturas medias son de 4-6°C y 2-4°C, en CVII y PC respec-

tivamente; mientras que las temperaturas medias de verano son similares (de 16 a 18°C en CVII y de 14 a 16°C en PC) (Martínez Cortizas & Pérez Alberti, 1999).



Figura 1. Localización de las áreas de estudio y secuencia de horizontes de los perfiles de Pena Cebral (PC) y Curro Vello II (CVII).

### Material

Ambos suelos (PC y CVII) fueron muestreados en el año 1996. Las muestras se tomaron a intervalos regulares de 5 cm, hasta una profundidad de 1,05 m en Curro Vello II y 2,20 m en Pena Cebral. En PC sólo se tomaron dos muestras del horizonte más profundo: una en el límite superior y otra hacia la base del perfil. La caracterización físico-química y mineralógica de estos suelos, así como su clasificación ha sido realizada anteriormente por Moares Domínguez (1997) (Tabla 1), quien los definió como suelos policíclicos podsólicos.

El perfil de PC está localizado en una ladera sobre la que afloran materiales geológicos pertenecientes a las Capas inferiores del río Eo, en las que alternan filitas, esquistos, pizarras y cuarcitas. El perfil presenta cinco ciclos desarrollados sobre distintos

materiales litológicos debido a que el material basal, compuesto casi exclusivamente por pizarras y filitas, está enterrado por un depósito coluvial rico en cantos angulares de cuarcita y capas de material más fino con frecuentes gravas y piedras. Esta discontinuidad litológica (ubicada a 135 cm de profundidad) es la que separa los ciclos IV y V, mientras que el criterio empleado para diferenciar los restantes es la presencia de horizontes A enterrados.

Según el análisis mineralógico (Moares Domínguez, 1997) el cuarzo aparece como mineral dominante en la tierra fina (TF), sobre todo en los tres primeros ciclos, aumentando en los más profundos la proporción relativa de mica y otros minerales accesorios, hecho que se relaciona con la predominancia de material cuarcítico en los ciclos superficiales. En la arcilla dominan los minerales heredados: micas escasamente evolucionadas a interestratificados mica-vermiculita en los ciclos III y IV.

En CVII se han descrito cuatro ciclos de formación desarrollados sobre un único tipo de material litológico, granodiorita tardía del macizo de la Toxiza. El ciclo superficial se compone de material menos meteorizado que el subyacente y se separa de este mediante un límite brusco; una línea de piedras de granodiorita alterada es el criterio para separar los ciclos II y III. Aunque en trabajos previos (Moares Domínguez, 1997) los ciclos III y IV se consideraron como uno único, evidencias como la presencia de una línea de carbones así como la distribución de diversos elementos traza que será explicada posteriormente nos han llevado a considerarlos como ciclos distintos.

Al tratarse de un suelo desarrollado a partir de material granodiorítico, los feldspatos son los minerales más abundantes en la tierra fina, sobre todo en los horizontes A, mientras que en los más profundos aumenta la proporción de filosilicatos. La arcilla está compuesta por filosilicatos 1:1 y 2:1, gibbsi-

Tabla 1. Descripción morfológica de los horizontes de los suelos PC y CVII (Color: h-húmedo, s-seco; Grado de estructura: mf-moderada a fuerte, m-modelada, d-débil, md-muy débil; Tipo de estructura: mf-migajosa fina, mm-migajosa media, gf-granular fina, gm-granular media, mfm-migajosa fina y media, gfm-granular fina y media, b-en bloques subangulares; Límite: b-brusco, n-neto, g-gradual, d-difuso, p-plano, o-ondulado). Valores medios y desviación estándar para la granulometría, reacción del suelo, componentes orgánicos (C- carbono total, N- nitrógeno total) y complejo de intercambio catiónico (CIC-capacidad de intercambio catiónico efectiva, SatAl- saturación del complejo de intercambio en Al). Datos tomados de Moares Domínguez (1997)

HTZ	Prof. cm	Color	Estruct	Límite	Arena	Limo %	Arcilla	pH H <sub>2</sub> O	C %	N %	C.I.C.e cmolc/kg	SatAl %	Clasif.
O	0-5	7.5YR3/3(h) 7.5YR5/3(s)	m/mf	-	53,6	35,5	11,0	4,69	11,5	0,6	5,76	6,42	
	5-25	7.5YR3/3(h) 7.5YR5/3(s)	m/mf	g/p	66,4 (4,1)	26,3 (3,8)	7,2 (0,4)	4,27 (0,29)	2,35 (1,70)	0,10 (0,10)	5,24 (1,19)	76,1 (8,10)	Cambisol húmico
1A	25-45	10YR3/4(h) 10YR6/3(s)	m/mm	n/o	58,2 (6,2)	33,5 (4,5)	8,3 (1,7)	4,38 (0,12)	2,25 (0,60)	0,10 (0,00)	6,26 (1,62)	87,5 (2,90)	
	45-65	7.5YR2/2(h) 7.5YR5/2(s)	m/mfm	n/p	48,0 (1,8)	39,5 (1,9)	12,5 (0,3)	4,09 (0,05)	3,65 (0,70)	0,20 (0,00)	10,1 (0,93)	90,7 (0,76)	
3A	65-80	7.5YR3/1(h) 7.5YR5/2(s)	m/mm	d/p	39,6 (3,7)	46,1 (1,7)	14,2 (2,4)	3,94 (0,17)	4,69 (0,70)	0,20 (0,00)	14,6 (1,63)	88,9 (9,02)	Cambisol húmico
	80-85	7.5YR3/2(h) 7.5YR5/2(s)	m/gm	d/p	47,1	41,7	11,2	4,10	1,90	0,10	11,2	96,2	
3Bs	85-100	7.5YR3/4(h) 7.5YR6/4(s)	d/gfm	n	45,2 (8,0)	42,0 (5,9)	12,8 (2,1)	4,20 (0,04)	2,02 (0,80)	0,10 (0,00)	10,1 (1,53)	95,7 (0,58)	
	100-125	7.5YR3/2(h) 7.5YR5/2(s)	d/gfm	g/p	48,5 (3,6)	39,8 (1,5)	11,8 (2,1)	4,26 (0,05)	2,00 (1,40)	0,10 (0,10)	9,23 (2,83)	95,0 (1,25)	
4E	125-135	7.5YR5/3(h) 7.5YR7/1(s)	d/gfm	g/p	42,3 (4,8)	40,9 (0,6)	16,9 (4,2)	4,31 (0,03)	1,02 (0,50)	0,10 (0,00)	9,75 (2,40)	96,4 (0,22)	Podzol háptico
	135-150	7.5YR4/4(h) 7.5YR5/4(s)	d/gm	g/p	40,9 (3,8)	40,7 (0,7)	18,4 (3,4)	4,42 (0,08)	1,81 (0,60)	0,10 (0,00)	8,32 (3,16)	94,6 (0,72)	
5Bs/C	150-170	10YR6/6(h) 10YR7/4(s)	md/gfm	d/p	51,2 (3,3)	38,0 (1,7)	10,8 (1,6)	4,69 (0,07)	0,63 (0,20)	0,10 (0,00)	2,77 (0,61)	87,9 (1,03)	
	>170	10YR7/4(h) 10YR8/3(s)	-	-	59,3 (5,5)	32,5 (3,7)	8,1 (1,9)	4,91 (0,08)	0,19 (0,10)	0,00 (0,00)	1,33 (0,40)	73,6 (7,50)	
1A	0-45	10YR4/1(h) 10YR5/2(s)	d-m/mfm	b/p	67,9 (4,5)	22,4 (3,0)	9,7 (2,2)	3,92 (0,09)	11,0 (2,70)	0,80 (0,20)	8,89 (2,82)	77,3 (13,93)	
	45-70	10YR7/1(h) 10YR2/2(s)	m/b	n/o	76,9 (1,5)	14,8 (1,4)	8,3 (0,5)	4,17 (0,10)	7,21 (1,80)	0,50 (0,10)	9,93 (2,85)	90,1 (1,50)	
3Bhs	70-85	10YR3/4(h) 10YR4/4(s)	m/b	g/o	69,9 (5,8)	18,6 (3,1)	11,4 (2,7)	4,37 (0,04)	5,53 (0,70)	0,30 (0,00)	6,08 (0,64)	93,1 (0,75)	Podzol cámbico
	85-100	10YR3/4(h) 10YR4/4(s)	m/b	g/o	52,0 (2,7)	26,9 (2,1)	21,1 (1,8)	4,33 (0,01)	7,23 (0,60)	0,40 (0,00)	6,00 (0,44)	92,4 (0,51)	
4C	100-105	10YR4/6(h) 10YR6/3(s)	-	-	48,5	24,2	27,3	4,44	3,84	0,20	4,42	91,6	

ta y cantidades traza de cuarzo y feldespato; los primeros son más abundantes en los ciclos I y II, mientras que la gibbsita es dominante en el III y el IV (Moares Domínguez, 1997).

Como muestran los resultados de la Tabla 1, se trata de suelos de reacción ácida, con pH en agua entre 3,8 y 4,7 y en KCl entre 3,0 y 4,3, ambos con tendencia a aumentar con la profundidad. Son sistemas sustractivos y fuertemente desaturados, con una capacidad de intercambio catiónica efectiva (CICe) muy baja. Los valores de CICe más elevados se encuentran en horizontes A enterrados, hasta 14,6  $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$  en PC y de 9,93  $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$  en CVII. Excepto para el Al, que tiene una saturación media superior al 75%, los niveles del resto de los cationes del complejo de intercambio son muy bajos, con tendencia a disminuir con la profundidad.

Las condiciones climáticas frías y húmedas predominantes en estas áreas de montaña favorecen la acumulación de materia orgánica en superficie que se moviliza en profundidad complejada con Fe y Al liberados por la alteración de los minerales primarios. Los

dos suelos presentan evidencias de acumulación de Fe y/o Al en más de un horizonte B (Tabla 2), característica que confirma su carácter policíclico al indicar que el proceso de podsolización no actuó de modo uniforme en el tiempo (Moares Domínguez *et al.*, 1996). Así, en Pena Cebral tanto el ciclo actual (ciclo I) como los ciclos II y III serían *Cambisoles húmicos*, mientras que los ciclos IV y V constituirían un *Podzol háplico* (Moares Domínguez, 1997). En CVII del ciclo basal, desarrollado *in situ*, sólo se conservan los horizontes 4C y 4Bhs; sobre éste aparece el ciclo III, que únicamente tiene un horizonte, el 3Bhs. Una discontinuidad estratigráfica separa este último del ciclo II, que está representado por un único horizonte (2A) el cual muestra algunos rasgos que sugieren cierto grado de podsolización (criptopodsolización). Por último, el ciclo superficial (I) está compuesto por materiales bastante frescos, con carácter de horizonte A. En su conjunto el suelo de CVII fue clasificado como un *Podzol cámbico* (Moares Domínguez, 1997).

Tabla 2. Medias y desviación estándar (entre paréntesis) para las extracciones selectivas de Fe, Al y materia orgánica activa por horizonte (Fed y Ald- Fe y Al en ditionito; Feo y Alo- Fe y Al en oxalato; Fep y Alp- Fe y Al en pirofosfato; Cp- carbono extraído en pirofosfato; Cp/Ct- relación entre el carbono extraído en pirofosfato y el carbono total).

HRZTE	Fed	Feo	Fep	Ald	Alo	Alp	Cp	Cp/Ct	
	%								
	1,55	0,19	0,15	0,12	0,11	0,11	1,87	0,20	
	1A	2,07 (0,21)	0,30 (0,06)	0,22 (0,02)	0,16 (0,01)	0,14 (0,02)	0,12 (0,02)	0,46 (0,42)	0,18 (0,10)
	1Bw	1,97 (0,08)	0,35 (0,09)	0,27 (0,05)	0,20 (0,03)	0,21 (0,05)	0,19 (0,02)	0,72 (0,37)	0,33 (0,17)
	2A	2,02 (0,13)	0,56 (0,10)	0,45 (0,14)	0,19 (0,02)	0,23 (0,03)	0,18 (0,02)	1,24 (0,34)	0,35 (0,06)
	3A	1,95 (0,22)	0,45 (0,18)	0,40 (0,18)	0,24 (0,04)	0,30 (0,03)	0,25 (0,05)	1,38 (0,56)	0,27 (0,12)
PENA	3AE	1,92	0,30	0,22	0,16	0,19	0,16	0,70	0,40
CEBRAL	3Bs	2,33 (0,18)	0,74 (0,16)	0,57 (0,27)	0,21 (0,09)	0,24 (0,05)	0,21 (0,08)	0,66 (0,53)	0,27 (0,12)
	4A	1,35 (0,11)	0,19 (0,12)	0,21 (0,12)	0,18 (0,08)	0,21 (0,10)	0,22 (0,12)	0,75 (0,68)	0,30 (0,14)
	4E	1,87 (0,52)	0,55 (0,42)	0,65 (0,46)	0,22 (0,12)	0,22 (0,09)	0,21 (0,10)	0,59 (0,23)	0,60 (0,14)
	5Bhs	2,90 (0,82)	1,54 (0,61)	1,60 (0,58)	0,47 (0,11)	0,42 (0,14)	0,41 (0,12)	0,87 (0,49)	0,47 (0,15)
	5Bs/C	1,61 (0,10)	0,43 (0,17)	0,43 (0,15)	0,23 (0,04)	0,19 (0,05)	0,19 (0,04)	0,21 (0,05)	0,38 (0,17)
	5C	1,10 (0,21)	0,08 (0,04)	0,10 (0,06)	0,10 (0,03)	0,07 (0,01)	0,09 (0,03)	0,26 (0,00)	1,55 (0,64)
	1A	0,95 (0,33)	0,66 (0,26)	0,80 (0,31)	0,39 (0,17)	0,35 (0,16)	0,52 (0,19)	4,51 (0,92)	0,43 (0,12)
CURRO	2A	1,80 (0,13)	1,18 (0,10)	1,53 (0,22)	1,01 (0,20)	0,89 (0,11)	1,15 (0,16)	4,62 (1,17)	0,64 (0,05)
VELLO II	3Bhs	1,52 (0,18)	0,91 (0,12)	1,07 (0,12)	1,83 (0,13)	1,67 (0,28)	1,75 (0,24)	3,83 (0,06)	0,70 (0,08)
	4Bhs	1,31 (0,09)	0,81 (0,09)	0,88 (0,19)	2,45 (0,21)	2,84 (0,18)	2,45 (0,36)	5,19 (1,15)	0,71 (0,10)
	4C	1,34	0,63	0,44	2,97	2,15	1,31	2,54	0,66

### Métodos

Se determinó el contenido total de 4 elementos mayores (K, Ca, Ti, Fe) y 6 traza (Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Br) tanto en la tierra fina (TF, <2 mm) como en la fracción limo+arcilla (LA, <50 µm). Para separar la tierra fina de la fracción gruesa del suelo una vez secas al aire las muestras, se empleó un tamiz de 2mm de luz; la muestras obtenidas se molieron con un mortero de ágata y se homogeneizaron. La fracción fina (limo y arcilla) se obtuvo agitando 125 g de muestra de TF con 125 mL de agua ultrapura durante 16 horas y pasándola a través de un tamiz de 50µm; después de secar hasta peso constante la fracción LA se molió con un mortero de ágata y se homogeneizó.

Las concentraciones de los elementos se obtuvieron utilizando un equipo EMMA-XRF (Energy-dispersive Miniprobe Multielement Analyzer) en Key Analytical (Canadá), empleando radiación Mo K $\alpha$  o Mo K $\beta$  (particularmente para el Zr). El EMMA así como su aplicación en el análisis de elementos han sido descritos en otros trabajos (Cheburkin & Shotyk, 1996; Weiss *et al.*, 1998; Shotyk *et al.*, 2000). El equipo fue calibrado usando materiales de referencia estándar certificados (NIST 1515, 1541, 1547 y 1575, BCR-60, BC-62 y V-1). Los límites

de detección para los elementos determinados son: 0,1% para K y Ca; 0,01% para Fe y Ti; 1 mg kg<sup>-1</sup> para Ga y Rb; 1,5 mg kg<sup>-1</sup> para Sr; 2 mg kg<sup>-1</sup> para Br; 2,5 mg kg<sup>-1</sup> para Y; 5 mg kg<sup>-1</sup> para Zr.

## RESULTADOS

### Concentraciones medias

En la Tabla 3 se muestran las concentraciones medias de los 10 elementos analizados para ambos suelos tanto en la tierra fina como en la fracción limo+arcilla. En Pena Cebral (PC) el orden de abundancia es K>Fe>Ti>Zr>Rb>Sr,Y>Ga>Br para ambas fracciones, en Curro Vello II (CVII) es K>Fe>Ca>Ti>Br>Zr>Rb>Sr>Y>Ga para la TF y Fe>K>Ti>Ca>Br>Zr>Rb>Sr>Ga>Y para la fracción LA.

Los elementos mayores, K, Ca, Ti y Fe, presentan concentraciones medias entre 0,15 y 3,8%. En PC el K varía entre el 3,1% de la TF y el 3,8% de la fracción LA, en CVII la concentración es mayor en la TF (2,2% frente al 1,5% del LA). El Fe posee en ambos suelos valores medios en torno al 2% para la TF y alrededor del 3% para la fracción LA. El Ca (en concentraciones por debajo del límite de detección en PC) y el Ti muestran conteni-

Tabla 3. Concentraciones medias y desviación estándar (entre paréntesis) para K, Ca, Ti, Fe, Ga, Rb, Sr, Y, Zr y Br por perfil en la tierra fina (TF, <2 mm) y en la fracción limo+arcilla (LA, <50 µm).

	PC		CVII	
	TF	LA	TF	LA
<b>K</b>	<b>3,1</b> (0,49)	<b>3,8</b> (0,64)	<b>2,2</b> (0,57)	<b>1,5</b> (0,23)
<b>Ca</b>	-	-	<b>0,19</b> (0,03)	<b>0,15</b> (0,04)
<b>Ti</b>	<b>0,43</b> (0,04)	<b>0,56</b> (0,05)	<b>0,18</b> (0,05)	<b>0,27</b> (0,08)
<b>Fe</b>	<b>2,3</b> (0,54)	<b>3,0</b> (0,92)	<b>1,9</b> (0,60)	<b>3,3</b> (1,1)
<b>Ga</b>	<b>14,9</b> (1,9)	<b>22,9</b> (2,3)	16,2 (2,8)	23,0 (5,5)
<b>Rb</b>	<b>115,5</b> (15,0)	<b>179,0</b> (12,4)	<b>108,4</b> (13,1)	<b>112,6</b> (20,4)
<b>Sr</b>	<b>30,7</b> (5,8)	<b>47,3</b> (6,4)	<b>46,1</b> (3,1)	<b>34,4</b> (3,8)
<b>Y</b>	<b>31,0</b> (6,2)	<b>42,8</b> (8,3)	<b>22,2</b> (9,9)	<b>21,4</b> (3,7)
<b>Zr</b>	<b>443,1</b> (76,5)	<b>552,5</b> (161,7)	<b>126,1</b> (32,0)	<b>160,3</b> (24,0)
<b>Br</b>	<b>9,8</b> (6,7)	<b>19,2</b> (13,4)	<b>144,9</b> (86,5)	<b>296,8</b> (150,4)

dos más bajos, sobre un 0,20% en CVII y un 0,40% en PC en la TF, y mientras que para el Ca la concentración disminuye ligeramente en la fracción LA (0,15%), para el Ti los valores son superiores (0,56% en PC y 0,27% en CVII).

Ga, Rb, Sr, Y, Zr y Br, tienen concentraciones medias inferiores a 600 mg kg<sup>-1</sup>, siendo el Zr en PC el que alcanza los valores más altos (443,1 mg kg<sup>-1</sup> en la TF y 552,5 mg kg<sup>-1</sup> en la fracción LA), descendiendo en CVII hasta concentraciones en torno a los 125 mg kg<sup>-1</sup> de la TF y los 160 mg kg<sup>-1</sup> de la fracción LA. Para el Rb, excepto en el caso de la fracción LA de PC (que alcanza los 179 mg kg<sup>-1</sup>), los valores se encuentran alrededor de los 100 mg kg<sup>-1</sup>; Sr, Y y Ga son los elementos minoritarios (con concentraciones entre 15 y 50 mg kg<sup>-1</sup>). Cabe destacar la diferencia de concentración de Br entre los dos suelos: mientras que en PC es el elemento en menor abundancia (entre 10 y 20 mg kg<sup>-1</sup> según se trate de la TF o de la fracción LA), en CVII alcanza los 300 mg kg<sup>-1</sup> en el LA.

En Pena Cebral todos los elementos analizados presentan una concentración más elevada en la fracción LA que en la TF, mientras que en Curro Vello II Ti, Fe, Ga, Zr y Br tienen una concentración mayor, K, Ca y Sr menor y Rb e Y similar en la fracción LA respecto a la TF.

Al comparar ambos perfiles se observa que en la tierra fina Zr, Ti, K, Y y Fe presentan concentraciones más elevadas en PC, Ga y Rb muestran valores similares en los dos suelos y Sr y Br aparecen en mayor concentración en CVII. En el caso de la fracción limo+arcilla Zr, Ti, K, Y, Rb y Sr son los que en PC tienen concentraciones superiores, para Fe y Ga los valores son similares y sólo el Br presenta un contenido mayor en CVII.

### Perfiles de concentración

Los perfiles de variación de la concentración de cada elemento tanto en la TF como en la fracción LA, se muestran en la Figura 2.

Para cada suelo se pueden establecer varios grupos de elementos que poseen una distribución semejante. Así, en Pena Cebral K, Rb y Sr presentan contenidos casi constantes hasta la base del horizonte 4A, a partir del cual la concentración aumenta manteniéndose estable con la profundidad. Ti, Ga, Y y Zr presentan una concentración relativamente constante a lo largo del perfil, destacando sólo algunos valores puntuales más elevados en la fracción LA en los dos últimos elementos. Fe y Br presentan un patrón similar con máximos de concentración, especialmente en la fracción LA, en los horizontes espódicos 3Bs y 5Bhs, en este último de mayor importancia (hasta un 6% para el Fe y 57.8 mg kg<sup>-1</sup> para el Br).

En Curro Vello II K y Ca muestran valores constantes en el primer ciclo que se incrementan a lo largo del horizonte 2A; en los ciclos III y IV la concentración disminuye, aunque para el Ca lo hace de forma más acusada en la fracción LA. Cabe señalar que el K en la fracción LA presenta un comportamiento algo diferente al mantenerse estable en profundidad a lo largo de todo el perfil. En el caso de Ti, Fe y Ga se observa un incremento en la concentración a partir del ciclo II, pronunciado en la fracción LA (hasta alcanzar valores de 4.9% para el Fe, 0.40% para el Ti y 36 mg kg<sup>-1</sup> para el Ga), con una tendencia a disminuir en el ciclo IV, más evidente para Ti y Ga. Rb, Sr, Y y Zr presentan un perfil de concentración con escasas variaciones en profundidad, únicamente en el caso del Rb se aprecian ligeros incrementos, en ambas fracciones, en el ciclo I y en la transición entre los ciclos II y III. La concentración de Br -con valores del orden de 10 veces los de PC- tiende a aumentar desde la mitad del ciclo I hasta alcanzar su valor máximo en el horizonte 4Bhs (hasta 602.5 mg kg<sup>-1</sup> en la fracción LA), aunque también es destacable el incremento en esta fracción en la mitad superior del ciclo II mientras que en la TF se mantiene relativamente constante.

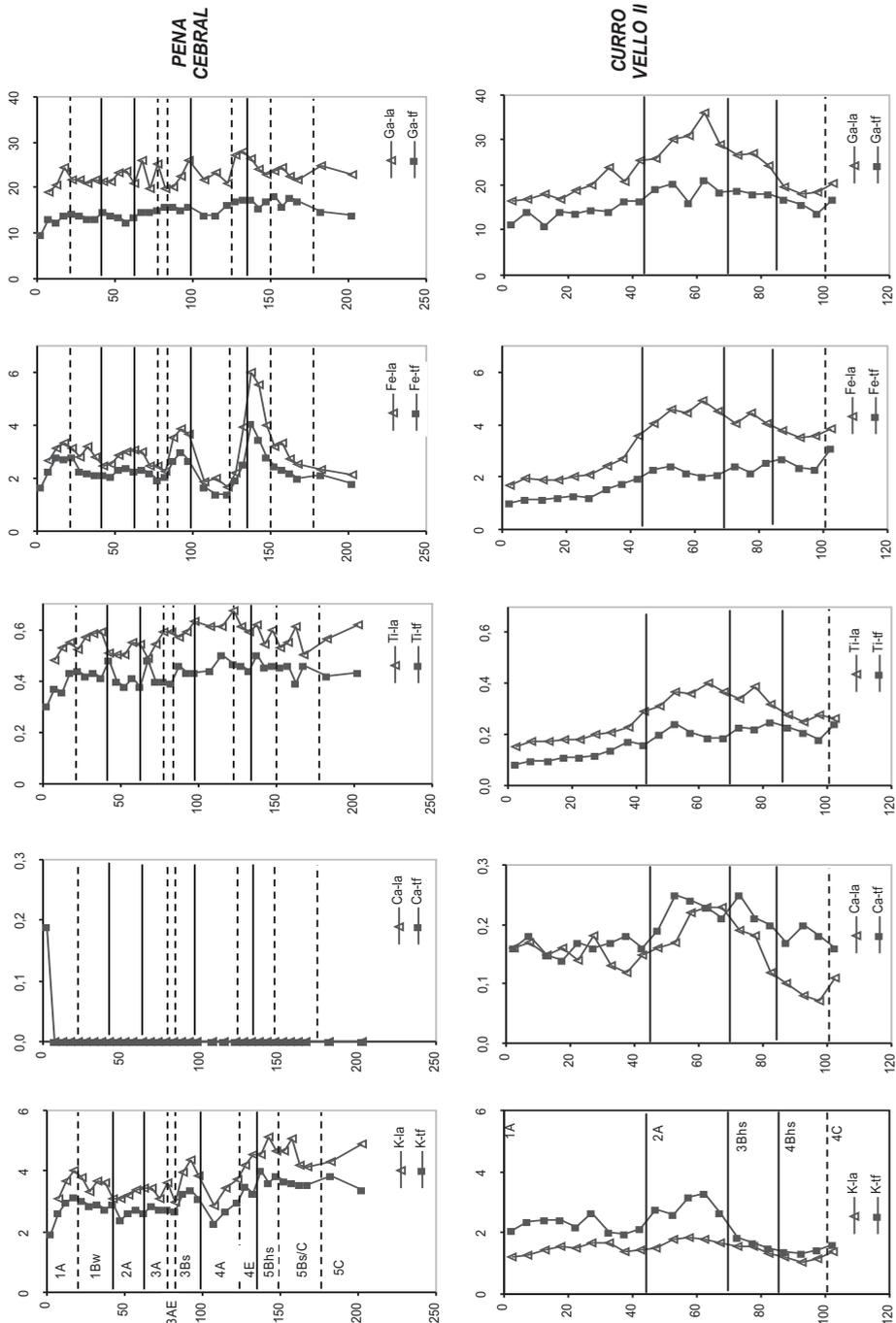


Figura 2. Perfiles de variación de la concentración con la profundidad en la tierra fina (tf) y en la fracción limo+arcilla (la) para K, Ca, Ti y Fe (en %) y Ga, Rb, Sr, Y, Zr y Br (en mg kg<sup>-1</sup>) en Pena Cebрал (PC) y Curro Vello II (CVII).

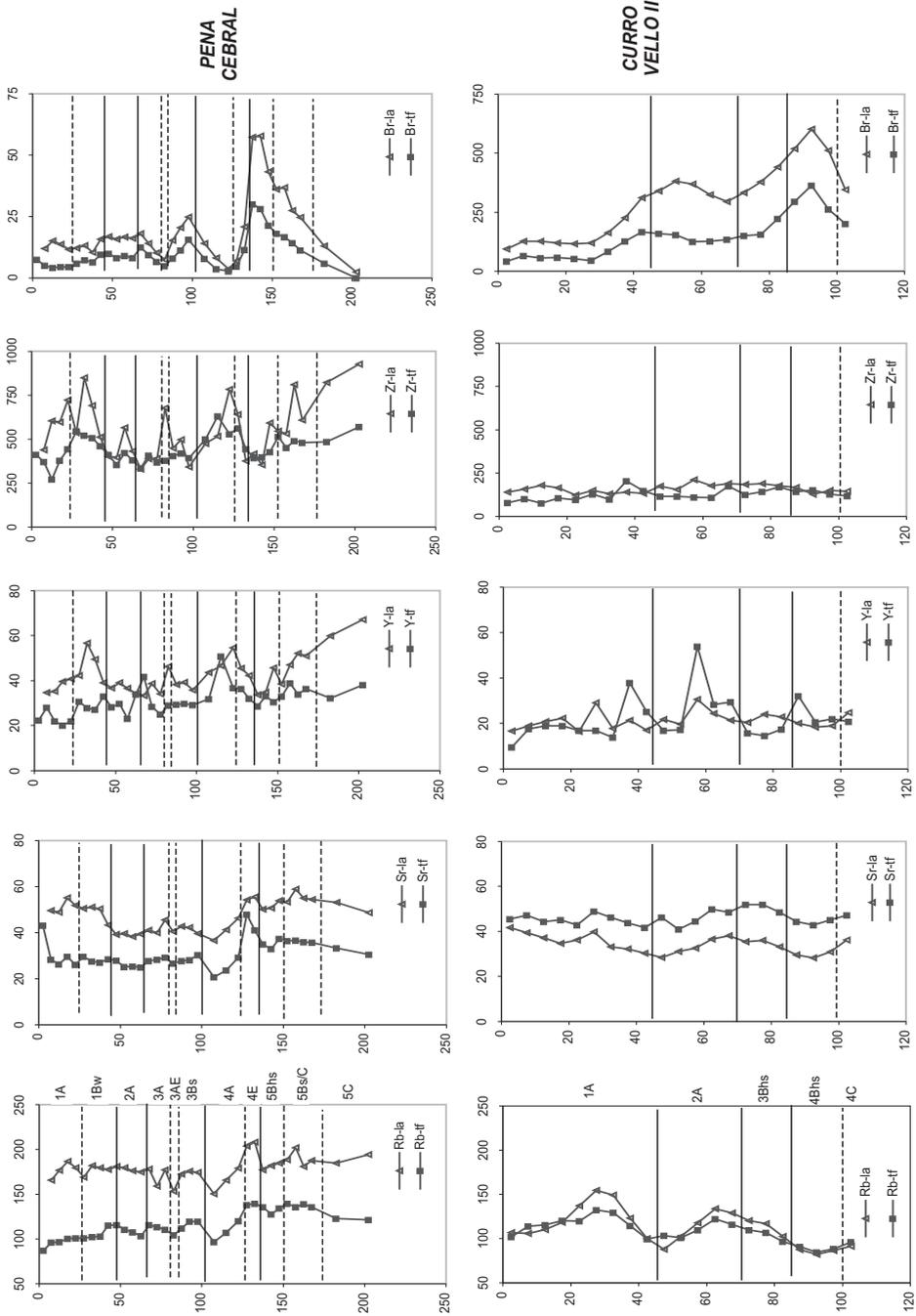


Figura 2 (continuación). Perfiles de variación de la concentración con la profundidad en la tierra fina (tf) y en la fracción limo+arcilla (la) para K, Ca, Ti y Fe (en %) y Ga, Rb, Sr, Y, Zr y Br (en mg kg<sup>-1</sup>) en Pena Cebрал (PC) y Curro Vello II (CVII).

### Fraccionamiento físico-químico de los elementos

La determinación del contenido de distintos elementos químicos en las diferentes fracciones granulométricas de la fase sólida de los suelos, un método ya empleado en otros estudios (Schütz y Rahn, 1982; Berrow *et al.*, 1991; Buurman *et al.*, 2002), puede proporcionar información adicional sobre los procesos de meteorización y edafogénesis. Aunque existen diversas metodologías para establecer comparaciones entre las fracciones, aquí se ha decidido realizar dos aproximaciones sencillas. Se ha calculado la relación entre las concentraciones de los elementos en la fracción LA y en la fracción arena (RC) y, de forma complementaria, se ha calculado la contribución de las fracciones finas (limo+arcilla) al total de cada elemento en la tierra fina ( $P_{LA}$ ):

$$RC = [LA]/[AR];$$

$$\text{donde } [AR] = ([TF] - a[LA]) / (1 - a)$$

$$P_{LA} = ((a[LA]) / [TF]) 100$$

representando [LA], [AR] y [TF] la concentración de cada elemento en la fracción limo+arcilla, arena y tierra fina respectivamente, y "a" la proporción de limo+arcilla en la tierra fina (en g g<sup>-1</sup>).

Durante la meteorización el suelo tiende a perder aquellos elementos que son más móviles bajo las condiciones geoquímicas dominantes disminuyendo su concentración, mientras que la de los elementos poco móviles aumentará progresivamente a medida que avanzan la meteorización y la edafogénesis. Ambas relaciones se pueden tomar pues como índices del grado de evolución de la fase sólida en cada suelo. Las dos estarán estrechamente relacionadas si no hay grandes cambios en la granulometría entre los horizontes. Sin embargo, para una correcta comparación entre suelos de mineralogía y granulometría diferentes, como ocurre con PC y CVII, es necesario corregir la concentración

con la proporción en el suelo de cada una de las fracciones consideradas.

Como ya se ha visto, para la mayoría de los elementos determinados la concentración en la fracción LA es superior a la obtenida para la TF. Dado que esta última engloba las fracciones limo, arcilla y arena (Ar), se deduce que la concentración de los elementos en la arena ha de ser menor. La relación RC ha sido calculada para todos los elementos excepto para el Br, ya que su concentración en la arena está por debajo del límite de detección (datos no mostrados aquí). Los valores medios para cada suelo se representan en la Figura 3a. Atendiendo a estas medias, en PC se obtienen relaciones iguales o superiores a 4 para Ga, Rb y Sr, entre 2 y 3 para Y, Zr y Ti, y del orden de 1,7 para el K; en CVII Fe y Ti presentan una RC igual o superior a 2, Zr, Ga e Y entre 1 y 2, Rb en torno a 1, y para Sr, Ca y K la RC es inferior a la unidad.

Asimismo en la Figura 3b aparecen los valores medios por suelo de la proporción de cada elemento en la fracción LA ( $P_{LA}$ ). Como puede observarse, en el caso de PC más de la mitad del contenido de todos los elementos está en las fracciones finas del suelo mientras que en CVII esto sólo sucede con el Fe, el Ti y el Br.

### Factores de enriquecimiento

Para algunos elementos se han calculado factores de enriquecimiento (EF; Rahn, 1976), usando como elemento conservativo el Ga. Este elemento es el único de los determinados que presenta para los dos suelos un rango de concentraciones muy similar en la tierra fina y en el limo+arcilla (datos no mostrados aquí). Además, el Ga tiene un comportamiento muy similar al Al, y éste último ha sido extensivamente utilizado para el cálculo de factores de enriquecimiento (véase por ejemplo Rahn, 1976).

En la Figura 4 se han representado los factores de enriquecimiento obtenidos para

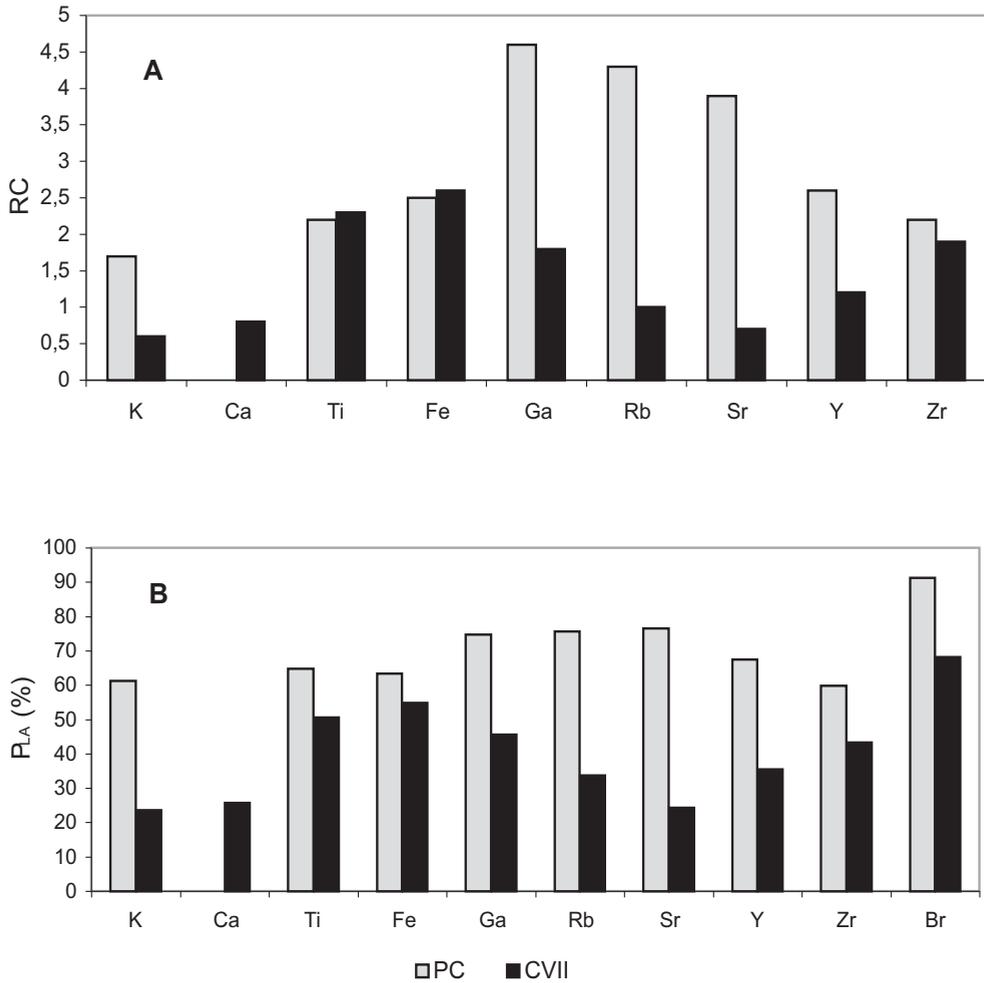


Figura 3. Valores medios por perfil para Pena Cebal (PC) y Curro Vello II (CVII) de A) la relación de concentraciones entre la fracción limo+arcilla y arena (RC) y B) la proporción de cada elemento en la fracción limo+arcilla (PLA).

Fe y Ti, normalizando a las relaciones Fe/Ga y Ti/Ga de la corteza continental superior (obtenidas de Wedepohl, 1995). También se incluye en esta figura las relaciones entre el Br en los suelos y la concentración de Br dada por Wedepohl (1995) para la corteza continental superior. En ellas puede verse que

el Br está fuertemente enriquecido en los horizontes espódicos de ambos suelos, y que el Fe lo está en los de PC. En CVII, la fracción TF muestra un ligero enriquecimiento de Fe y Ti en la base del horizonte 2A y en los horizontes espódicos (3Bhs, 4Bhs).

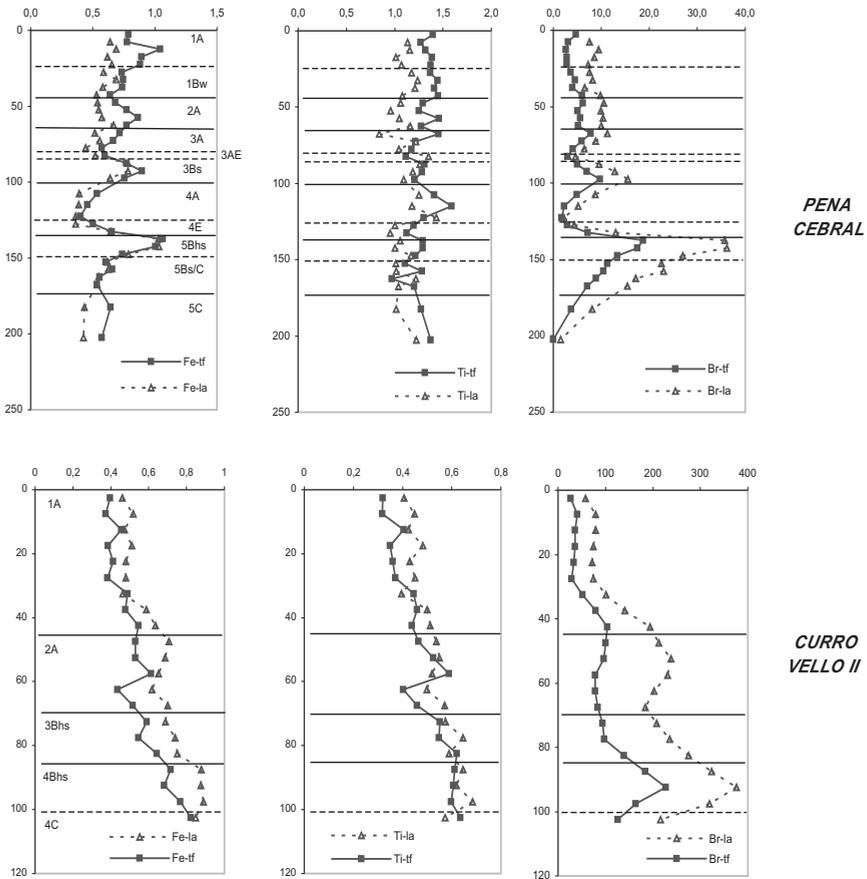


Figura 4. Factores de enriquecimiento para Fe, Ti y Br en los suelos de Pena Cebreal (PC) y Curro Vello II (CVII) en la tierra fina (tf) y la fracción limo+arcilla (la), calculados empleando el Ga como elemento conservativo para Fe y Ti y normalizando a las relaciones Fe/Ga, Ti/Ga de la corteza continental superior (Wedepohl, 1995). Los factores de enriquecimiento del Br se han obtenido dividiendo la concentración observada en el suelo por la dada por Wedepohl (1995).

## DISCUSIÓN

### Comparación de las concentraciones obtenidas (TF) con las de otros estudios

En primer lugar debemos señalar que si bien los elementos mayores han recibido amplia atención en las investigaciones edafológicas, no son muy abundantes los trabajos dedicados al estudio de la distribución de elementos traza en rocas y suelos de Galicia.

Aunque en diversos trabajos se han analizado los contenidos de metales pesados de interés ambiental (Cu, Cr, Ni, Pb, Zn y Cd) en rocas y suelos de Galicia (Macías et al., 1993), el estudio más extenso es el realizado por Guitián Ojea *et al.* (1992) en la elaboración del Atlas Geoquímico de Galicia, y que será de obligada referencia aquí para los contenidos en materiales de partida (horizontes C) de los suelos del noroeste peninsular. No obstante,

te, incluso en dicha obra no se aportan datos para el Y y el Br. En la Tabla 4 se ha sintetizado la comparación entre las concentraciones encontradas en PC y CVII para los elementos analizados en este estudio y las dadas para horizontes C de suelos de Galicia (Guitián Ojea *et al.*, 1992), así como para rocas (ácidas y metamórficas) y suelos de otras áreas. Aún con las reservas que impone la resolución espacial del estudio de Guitián Ojea *et al.* (1992), parece oportuno señalar que los dos suelos presentan concentraciones mucho más bajas de Ca y Sr, y concentraciones más elevadas de Fe en el caso de CVII y de Zr en PC que las dadas para los materiales

de partida de sus entornos. No obstante, como se comentará más adelante, en el caso del Fe los valores máximos tan elevados se deben al proceso de podsolización. El Ti, el Ga y el Rb parecen estar en concentraciones similares a las de las rocas del área.

En esta misma tabla, además de los valores máximos y mínimos para la tierra fina se indican también los resultados para la fracción limo+arcilla, donde se observa que la mayoría de los elementos -sobre todo los menos móviles- aparecen en concentraciones más elevadas, hecho que coincide con los resultados obtenidos en estudios anteriores (Schütz & Rahn, 1982).

Tabla 4. Valores de referencia para rocas de Galicia, y rocas y suelos de otras áreas, así como rangos de las concentraciones encontradas para los elementos analizados en este estudio (fracción tierra fina, < 2mm, y fracción limo+arcilla, < 50 mm). Los elementos mayores (K,Ca, Ti y Fe) están expresados en porcentaje; los elementos traza (Ga, Br, Rb, Sr, Y, Zr) en mg kg<sup>-1</sup>.

	Galicia <sup>1</sup>		Pena Cebra <sup>2</sup>		Curro Vello II <sup>2</sup>		Otros estudios
	Xistral	Ancares	< 2 mm	<50 mm	< 2 mm	<50 mm	
K	1-3	1-3	1.9-4.0	2.9-5.1	1.3-3.3	1.0-1.8	
Ca	< 0.7	0.7-1.8	< 0.1-0.2	< 0.1	0.14-0.25	0.1-0.23	
Ti	0.1-0.25	0.4-0.5	0.3-0.5	0.5-0.7	0.10-0.25	0.17-0.40	0.12-0.34 rocas ácidas <sup>3</sup> 0.44-0.46 roca metamf. <sup>3</sup>
Fe	< 0.5	5-7.5	1.4-4.1	1.7-6.0	1.1-3.1	1.9-4.9	1.4-2.7 rocas ácidas <sup>4</sup> 4.3-4.8 rocas metamf. <sup>4</sup>
Ga	10-20	> 20	10-18	19-28	11-21	17-36	20 rocas ácidas <sup>5</sup> 30 rocas metamf. <sup>5</sup>
Br	-	-	3-30	3-58	45-363	115-602	5-40 suelos <sup>3,4</sup>
Rb	100-150	100-150	87-140	151-208	85-132	82-154	100-200 <sup>3,4</sup>
Sr	50-100	50-200	21-48	37-59	41-52	28-42	60-300 rocas ácidas <sup>4</sup> 300 rocas metamf. <sup>4</sup>
Y	-	-	20-51	33-67	14-54	17-31	10-150 suelos <sup>4</sup>
Zr	100-200	200-400	271-630	329-926	76-205	124-212	200-400 suelos r. ácidas <sup>4</sup> 150-200 suelos r. metamf. <sup>4</sup>

1. Guitián Ojea *et al* (1992), 2. este estudio, 3. Aller *et al.* (1989), 4. Kabata-Pendias *et al.* (1992), 5. Aubert *et al.* (1977)

### **Distribución vertical y fraccionamiento de los elementos en los suelos**

La distribución vertical y las diferencias en las concentraciones de los elementos entre las fracciones granulométricas responden al control ejercido por, al menos, cuatro factores principales: la herencia que imprime el material de partida, la meteorización y la edafogénesis (el ambiente geoquímico), los procesos morfogenéticos y la deposición atmosférica.

#### *La herencia del material de partida.*

Este factor se expresa inicialmente a través de la composición mineralógica del material de partida. Así, las concentraciones medias de los elementos en la TF siguen una distribución acorde con la naturaleza litológica de cada suelo. Los valores más elevados de Zr e Y en PC se relacionan con el mayor contenido de micas en este suelo; estas últimas también condicionarían que los contenidos de K, Ti y Fe sean mayores que los de CVII. Por el contrario el Sr, que se encuentra fundamentalmente asociado a los feldespatos, aparece en mayor concentración en CVII, mientras que Ga y Rb, presentes tanto en micas como en feldespatos, muestran valores similares en ambos suelos.

El segundo aspecto importante en relación al material de partida es el tamaño de grano dominante. Como se ha mencionado con anterioridad, el suelo de PC se ha desarrollado a partir de materiales metamórficos (pizarras, filitas, esquistos y cuarcitas) que tienen tamaño de grano fino, mientras que el de CVII lo hace a partir de materiales plutónicos con tamaño de grano grueso. Esto queda reflejado de forma clara en el hecho de que en PC los limos y las arcillas contienen más de la mitad del total de todos los elementos en la tierra fina, mientras que en CVII esto sólo ocurre para los elementos inmóviles: Ti, Fe, Ga, Y y Zr. Hecho que debe además entenderse en el sentido de que el grado de herencia mineralógica en las fracciones finas de PC es mucho mayor que en CVII. En este último, las

fracciones finas parecen estar dominadas por los productos de neoformación, lo que justificaría su bajo contenido en K, Ca y Sr. Esto es coherente con la mineralogía de la arcilla de ambos suelos: predominio de micas escasamente evolucionadas e interestratificadas mica-vermiculita en PC y predominio de los filosilicatos 1:1 y gibbsita en CVII.

#### *El ambiente geoquímico: meteorización y edafogénesis*

En conjunto, al comparar ambos suelos, se observa un menor grado de evolución geoquímica en PC que en CVII, en consonancia con la mineralogía de la arcilla descrita por Moares Domínguez (1997). Tanto los resultados obtenidos para la relación RC como los correspondientes a la  $P_{LA}$  (Figuras 3a y 3b) sugieren una meteorización más intensa en CVII que en PC. También es destacable que la evolución geoquímica de CVII no se corresponde con la escasa a moderada evolución morfológica del suelo, por lo que muy probablemente el material de partida de los ciclos actuales se haya visto sometido a etapas anteriores de intensa meteorización química, que podrían haber ocurrido incluso durante el Terciario -bajo condiciones climáticas más cálidas y húmedas-.

Por otra parte, en el contenido de un elemento en el suelo además de la composición mineralógica del material de partida, influyen el grado de alterabilidad de los minerales en los que esté presente y su mayor o menor movilidad. Por ejemplo, Ca y K son elementos móviles que tienden a perderse a medida que el suelo evoluciona; las pérdidas de Ca son más elevadas debido a la fácil alteración de las plagioclasas, mientras que el lavado de K es menos intenso al ser los feldespatos potásicos minerales menos susceptibles a la meteorización y al ser retenido este elemento en las micas y sus productos de degradación. Como ya se ha mencionado, en PC las concentraciones de Ca están por debajo de límite de detección -aunque esto podría deberse a la

pobreza del propio material de partida, mientras que en CVII la relación RC media para el Ca en los horizontes basales (4C, 4Bhs) está entre 0.3-0.5, lo que indica pérdidas intensas. Lo mismo ocurre para el Sr y el K en CVII, donde las RC mínimas se dan también en los horizontes basales con valores de 0.5-0.6 y 0.7, respectivamente.

El Rb, aún siendo un elemento móvil, tiene relaciones RC en torno a 1. Esto sugiere que en CVII su movilidad relativa es menor a la de Ca, Sr y K. A pesar de ello, la mayor parte del Rb, Ca, Sr y K del suelo están en las fracciones gruesas, tal como sugieren los valores inferiores al 50% de la  $P_{LA}$  para estos elementos (Figura 3b). Lo mismo podría decirse del Y, con relaciones RC del orden de 1 y proporciones  $P_{LA}$  entre 61-21%.

Por lo que respecta a PC, todos los elementos tienen relaciones RC superiores a 1 y valores de  $P_{LA}$  mayores del 50% en todos los horizontes, probablemente debido a la elevada proporción de limos en las fracciones finas (LA) y la escasa evolución mineralógica del suelo.

En resumen, los resultados obtenidos para la relación RC en CVII ponen de manifiesto una mayor movilidad de K, Ca y Sr (los únicos que presentan valores de la relación inferiores a la unidad o en torno a ella), aunque la menor concentración del Sr en la fracción LA podría relacionarse también con el hecho de que se trata de un elemento procedente de los feldespatos, minerales más resistentes a la meteorización que las plagioclasas, por lo que sus concentraciones más elevadas se encontrarán en las arenas, como ha sido puesto de manifiesto por Berrow *et al.* (1991). En PC, sin embargo, todos los elementos, incluso los anteriores, aparecen en mayor concentración en la fracción LA (lo que se refleja en valores de RC siempre por encima de 1), hecho que se relaciona con el menor grado de evolución geoquímica de este suelo en comparación al de CVII.

Atendiendo a la proporción de los elementos en la fracción limo+arcilla, en PC, donde la textura es equilibrada, los resultados obtenidos ( $P_{LA}$  siempre superior al 50%) concuerdan con los vistos para RC, lo cual indica que la granulometría no es determinante en este caso. Por el contrario en CVII, con predominancia de la fracción arena, concentraciones elevadas de determinados elementos en el LA quedan enmascaradas por la baja proporción de esta fracción en la composición granulométrica, por lo que únicamente Br, Ti y Fe presentan proporciones iguales o superiores al 50%.

Hay, sin embargo, algunos elementos cuyas variaciones en profundidad no dependen tanto del grado de meteorización y de la mineralogía, sino que su distribución parece estar afectada fundamentalmente por el proceso edafogénico dominante, en este caso la podsolización. Debemos recordar, no obstante, que aunque ambos suelos han sido caracterizados como suelos podsólicos, presentan una morfología muy distinta. En consecuencia, en PC la distribución vertical del Fe en los ciclos podsólicos (III y IV-V) es la que cabría esperar para podsoles típicos, con fuertes acumulaciones en los horizontes espódicos -como refleja el incremento en los mismos del factor de enriquecimiento- especialmente en el más profundo, que por ser el de mayor antigüedad habría desarrollado el proceso de manera más intensa. Por el contrario, aunque CVII también ha sido caracterizado en trabajos previos como un suelo podsólico, no existen evidencias de acumulación importante de Fe en los horizontes espódicos, pero sí de Al (Moares Domínguez, 1997).

Otro elemento que se ve fuertemente influido por el proceso de podsolización es el Br, cuyos máximos de concentración aparecen en ambos suelos en los horizontes espódicos, superando incluso los contenidos de los horizontes A (como puede observarse en la Figura 4). De todos los suelos que hemos estudiado por el momento, esto sólo sucede

en los podsoles y suelos podsólicos. Diversos estudios han puesto de manifiesto la halogenación de la materia orgánica durante el proceso de descomposición (Myneni, 2002; Keppler *et al.*, 2002), y trabajos recientes han demostrado la existencia de un proceso abiótico de halogenación en presencia de Fe (Keppler *et al.*, 2000). Así pues, cabe la posibilidad de que determinados compuestos orgánicos fijen el Br en la superficie del suelo y luego sean redistribuidos en profundidad en condiciones podsolizantes, si bien no se puede descartar que este elemento sea también fijado directamente por la materia orgánica del propio horizonte espódico a partir del Br en disolución en el agua de lluvia que atraviesa el suelo.

En PC, donde la podsolización es evidente, se observa que efectivamente el Br se acumula en aquellos horizontes con mayor presencia de compuestos organometálicos (3Bs y 5Bhs), por lo cual este elemento podría considerarse un buen indicador del proceso de podsolización cuando aparece acumulado en horizontes subsuperficiales. De hecho, aunque en el perfil de CVII el proceso no se ha desarrollado de forma tan intensa, se observa igualmente una acumulación de Br en los horizontes espódicos (3Bhs y 4Bhs) e incluso en el 2A, donde la podsolización es sólo incipiente. Además, en ambos suelos la concentración de Br presenta correlaciones altamente significativas con las formas extraídas de Al: coeficientes de correlación de 0.94-0.95 en CVII y de 0.81-0.92 en PC (Figura 5a). La correlación con las formas de Fe extraído es menor (Figura 5b), e incluso poco significativa para el Fe extraído en ditionito (Fe libre total). Lo cual apoya la interpretación de un transporte de Br en los complejos orgánicos móviles. Además de su incorporación directa en la materia orgánica, tampoco se puede descartar un papel del Al, como elemento polivalente, en la fijación de Br. No obstante, en estudios realizados en turberas del área del Xistral se han encontra-

do concentraciones elevadas de Br (de hasta 350 mg kg<sup>-1</sup>) en turbas con proporciones extraordinariamente bajas de formas extraíbles de Fe y Al, por lo que el mecanismo de halogenación de la materia orgánica parece ser el dominante en la fijación de este elemento (datos no mostrados).

En suelos podsólicos se ha descrito la movilización de Ti y Ga junto al Fe y a la materia orgánica (Aubert *et al.*, 1977; Kabata-Pendias *et al.*, 1992). Sin embargo en PC, donde el proceso de podsolización está claramente definido, el Ti y el Ga parecen comportarse como elementos conservativos y apenas muestran variaciones en el perfil; mientras que en CVII ambos presentan un aumento ligero de la concentración en la TF del horizonte 2A (como puede observarse para los factores de enriquecimiento del Ti). En este suelo, además, el Ti presenta correlaciones significativas con las formas de Fe y Al extraídas en oxalato y pirofosfato ( $r=0.74-0.82$ ) y altamente significativas con el Fe total ( $r=0.96$ ); esto podría deberse a una ligera movilización del Ti en el proceso de podsolización, aunque no es descartable que también pueda deberse a la adsorción del mismo a los óxidos de Fe. El Ga no obstante, tiene concentraciones muy semejantes en los dos suelos y un escaso fraccionamiento, no existiendo evidencias de movilización.

Finalmente, Zr e Y aparecen concentrados en los horizontes eluviales (3AE y 4E), tal como correspondería a elementos hospedados en minerales muy resistentes a la meteorización (zircones).

En síntesis, mientras que en PC la podsolización es evidente en al menos los dos ciclos más antiguos del suelo, CVII presenta algunas características típicas de suelos podsólicos mientras que otras o están escasamente expresadas o no lo están en absoluto. Este aspecto ya se ha reconocido en este tipo de suelos en otros trabajos (Macías, 1980). Las diferencias podrían ser atribuidas a la natura-

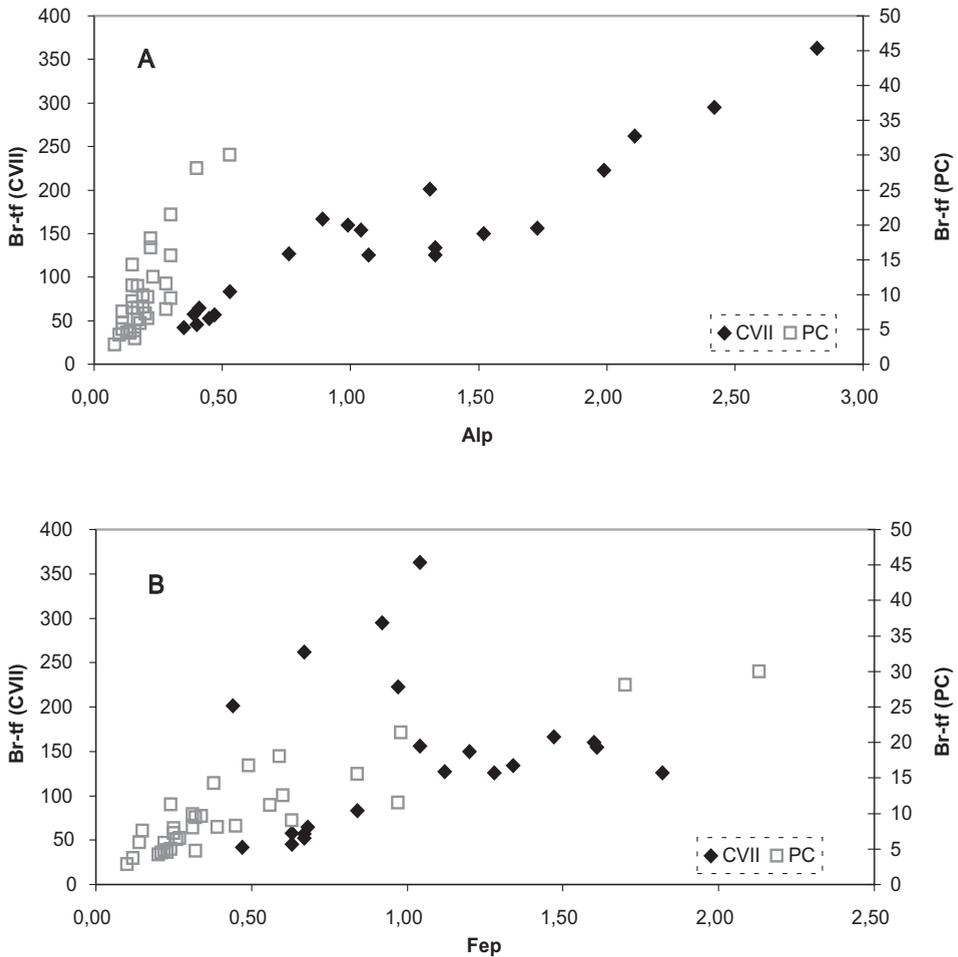


Figura 5. Correlación entre la concentración de Br en la tierra fina (Br-tf) y A) el aluminio extraído en pirofosfato (Alp), y B) el hierro extraído en pirofosfato (Fep), para los suelos de Pena Cebral (PC) y Curro Vello II (CVII).

leza del material de partida; así, en rocas pobres en bases, Fe y Al, como las cuarcitas en el caso de PC, este proceso se ve favorecido de forma permanente. Por el contrario, otros materiales más ricos en Fe como las granodioritas, que sirven de material de partida en CVII, necesitarán condiciones climáticas muy frías para el desarrollo de la podsolización; la cual se verá ralentizada en épocas de temperatura más elevada, en las cuales

debido al aumento de la meteorización la tendencia será preferentemente hacia la formación de cambisoles. Obsérvese que incluso en PC el disparo de la podsolización parece estar relacionado con la formación de coluvios cuarcíticos.

También es oportuno mencionar aquí que en algunos estudios se ha aprovechado el comportamiento conservativo del Ti para emplearlo como elemento de referencia en el

cálculo de factores de enriquecimiento (Blaser *et al.*, 2000; Martínez Cortizas *et al.*, 2000; Franco Maside *et al.*, 2000; Shotyk *et al.*, 2000; Marcel Görres *et al.*, 1997; Kempter *et al.*, 1997). Sin embargo en los dos suelos estudiados tan sólo en PC parece comportarse como un elemento conservativo, mientras que en CVII podría estar sujeto a una cierta movilización, lo que limitaría su empleo como elemento de referencia. Este resultado es similar al encontrado por Chesworth *et al.* (1998) en un estudio sobre la distribución de elementos traza en podsoles del norte peninsular.

#### *Procesos morfogenéticos*

Los procesos erosivo-sedimentarios que operan a escala de paisaje ejercen también un control sobre la concentración y distribución de los elementos en los suelos. Por un lado influyen en la redistribución de los minerales que los contienen, en función de su tamaño y densidad, intensificando el fraccionamiento puesto en marcha por la meteorización química; y por otro, contribuyen al rejuvenecimiento de los perfiles al aportar a la superficie de los suelos material fresco o con bajo grado de meteorización, cuando no un cambio drástico en la mineralogía si cambia el área fuente de los materiales. La combinación de episodios reiterados de erosión/sedimentación, además, suele acarrear el truncamiento de suelos preexistentes, con la consiguiente pérdida de parte o todos los horizontes.

Así por ejemplo, en CVII el aumento de la concentración de K en el ciclo II podría deberse a la llegada de material menos alterado, y un menor contenido de K y Ca a lo largo del primer ciclo sería debido a la deposición de un material con mayor grado de meteorización que el subyacente. Del mismo modo, en el perfil de PC concentraciones más elevadas de K, Rb y Sr en el depósito basal son acordes con la distinta naturaleza litológica del mismo (con mayor contenido en micas y feldespatos) respecto a la del coluvio superior.

Por otro lado, la fuerte irregularidad mostrada por los perfiles verticales de concentración de elementos como el Y (en PC y CVII) y el Zr (en PC) también sugiere que los procesos morfogenéticos desempeñan un papel importante en su redistribución. Por ejemplo, el Zr está presente casi de forma exclusiva en los zircones, que son minerales de tamaño de grano relativamente grande (limo) y densos, de forma que su transporte y sedimentación dependerá en gran medida de la intensidad del medio (agua, viento). En consecuencia, aquellos elementos que estén en una o unas pocas fases mineralógicas, resistentes a la meteorización y de alta densidad, serán más susceptibles de presentar fuertes discontinuidades en su concentración en suelos coluviales. En este sentido, y dado que el Zr también es utilizado habitualmente como elemento conservativo (Blaser *et al.*, 2000; Shotyk *et al.*, 2000) para el cálculo de factores de enriquecimiento debe advertirse que, al menos en los suelos coluviales, su uso sería inadecuado.

Por último, y aunque esto es bastante especulativo, la ausencia en CVII de un nivel claro de acumulación de Fe como correspondería a un suelo podsólico, también podría deberse a las contingencias evolutivas del suelo derivadas de los procesos morfogenéticos. Puesto que en medios bien drenados durante la podsolización el Fe tiende a movilizarse más lentamente que el Al (Aguilar *et al.*, 1980), si su máximo hubiera ocurrido por encima de los horizontes 3Bhs y 4Bhs actuales, el truncamiento del perfil durante un proceso erosivo –ocurrido entre hace 6.000 y 5.000 años (Martínez Cortizas, 1996; Moares Domínguez *et al.*, 1996)- podría haber eliminado dicha parte del suelo, dejando tan sólo la de acumulación de Al, ubicada a mayor profundidad. Así pues, los suelos coluviales representarían un discontinuo temporal, con hiatos que sólo podrán evaluarse mediante estudios extensivos en el área (Martínez Cortizas, 1996).

### *Deposición atmosférica*

Por último, además de los factores ya comentados, la deposición atmosférica ha influido de forma notable en la concentración de Br en los dos suelos. En CVII las concentraciones de Br, con independencia del horizonte, son 15 veces superiores a las de PC tanto en la tierra fina como en la fracción limo+arcilla. Los océanos son la principal fuente de Br -Wedepohl (1995), por ejemplo, da un valor medio de Br de 1,6 ppm para las rocas de la corteza continental superior- por lo que el flujo de este elemento es mayor en CVII, que está ubicado en la Serra do Xistral a unos 20 km de la costa, que en PC que se encuentra en Ancares a más de 100 km del océano Atlántico.

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que tanto la distribución de los elementos como las diferencias de concentración entre la tierra fina y la fracción limo+arcilla de estos dos suelos están controladas principalmente por la naturaleza mineralógica del material de partida, la meteorización, la edafogénesis (proceso de podsolización), la morfogénesis -relacionada con la evolución cuaternaria de las superficies en las que se forman los suelos- y la deposición atmosférica.

El material de partida influye sobre la composición mineralógica del suelo así como sobre el tamaño de grano dominante. Por lo tanto, además de condicionar una mineralogía diferente para cada suelo -con mayor contenido de biotitas y en consecuencia concentraciones más elevadas de K, Ti, Fe, Zr e Y en Pena Cebral, y mayor cantidad de feldspatos y por lo tanto de Sr en Curro Vello II-, el origen metasedimentario del material de partida de PC da lugar a una mayor proporción de fracciones finas para este suelo. Asimismo el grado de herencia de estas fracciones finas es mayor que en Curro Vello II, donde parecen

estar dominadas por los productos de la neoformación. Cabe señalar también que la mayoría de los elementos, especialmente los menos móviles, aparecen en mayor concentración en las fracciones finas, lo que concuerda con los resultados obtenidos en otros estudios.

La meteorización afecta sobre todo a la diferencia de concentración entre las distintas fracciones granulométricas, de hecho valores más altos de RC y P<sub>LA</sub>, especialmente para los elementos móviles (K, Ca, Sr), tal y como ocurre en Pena Cebral, se relacionan con un menor grado de evolución de la fase sólida. En CVII, sin embargo, aunque la evolución morfológica es escasa, valores bajos de RC y P<sub>LA</sub> para estos mismos elementos nos indican un mayor grado de meteorización en este perfil.

La podsolización influye en la distribución vertical de algunos elementos en el perfil; para el Fe en Pena Cebral, por ejemplo, el perfil de concentración es el que cabría esperar en podsoles típicos, con importantes acumulaciones en los horizontes espódicos. Otro elemento que se ve afectado por el proceso de podsolización es el Br, con máximos de concentración en los horizontes Bs y Bhs (incluso en Curro Vello II donde este proceso edafogénico no es tan evidente). Su mayor presencia en horizontes subsuperficiales con contenidos elevados de compuestos organometálicos lo convierte en un buen indicador de la podsolización. Cabe señalar que en la concentración de Br ha influido de manera determinante la deposición atmosférica, presentando Curro Vello II, más cercano a la costa, contenidos del orden de 15 veces los de Pena Cebral en todo el suelo, independientemente de la fracción de la que se trate. Por lo que respecta al Ti, aunque habitualmente se considera que es un elemento conservativo y en Pena Cebral parece comportarse como tal, en determinados casos y bajo condiciones podsolizantes podría existir una ligera movilización, algo que se intuye en el perfil de

Curro Vello II, donde se dan correlaciones significativas entre el Ti y las formas de Fe y Al extraíbles (oxalato, pirofosfato).

Los procesos morfogenéticos que operan a escala de paisaje (procesos erosivo-sedimentarios) provocan la eliminación de suelo formado en épocas anteriores, así como un rejuvenecimiento del perfil por aporte de material fresco en superficie, que puede ser incluso de naturaleza litológica diferente a la del material que constituye el suelo preexistente. Además, la intensidad de estos procesos condiciona la redistribución de los minerales en función de su tamaño y densidad, pudiendo generar perfiles verticales irregulares. La concentración y el fraccionamiento de los elementos se ven influidos por todos estos mecanismos, lo cual nos da una idea de la importancia que estos fenómenos tienen en el desarrollo del suelo.

Todas estas conclusiones son coherentes con el concepto de suelo como ente complejo, en el que, como señalan diversos autores (Johnson y Watson-Stegner, 1987; Johnson *et al.*, 1990; Philips, 1993; Martínez Cortizas, 1996), el efecto simultáneo de rutas edafogénicas regresivas y progresivas implica la posibilidad de que en su evolución el suelo muestre patrones de diferenciación más complejos que el simple aumento del desarrollo con el tiempo.

**AGRADECIMIENTOS.** Los autores desean expresar su agradecimiento a Andrij Cheburkin (Institute of Environmental Geochemistry, Universidad de Heidelberg, Alemania) y Olena Kurtzel (Key Analytical Inc, Canadá) por los cuidadosos análisis realizados en las muestras de estos suelos; así como a Teresa Taboada y Carlota García Paz (Dept. Edafología y Química Agrícola de la USC) por las útiles discusiones mantenidas.

## REFERENCIAS

- Aguilar, J., Benayas, J., Macías, F. (1980): Procesos de edafogénesis. I. Podsolización. *An. Edaf. Agrob.* 39, 1895-1922.
- Aller, A.J., Bernal, J.L., del Nozal, M.J. (1989): Geochemistry of trace elements. Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias. Comunicaciones INIA-Tecnología Agraria, Madrid, 38 p.
- Aubert, H. y Pinta, M. (1977): Trace elements in soils. Elsevier, Amsterdam, 395 p.
- Berrow, M.L. y Mitchell, R.L. (1991): Location of trace elements in soil profiles: total contents of particle-size separates. *Trans. Royal Soc. Edimburg: Earth Sciences* 82, 195-209.
- Blaser, P., Zimmermann, S., Luster, J., Shotyk, W. (2000): Critical examination of trace elements enrichments and depletions in soils: As, Cr, Ni, Pb and Zn in Swiss forests soils. *Science Total Environ.* 249, 257-280.
- Buurman, P., García-Rodeja, E., Martínez Cortizas, A., van Doesburg, J.D.J. (2002): Stratification in European volcanic soils studied by laser-diffraction grain-sizing and chemical analysis. *Geoderma* (en prensa).
- Cheburkin, A.K. y Shotyk, W. (1996): An energy dispersive miniprobe multielement analyzer (EMMA) for direct analysis of Pb and other trace elements in peats. *Fress. Jour. Anal. Chem.* 345, 688-691.
- Chesworth, W., García-Rodeja, E., Martínez Cortizas, A., Macías Vázquez, F. (1998): Trace elements in podzols from Northern Spain. Proceeding of the 16<sup>th</sup> International Congress of Soil Science, Montpellier, France. CD.
- Franco Maside, S., Martínez Cortizas, A., García-Rodeja, E. (2000): El mercurio como indicador geoquímico de la evolución de los suelos y del paisaje durante el Holoceno en Galicia (NW de España).

Proceeding of the Commission on the Holocene, Sevilla, 139-142.

Fujikawa, Y., Fuki, M., Kudo, A. (2000): Vertical distributions of trace elements in natural soil horizons from Japan. Part 1. Effect of soil types. *Water Air Soil Pollut.* 124, 1-21.

Görres, M. y Frenzel, B. (1997): Ash and metal concentrations in peat bogs as indicators of anthropogenic activity. *Water Air Soil Pollut.* 100, 355-365.

Gutián Ojea, F. (Coord.) (1992): Atlas geoquímico de Galicia. Consellería de Industria e Comercio, Dirección Xeral de Industria.

Johnson, D.L. y Watson-Stegner, D. (1987): Evolution model of pedogenesis. *Soil Sci.* 143, 349-366.

Johnson, D.L., Keller, E.A., Rockwell, T.K. (1990): Dynamic pedogenesis: new views on some key soil concepts and a model for interpreting Quaternary soils. *Quat. Res.* 33, 306-319.

Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1992): Trace elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, Florida, 365 p.

Kempton, H., Görres, M., Frenzel, B. (1997): Ti and Pb concentrations in rainwater-fed bogs in Europe as indicators of past anthropogenic activities. *Water Air Soil Pollut.* 100, 367-377.

Keppler, F., Eiden, R., Niedan, V., Pracht, J., Schöler H.F. (2000): Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter. *Nature* 403, 298-301.

Keppler, F. y Biester, H. (2002): Peatlands a major sink of naturally formed organic chlorine. *Chemosphere* (en prensa).

Kurtz, A., Derry, L.A., Chadwick, O.A., Alfano, M.J. (2000): Refractory element mobility in volcanic soils. *Geology* 28, 683-686.

Laruelle, J. y Stoops, G. (1967): Minor elements in Galapagos soils. *Pedologie* 17, 232-258.

Macías, F. (1980): Características micro-morfológicas de podsoles y suelos podsólicos de la zona húmeda española. *An. Edaf. Agrob.* 39, 879-898.

Macías, F., Veiga Vila, A., Calvo de Anta, R. (1993): Influencia del material geológico y detección de anomalías en el contenido de metales pesados en horizontes superficiales de suelos de la Provincia de A Coruña. *Cuadernos del Laboratorio Xeolóxico de Laxe* 18, 317-323.

Martínez Cortizas, A. (1996): Evolución de los suelos durante el Cuaternario reciente en las Sierras Septentrionales de Galicia (NW España) en <<Avances en la Reconstrucción Paleoambiental de las Áreas de Montaña Lucenses>>, A. Pérez Alberti y A. Martínez Cortizas (Eds.). Diputación Provincial de Lugo, 137-161.

Martínez Cortizas, A. y Pérez Alberti, A. (1999) (Coord.). Atlas climático de Galicia. Xunta de Galicia.

Martínez Cortizas, A., Fábregas Valcarce, R., Franco Maside, S. (2000): Evolución del paisaje y actividad humana en el área de Monte Penide (Redondela, Pontevedra): una aproximación metodológica. *Trabajos de Prehistoria* 57, 173-184.

Myneni, S.C. (2002): Formation of stable chlorinated hydrocarbons in weathering plant material. *Science* 295, 1039-1041.

Moares Domínguez, C., Taboada Rodríguez, T., García-Rodeja, E., Martínez Cortizas, A. (1996): Tendencias de la podsolización durante el Cuaternario reciente en áreas de montaña en <<Avances en la Reconstrucción Paleoambiental de las Áreas de Montaña Lucenses>>, A. Pérez Alberti y A. Martínez Cortizas (Eds.). Diputación Provincial de Lugo, 121-135.

Moares Domínguez, C. (1997): Suelos policíclicos y su importancia en el estudio de la evolución edáfica en el NW peninsular, PhD thesis, Facultad de Biología, Universidad de Santiago de Compostela.

Philips, J. (1993): Progressive and regressive pedogenesis and complex soil evolution. *Quat. Res.* 40, 169-176.

Rahn, K. (1976): The chemical composition of the atmospheric aerosol. Tech. Rep. Graduate School of Rhode Island, University of Rhode Island, 265 pp.

Rose, A.W.; Hawkes, H.E.; Web, J.S. (1979): Geochemistry in mineral exploration. 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press Inc., London, 657 p.

Schütz, L. y Rahn, KA. (1982): Trace-element concentrations in erodible soils. *Atmos. Environ.* 16, 171-176.

Shotyk, W., Blaser, P., Grünig, A., Cheburkin, A.K. (2000): A new approach for quantifying cumulative, anthropogenic, atmospheric lead deposition using peat bog profiles. *Science Total Environ.* 249, 281-295.

Wedepohl, K. (1995): The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217-1232.

Weiss, D., Shotyk, W., Cheburkin, A. (1998): Determination of Pb in ashed peat plants using a energy-dispersive miniprobe multi-element analyzer (EMMA). *Analyst* 123, 2097-2102.