

M^a Cruz Ferro Vázquez

Dirigida: Antonio Martínez Cortizas

Juan Carlos Nóvoa Muñoz

Santiago, 11 de julio de 2006

INDICE

I. INTRODUCCIÓN

I.1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	7
I.2. ANTECEDENTES	8

II. CARACTERIZACIÓN EDAFOLÓGICA

II.1. MATERIAL	15
II.2. METODOLOGÍA ANALÍTICA	17
II.3. RESULTADOS	22

III. DISCUSIÓN

III.1. FRACCIONAMIENTO DEL AL	32
III.2. FRACCIONAMIENTO DEL FE	35
III.3. ANÁLISIS MULTIVARIANTE	36
III.4. COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL PB	44
III.5. INTENSIDAD DEL PROCESO EDAFOGENÉTICO	46

IV. CONCLUSIONES

IV.1. SOBRE LA PODZOLIZACIÓN	51
IV.2. SOBRE EL TRANSPORTE DE PB EN LA PODZOLIZACIÓN	52
IV.3. SOBRE LA INTENSIDAD DEL PROCESO DE PODZOLIZACIÓN	53

V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

V.1. ÍNDICE DE FIGURAS	57
------------------------------	----



I. INTRODUCCIÓN

1.1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

La podzolización es el proceso de formación de suelos más frecuente en los bosques de coníferas en latitudes altas debido a que se ve favorecida por climas fríos y húmedos (McKeague *et al*, 1983, Schaetzl y Isard, 1996). Sin embargo, también se han descrito podzoles en zonas de clima mediterráneo y son frecuentes en zonas tropicales. Se forman típicamente sobre materiales de partida de textura franco-arenosa o más gruesa (Steila y Pond, 1989), con escaso contenido en arcillas y pobres en minerales alterables, y su desarrollo se ve favorecido por una vegetación acidificante, de coníferas o matorral.

Este proceso edafogenético ha sido ampliamente estudiado desde finales del s XIX hasta la actualidad, y se han propuesto diferentes teorías acerca de su formación. Se caracteriza por el transporte de materia orgánica, Fe y Al desde horizontes superficiales (O, A) hacia horizontes subsuperficiales (iluviales) donde se produce su precipitación (De Coninck, 1980). Análogamente al transporte de Al y Fe, se produce el transporte de otros metales, en concreto de Pb (Tyler, 1981; Dörr y Munnich, 1991; Wang y Benoit, 1996), tanto el que llega a los suelos desde la atmósfera en forma de deposición húmeda o seca como el que es liberado por la alteración del material de partida. Este Pb es inicialmente incorporado por la materia orgánica, y gradualmente transportado hacia abajo en el perfil mediante un mecanismo fuertemente dependiente de la descomposición y migración en profundidad de la materia orgánica y de las características fisicoquímicas de los compuestos coloidales. El Pb transportado quedará retenido en el horizonte iluvial con tiempos de residencia elevados, impidiendo su salida del sistema. Este mecanismo resulta en una autolimpieza de los horizontes superficiales del suelo, en los que la concentración de Pb disminuirá con el tiempo ante aportes decrecientes de este elemento (Miller *et al*, Johnson *et al*, 1995; Johnson *et al*, 1995; Wang y Benoit, 1997; Bindler *et al*, 1999).

Es posible determinar el origen -natural o antrópico- del plomo que hay en un sistema mediante el estudio de su composición isotópica (Ault *et al*, 1970; Shirahata *et al*, 1980), por lo que se puede conocer la naturaleza del plomo transportado durante el proceso de podzolización, y averiguar qué profundidad alcanzó el que procede de deposición atmosférica. Por lo tanto, el transporte vertical de Pb en podzoles, nos ofrece la posibilidad de estudiar y caracterizar el proceso de podzolización y la intensidad a la que se produce, al menos desde el inicio de la contaminación atmosférica por este metal.

En este trabajo se trata de caracterizar los mecanismos y la intensidad del proceso de podzolización comparativamente en suelos de Galicia y Suecia, 1) mediante el estudio con elevada resolución vertical del fraccionamiento del Fe, Al y Si, además de los contenidos y composición isotópica del plomo; 2) caracterizar los factores que intervienen en la dinámica postdeposicional en estos suelos, el transporte debido al propio proceso de podzolización, compuestos a los que se atribuye este transporte, y velocidad a la que se produce, para lo que nos apoyaremos en la cronología de la contaminación por deposición atmosférica obtenida para registros procedentes de las mismas áreas que los suelos que se estudian.

I.2. ANTECEDENTES

Según la WRB 1999, un podzol debe estar caracterizado por la presencia de un horizonte espódico (del Gr. *spodos*, ceniza de leña) que es un horizonte subsuperficial de color oscuro que contiene sustancias amorfas iluviales compuestas de materia orgánica y aluminio, con o sin hierro. Los materiales iluviales se caracterizan por una alta carga pH dependiente, gran superficie específica y elevada retención de agua. Un horizonte espódico normalmente subyace a un horizonte *albico*.

Así, el proceso de podzolización incluirá todos los mecanismos y reacciones implicadas en la formación de un horizonte espódico, que son la acumulación de materia orgánica en el horizonte superficial, lavado y acidificación de los horizontes eluviales, alteración, translocación de compuestos orgánicos, Al, y Fe, la acumulación de una compleja mezcla de componentes de bajo grado de orden, entre los que se incluyen complejos metal-humus y/o aluminosilicatos no cristalinos.

La movilización de sustancias desde los horizontes superficiales hasta el iluvial ha sido admitida en todas las explicaciones realizadas del proceso de podzolización, si bien existen grandes controversias sobre la naturaleza, causas del proceso y fases en que se realiza. La hipótesis clásica (McKeague *et al*, 1971,1978; Petersen, 1976) propone la formación de compuestos orgánicos en los horizontes superficiales a partir de la degradación de hojarasca, y de la actividad de los organismos del suelo. Estos compuestos degradan los minerales alterables a través de mecanismos de hidrólisis ácida y complexolisis, y migran verticalmente asociados con el Al y Fe producto de la alteración, formando complejos de ácidos orgánicos con estos elementos (Mokma y Buurman, 1982; Buurman y van Reeuwijk, 1984; Ugolini y Dahlgren, 1986; Lundström *et al*, 1993; Van Hees *et al*, 2000; Lundström *et al*, 2000; Buurman y Jongmans, 2002, 2005). La inmovilización de estos compuestos en el horizonte iluvial (De Coninck, 1980) se debería a un mecanismo de adsorción-precipitación de los complejos organometálicos, debido a un descenso de la relación C/metal (McKeague *et al*, 1971,1978; Petersen, 1976), causada por la adición de nuevos átomos de metal a los complejos durante el transporte en profundidad, o bien a la degradación microbiana de los complejos orgánicos de bajo peso molecular durante la migración a través del perfil, o bien cuando existe un impedimento físico al transporte. Posteriormente se pueden producir la transformación y mineralización de estos productos, dando origen a minerales secundarios de mayor o menor cristalinidad. Según esta hipótesis, se formaría imogolita por la propia alteración in situ debida a la liberación de ácido carbónico por la descomposición de los ácidos orgánicos (Ugolini y Dahlgren, 1986), o por combinación de Si con el Al que se libera del ligando orgánico en su mineralización.

Tras el hallazgo de imogolita en horizontes espódicos, la elaboración de una nueva teoría de la podzolización por Farmer *et al*. (1980, 1981, 1982) y los resultados de los estudios de composición de la disolución del suelo en estos medios (Fernández Marcos *et al*, 1980; Ugolini, 1986, Manley *et al*, 1987) se han obtenido nuevos datos y elaborado otras hipótesis sobre la podzolización, que explican el proceso mediante un mecanismo de alteración de silicatos, seguida de transporte de Al y Fe como compuestos inorgánicos cargados positivamente (protoimogolita)

a través del horizonte álbico y precipitación en el horizonte B en forma de minerales de tipo imogolita (Farmer *et al*, 1980,1981, 1982; Anderson *et al*, 1982; Farmer, 1984; Farmer y Lumsdon, 1994, 2001). Los ácidos orgánicos formados en el horizonte A o en la base del O migrarían a través del perfil hasta ser detenidos por la imogolita previamente iluviada. Es decir, que la podzolización se produciría fundamentalmente debido a una migración de sustancias inorgánicas, lo que explicaría la frecuencia con la que aparecen materiales tipo alofana e imogolita en podzoles.

La velocidad a la que se forman los podzoles es difícil de determinar. El proceso de formación surge de forma natural tras la glaciación (9000 - 13000 BP) y la evolución del ecosistema hacia bosque boreal en latitudes altas. En zonas más meridionales, la deforestación del bosque, y la posterior ocupación de éste por coníferas y matorral, parecen haber favorecido la podzolización. En ciertas áreas, este proceso antrópicamente inducido comienza hace unos 3000 años (Dimbley, 1962).

Para describir el grado de podzolización se han utilizado frecuentemente propiedades como el Al y Fe extraídos en pirofosfato sódico, en oxalato amónico ácido, y en ditionito citrato de sodio, así como índices relacionados con el espesor de los horizontes y la saturación en bases del horizonte eluvial, (Schaetzl y Mokma, 1988; Barrett y Schaetzl, 1992; Bain *et al*, 1993). La tasa de formación de podzoles ha sido estudiada en ocasiones mediante cronosecuencias: bajo un clima hiperhúmedo y templado, se desarrolla un podzol férrico en 350 años (Singleton y Lavkulish, 1987); en condiciones más secas y frías, se observa diferenciación de horizontes por el proceso de podzolización en 330-1000 años (Petäjä-Ronkainen *et al*, 1992; Starr, 1991) mientras que para el desarrollo de un podzol completo son necesarios entre entre 3000 y 10000 años (Franzmeier *et al*, 1963; Franzmeier y Whiteside, 1963a y b; Barrett y Schaetzl, 1992). En estos estudios se indica que el grado de podzolización es función logarítmica del tiempo.

Diversos autores se han ocupado del estudio de la podzolización en Galicia (Fábregas, 1960, Guitian Ojea *et al*, 1964-1968, Guitian y Carballas, 1968, Alias *et al*, 1968; Aguilar *et al*, 1980; Macías, 1980, Chesworth *et al* 1982; Macías *et al* 1987, 1988, García Rodeja *et al*, 1998, 2004) y en concreto de la evolución edafogenética de estos suelos en áreas de montaña (Martínez Cortizas *et al*, 1996, Moares Domínguez *et al*, 1996; Moares Domínguez, 1997)), principalmente en caracterización de formas extraíbles de Fe y Al (Nóvoa Muñoz *et al*, 2006), acidificación (García-Rodeja y Macías 1984, García Rodeja *et al*, 1984), y la micromorfología y mineralogía (García-Rodeja, 1985; Macías *et al* 1986, 1987, 1988). En Suecia, la gran predominancia de los podzoles sobre otros tipos e suelos, han provocado numerosos estudios sobre este proceso, y sobre la dinámica del Pb en suelos podzólicos

Pb en podzoles

En suelos podzólicos, el Pb es retenido eficazmente por la materia orgánica depositada en la superficie (Tyler, 1981; Bergkvist, 1987; Johansson *et al*, 1995). Al descomponerse la materia orgánica, el Pb es transportado con los complejos orgánicos hacia abajo en el perfil (Tyler, 1981; Dörr y Munnich, 1991; Wang y Benoit, 1996), y se acumula en los horizontes minerales E, y principalmente Bs y Bhs (Wang y Benoit, 1996). La concentración y acumulación de Pb en los distintos horizontes dependerá de la cantidad de Pb que contenga el material de partida,

de la cantidad de Pb que llega al sistema desde fuentes externas al mismo, y de la capacidad de transporte de Pb desde la capa orgánica superficial hacia mayores profundidades (Brown, 1962; Faure, 1986). Mediante este mecanismo, y dado que el transporte de Pb hacia la superficie mediado por plantas y animales es muy limitado (Berthelsen *et al*, 1995; Wang y Benoit, 1997) una disminución en la deposición atmosférica conducirá a una limpieza de la capa orgánica superficial (Miller *et al*, Johnson *et al*, 1995; Johnson *et al*, 1995; Wang y Benoit, 1997), ya que el Pb migrará hacia los horizontes más profundos, donde quedará retenido con tiempos de residencia muy elevados. Este mecanismo tiene una gran relevancia ambiental, ya que es en los centímetros superficiales del suelo donde se desarrolla la mayor parte de la actividad biológica microbiana, animal y vegetal. El mecanismo de autolimpieza es, sin embargo, un mecanismo lento. Bindler *et al* (1999) predicen que con la tasa de deposición atmosférica actual ($0,1 \mu\text{g cm}^{-2} \text{año}^{-1}$), la concentración en la capa mor del suelo (horizonte O) se estabilizará entre 10 y 45 ppm. Para alcanzar concentraciones equivalentes a las que existían hace un milenio, la deposición atmosférica debería reducirse en un 50% y el proceso de limpieza duraría entre 100 y 250 años. Las condiciones ambientales en las que se produce la edafogénesis son determinantes en la intensidad de este proceso. Un aumento de la tasa de descomposición de la materia orgánica, o un incendio que consuma la materia orgánica de la parte superficial del suelo, puede acelerar este proceso, liberando el Pb retenido en la capa orgánica y favoreciendo su desplazamiento. El uso del suelo también es un factor que puede modificar la tasa de transporte de Pb en profundidad (Brännvall *et al*, 2000) .

No obstante la importancia de este mecanismo desde el punto de vista ecológico, el transporte de Pb que se produce en podzoles puede, además, ejercer de marcador del propio proceso de podzolización.

El Pb de un sistema puede ser de distintos orígenes: además del Pb procedente de la alteración del material de partida, encontraremos Pb de fuentes de carácter antrópico. Este último ha sido emitido a la atmósfera desde el nacimiento de la metalurgia en la antigüedad, y con creciente intensidad desde el establecimiento de las industrias medievales y modernas debido al uso de combustibles fósiles. La emisión de sustancias contaminantes y su deposición en los suelos durante largos períodos de tiempo ha resultado en una contaminación extensiva de todo el hemisferio Norte con plomo de distintos orígenes según la actividad humana que lo produce. Numerosos estudios se han ocupado de investigar la dinámica del Pb en podzoles y suelos podzólicos, principalmente en los países del Norte de Europa, debido a que este tipo de suelos son los que predominan en estas latitudes, y a la problemática ambiental provocada por el transporte de largo recorrido que convierte a la península escandinava y otros países nórdicos en diana de la contaminación por deposición atmosférica desde hace siglos (Keinonen, 1992, Puchelt *et al*, 1993; Rosean *et al*, 1993; Grousset *et al*, 1994; Bacon *et al*, 1996; Farmer *et al*, 1996; Moor *et al*, 1996; MacKenzie *et al*, 1997; Monna *et al*, 1997; Veron y Church, 1997; Shotyk *et al*, 1998) .

En Galicia diversos autores (Macías *et al*, 1993; Guitián Ojea *et al*, 1992; Macías *et al*, 1993; Martínez Cortizas *et al*, 1997, 2000, 2002, 2005; Chesworth *et al*, 1998, Peiteado, *et al*, 2002) han estudiado los contenidos de metales pesados de interés ambiental, y su distribución vertical en podsoles.

La existencia de contaminación local, a corta distancia, procedente de las explotaciones mineras a lo largo de la Historia, ha sido reconocida y estudiada desde hace mucho. Sin embargo, es relativamente reciente el reconocimiento de la importancia de la contaminación preindustrial de larga distancia. Diversos autores establecieron el nexo entre la producción mundial de Pb y la contaminación atmosférica en los últimos 5500 años. (Nriagu, 1979; Settle y Patterson, 1980; Shirahata *et al*, 1980).

El Pb que llega a la superficie de los suelos por deposición atmosférica, migrará verticalmente en el perfil, de igual forma que el Pb natural, hacia capas más profundas del suelo, y puede servir de trazador durante el proceso de transporte, lo que permitirá estimar la velocidad a la que ocurre, y por lo tanto caracterizar de algún modo la intensidad del proceso de podzolización.

Para averiguar si el plomo detectado en una muestra es procedente del material de partida o de origen antrópico, son útiles las relaciones cuantitativas entre sus isótopos estables, que nos aportan información acerca del origen del plomo que existe en una muestra (Aula *et al*, 1970; Shirahata *et al*, 1980). Éste es una mezcla de cuatro isótopos estables: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb . Las proporciones de la mezcla varían en la corteza terrestre debido a procesos geológicos (Zartman y Doe, 1981), ya que cada fuente de Pb tiene una la relación isotópica característica que viene condicionada por su naturaleza. Es decir que la relación cuantitativa entre los isótopos ^{206}Pb y ^{207}Pb , informa acerca de la fuente de la que proviene el metal. El valor medio de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de la corteza terrestre es 1.2 (Zartman y Doe, 1981; Hamelin *et al*, 1990), sin embargo el valor encontrado para esta relación en suelos no contaminados y sedimentos lacustres varía según el área geográfica. El Pb procedente de minerías tiene normalmente una composición isotópica diferente de la de las rocas. El primero tiene una relación $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre 1,04 y 1,20 en Europa (Brown, 1962; Sugden *et al*, 1993; Monna *et al*, 1997; Farmer *et al*, 1999), lo que da un valor para la relación de 1,13-1,17 en la atmósfera (Hopper *et al*, 1991; Rosean *et al*, 1998; Bindler *et al*, 2004a). En cambio, la relación isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ típica del material de partida en suelos suecos es 1,3 o mayor (media= 1,55±0,29, intervalo=1,28-3,11; n=46 (Brännvall *et al*, 1999; Bindler *et al*, 1999), mientras que para Galicia consideramos como relación característica del material de partida los valores dados por Kylander *et al* (2005), que estiman un valor de 1,33. Las relaciones isotópicas del Pb de la contaminación en época preindustrial derivada de la minería en Europa desde el Período Romano es considerablemente menor (1,174±0,012; intervalo=1,14-1,2, n=660) (Grögler *et al*, 1966; Brill y Wampler, 1967; Wedepohl *et al*, 1978; Sugden *et al*, 1993, Stos-Gale *et al*, 1995; Rohl, 1996; Rosean *et al* 1997). Las relaciones del Pb de contaminación actual, que es una mezcla de Pb procedente de combustibles fósiles y derivado de la producción industrial, son de 1,15 o menores (Hopper *et al*, 1991; Rossman *et al*, 1998).

Es decir, el Pb que proviene de la alteración del material de partida tendrá una relación isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ distinta de la del Pb que es depositado desde la atmósfera. Ante una adición de Pb de origen antrópico a un sistema natural, la relación isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se modifica dependiendo de la abundancia con que se deposite el Pb y de la relación isotópica característica de la fuente. De esta forma el estudio de las relaciones cuantitativas entre los isótopos estables de Pb se convierte en una poderosa herramienta para detectar el Pb procedente de contaminación

en el suelo, así como para caracterizar los mecanismos de transporte del mismo en profundidad. Consecuentemente, los isótopos de Pb han sido empleados en gran cantidad de estudios para diferenciar las fuentes naturales de las antrópicas (Keinonen,1992, Puchelt *et al*, 1993), Rosean *et al*, 1993; Grousset *et al*, 1994; Bacon *et al*, 1996; Farmer *et al*, 1996; Moor *et al*, 1996; MacKenzie *et al*, 1997; Monna *et al*, 1997; Veron y Church, 1997; Camarero *et al*, 1998; Martínez Cortizas *et al*, 1997; Shotyk *et al*, 1998; Martínez Cortizas *et al*, 2000).



II. CARACTERIZACIÓN EDAFOLÓGICA

II.1. MATERIAL

Se analizan cuatro perfiles, dos de ellos (ACB-I y ACB-II) formados sobre el mismo coluvio cuarcítico cuaternario (ortocuarzitas del Xistral) en el Monte Acivro, situado en la serra do Xistral, en las Serras Septentrionais de Galicia (Mapa 1) a 450 m snm (Foto 1). La posición topográfica es a media ladera, con una pendiente escarpada. En este lugar, el proceso edafogénico de podzolización se ve favorecido, además de por el material de partida, por las condiciones climáticas: la precipitación anual acumulada es de 1250 mm, con una baja estacionalidad pluviométrica, y abundantes nieblas de irradiación, espesas y de evolución rápida durante todo el año. La temperatura media anual es de 11°C, y la media de los meses de invierno es de 4-6° C. La vegetación es eucaliptal (*Eucalyptus globulus*) y matorral (*Ulex europaeus* y *Erica* sp.).

El perfil ACB-I tiene 140 cm de profundidad, con un horizonte A úmbrico de 25 cm de profundidad, bajo el que aparece un horizonte E álbico bien desarrollado, de 25 cm de espesor. A éste le subyace un horizonte espódico, de 50 cm de espesor, y cuyos primeros 30 cm se pueden clasificar como Bhs. Debajo, un horizonte Bw y un BwC. El perfil ACB-II, tiene 140 cm de profundidad, los 15 primeros desde la superficie son un horizonte A ocrítico. Bajo él se observa un horizonte E álbico de 20 cm de espesor, que suprayace a un espódico, que alcanza los 45 cm de espesor, y cuyos 25cm superiores se clasifican como Bhs. Bajo el espódico, un Bw de 15cm, y el BwC. (Foto 2)



Mapa 1: Situación en Europa de los dos puntos de muestreo. La condiciones climáticas son consecuencia de la diferencia latitudinal, y marcarán la evolución del proceso de podzolización

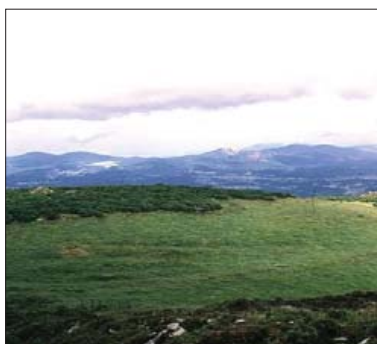


Foto 1: Paisaje de la serra do Xistral



Foto 2: Formación podsólica del Monte Acivro. El podzol se desarrolla sobre un coluvio cuarcítico cuaternario

Los otros dos perfiles estudiados (SVT-II y SVT-I) se desarrollan sobre una capa de till glaciar de 10-15 cm de espesor bajo la que subyace una roca de tipo gneísico en la Svartberget Research Station. El punto de muestreo se sitúa en una cabecera de cuenca en el N de Suecia (64_140N, 10_460E), aproximadamente a 50 Km de la costa del Mar Báltico. La altitud del sitio de muestreo es de 310 m snm, La vegetación es forestal de abetos y pinos (*Picea abies*, *Pinus sylvestris*). La precipitación acumulada anual es de 600 mm, de los que aproximadamente un tercio son en forma de nieve. La temperatura media anual es de 2.3° C, y la amplitud térmica de 32° C. (Foto 3)

El perfil SVT-I alcanza los 125 cm de profundidad. El horizonte superficial es un O de 5 cm de espesor, y bajo él se desarrolla un E álbico de 10 cm. El horizonte espódico (Bs) que le subyace alcanza hasta una profundidad de 30 cm. Desde este punto hasta 85 cm de profundidad, se describe un Bw, que pasa progresivamente a C. El SVT-II tiene un horizonte O que alcanza los 14 cm. Por debajo, el E álbico tiene un espesor de 17 cm, y bajo él, un espódico que llega hasta los 80 cm de profundidad, con un subhorizonte Bhs de 19 cm. Las capas inferiores son un Bw/C de 15 cm y un C, que llega hasta los 90 cm de profundidad. (Fotos 4, 5, 6, 7)



Foto 3: Lugar de muestreo. La vegetación es forestal, principalmente pinos y abetos

El muestreo se realizó en 2004 en los perfiles suecos, tomando muestras cada 2 cm hasta una profundidad de 45 cm y cada 5 cm desde este punto hasta la base. En el caso de los perfiles gallegos, ACB-I y ACB-II, se llevó a cabo en el año 2005, recogiendo muestras cada 5 cm. El muestreo continuo cada pocos centímetros proporciona una alta resolución vertical, lo que permite describir los procesos detalladamente.

Se recogieron, además, muestras para determinar la densidad del suelo (Ds), en todos los horizontes de los cuatro suelos.

Para cada una de las 105 muestras se describe el color, estructura y consistencia, en húmedo y en seco, así como otras particularidades siguiendo la *Guía para la Descripción de Perfiles* (FAO, 1968).



Foto 4



Foto 5



Foto 6



Foto 7

Fotos 4, 5, 6, 7: perfil SVT-I de 0 a 15 (4) y de 15 a 20 cm (5) y SVT-II de 0 a 20 (6) y de 30 a 40 cm (7).

II.2. MÉTODOLÓGÍA ANALÍTICA

El conjunto de las determinaciones analíticas realizadas en la fracción sólida se efectuaron utilizando muestra de suelo seca al aire y tamizada a través de una malla de luz de 2 mm.

REACCIÓN DEL SUELO

pH en H₂O y en KCl: la medición del pH se realiza en las suspensiones de suelo en H₂O (Gutián y Carballas, 1976) y KCl 0.1M (Urrutia *et al.*, 1989) utilizando una relación suelo:disolución 1:2.5.

C, N, H, S y O totales:

El C, N, H, y S se determinaron mediante la utilización de un autoanalizador Leco CHN 1000 sobre muestra seca y molida en un molino Retsch MM301 hasta un tamaño de partícula. <50 µm. La cantidad de C, N, H y S totales se obtuvo por combustión completa a 1000° C. en un autoanalizador LECO, modelo CHNS-932. La muestra (de 0.01 a 2 mg) es arrastrada por He, y se inyecta un flujo de O₂ para la combustión. Tiempo de análisis: 3 min. El porcentaje de estos elementos se establece a partir de la cantidad de CO₂ y N₂ liberados durante la combustión, que son detectados por absorción en banda de infrarrojos y conductividad térmica, con un error absoluto menor del 0.3 %, y una reproducibilidad menor del 0.2% absoluto.

El O total se analizó con un analizador elemental CARLO ERBA, modelo EA1108 mediante pirólisis y columna cromatográfica. Tamaño de la muestra: de 1 a 10 mg.

Precisión: error < 0.3 % absoluto. Reproducibilidad: error < 0.2% absoluto. Tiempo de análisis: 7 min.

El contenido en materia orgánica se ha estimado multiplicando el valor de C total por el factor 1.724.

CICe

Cationes básicos intercambiables (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺): se han extraído mediante equilibrado durante 14 horas con NH₄Cl 1 M (protocolo modificado de Peech *et al.*, 1947) a pH del suelo, en la que el catión desplazante es el NH₄⁺.

Cationes ácidos intercambiables (Fe, Al y Mn): extraídos mediante equilibrado con KCl 1M (Lin y Coleman, 1960) en una suspensión cuya relación suelo:disolución es 1:5.

El contenido de cationes básicos y ácidos en ambos extractos se cuantifica mediante espectrometría de absorción atómica de llama (Perkin Elmer 1100B) en el caso de Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, y por espectrometría de emisión atómica de llama (Perkin Elmer 1100B) en el caso de Na⁺ y K⁺.

La capacidad de Intercambio Catiónico Efectiva (CICe) se calcula mediante la suma de los cationes básicos extraídos con NH₄Cl y los cationes ácidos extraídos con KCl. Este método ha sido reconocido como una adecuada estimación de la capacidad de intercambio catiónico

efectiva en suelos alterados (Gillman y Sumpter, 1985) y se diferencia de la aproximación dada por Kamprath (1970) en que no utiliza el contenido de cationes ácidos extraídos en NH_4Cl . La saturación del complejo de intercambio en cationes básicos, expresada en tanto por ciento de la capacidad de intercambio catiónico efectiva, se calcula mediante el cociente entre la suma de los cationes básicos intercambiables (extraídos con NH_4Cl) y la CICE. El porcentaje de saturación de Al del complejo de intercambio, se calcula mediante el cociente entre la cantidad de Al extraído en KCl y la CICE.

TÉCNICAS DE DISOLUCIÓN SELECTIVA

Se trata de una serie de extractantes cuya aplicación permite extraer las diferentes formas en las que un elemento está presente en la fracción sólida del suelo. Pese a que su especificidad ha sido puesta en entredicho en multitud de estudios, los procedimientos de extracción que se comentan a continuación siguen siendo los más ampliamente utilizados en los estudios de distribución de Al en los suelos .

Extracción en LaCl_3 : basada en el método propuesto por Hargrove y Thomas (1981). Según este método, el LaCl_3 parece extraer Al de complejos orgánicos de esfera externa, y los de esfera interna menos polimerizados e hidroxilados cuando el contenido en materia orgánica del horizonte es bajo, por lo que se considera un extractante efectivo para extraer Al ligado a materia orgánica en complejos organo-alumínicos lábiles. Cuando se trata de horizontes B o C de escaso o nulo contenido en materia orgánica el LaCl_3 sólo extrae Al intercambiable (Urrutia *et al.* 1995). En el extracto se mide el contenido de Al y se denotará como Al_{La} .

Extracción en CuCl_2 : se basa en el método propuesto por Juo y Kamprath, (1981). El CuCl_2 se utiliza como extractante de Al ligado a materia orgánica, ya que el Cu se une a los grupos funcionales de la materia orgánica formando complejos de esfera interna y además, el pH fuertemente ácido de la disolución (pH= 3) favorece la extractabilidad del Al. El CuCl_2 se ha considerado un extractante válido de Al ligado a complejos orgánicos de estabilidad baja a media y, en suelos de Galicia, ha demostrado ser altamente selectivo para estas formas de Al, de esfera interna, pero no quelatos (Juo y Kamprath, 1981). En el extracto se mide el contenido en Al y se representará con la abreviatura Al_{Cu} .

Extracción en Pirofosfato Sódico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$): se realiza mediante el método propuesto por Bascomb (1968), en el cual se agita durante 16 h una suspensión de suelo y pirofosfato de Na 0,1 M, en una relación de 1g de suelo: 100 ml de disolución, y tras este período se centrifuga, y se filtra por 0,45 μm .

Los métodos que utilizan este complejante tienen como finalidad la solubilización del humus y de los complejos organometálicos presentes en los suelos. El pirofosfato sódico se considera tradicionalmente como un buen extractante de Al y Fe complejados con la materia orgánica (Higashi y Shinagawa, 1981), debido a su pH alcalino (pH 10 en pirofosfato sódico 0,1 M), con la consecuente liberación de Al procedente de complejos organoalumínicos de alta estabilidad.

Se considera un extractante selectivo para este tipo de formas de Al ligadas a materia orgánica coloidal, y parece funcionar especialmente bien sobre los complejos ácido fúlvico-Al (Barral, 1987). No obstante y a pesar de la amplia difusión de este procedimiento de extracción, se reconocen problemas de especificidad del extractante ya que parece que es posible que solubilice algunos componentes inorgánicos lábiles no cristalinos. (Kononova y Belchikova, 1970; Soon, 1993). Junto a este problema de especificidad, se halla otro relacionado con la sobreestimación de las cantidades extraídas de Fe, Al y C debido a la fuerte dispersión que provoca la utilización del pirofosfato sódico en el material orgánico. La consecuencia de esta dispersión es la aparición de partículas en disolución ricas en Fe y Al, de forma que se aconseja una más fuerte centrifugación o un procedimiento de ultrafiltración para su eliminación (Schuppli *et al.*, 1983; Loveland y Digby, 1984). Por ello es por lo que previamente se ha considerado conveniente realizar una segunda filtración a través de filtros de 0.45 μm de tamaño de poro.

En los extractos se procede a la medición de Fe, Mn y Al que se denotarán como Fe_p , Mn_p y Al_p .

Extracción con Oxalato Amónico ácido ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$): Se sigue el método propuesto por Blakemore (1983), que se basa en el pH ácido del extractante, y en su poder complejante para extraer Al de complejos coloidales. El reactivo disuelve óxidos amorfos, óxidos hidratados, aluminosilicatos no cristalinos y formas ligadas a materia orgánica.

A pesar de que es el reactivo más ampliamente utilizado para la extracción selectiva de formas de bajo grado de orden, también presenta ciertos problemas de especificidad. Taylor y Schwertmann (1974) y Evans y Wilson (1985) han demostrado que puede disolver magnetita y maghemita, mientras que la lepidocrocita puede ser parcialmente soluble en las condiciones de extracción (Barral, 1987), y puede atacar la estructura de filosilicatos 1:1 de bajo grado de cristalinidad o muy pequeño tamaño de partícula, filosilicatos 2:1 cloritizados. La fotorreducción del oxalato amónico puede favorecer la disolución de formas cristalinas de Fe que no se producirían bajo las correctas condiciones de uso del extractante, lo que puede conducir a una sobreestimación del Fe no cristalino.

A pesar de estos inconvenientes, es la extracción más selectiva en la disolución de componentes de bajo grado de orden en los suelos de Galicia (García-Rodeja, 1983).

En el extracto se mide el contenido de Al, Fe, Mn y Si que serán representados por las abreviaturas Al_o , Fe_o , Mn_o y Si_o . Los valores de Al y Fe extraídos se utilizan en la identificación de horizontes espódicos de la WRB (1999), y para la estimación del contenido en alofana e imogolita en suelos y arcillas, teniendo en cuenta las cantidades de Al extraídas en pirofosfato sódico.

En general, el Al extraído con KCl, LaCl_3 , CuCl_2 , pirofosfato sódico y oxalato amónico puede considerarse como Al “reactivo” es decir, la fracción de Al de la fase sólida del suelo cinéticamente más lábil y que es susceptible de participar en los procesos de neutralización de ácidos.

Extracción en Ditionito-Citrato sódico ($\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$): El método propuesto por Holmgren (1967) combina la acción de un complejante y un reductor. Este método de extrac-

ción proporciona una buena estimación de la cantidad de Fe libre total que está presente en los suelos, lo que incluye la solubilización de óxidos y oxihidróxidos de Fe bien cristalizados, las formas de Fe de baja cristalinidad y también las formas unidas a la materia orgánica. Sin embargo, el ditionito-citrato no se considera un extractante específico de las formas de Al (McKeague *et al.*, 1971) a pesar de tener un ligero efecto sobre aluminosilicatos paracrystalinos como alofana e imogolita. Así pues, tanto el Al como el Mn extraídos con ditionito-citrato podrían ser entendidos como formas de estos metales asociados al Fe libre total.

En el extracto se determina el contenido en Fe, Al, Mn y Si que representaremos mediante las abreviaturas Fe_d , Al_d , Mn_d y Si_d .

Extracción con NaOH: El procedimiento propuesto por Borggaard (1985) se basa en la adición de una disolución de NaOH 0,5 M a una muestra de suelo y un período de agitación de 16 h. En el extracto se procede a la medición de Al y Si, que serán denotados como Al_n y Si_n . La extracción con NaOH nos da una buena estimación de la cantidad de Al libre total, y se conoce su capacidad de actuación sobre formas cristalinas de gibbsita (Borggaard, 1985).

La medición de Al, Fe, Mn y Si en los extractos resultantes de la aplicación de las diferentes técnicas de disolución selectiva, fueron realizadas mediante espectrofotometría atómica de llama en un equipo Perkin Elmer 1100B, atendiendo a las condiciones de medida que se recomiendan para cada elemento.

Con los valores obtenidos para cada extracto, se pueden calcular el contenido del suelo de cada una de las fracciones de Al y Fe:

La diferencia entre el Al_{La} y el Al_k se considera como Al ligado a materia orgánica formando complejos organometálicos de baja estabilidad (Al_{ob}). La diferencia entre el Al_{la} y el Al_{Cu} se ha considerado como Al ligado a materia orgánica formando complejos de estabilidad media (Al_{om}). La diferencia entre el Al_p y el Al_{cu} es una estimación de la cantidad de Al asociado a MO en complejos de alta estabilidad (Al_{oa}). La diferencia entre el Al_{ox} y Al_p estima la cantidad de Al que existe en compuestos amorfos en el suelo (Al_a). La diferencia entre Al_n y Al_o es una estimación de la cantidad de compuestos cristalinos de Al en el suelo (Al_c). La relación Al_n/Si_n nos indica la posible presencia de aluminosilicatos de tipo alofánico en el suelo.

Además, la relación Fe_{ox}/Fe_d es un buen índice del grado de cristalinidad de los óxidos de Fe presentes en los suelos. La diferencia entre el Fe_d y Fe_{ox} se puede considerar como una estimación del Fe libre cristalino (Fe_c). La suma $Al_{ox} + \frac{1}{2} Fe_{ox} > 0.5\%$ y más de dos veces la de un horizonte E o A suprayacente, es uno de los criterios establecidos por la WRB para la definición del horizonte espódico.

COMPOSICIÓN ELEMENTAL

Previo al análisis las muestras secas de tierra fina se molieron (<50 μm) con un molino Restch MM301 y homogeneizaron. El Al y Si total se determinan mediante fluorescencia de rayos X al vacío, en la RIAIDT de la USC, en un equipo provisto de un tubo emisor con ánodo primario de Plata, y secundario de Fe/Cu/Rh/Pg. El detector consiste en un dispositivo en estado sólido.

do que mide la energía del fotón, y cuenta el número de fotones de energía conocida, obteniendo así un espectro de energía/intensidad. Las condiciones de trabajo son $V_{Pg}=15$ Kv, y $I_{Pg}=0.4$ mA; y $V_{Fe}=25$ Kv, y $I_{Fe}=0.4$ mA

El Pb, el Ti y el Fe se determinan mediante un equipo de fluorescencia de rayos X, de la RIAIDT, cuya fuente emisora es un tubo sellado de 2.2 Kw con ánodo de Molibdeno que emite con una longitud de onda de 1.72 \AA . El detector es un monocristal de un semiconductor (Si/Li) refrigerado en N_2 líquido que mide la energía del fotón, y cuenta el número de fotones de energía conocida, obteniendo así un espectro de energía / intensidad. Las condiciones de trabajo son $V=35$ Kv, y $I=5$ mA. El rango energético de medida es de 1,677-22,33 KeV, el cual incluye as líneas de emisión K e L de los elementos de interés.

Los dos equipos han sido diseñados por Andrij Cheburkin, y poseen un software específico para la medida y para el procesado de los espectros.

ISÓTOPOS DE Pb

La determinación de la composición isotópica del Pb (isótopos estables ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb) se llevó a cabo mediante ICP-MS (Perkin-Elmer ELAN 6100), en el Department of Ecology and Environmental Science de la Universidad de Umeå en Suecia, tras digestión ácida ($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$, 10:1 durante 2-5 horas a $T > 130^\circ\text{C}$ en recipientes de teflón) de las muestras (0,1-1 g) secas a 90°C hasta peso constante y homogeneizadas, utilizando los controles de calidad y materiales de referencia descritos por Klaminder *et al.* (2004). El error de medida es $<10\%$ y $<0,5\%$ respectivamente

TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

Los datos obtenidos se han tratado estadísticamente con el programa SPSS14.0. En concreto se llevó a cabo un análisis de correlación entre las distintas propiedades analizadas y un análisis factorial por componentes principales, para establecer los principales mecanismos/procesos relacionados con la naturaleza de los horizontes de los suelos analizados.

II.3. RESULTADOS

Se trata de suelos de reacción ácida, especialmente ACB-I y ACB-II, en los que el valor pH en agua varía entre 4 y 4.5 en las muestras de los horizontes A y E, y entre 4,5 y 5 en los horizontes más profundos. El pH en KCl, muestra valores medios más bajos (entre 3 y 4 en los horizontes superficiales, y similares a los del pH en agua en las muestras de los horizontes Bw y C. Los valores más bajos del pH en KCl se encuentran en los horizontes O de los podzoles de SVT-II y SVT-I donde se alcanzan mínimos inferiores a 3.0 (Fig. 1).

El nivel medio de C orgánico es muy elevado en los horizontes O (>36%) y moderadamente altos (3-4%) en el caso de los horizontes A. El contenido de C orgánico muestra tendencia a disminuir con la profundidad, aunque se aprecia un ligero incremento en los horizontes iluviales (Bh, Bhs, Bs) (Tabla 1) (Fig. 2). Los contenidos en N muestran un patrón similar al de C orgánico (Tabla 1) (Fig. 3). El máximo de la relación C/N se da en los horizontes O de los perfiles suecos, con valores entre 28 y 42 en SVT-I y entre 25 y 39 en SVT-II. En los horizontes espódicos de estos suelos se observa un incremento de la relación, aunque de menor magnitud que en los horizontes O. Los valores más bajos se dan en los horizontes eluviales. En ACB-II, la variación de la relación es similar a la de los perfiles suecos, con los valores más altos en superficie (C/N=21-26), y un máximo secundario en el horizonte espódico (C/N= 17-20), sin embargo, en el caso de ACB-I los valores más elevados se alcanzan en el horizonte espódico con valores entre 20 y 25. mientras que el horizonte A de muestra una relación menor (C/N=15-19).

A excepción de los horizontes O, el promedio de la suma de cationes básicos es inferior a $1 \text{ cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ de suelo y la capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE) apenas supera los $6 \text{ cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ de suelo en los horizontes minerales, alcanzando los valores más elevados en los horizontes iluviales. La escasez de cationes básicos intercambiables es acompañada por un elevado porcentaje de saturación en Al del complejo de intercambio catiónico, que supera el 70% en la mayoría de los horizontes de los suelos ACB-I y ACB-II (Tabla 1).

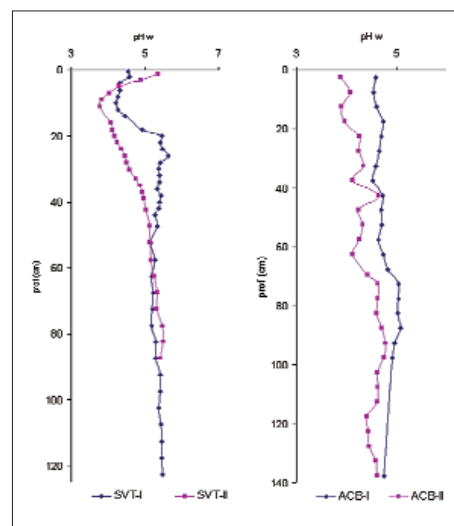


Fig. 1: pHw

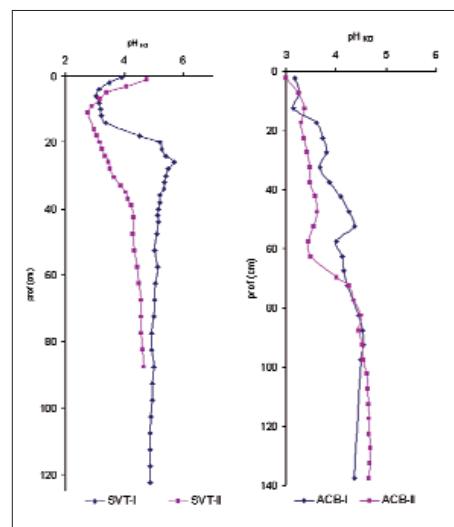


Fig. 1: pHw

Fig. 1: Variación vertical del pH en H₂O (relación suelo:disolución 1:2,5) y pH en KCl 0,1 M

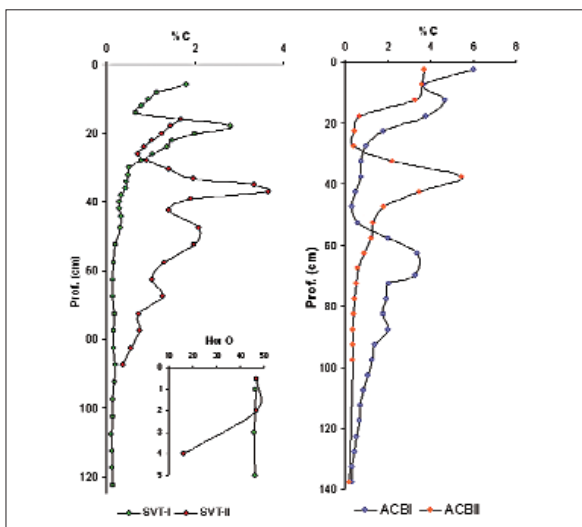


Fig. 2: % C medido por combustión de la muestra a 1000°C. Se considera equivalente al C orgánico debido a la ausencia de carbonatos en el material de partida.

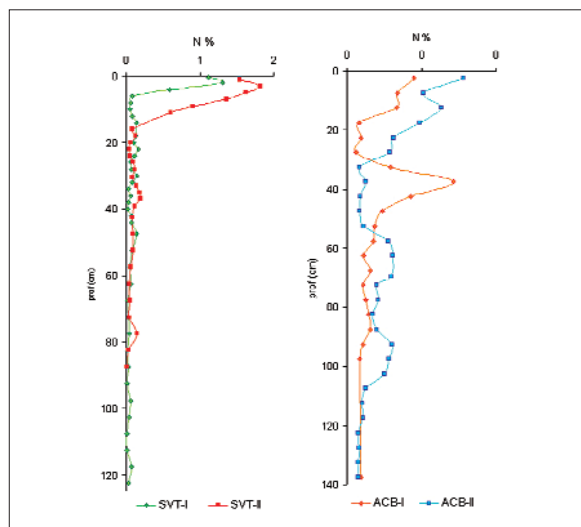


Fig. 3: % N medido por combustión de la muestra a 1000°C

Perfil	Hor	n	Prof. (cm)	pHw	pHk	C %	N %	SB ---- cmol.kg ⁻¹ ----	CICe	SAL %
ACB-I	A	4	0-20	3.9-4.1	3.0-3.4	4.5 (1.0)	0,30	0.7 (0.2)	3.1 (0.3)	75 (6)
	E	7	20-55	4.1-4.7	3.4-3.6	0.8 (0.4)	0,08	0.3 (0.0)	1.0 (0.2)	69 (4)
	Bh	2	55-65	4.1-4.3	3.4-3.5	2.1 (0.5)	0,10	0.7 (0.4)	6.6 (2.7)	89 (2)
	Bhs	5	65-90	4.4-4.7	4.0-4.5	2.0 (0.5)	0,06	0.5 (0.1)	2.9 (1.0)	80 (1)
	Bs	2	90-100	4.8	4.5	1.2 (0.1)	0,03	0.3 (0.0)	1.4 (0.1)	81 (1)
	B	3	100-115	4.6	4.6	0.8 (0.1)	1,31	0.4 (0.1)	1.3 (0.2)	69 (6)
B/C	5	115-140	4.4-4.6	4.6-4.7	0.4 (0.1)	0,07	0.3 (0.1)	1.0 (0.2)	68 (6)	
ACB-II	A	3	0-15	4.5-4.6	3.2-3.3	3.5 (0.2)	0,10	0.6 (0.2)	1.8 (0.2)	67 (8)
	E	3	15-30	4.7	3.6-3.8	0.5 (0.2)	0,11	0.2 (0.0)	0.6 (0.1)	56 (9)
	Bhs	2	35-45	4.5-4.7	3.9-4.1	4.5 (1.4)	0,08	0.8 (0.2)	5.5 (2.3)	85 (2)
	Bs	3	45-60	4.7	4.0-4.4	1.5 (0.3)	0,02	0.5 (0.2)	2.2 (0.9)	76 (1)
	B	6	60-90	4.8-5.1	4.1-4.5	0.5 (0.2)	0,20	0.3 (0.1)	1.6 (0.3)	79 (1)
B/C	3	90-140	4.8-5.0	4.4-4.5	0.3 (0.1)	0,04	0.4 (0.1)	2.2 (0.1)	83 (3)	
SVT-I	O	3	0-5	4.3-4.6	3.2-3.9	37 (18)	0,09	20 (12)	22 (14)	3 (3)
	E	5	5-15	4.2-4.5	3.0-3.4	1.1 (0.4)	0,10	0.5 (0.2)	2.2 (0.6)	73 (18)
	Bs	9	17-35	4.9-5.6	4.5-5.7	1.2 (0.8)	0,04	0.2 (0.1)	0.3 (0.3)	30 (16)
	B/C	10	35-70	5.2-5.4	5.0-5.2	0.3 (0.1)	0,03	0.2 (0.0)	0.2 (0.0)	32 (11)
C	11	70-125	5.2-5.5	4.9-5.0	0.2 (0.0)	0,15	0.1 (0.0)	0.3 (0.0)	42 (5)	
SVT-II	O	6	0-12	3.8-5.4	2.8-4.8	42 (9)	0,05	10 (6)	14 (6)	17 (30)
	E	7	15-29	4.1-4.5	3.0-3.5	1.1 (0.3)	0,14	0.2 (0.1)	1.7 (0.3)	84 (6)
	Bsh	1	32-34	4.8	3.9	2.0	0,08	0.4	3.0	83
	Bs	8	34-65	4.9-5.3	4.0-4.5	2.1 (0.9)	0,05	0.3 (0.1)	1.8 (1.0)	80 (6)
	B/C	3	65-80	5.3-5.5	4.5-4.6	0.9 (0.3)	0,04	0.2 (0.0)	0.5 (0.1)	64 (0)
C	2	80-90	5.4-5.5	4.6-4.7	0.5 (0.1)	0,30	0.2 (0.0)	0.4 (0.0)	58 (9)	

n es el número de muestras de cada horizonte.
 pHw y pHk son el pH del suelo medido en agua y en KC10.1 M respectivamente.
 SAL es el porcentaje de saturación en Al del complejo de intercambio catiónico.

Tabla 1: Valor medio del contenido total de C orgánico y de las características del complejo de intercambio catiónico en los cuatro podzoles estudiados (entre paréntesis la desviación estándar). Los valores de pH se expresan como intervalos.

Aluminio total y extracciones selectivas de Al

Los contenidos de Al total (Al_t) en los perfiles ACB-I y ACB-II son máximos en los horizontes Bs en los dos suelos, con un valor de $9,0 \pm 1,1\%$ entre 65 y 90 cm en el ACB-I y de $8,1 \pm 1,3\%$ entre 45 y 60 cm en el ACB-II. Los contenidos más bajos aparecen en los horizontes A y E, con un valor medio de $3,0 \pm 0,7\%$ en ACB-I, y de $2,5 \pm 0,5\%$ en ACB-II. En el horizonte C los valores son similares en los dos perfiles, con valor medio $7,0 \pm 0,7\%$ para todas las muestras por debajo del horizonte Bs (Fig.4).

En los perfiles SVT-I y SVT-II, los contenidos mínimos de Al se dan en los horizontes O, sin sobrepasar en ningún caso el 0,5% en el caso de SVT-II, pero llegando a valores de 3,6% en la muestra más profunda del horizonte O en SVT-I. Los máximos se dan en los horizontes Bs, con mayor concentración en SVT-I ($8,7 \pm 0,8\%$) que en SVT-II ($6,8 \pm 0,4\%$). Los horizontes E de ambos suelos muestran contenidos similares de Al ($6,7 \pm 0,7\%$), así como los B/C y C ($6,2 \pm 0,2\%$, Fig.4)

Todas las extracciones de Al ligado a los distintos compuestos orgánicos (Al_{La}, Al_{Cu}, Al_p), y Al del complejo de intercambio, muestran contenidos máximos en el horizonte espódico, con valores de alrededor de 70 cmolc kg^{-1} en ACB-I, ACB-II y SVT-II. La cantidad de Al ligado a materia orgánica en SVT-I es menor (44 cmolc kg^{-1}). Los compuestos predominantes en los suelos gallegos y en SVT-II son los de alta estabilidad (Al_p-Al_{Cu}), mientras que en SVT-I, la diferencia entre Al_p y Al_{Cu} es prácticamente nula, y los complejos predominantes son los de estabilidad media. El contenido mínimo de este tipo de compuestos se encuentra, para todos los perfiles en el horizonte E (Fig 5).

Los valores de Al extraído con oxalato amónico (Al_o) son bastante bajos (<1%) en relación con la distribución de Al, en los suelos ACB-I, ACB-II y SVT-II, que presentan los valores máximos en muestras pertenecientes de los horizontes iluviales. No obstante, mientras que en los suelos ACB-I y ACB-II los máximos de Al_o se localizan en la parte superior del horizonte espódico (B_{hs}), en SVT-II los hace a mayor profundidad en el horizonte espódico (Bs). En SVT-I también son las muestras del horizonte Bs las que presentan un mayor contenido de Al_o, aunque en este caso llegan a superar el 2%. Los niveles más bajos de Al_o corresponden con las muestras pertenecientes a los horizontes eluviales (E) donde apenas alcanza el 0.1% (Fig 6).

El Al extraído con NaOH (Al_n) es máximo en los horizontes espódicos de los cuatro suelos, con valores aproximados de 0,8-1% en ACB-I, ACB-II y SVT-II. En SVT-I, los valores son mucho más elevados, alcanzando un 2,3% en el espódico. En todos los perfiles se da una disminución progresiva desde el horizonte Bs hasta la base del perfil (alrededor de 0,2% en las muestras más profundas), excepto en ACB-II, donde el valor de Al_n mantiene un valor de entre 0,5-0,6% en las muestras basales. Por otra parte, de este Al extraído en NaOH, la mayor parte corresponde a compuestos orgánicos en ACB-I, y a compuestos inorgánicos de bajo grado de orden en SVT-I y SVT-II (Fig 6).

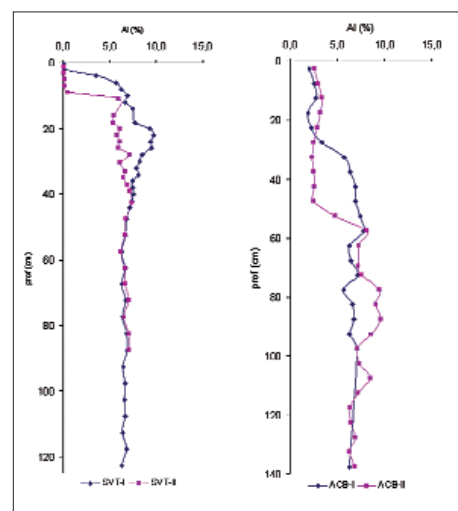


Fig.4: % de Al medido mediante FRX en SVT y ACB

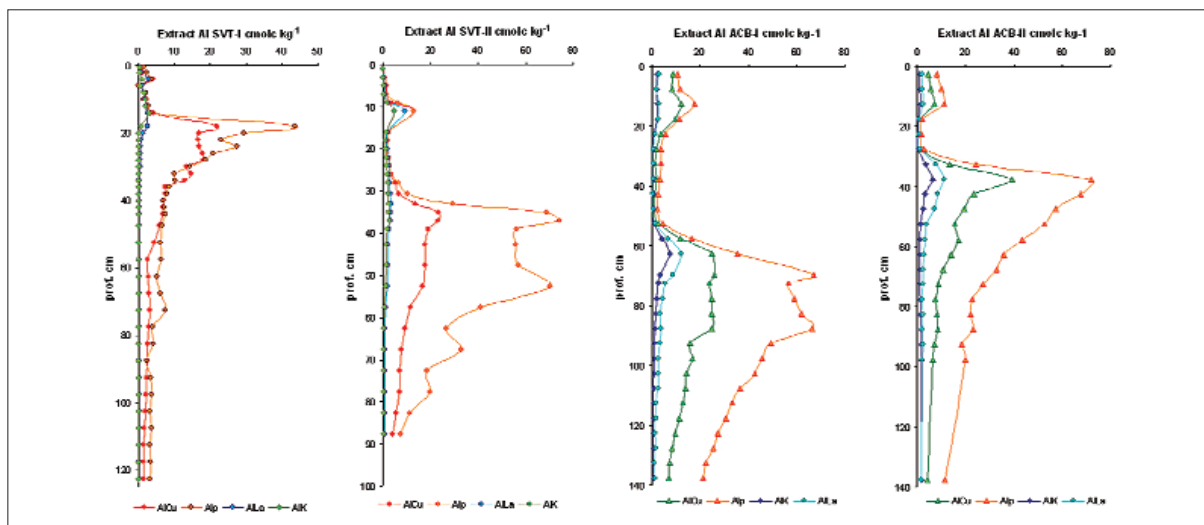


Fig 5: Extracciones de Al asociado a materia orgánica formando compuestos organometálicos de diferentes grados de estabilidad (en KCl: Alk, en LaCl₃: ALa, en CuCl₂: AICu, en pirofosfato de Na: Alp).

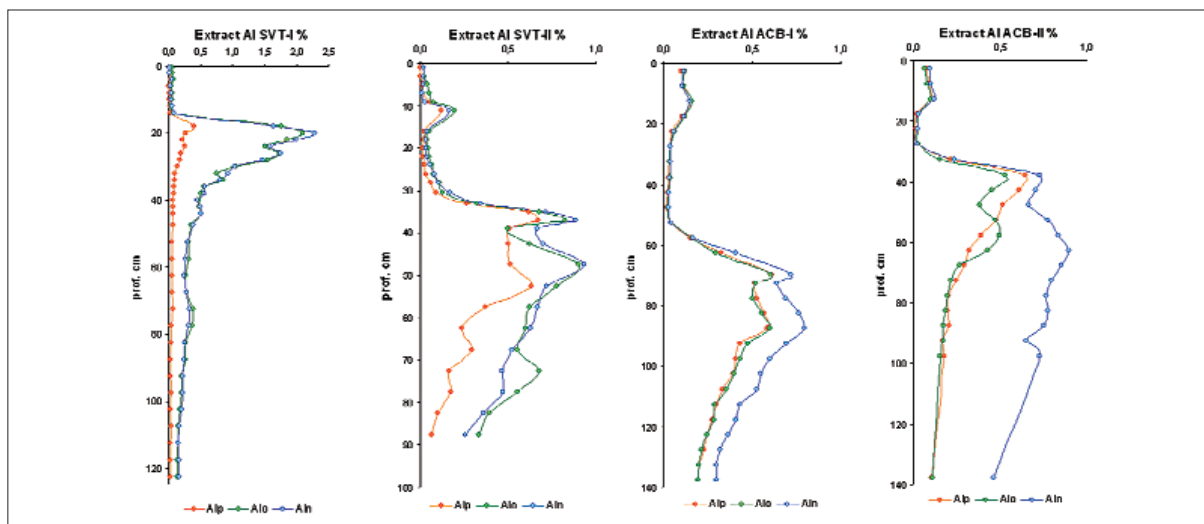


Fig 6: Extracciones de Al formando compuestos inorgánicos de diferentes grados de orden (en oxalato amónico: Alo, en NaOHa, AIn).

Hierro total y extracciones selectivas de Fe

La cantidad de Fe total es prácticamente nula en los horizontes eluviales A y E en los suelos gallegos. Los valores máximos de Fe_t se dan en los horizontes espódicos en ACB-I y ACB-II y SVT-I, con valores máximos de 7% y 4,5% y 5,2% respectivamente. Por debajo del subhorizonte Bsh, la cantidad de Fe desciende bruscamente, hasta menos de un 2% en los tres suelos, valor que se mantendrá prácticamente constante hasta la base del perfil. SVT-II muestra un comportamiento distinto, con un incremento progresivo de la cantidad de Fe desde la superficie hasta el subhorizonte Bsh, marcando un máximo secundario en la base del horizonte O. En las primeras muestras del Bs desciende levemente para aumentar después en la parte más profunda, donde llega a su valor máximo (2,3%). En la base del perfil, los valores de Fe_t son constantes, y comparables a los de SVT-I (1,7%, Fig.7).

La cantidad de Fe extraído con pirofosfato de sodio (Fe_p), es decir, asociado a materia orgánica, es muy diferente en los suelos gallegos y los suecos. En los primeros el contenido en los horizontes A y E es muy bajo (nunca superior a 0,1%), para aumentar abruptamente en la primeras muestras del horizonte espódico hasta un superar un 2,5 %. En las muestras inferiores cae de nuevo bruscamente, hasta un 0,6, y desde este punto hasta la base sigue disminuyendo, aunque más paulatinamente, hasta alcanzar valores similares a los de los horizontes superficiales. En los perfiles suecos, el patrón de variación es diferente. Se da, al igual que en ACB, un contenido prácticamente nulo de Fe_p en los horizontes superficiales, sin embargo el comportamiento en el espódico es diferente. En SVT-I y II el contenido de Fe_p se mantiene en estos niveles en todo el perfil, salvo un pequeño incremento en la muestra superior del espódico de SVT-I donde se extrae un 0,2%, y en varias muestras de los horizontes BS, Bw y B/C de SVT-II, con valores también de 0,2% (Fig. 8)

El Fe extraído en oxalato amónico (Fe_o) presenta una distribución similar en los perfiles SVT-I y ACB-II y II, con valores próximos a cero en los horizontes iluviales, y un fuerte incremento en el horizonte espódico (2,5%). A partir de aquí se produce una brusca caída del contenido en Fe_o , que en el caso de ACB-I y II es más acentuada que en SVT-I, hasta la base del perfil, donde se vuelven a encontrar contenidos similares a los de los horizontes A y E (0,1-0,2%). En el caso de SVT-II, los valores en el horizonte espódico son mucho más bajos, si bien representan el máximo contenido de Fe_o con un máximo absoluto de 0,7%, y uno secundario unos centímetros por encima, de 0,6 % (Fig. 8)

La curva que representa la extracción en ditionito de sodio presenta una forma similar a la de la extracción en oxalato para todos los suelos, con dos salvedades: del perfil SVT-I del se dan dos fuertes incrementos en el horizonte espódico, con valores de la misma magnitud (2,6%). Además, en ACB-II, la cantidad de Fe extraído en las muestras de los horizontes Bw y B/C son mucho más elevadas que las de los otros tres perfiles, y no presentan una disminución con la profundidad, sino que se mantienen con valores constantes en estos horizontes (Fig. 8).

A la vista de estos resultados se clasifican los cuatro perfiles siguiendo los criterios de diagnóstico para definir un Podzol, que serán principalmente referentes al horizonte espódico (WRB, 1999).

Para que un horizonte sea clasificado como espódico debe tener:

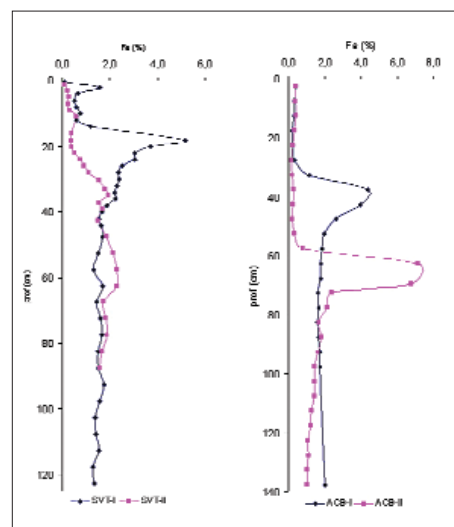


Fig. 7: % de Fe medido mediante FRX en SVT y ACB

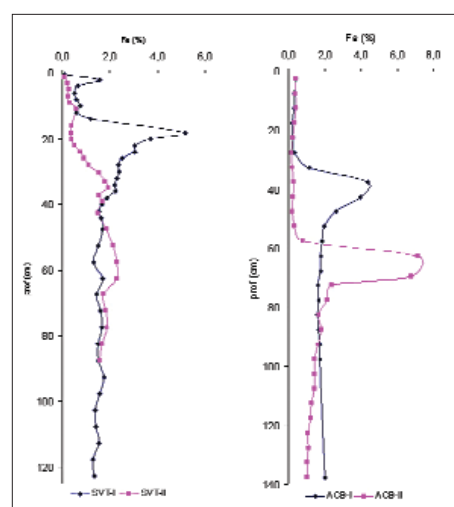


Fig. 8: Extracciones de Fe formando (en pirofosfato de Na: Fe_p en oxalato amónico: Fe_o , en ditionito citrato de Na: Fe_d).

1. a. **o bien**- un hue Munsell de 7.5YR o más rojo con value de 5 o menos y croma de 4 o menos en húmedo y apelmazado; **o** un hue de 10YR con value de 3 o menos y croma de 2 o menos en húmedo y apelmazado; **o**
 - b. un subhorizonte que tiene 2.5 cm o más de espesor y que está continuamente cementado por una combinación de materia orgánica y aluminio, con o sin hierro (pan de hierro fino '*thin iron pan*'); **o**
 - c. esferitas orgánicas precisas entre los granos de arena; **y**
2. 0.6 por ciento o más carbono orgánico; **y**
3. pH (1:1 en agua) de 5.9 o menos; **y**
4. a. por lo menos 0.50 por ciento $Alox + \frac{1}{2}Feox$ y tiene dos veces o más $Alox + \frac{1}{2}Feox$ que un horizonte *úmbrico, ócrico, álbico o antropedogénico* suprayacente; **o**
 - b. un valor de densidad óptica del extracto de oxalato (DOEO) de 0.25 o más, que también es dos veces o más el valor de los horizontes suprayacentes; **y**
5. espesor de por lo menos 2.5 cm y un límite superior por debajo de 10 cm de la superficie del suelo mineral, a menos que haya presente permafrost dentro de los 200 cm de profundidad.

Los perfiles gallegos (ACB-I y ACB-II) se clasifican como Podzoles según los criterios de la WRB 1999, el primero de ellos es un Podzol Úmbrico (ACB-I), y el segundo se clasifica como Podzol Háplico (ACB-II).

SVT-I se clasifica como Podzol Ferrico y SVT-II como Podzol Háplico según los criterios de la WRB 1999

Silicio

La curva de contenido total de Si_t muestra sus valores máximos en los horizontes eluviales, llegando prácticamente al 50% en los horizontes E de ACB-I y ACB-II. Los valores mínimos se dan en los espódicos, donde se acumulan compuestos (orgánicos y oxidróxidos de Fe y Al). En las muestras de los horizontes Bw, B/C y C, el contenido de Si es de 30-35%.

En los suelos suecos, el máximo contenido en Si se observa en los horizontes E, llegando a un 42% de Si en estos niveles. Se produce un marcado descenso en el contenido al llegar al horizonte espódico, que es más acusado en SVT-I que en SVT-II (21 y 27% respectivamente). En los horizontes B y B/C el contenido aumenta con la profundidad, hasta valores de 36y 38%. En los horizontes O, la cantidad de Si es muy baja (<1%), incluso nula en el caso de SVT-II. (Fig. 9)

Titanio

En la parte superficial del perfil ACB-I se observa un incremento del contenido de Ti hasta la parte inferior del horizonte A, donde se da un máximo relativo de 0,5%. El máximo absoluto de Ti en este per-

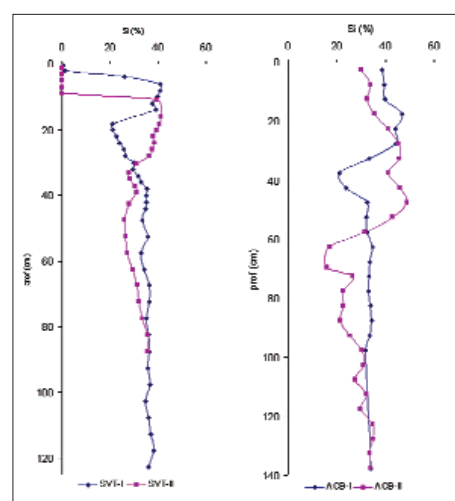


Fig. 9: % de Si medido mediante FRX en SVT y ACB

fil se da en el subhorizonte Bsh, con un valor de 0,67% en las primeras muestras del horizonte, y un máximo secundario unos centímetros más abajo. En el resto del perfil (horizontes, E, Bs, Bw y B/C) los valores son inferiores, cercanos al 0,4%. En ACB-II el mínimo contenido de Ti se observa en los horizontes iluviales (0,3%), A mayor profundidad aparecen dos máximos prácticamente de la misma magnitud (0,7%), uno en el subhorizonte Bsh, y otro en las primeras muestras del Bw. El horizonte B/C tiene un contenido medio de Ti de 0,5% (Fig.10). En SVT-I y SVT-II, la cantidad de Ti incrementa progresivamente desde la superficie del suelo, donde los contenidos en el horizonte O son próximos a 0, hasta los horizontes iluviales con un máximo de 0,8 en el espódico de SVT-I y de 0,5 en el de SVT-II. A partir de aquí se da en SVT-I una disminución del contenido en Ti hasta la el horizonte B, y se mantiene constante desde aquí hasta la base con valor de 0,3%. En SVT-II, el porcentaje de Ti no disminuye tras alcanzar su máximo en el espódico, sino que se mantiene hasta el horizonte C, en el que se da una pequeña caída (0,3.%, (Fig.10).

Plomo

Las concentraciones de Pb_t en los suelos gallegos alcanzan su máximo en el horizonte espódico con valores medios para este horizonte de $17,2 \pm 3,2 \mu g g^{-1}$. En los horizonte superficiales se da un máximo relativo, de $8,1 \pm 1,0 \mu g g^{-1}$ en el mantillo y de $7,2 \pm 3,7 \mu g g^{-1}$ en el A, sobre unos valores en la base del perfil de $12,0 \pm 4,4 \mu g g^{-1}$ (Fig.11).

En los suelos suecos la máxima concentración de Pb se da en las muestras más profundas del horizonte O, con valores máximos de $25,2 \mu g g^{-1}$ y $33,7 \mu g g^{-1}$ en SVT-I y SVT-II respectivamente, para descender bruscamente en las primeras muestras del E hasta valores próximos a $15 \mu g g^{-1}$. A partir de aquí, la tendencia a disminuir se hace más paulatina, alcanzando valores cercanos a $10 \mu g g^{-1}$ a 35-40 cm de profundidad que corresponden a la primera muestra del horizonte B/C en SVT-I y a la parte inferior de Bs en SVT-II. En la base de los perfiles las concentraciones de Pb son prácticamente constantes, con un valor medio de $11,7 \pm 1,9 \mu g g^{-1}$ (Fig.11).

Composición isotópica del Pb

En la Figura 12 se muestran las relaciones isotópicas $^{206}Pb/^{207}Pb$ de los cuatro perfiles. En el caso de los perfiles gallegos, la relación isotópica desde la base del perfil hasta unos 30-35 cm de profundidad es prácticamente constante, con un valor medio de 1.22 ± 0.01 . A partir de esta

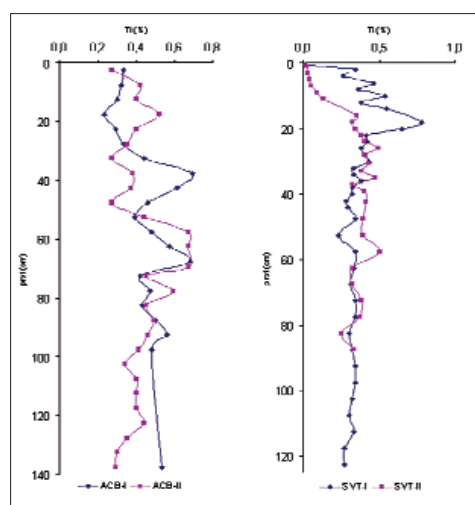


Fig. 10: % de Ti medido mediante FRX en SVT y ACB

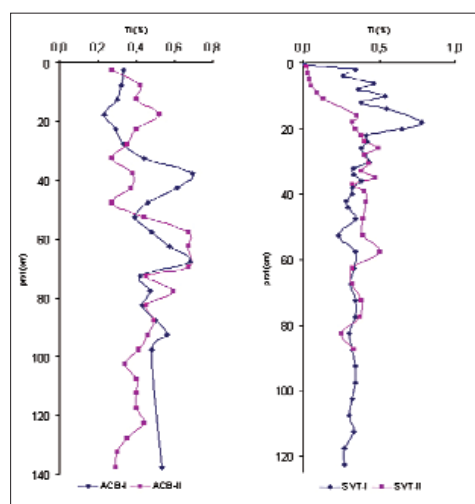


Fig.11: mg Kg-1 de Pb medido mediante FRX en SVT y ACB

profundidad hacia la superficie se observa una caída progresiva de la relación, hasta un valor de 1.18 a 5 cm de la superficie, que se acentúa en las muestras más superficiales, donde la relación isotópica alcanza valores de 1.15. En los perfiles suecos, la relación isotópica del material de partida es mucho más alta, con un valor medio de 1.82 ± 0.17 desde la base de los perfiles hasta 60 cm de profundidad. De nuevo observamos dos tendencias diferenciadas: un descenso del valor de la relación hasta 1.55 en la muestra correspondiente a 30 cm de profundidad y un incremento de la pendiente de la curva en las muestras más superficiales del horizonte E, hasta alcanzar valores de 1.15 en el O. (Fig. 12).

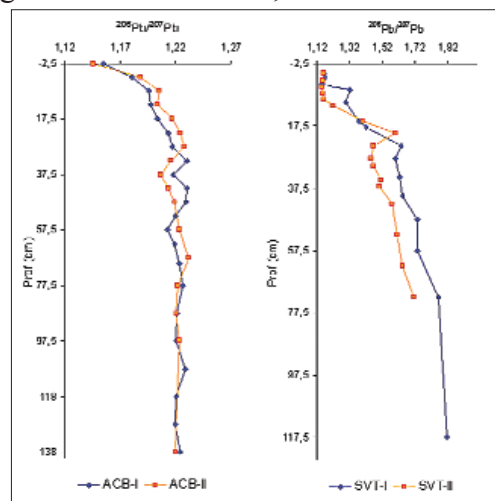


Fig.11: mg Kg-1 de Pb medido mediante FRX en SVT y ACB



III. DISCUSIÓN

III.1. FRACCIONAMIENTO DEL AL

Los complejos Al-humus de baja estabilidad (Al_{ob}) constituyen un porcentaje elevado (26-100%) del Al orgánico presente en los horizontes O y E de los suelos SVT-I y SVT-II, alcanzando valores de hasta $4 \text{ cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ (Fig. 13). Los valores máximos obtenidos en estos perfiles corresponden a las muestras más profundas del horizonte O, sin que se aprecie un incremento significativo en los horizontes iluviales. Por el contrario, en los horizontes A y E de los perfiles ACB-I y ACB-II los complejos Al_{ob} suponen menos del 20% de todo el Al unido a la materia orgánica del suelo lo que corresponde a menos de $1 \text{ cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ (Fig. 13). Se observa un máximo relativo de complejos Al-humus de baja estabilidad en las muestras inferiores del horizonte A, pero en este caso los valores máximos de todo el perfil (hasta $5.2 \text{ cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$) se encuentran en las muestras de los horizontes iluviales (Bhs y Bs).

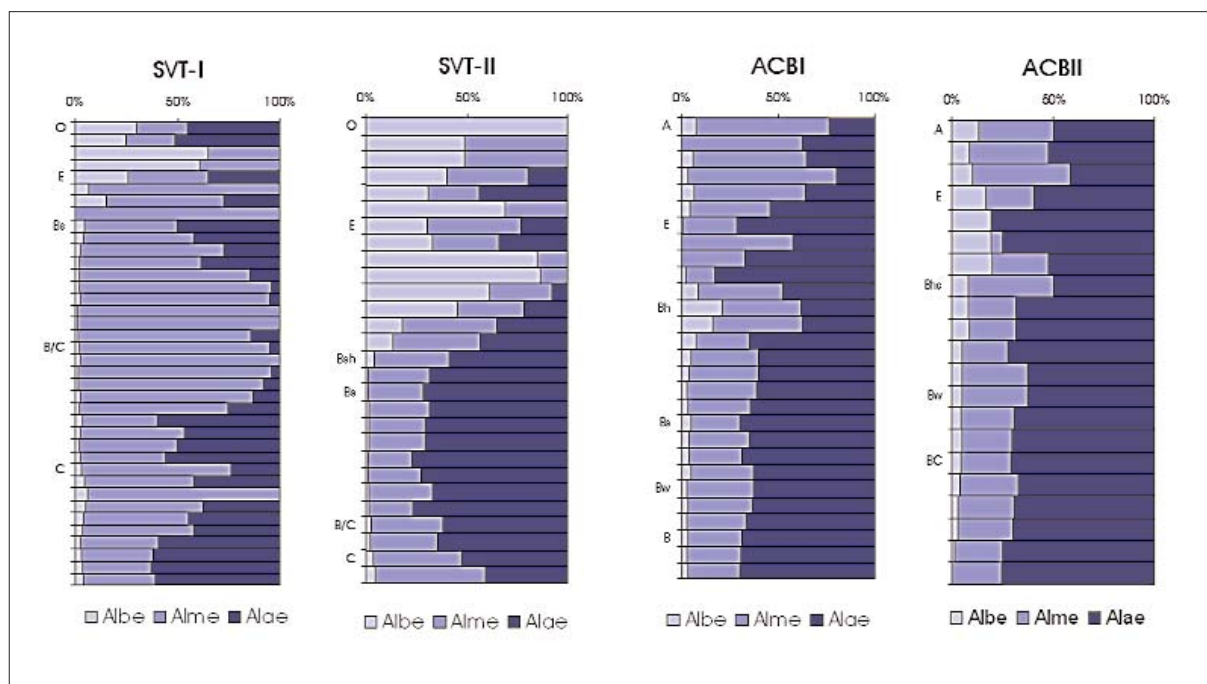


Fig 13: Fraccionamiento del Al asociado a materia orgánica, en % sobre el total de los complejos metal-humus (Alp). Albe es el Al ligado a compuestos orgánicos de baja estabilidad (extraíbles con LaCl_3 , Alme, de estabilidad moderada (extraíbles con CuCl_2), y Alae de elevada estabilidad (extraíbles con profosfato de Na)

En los horizontes O de los perfiles SVT-I y SVT-II el contenido en complejos de estabilidad media (Al_{om}) es bajo ($<4 \text{ cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$), aunque superior al observado en los horizontes E de esos mismos suelos ($<2 \text{ cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$). Los máximos en SVT-I y SVT-II corresponden a muestras de los horizontes Bs donde alcanzan valores de hasta $20 \text{ cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ (Fig. 13), lo que supone entre el 20-40% del Al asociado a la materia orgánica en SVT-II y entre el 40-90% en SVT-I. En los horizontes iluviales de SVT-I los complejos Al-humus de estabilidad media dominan la asociación entre Al y materia orgánica del suelo. Sin embargo, en los perfiles ACB-I y ACB-II, la presencia de complejos Al_{om} siguen una tendencia semejante a la mostrada por el suelo SVT-II. Los niveles máximos de estos complejos se localizan en los horizontes iluviales donde cubren un intervalo entre $10\text{-}30 \text{ cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$, constituyendo entre el 25-45% de todo el Al unido

a la materia orgánica del suelo (Fig. 13). En estos horizontes, Al_{om} es el tipo de complejo dominante en el perfil ACB-I (59-77%) mientras que en ACB-II varía entre el 37 y el 48%.

Los complejos Al-humus de alta estabilidad (Al_{oa}) están prácticamente ausentes en los horizontes O y E de los perfiles SVT-II y SVT-I (Fig. 13). En el resto de los horizontes de estos suelos, es destacable el nivel que presentan estos complejos en el horizonte Bs del perfil SVT-II (20-54 $cmol_c.kg^{-1}$) donde son el tipo dominante y suponen un 67-77% de todo el Al unido a la materia orgánica del suelo. Por el contrario, en SVT-I los complejos Al_{oa} son cuantitativamente insignificantes y sólo la muestra más superficial del horizonte Bs alcanza un valor próximo al intervalo anteriormente mencionado para SVT-II (22 $cmol_c.kg^{-1}$). Si bien con valores poco relevantes (1-5 $cmol_c.kg^{-1}$), los complejos Al_{oa} si están presentes en los horizontes A y E de los suelos ACB-I y ACB-II, constituyendo en el último de ellos el tipo de complejo metal-humus dominante en la parte superior del perfil (A, E). Además y al igual que sucede con los otros dos tipos de complejos estudiados, los complejos Al_{oa} también presentan un valor máximo en la muestra basal del horizonte A (Fig. 1). Los niveles más elevados de estos complejos en ACB-I y ACB-II se encuentran en los subhorizontes Bhs y Bs, donde varían en un intervalo algo menor que el observado en el caso de SVT-II (27-44 $cmol_c.kg^{-1}$; Fig. 13) aunque en ambos suelos constituye el complejo dominante (50-73%).

La cantidad de Al en compuestos inorgánicos amorfos ($Al_a = Al_o - Al_p$) es elevada en las muestras de l perfil SVT-I que corresponden al horizonte espódico e inferiores, con valores máximos de 1,84 % en la parte más alta del Bs. En los horizontes Bs, B/C y C de SVT-II, también aparecen este tipo de compuestos, pero en un porcentaje mucho menor (máximo de 0,51 %). En ACB-I y ACB-II no se detecta presencia de Al formando este tipo de compuestos no cristalinos.

En el caso de los perfiles ACB-I y II, la totalidad del Al extraído en oxalato está ligado a compuestos orgánicos. Por otra parte no existe Si extraíble en oxalato amónico, con lo que la formación de estos aluminosilicatos estaría fuertemente limitada. Diversos autores han señalado que en podzoles fuertemente ácidos no es probable la formación de imogolita (Chesworth y Macías, 1985), ya que las concentraciones de Al necesarias para formar este compuesto son elevadas, de 10^{-4} M a $pH=4$. Así, no se formaría imogolita en horizontes superficiales de podzoles desarrollados sobre areniscas y cuarcitas cuya pobreza en bases y en Al impediría la existencia de un sistema regulador de pH, que desciende a valores por debajo de 4 en horizontes superficiales. En los horizontes espódicos el pH es más elevado que en los horizontes superficiales (Chesworth y Macías, 1985), con lo que se podrían producir condiciones más favorables para la formación de imogolita. Datos obtenidos por otros autores (García-Rodeja y Macías, 1984; Ugolini, 1986; Macías *et al*, 1986; Manley *et al*, 1987) confirman estas observaciones, y aunque en los perfiles de Galicia desarrollados sobre materiales cuaríticos (como son ACB-I y II) no se ha detectado imogolita, sí se observa en los horizontes espódicos un incremento de las propiedades químicas relacionadas con la presencia de materiales desorganizados de naturaleza esencialmente aluminica (García-Rodeja *et al*, 1984; García-Rodeja y Macías, 1986; García-Rodeja, 1986).

Las condiciones en las que se desarrollan los perfiles SVT-I y SVT-II son más favorables a la formación de este tipo de aluminosilicatos no cristalinos. En suelos derivados de materiales de

partida más alterables sí es probable la aparición de imogolita y protoimogolita, pues el pH estaría regulado por el Al (Chesworth y Macías, 1985) En los horizontes espódicos de SVT-I y SVT-II, la relación Al_0-Al_p/Si_0 , propuesta por Farmer (1983) como un indicador de la presencia de materiales tipo alofana e imogolita en los suelos, es próxima a 2 en estos perfiles, e indicaría que existe probabilidad de formación de estos materiales.

Las formas cristalinas de Al no son frecuentes en ninguno de los cuatro perfiles, si bien en ACB-II aparecen compuestos de este tipo en el horizonte B/C, que podrían ser consecuencia de la presencia de minerales primarios debido a una menor alteración en este horizonte.

III.2. FRACCIONAMIENTO DEL FE

En los suelos suecos la cantidad de Fe ligado a materia orgánica es muy baja: en el perfil SVT-I es prácticamente inexistente, salvo pequeñas cantidades en la parte superior del perfil, nunca superiores a 0,2 %, y en el perfil SVT-II, estos compuestos son también escasos, y sólo están representados en los horizontes más profundos (Bsh, Bs, y Bw/C), y con valores de 0,2 % o inferiores. Sin embargo en los perfiles gallegos sí se dan elevadas cantidades de Fe ligado a materia orgánica en los horizontes espódicos, con valores en la muestra superior del mismo mayores que 2,5 %. Este porcentaje desciende bruscamente en las muestras más profundas, hasta un valor de 0,6 % en ACB-I y 0,3 % en ACB-II, para seguir disminuyendo paulatinamente hacia la base de los perfiles. Los mínimos se observan en los horizontes superficiales, con valores de 0,1 en los A, y de 0,01 % en los E.

La cantidad Fe en forma de compuestos inorgánicos no cristalinos ($Fe_{nc} = Fe_o - Fe_p$) en el perfil SVT-I es muy elevada. El contenido es máximo en la parte superficial del horizonte espódico (2,37 %) para disminuir luego paulatinamente con la profundidad, mientras que en los horizontes superficiales apenas se detecta. En el perfil SVT-II los valores máximos se dan también en el horizonte espódico, si bien las cantidades son muy inferiores (0,4-0,5 %). Sin embargo, en los suelos gallegos la práctica totalidad el hierro extraíble en oxalato (2,64 % y 2,91 % en ACB-I y ACB-II respectivamente) corresponde a Fe asociado a materia orgánica (Fe_p) Esto conlleva una inexistencia de compuestos inorgánicos no cristalinos.

El Fe extraído en ditionito citrato sódico (Fe_d) sigue un patrón de variación y unos valores similares a los del Fe extraído en oxalato amónico en todos los suelos, con dos excepciones: en SVT-I se observan dos fuertes incrementos en el horizonte espódico, uno de ellos coincidente con el observado para el Fe extraído en oxalato, y otro unos centímetros más abajo, por tanto el Fe que se encuentra en forma de compuestos cristalinos (Fe_c) se concentra casi exclusivamente en estos centímetros del horizonte espódico. En ACB-II, los valores de Fe_d son similares a los de Fe_o , excepto en los horizontes Bw y B/C, con lo que es en la parte inferior del perfil en la que se concentra la presencia de estos compuestos cristalinos (Fe_c).

III.3. ANÁLISIS MULTIVARIANTE

A fin de integrar la información obtenida para los cuatro podzoles, se ha llevado a cabo un análisis de componentes principales en el que se ha incluido el fraccionamiento de Al, Fe y Si, las concentraciones totales de estos elementos y las de Pb y Ti. Los resultados indican que cinco factores explican el 84% de la variabilidad observada. El primer factor (F1) explica un 42.1% de la varianza (Fig. 14) y a él se asocian la mayor parte de las formas extraíbles de Al y Fe, además de mostrar una cierta contribución las concentraciones totales de Al, Fe y Ti (Fig. 14). Los coeficientes de carga (correlación con el factor) más elevados los presentan las formas de Al-humus de moderada y elevada estabilidad (Al_{Cu} , Al_{om} , Al_p y Al_{oa} , $r > 0,8$), el Fe total (Fe_t , $r > 0,8$), el Al libre total y el Fe no cristalino (Al_n y Fe_o , $r = 0,8$), el Al no cristalino y el Fe ligado a la materia orgánica (Al_o y Fe_p , $r = 0,7$) y el Ti ($r = 0,65$). A este factor también contribuyen las formas Al-humus de baja estabilidad, aunque con coeficientes mas bajos (Al_{La} y Al_{ob} , $r = 0,6-0,7$).

Si bien en F1 todas las propiedades asociadas tienen una correlación positiva con el factor, en F2 (20,5% de la varianza) se distinguen dos grupos diferenciados (figura 15): por un lado el Al inorgánico no cristalino (Al_a), el Si extraíble en NaOH (Si_n), el Al no cristalino total (Al_o) y la proporción de complejos Al-humus de moderada estabilidad (Al-M) presentan correlación positiva ($r = 0,7-0,91$), y por otro los complejos Al-humus de baja y alta estabilidad (Al_{La} , Al_p , Al_{oa}), sus respectivas proporciones (Al-B, Al-A) y los complejos de Fe-humus (Fe_p) que presentan correlaciones negativas ($r = -0,4$ a $-0,55$).

De igual forma, en F3 (10,5% de la varianza) el Pb y la proporción de complejos Al-humus de baja estabilidad (Al-B) tienen correlaciones positivas ($r = 0,7$), mientras que la proporción relativa de elevada estabilidad (Al-A) y el Si_t muestran correlaciones negativas ($r = -0,63$ y $-0,56$). Por su parte F4 (6,5% de la varianza) está dominado por el aumento en las concentraciones de Si_t y Ti y, en parte, por el aumento de complejos Al-humus de moderada estabilidad (Al-M), aunque las correlaciones son moderadas a bajas ($r = 0,5-0,6$). Finalmente, F5 (4,6% de la varianza) está casi exclusivamente asociado a las variaciones en el Al libre cristalino (Al_c , $r = 0,75$).

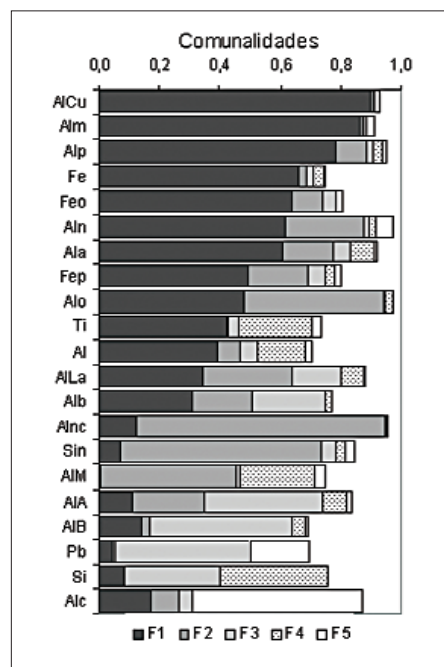


Fig. 14: Comunalidades de los 5 factores principales que explican el 84% de la varianza

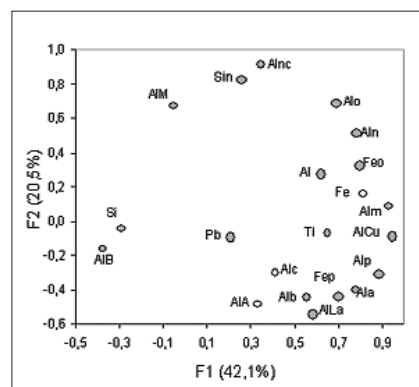


Fig. 15: Representación de las variables estudiadas en una proyección F1-F2, que explican el 62,6% de la varianza.

Dados estos resultados, F1 parece responder a la intensidad de edafogénesis (podzolización) y meteorización, ya que expresa el aumento de las formas extraíbles de Al y Fe, además de las concentraciones totales de estos elementos y, en parte, del Ti. Esta interpretación es apoyada por la relación entre las puntuaciones del eje para las muestras de los horizontes y las distintas propiedades analizadas (figura 16). Tanto las formas extraíbles de Al (figura 16A), como las de Fe (figura 16B) aumentan con el valor de F1. No obstante, con la excepción del Al_{Cu} y el Fe total, las gráficas indican la existencia de dos poblaciones muestrales distintas: una formada por ACB-I y ACB-II; y otra por SVT-I. Este último tiene un enriquecimiento relativo mayor de Al_n , Al_o y Fe_o y menor de Al_p y Fe_p que los dos podzoles de Galicia. Las muestras del horizonte espódico del suelo SVT-II de Suecia o bien aparecen en la misma población que las de los ACB o como una transición entre SVT-I y los ACB.

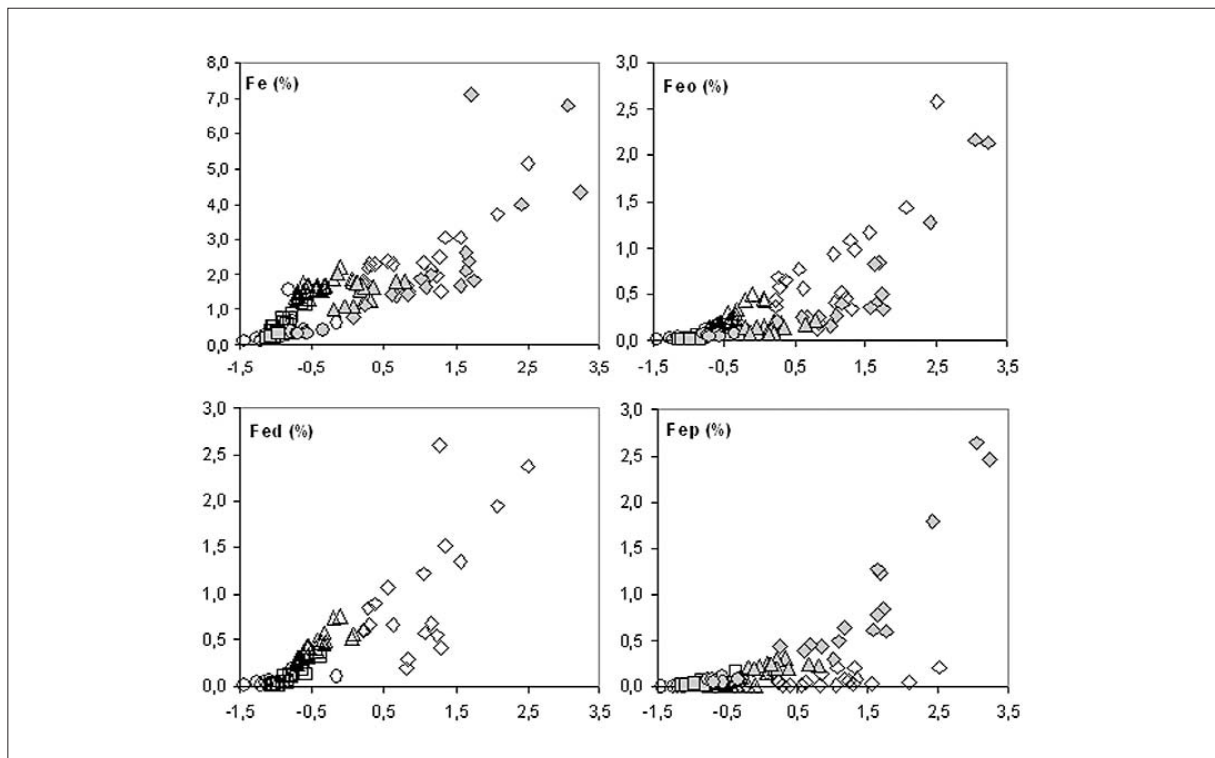


Figura 16B: Comportamiento del hierro total (Fet) y de las distintas extracciones de Fe frente a F1, (Fep en pirofosfato de Na, Feo en oxalato amónico, y Fed en ditionito citrato de Na)

En la Figura 16A también se aprecia como a pesar de que existe un aumento del Al_{La} con el valor de F1, la distribución es más heterogénea. Se pueden identificar tres poblaciones: una formada por los horizontes O, A, E y las muestras que hacen la transición entre el E y el Bhs en los ACB; otra formada por los horizontes Bs de ACB y de SVT-II, y los BwC y BC de los ACB; y una última formada por el horizonte Bs de SVT-I y los C de SVT-I y SVT-II. El descenso progresivo de la pendiente de la relación entre el primer y el tercer grupo es coherente con el descenso de los complejos Al-humus de baja estabilidad desde los horizontes superficiales hacia el horizonte espódico.

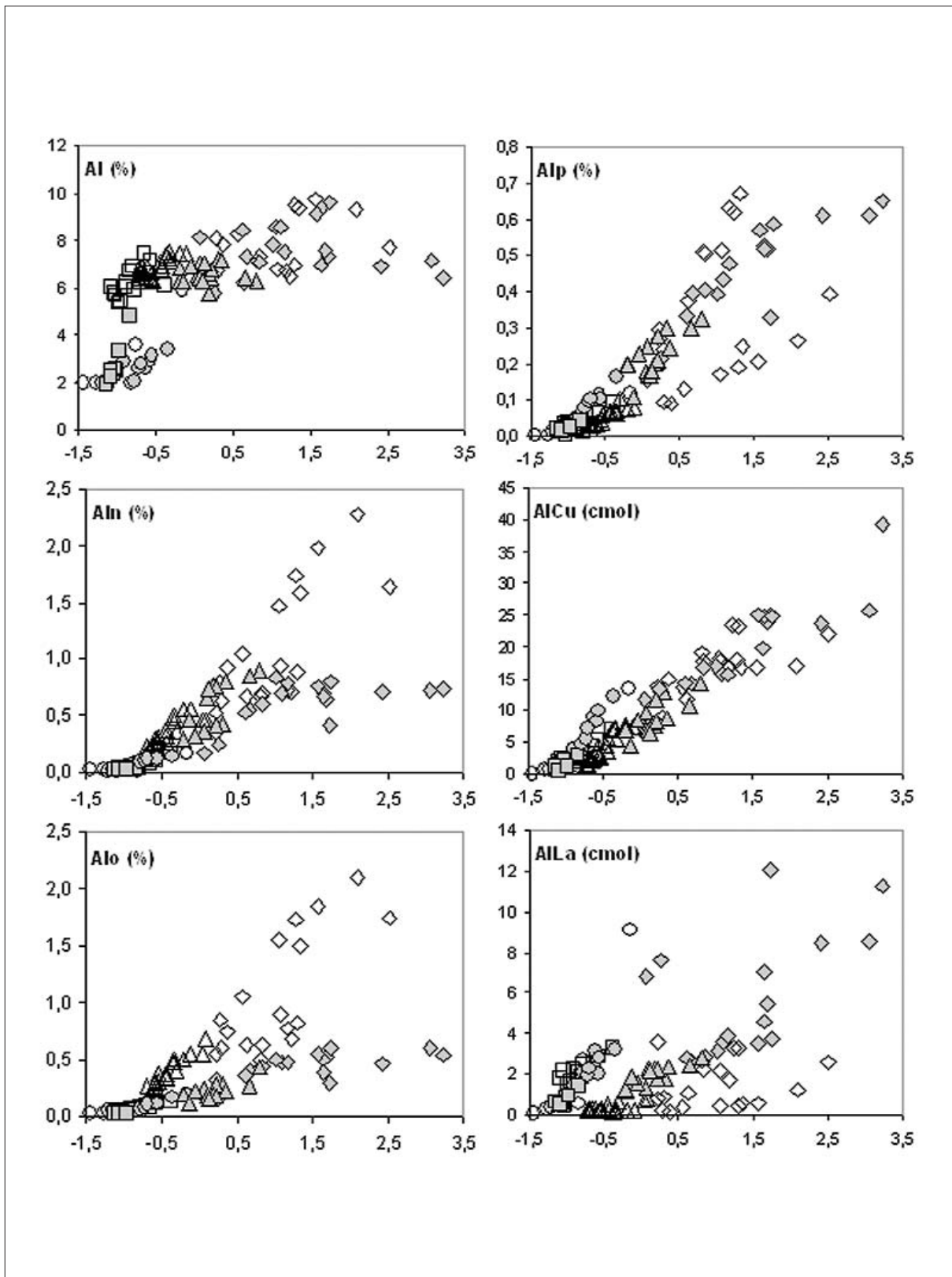


Figura 16A: Comportamiento del aluminio total (Al) y de las distintas extracciones de Al frente a F1, (AILa, extraído en LaCl₃, AICu, en CuCl₂, Alp en pirofosfato de Na, Alo en oxalato amónico, y Aln en NaOH)

En la figura 16C se puede ver, tal como se ha descrito anteriormente, que el Ti muestra una tendencia a aumentar con el valor de F1. Esto es particularmente evidente para los horizontes espódicos, lo que sugiere que parte del Ti podría ser removilizado durante la podzolización, tal como han sugerido otros autores. (Aubert *et al.*, 1977; Kabata-Pendias *et al.*, 1992) que han descrito la movilización de Ti junto al Fe y a la materia orgánica. En estos suelos, además, el Ti presenta correlaciones significativas con las formas de Fe y Al extraídas en oxalato y pirofosfato y con el Fe total, aunque no es descartable que también pueda deberse a la adsorción del mismo a los óxidos de Fe. Este resultado es similar al encontrado por Chesworth *et al.* (1998) en un estudio sobre la distribución de elementos traza en podzoles del norte peninsular.

Los horizontes E tienden a poseer concentraciones más elevadas que las esperadas por la tendencia de los espódicos, lo que indica que pueden estar coexistiendo dos mecanismos: una removilización parcial del Ti, y una concentración residual en estos horizontes, y que éste es posiblemente un mecanismo importante en la distribución de Ti en estos suelos.

Al igual que el Ti, el Pb no tiene un coeficiente de carga significativo en F1, sin embargo muestra un aumento lineal de la concentración en los ACB y en los horizontes espódicos de los suelos de Suecia. Esto sugiere que el Pb también es redistribuido durante la podzolización ((Brown, 1962; Tyler, 1981; Faure, 1986; Dörr y Munnich, 1991; Wang y Benoit, 1996)). Las elevadas concentraciones en los horizontes O y E en SVT-I y SVT-II, y las también relativamente altas concentraciones en algunas muestras de los A y E de los ACB, son las responsables de la falta de una asociación clara de este elemento con la intensidad de la podzolización en los cuatro suelos. Así pues se puede sugerir, como en el caso del Ti, que las concentraciones de Pb responden a dos mecanismos distintos: la queluvación, con un aumento de la concentración en los horizontes espódicos -muy obvia

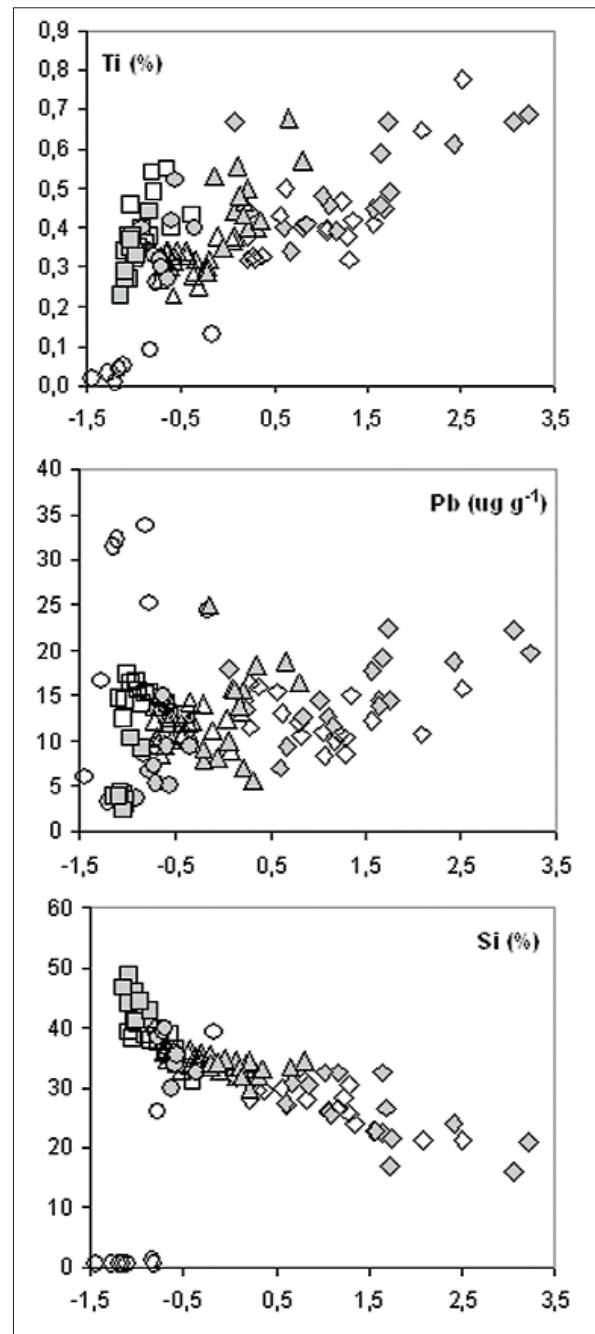


Figura 16C: Comportamiento del Ti, Pb y Si frente a F1

en los ACB-; y un enriquecimiento en los horizontes superficiales por aporte externo. Esto parece estar relacionado con la deposición de Pb procedente de la contaminación atmosférica.

Además, en la figura 16C hemos representado la variación del Si respecto a F1. De nuevo las muestras de los horizontes O se encuentran fuera de la tendencia general. El resto de las muestras de los horizontes indican que la concentración de Si disminuye al aumentar el valor de F1, sugiriendo una pérdida de Si a medida que aumenta la acumulación de Fe y Al. Este hecho apoya la interpretación de F1 como marcador de la intensidad de la edafogénesis y meteorización en los suelos estudiados, lo cual también se ve reforzado por elevada correlación entre F1 y la relación Al_o/Al_t (figura 17). La proporción de Al en forma de compuestos no cristalinos aumenta linealmente con F1, aunque este aumento es mucho mayor para el suelo SVT-I que para los ACB. Las muestras del horizonte espódico de SVT-II suponen una transición entre SVT-I y los ACB.

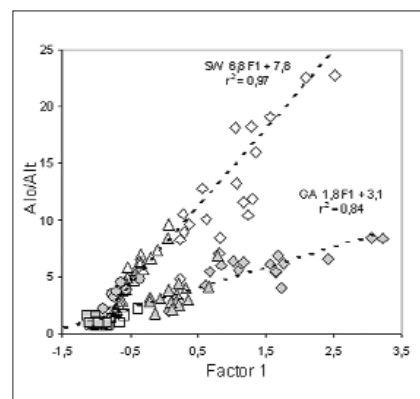


Fig. 17: Relación del índice Al_o/Al_t y el F1, para los cuatro perfiles.

F1: intensidad de la podzolización

En la figura 18A se ha representado la variación de las puntuaciones de F1 para todas las muestras de los horizontes de los cuatro podzoles. Los valores son negativos en los horizontes O, A y E de todos los suelos, aumentan abruptamente en la parte superior de los espódicos, y disminuyen progresivamente con la profundidad. En conjunto, el máximo es mayor en los espódicos de los ACB, ligeramente inferior en SVT-I y menor en SVT-II. También es observable un pequeño incremento en la base de los horizontes superficiales de ACB-I, ACB-II y SVT-II - más evidente en el último-, indicio tal vez de una criptopodzolización.

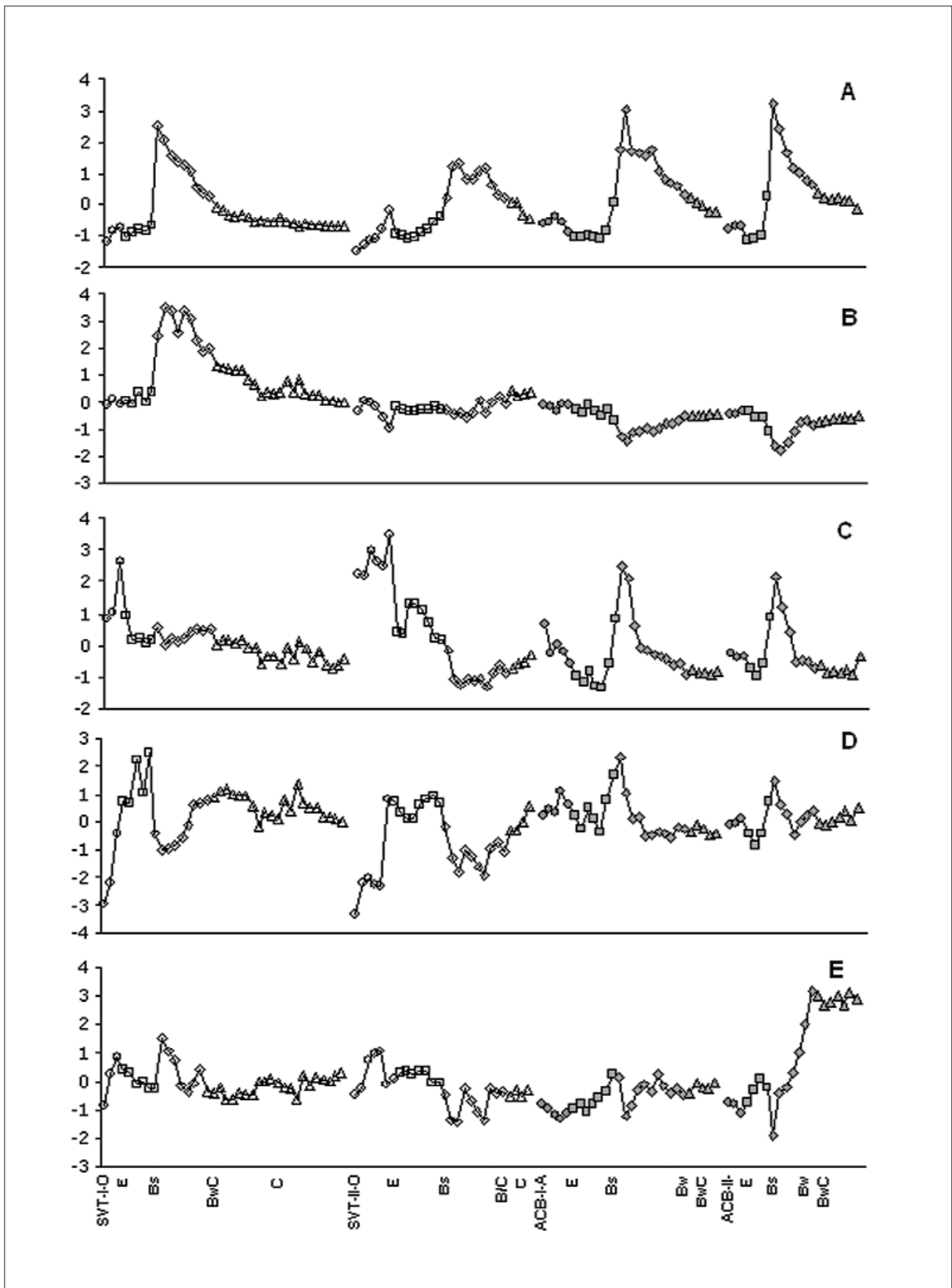


Fig 18: Puntuaciones de todas las muestras de los cuatro perfiles frente a cada uno de los factores extraídos

F2: tipo de podzolización

Las propiedades asociadas a este factor indican, como ya se ha comentado antes, una diferenciación entre el predominio de componentes inorgánicos no cristalinos y los componentes de Fe y Al ligados a la materia orgánica. Este hecho ya se deducía de las gráficas de la figura 3, en la cual los suelos ACB (I y II) y SVT-II se separan de SVT-I, y es reforzado por la distribución vertical de las puntuaciones de F2. En la figura 5B se puede apreciar como las muestras del horizonte espódico de SVT-I tienen puntuaciones positivas, debido a que presentan elevadas proporciones de Al_o , Al_a (Al inorgánico no cristalino) y de Si_n . Los otros tres suelos apenas presentan variaciones, a excepción de las puntuaciones ligeramente negativas de los horizontes espódicos de los ACB -por el mayor predominio de los complejos órgano-metálicos.

Esto se ratifica mediante la relación Al_p/Al_o , que permite estimar si son los complejos Al-humus o el Al inorgánico no cristalino (Al_a) quien domina el Al "reactivo" en estos suelos, y revela que es la fracción de Al unido a la materia orgánica del suelo la más abundante en los suelos ACB-I, ACB-II y SVT-II ($Al_p/Al_o > 0.57$). Por el contrario, en SVT-I está relación es mucho menor (< 0.2) apoyando el mencionado predominio del Al inorgánico no cristalino.

Así pues, este factor permite identificar dos tipos de podzolización en los suelos estudiados. La proyección F1/F2, que representa casi un 63% de la varianza total, ejemplifica este hecho (figura 19). Las muestras de los horizontes O, A y E se agrupan a la izquierda del espacio F1/F2, mientras que las de los horizontes subsuperficiales de SVT-I divergen hacia valores positivos de F2 y las de los ACB (I y II) hacia valores negativos. Los horizontes subsuperficiales de SVT-II, en particular el espódico, se aproximan a la tendencia de los ACB.

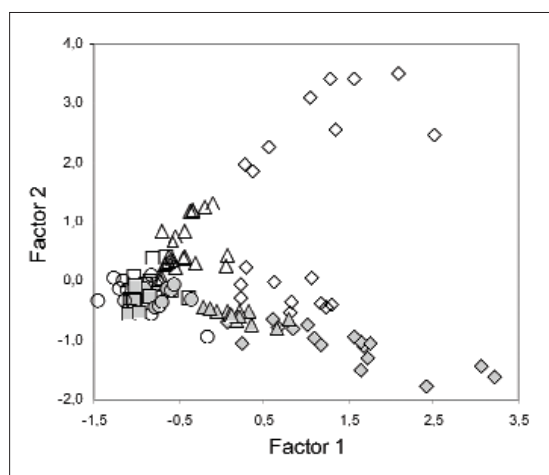


Fig. 19

F3: Plomo, Silicio y variabilidad residual de los complejos órgano-metálicos

El tercer factor muestra altas puntuaciones positivas en los horizontes O de los suelos de Suecia, en el E de SVT-II y en los horizontes espódicos de los ACB; mientras que los horizontes E y BwC de los ACB tienen puntuaciones negativas (figura 18C). Este factor separa de manera efectiva los suelos de Galicia de los de Suecia. Dicha separación se debe a que los ACB tienen máximos de concentración de Pb en los horizontes espódicos, y en SVT-I y SVT-II esto ocurre en los horizontes O.

Por otra parte, los suelos suecos poseen más Al en complejos de baja estabilidad en los horizontes superficiales que los ACB; mientras que los suelos de Galicia tienen una mayor proporción relativa de complejos Al-humus de alta estabilidad, como ya se indicó en el análisis del fraccionamiento del Al ligado a materia orgánica.

Finalmente, los horizontes E de los ACB tienen las puntuaciones más bajas de F3, dada su

mayor concentración relativa de Si, que podría estar relacionada con diferencias entre los materiales de partida de los ACB (coluvio cuarcítico) y los podzoles suecos (material morrénico, con mayor diversidad mineralógica).

F4: Acumulación de Si y Ti

Este factor se asocia a la acumulación de Si y Ti, y también muestra diferencias entre los podzoles de Galicia y Suecia (figura 18D). Anteriormente se estableció que la concentración de Ti parecía depender, en parte, de la intensidad de la podzolización (F1). También se sugirió que este proceso parecía más notorio en los suelos gallegos. Los valores de F4 confirman esta apreciación, ya que en los ACB las puntuaciones son elevadas tan sólo en los horizontes espódicos, mientras que en los suelos de Suecia tanto el Si como el Ti aumentan en los horizontes E. Así pues, mientras que en los suelos de Galicia parece haber una redistribución significativa del Ti hacia el horizonte espódico durante la podzolización, en los de Suecia su movilidad debe ser más limitada, acumulándose de forma residual en los horizontes E.

No obstante, no se puede descartar que las diferencias en la diversidad mineralógica entre los suelos de Suecia y Galicia sea un factor determinante de las diferencias observadas, tal como sucede con los procesos reflejados por F3.

F5: Al cristalino

Como ya se mencionó, la varianza explicada por F5 está dominada casi exclusivamente por el Al cristalino. Se trata de una pequeña fracción de la varianza total (4,6%) porque, como se ve en la gráfica de la figura 18E, el Al_c sólo muestra valores relativamente altos en el horizonte BwC de ACB-II.

III.4. COMPOSICIÓN ISOTÓPICA del Pb

Los valores de las relaciones isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de los cuatro perfiles indican una entrada de Pb al sistema desde la superficie, procedente de deposición atmosférica. El valor de la relación isotópica de las muestras basales (desde la base hasta 30-35 cm de profundidad) en los perfiles ACB-I y ACB-II es de $1,22 \pm 0,001$, y se considera característico del Pb litogénico en estos suelos (Fig. 12). La disminución de la relación a partir de estos 30 cm hacia la superficie indica que hasta este nivel ha llegado Pb con una relación isotópica diferente a la del material de partida, es decir, Pb de una fuente distinta a la natural, con una relación $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ más baja. Esto implica que el Pb que ingresa en el sistema suelo desde la superficie está siendo transportado en profundidad, y que en el período de tiempo que ha transcurrido desde el inicio de la deposición, el Pb ha avanzado 30-35 cm dentro del perfil (Fig. 12).

Al representar las relaciones isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de los perfiles ACB-I y II frente a la concentración de Pb (Fig. 19), observamos que la relación isotópica es independiente de la concentración de Pb en las muestras que corresponden a los horizontes BwC, Bw y Bs, y las muestras inferiores del horizonte E, lo que indica que no existe mezcla de Pb de diferentes orígenes, esto es, todo el Pb en estas muestras es de origen geogénico. Sin embargo en las muestras superficiales la relación isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ es inversamente proporcional a la concentración de Pb, lo que indica que el cambio en la relación isotópica es dependiente de la adición de Pb con una relación isotópica característica distinta a la del material de partida. Se observa además dentro de esta tendencia general a que la relación isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ disminuya, dos tendencias de pendientes diferenciadas (Fig. 19), la primera que corresponde a las muestras de los horizontes A, y las muestras más superficiales de los E, y otra que estaría condicionada por las muestras de mantillo, que tienen la relación más baja del suelo.

Las relaciones isotópicas de los perfiles SVT-I y SVT-II han sido discutidas por Klaminder *et al* (2005). La relación característica del material de partida según estos autores es muy elevada, y presenta un rango de variación muy amplio (1,55 - 2,1, Fig. 12), lo que podría deberse a la heterogeneidad del material de partida (till glaciario). Klaminder *et al* (2005) consideran que la disminución en la relación isotópica debida a la llegada de Pb de contaminación desde la superficie alcanza una profundidad de 30 cm, desde la que muestra una caída brusca hasta el horizonte O, en el que los valores son constantes debido a que todo el Pb presente es de origen antrópico (Fig. 12). Según esta interpretación, el transporte de Pb habría llegado hasta la parte superior del horizonte espódico en SVT-II, y algo más en profundidad SVT-I. Resultados similares se han obtenido para otros estudios suecos (Brännvall, 2002), con interpretaciones análogas.

Sin embargo, de una inspección más detallada de los perfiles de las relaciones isotópicas en los suelos suecos, puede darse otra interpretación a estos datos, en la que el valor del Pb litogénico sería de $1,82 \pm 0,17$ (Fig. 12), considerando sólo las muestras inferiores de cada perfil, hasta una profundidad de 60 cm. Desde esta profundidad hacia la superficie se aprecia un paulatino descenso de la relación isotópica, que sería la resultante de la mezcla del Pb geogénico con el de contaminación que es transportado hasta aquí por los compuestos orgánicos. De esta forma se producirían dos pendientes diferenciadas en la curva: una entre 60 y 30 cm, y otra, más brusca

ca, desde 30 cm hasta el horizonte O, donde la relación se hace constante. Estas dos pendientes podrían estar marcando diferentes fuentes dentro del Pb procedente de contaminación. Esta interpretación supondría que el Pb de contaminación ha penetrado en el perfil a una profundidad dos veces superior a la propuesta de Klaminder *et al* (2005).

La gráfica que representa las relaciones isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ frente a la concentración de Pb, refuerza esta segunda hipótesis (Fig. 20). En las muestras superficiales no se observa una dependencia entre la relación isotópica y la concentración de Pb. En éstas, el valor de la relación $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ es muy bajo ($1,158 \pm 0,008$), similar al estimado para el Pb de gasolinas (Brown, 1962; Sugden *et al*, 1993; Farmer *et al*, 1999), lo que indica que prácticamente el 100% del Pb medido es procedente de deposición atmosférica. El Pb procedente del material de partida ya habría sido transportado a profundidades mayores. Las muestras de los horizontes Bw y B/C, tampoco tienen una relación de dependencia con la concentración de Pb total, por lo que las variaciones en su relación isotópica se deben a la heterogeneidad del material de partida. Sólo las muestras de los horizontes E y Bs, presentan un incremento de la relación isotópica inversamente proporcional a la concentración de Pb (Fig. 20). Es en

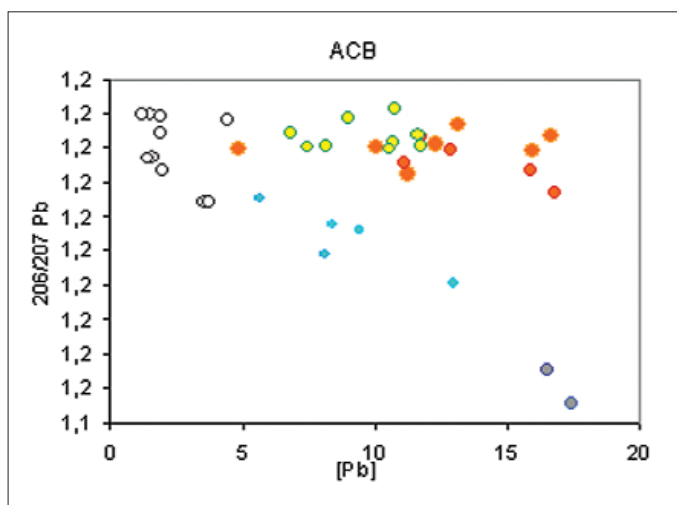


Fig. 20

estas profundidades donde todavía se detecta la señal de distintas fuentes de Pb, el geogénico y el procedente de deposición atmosférica. Otros estudios llevados a cabo en suelos forestales suecos también han detectado Pb de contaminación hasta 60 cm de profundidad, lo que apoyaría esta interpretación de los datos.

El transporte de Pb se produce acoplado al proceso de podzolización, como se deduce de las tasas de acumulación y los factores de enriquecimiento en los horizontes espódicos de los perfiles gallegos. En SVT-I y SVT-II, el enriquecimiento no es tan evidente, sin embargo numerosos estudios (Tyler, 1981; Bergkvist, 1987; Dörr y Munnich, 1991; Johansson *et al*, 1995; Wang y Benoit, 1996) demuestran que durante la podzolización, y análogamente al transporte de Fe y Al desde los horizontes eluviales hasta el espódico, se produce el transporte de otros metales, concretamente de Pb, asociado a los compuestos orgánicos. En los trabajos de Klaminder *et al* (2005) con los mismos suelos estudiados aquí, se descartan otros mecanismos de transporte tales como lixiviación o transporte de partículas, distintos de los provocados por el proceso de podzolización, ya que el tiempo de residencia del Pb en la capa orgánica es de 200 años, mientras que en el horizonte espódico es de varios miles de años. Esto demostraría que el Pb está siendo transportado desde los horizontes superficiales y retenido en el horizonte espódico mediante un mecanismo mucho más lento que la lixiviación o la migración de partículas en el perfil.

III.5. INTENSIDAD DEL PROCESO EDAFOGENÉTICO

Mediante esta caracterización del transporte de Pb en podzoles, y conociendo la cronología de la contaminación por deposición atmosférica a lo largo de la Historia y la Prehistoria, se puede estimar la velocidad de transporte del Pb de contaminación en los suelos, y por lo tanto, estimar una tasa media aproximada de podzolización por unidad de tiempo, lo que nos daría una medida de la intensidad del proceso en distintos ambientes, bien entendido que la podzolización ocurre en mayor o menor medida según las condiciones ambientales son más o menos favorables.

Por otra parte, si la acumulación en un registro es proporcional a la cantidad de metal emitido a la atmósfera, se puede establecer una relación entre la concentración de metal medida en ese registro y la historia de la contaminación derivada de las actividades antrópicas.

Archivos naturales, tales como sedimentos lacustres o turberas, proporcionan un registro mediante el que podemos determinar tasas de deposición atmosférica y averiguar en qué medida estas contribuciones ocurrieron debido a la creciente industrialización a lo largo de la Historia. Estudios de los flujos, tasas de acumulación y factores de enriquecimiento, y relaciones isotópicas del Pb realizados en Suecia y en Galicia sobre turberas localizadas en puntos alejados de focos de contaminación (Renberg *et al.* 1994, 2000, 2001, 2002; Headley, 1996; Bränvall *et al.*, 1997, 1999, 2001a; Martínez Cortizas *et al.*, 1997, 2002a, b; Rosman *et al.* 1998; Bindler *et al.* 1999, Klaminder *et al.*, 2003) demuestran la existencia de contaminación de largo recorrido, y establecen una cronología para esta contaminación. Renberg *et al.* (1994) datan el inicio de la contaminación de larga distancia por Pb en Suecia hace 2600 años (ver Bindler y otros). En Galicia, Martínez Cortizas *et al.* (1997) y Kylander *et al.* (2005) marcan el inicio de la contaminación atmosférica por Pb -mediante registros de turberas- hacia el 3000 BP. En la figura 21, se representan las relaciones isotópicas de la turbera Pena da Cadela y las cantidades de polen arbóreo, frente a un eje cronológico. El descenso sistemático en las relaciones isotópicas comienza en el 1000 BP, aproximadamente.

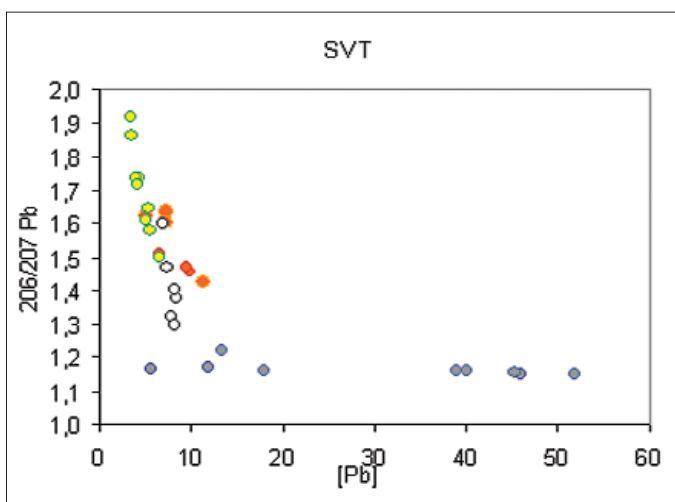


Fig. 21

Estos resultados coinciden con los obtenidos en otros registros ambientales europeos (Shotyk *et al.*, 1998, hielos de Groenlandia). Así, se puede establecer una fecha para el comienzo de la contaminación por Pb, hace unos 2800-3000 años.

Teniendo en cuenta esta cronología de la deposición atmosférica, en los suelos gallegos el Pb de contaminación habría avanzado 30-35 cm en el perfil en los últimos 3000 años, lo que

supondría una velocidad de transporte de 1,0-1,1 cm por cada 100 años. Cabe destacar, que según esta estimación el Pb procedente de las actividades humanas en los dos últimos siglos, esto es, en la revolución industrial y el s.XX, se encontraría en los 2-2,2 cm superficiales del suelo, lo que coincide con el análisis de la curva de relaciones isotópicas de ACB-I y II y con el tiempo medio de residencia estimado para el Pb en los horizontes superficiales en suelos (Klaminder *et al*, 2005). En Suecia, el inicio de la contaminación data de hace 2600 años. Siguiendo la interpretación de Klaminder *et al* (2005), y las variaciones de las relaciones isotópicas revelan que el el Pb habría avanzado 30 cm en este lapso de tiempo, lo que supondría una tasa de transporte de 1,17 cm por siglo, luego una intensidad estimada de podzolización comparable a la de los suelos gallegos. No obstante si, según la interpretación alternativa sugerida anteriormente, el Pb de contaminación llega hasta 60-65 cm el transporte en los perfiles SVT-I y SVT-II sería de 2-3 cm por siglo, es decir, dos veces mayor que la de los suelos gallegos. Así, el Pb depositado desde la atmósfera durante los dos últimos siglos estaría en los 5 cm superiores en el caso de Suecia, lo que concuerda con las gráficas de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de estos dos perfiles.

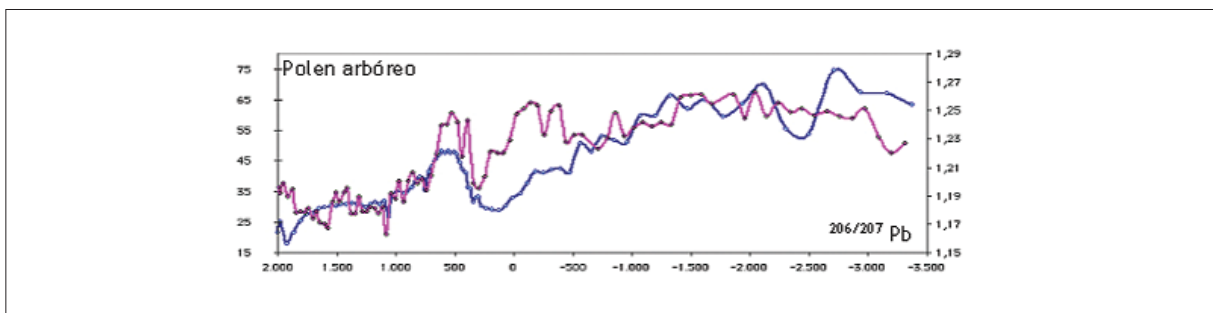


Fig. 22



IV. CONCLUSIONES

IV.1. SOBRE LA PODZOLIZACIÓN

Con todo lo anteriormente comentado sobre el fraccionamiento de Fe y Al, metales característicamente involucrados en la podzolización, se pueden establecer ciertas hipótesis sobre las diferencias entre los mecanismos que intervienen en el proceso en Suecia y en Galicia. Las condiciones climáticas condicionan la formación de un horizonte O en los perfiles suecos, mientras que en los gallegos, la temperatura relativamente más alta provoca una mayor descomposición del material vegetal depositado en la superficie, y se desarrolla un horizonte A. Esta diferencia de las condiciones ambientales podría ser un condicionante de las propiedades de los compuestos que migran a través de los suelos. La cantidad de materia orgánica no representa una diferencia importante entre los perfiles SVT y ACB (con la salvedad del horizonte O). Sí aparecen diferencias si consideramos el tipo de compuestos metal-humus que se detectan en los perfiles. Los compuestos organometálicos de baja estabilidad tienen un papel importante como agentes en el mecanismo de eluviación en el caso de los perfiles SVT, sin embargo, en ACB los compuestos predominantes en los horizontes eluviales son los de alta estabilidad. Así que el transporte en ACB podría ocurrir asociado a este tipo de compuestos menos lábiles, o bien estar produciéndose mediado por complejos de baja estabilidad que se humifican durante el proceso de transporte, en cuyo caso los complejos organometálicos de alta estabilidad detectados serían un producto de esta humificación.

Sin embargo, en el mecanismo de acumulación las diferencias no se pueden asimilar a las condiciones ambientales en las que se desarrollan los suelos. En los perfiles ACB-I y II, y en SVT-II, la acumulación en el horizonte iluvial se produce en forma de complejos metal-humus principalmente de elevada estabilidad, mientras que en SVT-I, se acumulan de forma preferente compuestos inorgánicos de bajo grado de orden. En este sentido, la formación de materiales de tipo imogolita estaría impedida en el caso de los suelos gallegos, debido a un pH excesivamente bajo, y a la escasa cantidad de Si disponible. Sí podría darse en el caso de los suelos suecos, ya que la presencia de minerales más alterables proporcionaría mayores cantidades de Al y Si, que permitirían la formación de este tipo de compuestos, con mayor probabilidad en SVT-I que en SVT-II.

En todo caso, se descarta que el transporte esté ocurriendo mediado por compuestos inorgánicos, ya que en los horizontes eluviales la concentración de Si reactivo es muy baja, insuficiente para la formación de aluminosilicatos.

Por lo tanto, podemos diferenciar dos tipos de podzolización, atendiendo a la naturaleza de los materiales que se acumulan. En uno de ellos, el Al y el Fe se acumulan en el espódico en forma de compuestos organometálicos. En el segundo la acumulación de compuestos orgánicos no está favorecida, dando paso a la formación de compuestos inorgánicos no cristalinos, que se acumulan en el horizonte iluvial.

Sobre el proceso de podzolización se solapan otros mecanismos edafogénicos, como la alteración o la translocación de componentes del suelo, que pueden modificar el comportamiento esperado de ciertas variables. En el caso del Si, a pesar de ser considerado como conservativo en este tipo de sistemas, se pone de manifiesto una disminución del contenido de este elemento en los suelos con el incremento de la intensidad del proceso, lo que interpretamos como la consecuencia de una mayor alteración.

IV.2. SOBRE EL TRANSPORTE DE Pb EN LA PODZOLIZACIÓN

Acoplado al proceso de podzolización se produce el transporte de Pb desde los horizontes superficiales hacia el espódico, tanto el que procede de la meteorización del material de partida como el procedente de otras fuentes externas.

El estudio de las relaciones isotópicas muestra que se está produciendo una entrada de Pb en el perfil por deposición atmosférica, con una relación isotópica característica inferior a la del material de partida. Este Pb que entra desde la superficie está siendo transportado en profundidad, lo que modifica la relación isotópica natural del suelo. En los podzoles gallegos el Pb con relación isotópica distinta se detecta hasta 30-35 cm de profundidad, mientras que en los suelos suecos existen dos posibles interpretaciones según la relación isotópica característica del material de partida que se considere. Klaminder *et al* (2005) toman como relación típica para estos perfiles el intervalo 1,5-2,1 en el que se pueden incluir todas las muestras que están a una profundidad mayor de 30 cm. De esta forma, el Pb transportado sólo habrá avanzado esta distancia dentro del perfil. Si consideramos como relación característica la calculada para los horizontes B/C y C de los dos suelos, la profundidad a la que habrá llegado el Pb transportado sería de 60-65 cm.

IV.3. SOBRE LA INTENSIDAD DEL PROCESO DE PODZOLIZACIÓN

El transporte de Pb proporciona la posibilidad de utilizar este elemento como marcador de la velocidad a la que se mueven los complejos metal-humus en el perfil, es decir, la intensidad con la que se produce el proceso de podzolización. Aplicando la cronología de la contaminación por deposición atmosférica establecida según distintos autores mediante el estudio de turberas y otros registros para Galicia y Suecia, se puede determinar que la deposición de Pb de contaminación atmosférica a los suelos se produce desde hace 2800-3000 años. Por lo tanto, el Pb habrá sido transportado a una velocidad aproximada de 1 cm por año en los podzoles gallegos. En los suelos suecos la estimación más conservadora establece una la tasa de transporte similar a la de los suelos de Galicia, lo que supondría una intensidad de podzolización comparable en ambos sitios. Sin embargo, considerando las estimaciones de la segunda hipótesis, la tasa de transporte en estos suelos sería hasta dos veces mayor que en los gallegos.

A la vista de estos resultados, se hace necesario una ampliación del estudio mediante el análisis de las relaciones isotópicas de otros suelos sobre diferentes materiales de partida y en condiciones distintas, para una mayor comprensión de la dinámica del transporte de Pb, los mecanismos y compuestos responsables del mismo, y averiguar qué otros procesos edafogénicos intervienen. para, de esta forma, profundizar en el conocimiento del proceso de podzolización.



V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilar, J., Benayas, J., Macías, F. (1980): Procesos de edafogénesis. I. Podsolización. *An. Edaf. Agrob.* 39, 1895-1922.
- Alias, J.L., Pérez Pujalte, A. (1968): Placaquods dl Norte de Galicia. Características macromorfológicas y analíticas generales. *An. Edafol. Agrobiol.* XXVII, 663-680.
- Aubert, H. y Pinta, M. (1977): Trace elements in soils. *Elsevier*, Amsterdam, 395 p.
- Ault W. U., Senechal R. G. and Erlebach W. E. (1970) Isotopic composition as a natural tracer of lead in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 4, 305-313.
- Bacon JR, Jones KC, McGrath SP, Johnston AE (1996) Isotopic character of lead deposited from the atmosphere at a grassland site in the United Kingdom since 1860. *Environ Sci Technol* 30:2511–2518
- Bacon, Vinogradoff, Farmer, Dunn, Graham (2006): Sequential extraction combined with isotope analysis as a tool for the investigation of lead mobilisation in soils: Application to organic-rich soils in an upland catchment in Scotland. *Environmental Pollution* 141 (2006) 469e481
- Bain, D.C., Mellor, A., Robertson-Rintoul, M.S.E., Buckland, S.T., 1993. Variations in weathering processes and rates with time in a chronosequence of soils from Glen Feshie, Scotland. *Geoderma* 57, 275–293.
- Barett, L.R., Schaetzl, R.J., 1992. An examination of podzolization near Lake Michigan using chronofunctions. *Can. J. Soil Sci.* 72, 527–541.
- Bascomb, C.L. (1968). Distribution of pyrophosphate iron and organic carbon in soils of various groups *Journal of Soil Science* 19, 251-256.
- Bergkvist B. (2001) Changing of lead and cadmium pools of Swedish forest soils. *Water Air Soil Pollut: Focus* 1, 371-383.
- Bergkvist, B., Folkesson, L., Berggren, D. (1989): Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr and Ni in temperate forest ecosystems. A literature review. *Springer Science*, 47, 3-4, 217-286.
- Berthelsen B. O., Steinnes E., Solberg W. and Jingsen L. (1995) Heavy metal concentrations in plants in relation to atmospheric heavy metal deposition. *J. Environ. Qual.* 24, 1018-1026.
- Bindler and Maja-Lena Brännvall (2001) Using the historical atmospheric lead-deposition record as a chronological marker in sediment deposits in Europe Ingemar Renberg,* Richard *The Holocene* 11,5 pp. 511–516
- Bindler R., Brännvall M.-L., Renberg I., Emteryd O. and Grip H. (1999) Natural lead concentrations in pristine boreal forest soils and past pollution trends: a reference for critical load models. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3362-3367.
- Bindler R., Klarqvist M., Klaminder J. and Förster J. (2004a) Does within-bog spatial variability of mercury and lead constrain reconstructions of absolute deposition rates from single peat records? The example of Store mosse, Sweden. *Global Biogeochem. Cy.* 18, Art.no.GB3020.
- Bindler R., Renberg I., Klaminder J. and Emteryd O. (2004b) Tree rings as Pb pollution archives? A comparison of ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb isotope ratios in pine and other environmental media. *Sci. Total Environ.* 319, 173-183
- Blakemore, L.C., Searly, P.L., Daly, B.K. 1981. Soil Boreu Laboratory Methods. A. Methods for Chemical Analysis of Soils. New Zealand Soil Boreau, Scientific Report 10a
- Borggaard, O (1988): Phase identification by selective dissolution techniques. In J.W. Stucki, B. A. Goodman and U. Schwertmann (eds.), Iron in soils and Clay Minerals, D. *Reidel Publishing Company*, Dordrecht, pp 83-98.
- Brännvall M.-L., Bindler R., Emteryd O. and Renberg I. (2001a) Vertical distribution of atmospheric pollution lead in Swedish boreal forest soils. *Water Air Soil Pollut. Focus* 1, 357-376.12
- Brännvall M.-L., Bindler R., Emteryd O., Nilsson M. and Renberg I. (1997) Stable isotope and concentration records of atmospheric lead pollution in peat and lake sediments in Sweden. *Water Air Soil Pollut.* 100, 243-252.
- Brännvall M.-L., Bindler R., Renberg I., Emteryd O., Bartnicki J. and Billström K. (1999) The Medieval metal industry was the cradle of modern large-scale atmospheric lead pollution in northern Europe. *Environ. Sci. Technol.* 33, 4391-4395.

- Brännvall M.-L., Kurkkio H., Bindler R., Emteryd O. and Renberg I. (2001b) The role of pollution versus natural geological sources for lead enrichment in recent lake sediments and surface forest soils. *Environ. Geol.* 40, 1057-1065.
- Brill, R.H. y Wampler, J.M. *Am. Journal of Archaeology*, 1967, 71, 63-77.
- Brown J. S. (1962) Ore leads and isotopes. *Econ. Geol.* 57, 673-720.
- Buurman, P y Van Reeuwijk, L.P. (1984): Proto-imogolite and the process of podzol formation: a critical note. *Journal of Soil Science*, 35, 447-452.
- Buurman, P. *Podzols*. Van Nostrand Reinhold *Soil Science Series* 450 pp.
- Buurman, P., Duran, B., Jongmans, A.G., vanBergen, P.F., and Van Laggen, B. (2002). Changes in soil organic matter in podzols with lowered groundwater – pyrolysis-GC/MS and micromorphology. 17th World Congress of Soil Science, Bangkok. Transactions paper 286, 1-10.
- 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*.
- Buurman, P; Jongmans, A.G, (2002) Podzolization – An additional paradigm *Edafologia*, Vol. 9 (2), pp. 107-114.
- Camarero, L., et al., (1998): Historical variations in lead fluxes in the Pyrenees (northeast Spain) from a dated lake sediment core. *Water Air and Soil Pollution*, **105**(1-2): p. 439-449.
- Cheburkin, A.K. y Shotyky, W. (1996): A 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., 1973. The parent rock effect in the genesis of soil. *Geoderma* 10, 215–225.
- Chesworth, W., García-Rodeja, E., Martínez Cortizas, A., Macías Vázquez, F. (1998): Trace elements in podzols from Northern Spain. Proceeding of the 16th International Congress of Soil Science, Montpellier, France. CD. Proceeding of the Commission on the Holocene, Sevilla, 139-142.
- Chesworth, W., Macías F., García-Rodeja, E. (1982): Studies in the Geochemistry of podzolisation. Prog. Rep. (1982) sci. Dept. Land-Resource University of Guelph, Guelph, Ontario Canada.
- Chesworth, W; Macías F; García-Rodeja (1985): pe, pH and podzolisation. *Am. J. Science* 285: 128-146
- DeConinck, F. (1980). Major mechanisms in formation of spodic horizons. En Bullock P. and Murphy, C.P. *Soil Micromorphology Academic Public*. Berkhamsted, Herts, 2: 389-417.
- DeConinck, F., Righi, D. (1983): Podzolisation and the spodic horizons. *Geoderma* 24: 101-128
- Dimbleby, G.W., Gil, J.M., 1955. The occurrence of podzols under deciduous woodland in the New Forest. *Forestry* 28, 95–106.
- Dörr H. and Münnich K.O. 1991. Lead and cesium transport in European forest soils. *Water Air Soil Pollut.* 57(58): 09–818.
- Emmanuel, S y Erel, Y (2002): Implications from concentrations and isotopic data for Pb partitioning processes in soils *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 14, pp. 2517–2527,
- Fábregas, R. (1960): Introducción al estudio de los suelos naturales asturianos. El podsol del N de España. Tesis Doctoral. Univ. de Santiago .
- FAO-Unesco, 1997. Soil Map of the World. ISRIC, Wageningen, The Netherlands.
- Farmer JG, Eades LJ, MacKenzie AB, Kirika A, Bailey-Watts TE (1996) Stable isotope record of lead pollution in Loch Lomond sediments since 1630 AD. *Environ Sci Technol* 30 :3080–3083
- Farmer V.C (1984): Distribution of allophane and organic matter in podzol B horizons: reply to Buurman & Van Reeuwijk. *Journal of Soil Science*, 35, 453-458.
- Farmer V.C, Russell J.D, Berrow M.L (1980) Imogolite and proto-imogolite allophane in spodic horizons - evidence for a mobile aluminum silicate complex in podzol formation. *Journal Of Soil Science* 31 (4): 673-&
- Farmer, V.C., 1982. Significance of the presence of allophane and imogolite in podzol Bs horizons for podzolization mechanisms: a review. *Soil. Sci. Plant Nutr.* 28, 571–578.

- Farmer, V.C., and Lumsdon, D.G. (2001). Interactions of fulvic acid with aluminium and a proto-imogolite sol: the contribution of E-horizon eluates to podzolization. *European J. Soil Sci.* 52:177-188.
- Farmer, V.C., Skjemstad, J. O., Thompson C. H. (1983): Genesis of humus B horizons in hydromorphic humus podzols *Nature* 304, 342 – 344. doi:10.1038/304342a0
- Faure, G. (1986) Principles of isotope geology. *John Wiley & Sons*
- Fernández Marcos M.L., Macías, F. Guitián Ojea, F. (1980): Estudio comparativo de los métodos de obtención de la solución del suelo: Aplicación al estudio de la solución de suelos podsólicos de Galicia. *An. Edafol. Agrobiol.*, 39: 1587-1607.
- Franzmeier, D.P., Whiteside, E.P., 1963b. A chronosequence of podzols in northern Michigan: II. Physical and chemical properties. *Mich. Q. Bull.* 46, 20–36.
- 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.
- García-Rodeja, E y Macías, F. (1984): Caracterización de los suelos ácidos (Podsoles-Andosoles-Suelos aluminicos) de Galicia. Relación con los procesos edafo-químicos. I Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo, 589-602.
- García-Rodeja, E. (1983). Componentes no Cristalinos en Suelos de Galicia. Distribución, Naturaleza y Propiedades. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago.
- García-Rodeja, E. (1985): Materiales de bajo grado de orden (imogolita y geles aluminicos) en alteraciones y suelos podsólicos derivados de rocas graníticas de Galicia. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe.* 10:191-208.
- García-Rodeja, E., Monterroso, C. Martínez, A. (1998): Podsoles de áreas costeras del MW de España. *Sci. Reg. N° 2421 Symposium n° 42, poster.*
- Giesler, R., Ilvesniemi, H., Nyberg, L., van Hees, P., Starr, M., Bishop, K., Kareinen, T., Lundström, U.S., 2000. Distribution and mobilization of Al, Fe, and Si in three podzolic soil profiles in relation to the humus layer. *Geoderma* 94, 249– 263.
- Guía para la Descripción de Perfiles (FAO, 1968).
- Guitián Ojea, F. (Coord.) (1992): Atlas geoquímico de Galicia. Consellería de Industria e Comercio, Dirección Xeral de Industria.
- Guitián Ojea, F. et al., (1964, 1965, 1967, 1968): Suelos Naturales de la provincia de Santander. Ed Excma. Dip. Prov. De Santander.
- Guitián, F. y Carballas, T. (1968,): Suelos de la zona húmeda española. IV. Podsoles. *Anal. Edafol. Agrobiol.* XXVII, 747-781.
- Hamelin, B., F. Grousset, and E.R. Sholkovitz, Pb isotopes in superficial pelagic sediments from the North Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990. **54**: p. 37-47.
- Holmgren, G.G.S., 1967. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 31, 210–211.
- Hong S. M., Candelone J.-P., Patterson C. C. and Boutron C. F. (1994) Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution 2 millennia ago by Greek and Roman civilizations. *Science* 265, 1841-1843.
- Hopper J. F., Ross H. B., Sturges W. T. and Barrie L. A. (1991) Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead. *Tellus* 43B, 45-60.
- Johnson C.E., Siccama T.G., Driscoll C.T., Likens G.E. and Moeller R.E. 1995. Changes in lead biogeochemistry in response to decreasing atmospheric inputs. *Eco. App.* 5: 813–821.
- Johnson, C. E. and R. J. Petras (1998). Distribution on Zinc and Lead fractions within a Forest Spodosol. *Soil Sci. Am. J.* 782 – 789
- 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.
- Juo, A.S.R. And Kamprath, E.J. (1979). Coper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminium pool in acid soils. *Soil Science Society of America Journal.* 43:35-38.

- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H.(1992): Trace elements in Soils and Plants. *CRC Press*, 365 p.
- Keinonen M (1992) The isotopic composition of lead in man and the environment in Finland 1966–1987 : isotope ratios of lead as indicators of pollutant source. *Sci Total Environ* 113 :251–268
- Klaminder, J., Bindler, R., Emteryd, O., Renberg, I. (2006): Estimating the mean residence time of lead in the organic horizon of boreal forest soils using ²¹⁰Pb, stable lead and a soil chronosequence. *Biogeochemistry* 78: 31–49
- Klaminder, J., Bindler, R., Laudon, H., Bishop, K., Emteryd, O., Renberg, I. (2005): Flux rates of atmospheric lead pollution within soils from a small catchment in northern Sweden and their implication for future stream water quality. Submitted manuscript.
- Kylander M. E., Weiss D., Martinez Cortizas A., Spiro B., Garcia-Sanchez R. and Coles B. J. (2005) Refinding the pre-industrial atmospheric Pb isotope evolution curve in Europe using a 8000 year old peat core from NW Spain. *Earth Planet Sci. Lett.*
- Lundstrom, U.S., 1993. The role of organic acids in soil solution chemistry in a podzolized soil. *J. Soil Sci.* 44, 121–133.
- Lundström, U.S., van Breemen, N., Bain, D.C., van Hees, P.A.W., Giesler, R., Gustafsson, J.P., Ilvesniemi, H., Karlton, E., Melkerud, P.A., Olsson, M., Riise, G., Wahlberg, O., Bergelin, A., Bishop, K., Finlay, R., Jongmans, A. G., Magnusson, T., Mannerkoski, H., Nordgren, A., Nyberg, L., Starr, M., Strand, L.T., 2000. Advances in understanding the podzolization process resulting from a multidisciplinary study of three coniferous forest soils in the Nordic countries. *Geoderma* 94, 335– 353.
- Macías, F. (1980): Características micromorfológicas de podsoles y suelos podsólicos de la zona húmeda española. *An. Edaf. Agrob.* 39, 879-898.
- Macías, F. and R. Calvo de Anta (1993): Influencia del material geológico en el establecimiento de umbrales de referencia para los estudios de contaminación de metales pesados en suelos de Galicia *Cuadernos del Laboratorio Xeolóxico de Laxe.* 117-120
- Macías, F., Fernández-Marcos, M.L., Chesworth, W. (1987): Transformations mineralogiques dans les Podzols et sols podzoliques de la Galice (NW Espagne). In Podzols et Podzolisation. (Ed. Righi, D. & Chauvel, A.) AFES. 163-177.
- 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.
- Macías, F; García Paz, C; Silva Hermo, B; García-Rodeja, E; Tabeada Rodríguez, T. (1988): Micromorfología y génesis de podsoles y suelos podsólicos *An. Edaf. Agrob.* 47, 431-474.
- 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., Pontevedra, X., Nóvoa, J.C., García-Rodeja, E. 1997. *Water Air and Soil Pollut.*, 100: 387-403.
- Martínez Cortizas, A., E. García -Rodeja Gayoso, et al. (2002). Peat bog archives of atmospheric metal deposition. *The Science of the Total Environment* 292(1-2):1-5
- Martinez-Cortizas A, Pontevedra-Pombal X, Nóvoa Muñoz J.C., Garcia-Rodeja E (1997) Four thousand years of atmospheric Pb, Cd, and Zn deposition recorded by the ombrotrophic peat bog of Penido Vello (northwestern Spain). *Water Air Soil Pollut* 100 :387–403
- Martinez-Cortizas A., Garcia-Rodeja E., Pontevedra Pomba X., Novoa Munoz J. C., Weiss D., and Cheburkin A. K. (2002) Atmospheric Pb deposition in Spain during the last 4600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as archive. *Science of the Total Environment* 292, 33–44.

- McKeague, J.A., Brydon, J.E., Miles, N.M., 1971. Differentiation of forms of extractable iron and aluminium in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35, 33–38.
- McKeague, J.A., De Connick, F., Franzmeier, D.P., 1983. Spodosols. In: Wilding, L.P., Smeck, N.E., Hall, G.F. Eds., *Pedogenesis and Soil Taxonomy*. Elsevier, pp. 217–252.
- McKeague, J.A., Ross, G.J., and Gamble, D.S. (1978). Properties, criteria of classification and genesis of Podzolic Soils in Canada. In: W.C. Mahaney (Ed.), *Quaternary Soils*, 27-60 Geo Abstracts, Norwich.
- Mehra, O.P. y Jackson, M.L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. 7th Natl. Conf Clays and Clay Minerals. pp 317-327
- Miller, E.K., Blum, J.D., Friedland, A.J., 1993. Determination of soil exchangeable cation loss and weathering rates using strontium isotopes. *Nature* 362, 438– 441.
- Miller, E.K.; and Friedland. 1994, Lead Migration in Forest Soils: Response to Changing Atmospheric Inputs, *A.J. Environ. Sci. Technol* 28, 662-669
- 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
- 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 Paleambiental de las Áreas de Montaña Lucenses, A. Pérez Alberti y A. Martínez Cortizas (Eds.). Diputación Provincial de Lugo, 121-135.
- Mokma, D.L., and Buurman, P. (1980). Podzols and Podzolization in temperate regions. ISM Monograph 1, 126 pp. International Soil Museum, Wageningen, The Netherlands.
- Monna F., Lancelot J., Croudace I. W., Cundy A. B. and Lewis J. T. (1997) Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2277-2286.
- Monna, F., N. Clauer, et al (2000). Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediments (Southern France): origin and temporal evolution. *Applied Geochemistry* 15: 1291-1305
- Munsell Soil Color Charts, 1990. Munsell Color. Macbeth Div. Of Kollmorgen Instruments, Baltimore, MD, USA
- Nriagu, J. O. and J.M. Pacyma (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water, and soils by trace metals. *Nature* 333 (12): 134 – 139
- Nriagu, J. O. (1983) *Lead and lead poisoning in antiquity*. Wiley-Interscience.
- Nriagu, J. O. (1996). A History of global metal pollution. *Science* 272:223-224
- Nriagu, J. O. (1998) Tales told in lead. *Science* 281, 1622-1623.
- Nriagu, J. O. (1979). Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature* 279:409-411
- Peiteado Varela, E; Piñeiro Rebolo, R; Martínez Cortizas, A distribución de algunos elementos mayores (K, Ca, Ti, Fe) y traza (Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Br) en dos suelos policíclicos podzólicos.
- Petaja-Ronkainen, A., Peuraniemi, V., Aario, R., 1992. On podzolization in glaciofluvial material in northern Finland. *Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser. A3, Geol.-Geogr.* 156.
- Petersen, L., 1976. Podzols and podzolization. PhD thesis, Royal Veterinary and Agricultural University, Copenhagen.
- Pontevedra Pombal, X. (2002). Turberas de montaña de Galicia. Tesis Doctoral. Departamento de Edafología y Química Agrícola-Facultad de Biología. Santiago de Compostela,
- Puchelt H, Kramar U, Cumming GL, Krstic D, Nöltner T, Schöttle M, Schweikle V (1993) Anthropogenic Pb contamination of soils, northwest Germany. *Appl Geochem* [Suppl] 2:71–73
- Renberg I., Wik-Persson M. and Emteryd O. (1994) Pre-industrial atmospheric lead contamination detected in Swedish lake sediments. *Nature* 368, 323-326.
- Renberg, I., R Bindler, et al. (2001). Using the historical atmospheric lead-deposition record as a chronological marker in sediment deposits in Europe. *The Holocene* 11(5):511-516

- Rohl B. M. (1996) Lead isotope data from the Isotrace Laboratory, Oxford: *Archaeometry* data base 2, galena from Britain and Ireland. *Archaeometry* 38, 165-180.
- Rosman K. J. R., Chisholm W., Hong S. M., Candelone J. P. and Boutron C. F. (1997) Lead from Carthaginian and Roman Spanish mines isotopically identified in Greenland ice dated from 600 BC to 300 AD. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3413-3416.
- Rosman K. J. R., Ly C. and Steinnes E. (1998) Spatial and temporal variation in isotopic composition of atmospheric lead in Norwegian moss. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2542-2546.
- Schaetzl, R.J., Isard, S.A., 1996. Regional-scale relationship between climate and strength of podzolisation in the Great Lakes Region, North America. *Catena* 28, 47-69
- Schaetzl, R.J., Mokma, D.L., 1988. A numerical index of podzol and podzolic soil development. *Phys. Geogr.* 9, 232-246.
- Settle D. and Patterson C. C. (1980) Lead in Albacore: guide to lead pollution in Americans. *Science* 207, 1167-1176.
- Shirahata H., Elias R. W. and Patterson C. C. (1980): Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 149-162.
- Shotyk, W., A. K. Cheburkin, et al. (1997). Lead in three peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland : enrichment factors , isotopic composition, and chronology of atmospheric deposition. *Water, Air, and soil pollution* 100: 297 – 310
- Shotyk W., Weiss D., Appleby P. G., Cheburkin A. K., Frei R., Gloor M., Kramers J. D., Reese S. and Van der Knaap W. O. (1998) History of atmospheric lead deposition since 12,370 ¹⁴C yr BP from a peat bog, Jura mountains, Switzerland. *Science* 281, 1635-1640.
- Shotyk, W., A. K. Cheburkin, et al. (1996). Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth and Planetary Science Letters* 145: E1-E7
- 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.
- Shotyk, W., D. Weiss, et al. (2002). New peat bog record of atmospheric lead pollution in Switzerland : Pb concentrations, enrichment factors, isotopic composition, and organolead species. *Environmental Science & Technology* 36 (18):3893-3900
- Singleton, G.A., Lavkulish, L.M., 1987. A soil chronosequence on beach sands, Vancouver Island, British Columbia. *Can. J. Soil Sci.* 67, 795-810.
- Starr, M.R., 1991. Soil formation and fertility along a 5000 year chronosequence. In: Pulkkinen, E. Ed. Environmental Geochemistry in Northern Europe. Geological Survey of Finland, pp. 99-104, Special Paper 9.
- Steila, D., Pond, T.E., 1989. The Geography of Soils, Formation, Distribution, and Management. 2nd edn. Rowman and Littlefield, Savage, NJ.
- Stos-Gale Z., Gale N. H., Houghton J. and Speakman R. (1995) Lead isotope data from the Isotrace Laboratory, Oxford: *Archaeometry* data base 1, ores from the western Mediterranean. *Archaeometry* 37, 407-415.
- Sugden C. L., Farmer J. G. and MacKenzie A. B. (1993) Isotopic-ratios of lead in contemporary environmental material from Scotland. *Environ. Geochem. Health* 15, 59-65.
- Tyler G. (1978) Leaching rates of heavy metal ions in forest soil. *Water Air Soil Pollut.* 9, 137-148.
- Tyler G. (1981) Leaching of metals from the A-horizon of a spruce forest soil. *Water Air Soil Pollut.* 15, 353-369.
- Tyler, G. (2004) Vertical distribution of major, minor, and rare elements in a Haplic Podzol *Geoderma* 119 277-290
- Ugolini, F.C., and Dahlgren, R.A. (1987). The mechanism of podzolization as revealed through soil solution studies. In: D. Righi and A. Chauvel (Eds.) Podzols et podzolisation. *Comptes Rendus de la Table Ronde Internationale: 195-203*. Institut National de la Recherche Agronomique France.

- Van Hees, P.A.W., Lundström, U.S., and Giesler, R. (2000). Low molecularweight organic acids and their Al-complexes in soil solution – composition, distribution and seasonal variation in the three podzolized soils. *Geoderma* 94:173-200
- Wang E. X. y Benoit G. (1996) Mechanisms controlling the mobility of lead in the spodosols of a northern hardwood forest ecosystem. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2211-2219. 15
- Wang E. X. y Benoit G. (1997) Fate and transport of contaminant lead in spodosols: a simple box model analysis. *Water Air Soil Pollut.* 95, 381-397.
- Wedepohl, K. H. 1978 Handbook of geochemistry. *Springer*
- WRB, 1999. World Reference Base for soil resources. World Soil Resources Reports 84, 88 pp International Soil Reference and Information Center, Wageningen, The Netherlands.