

## **Propiedades generales y elementos mayoritarios en horizontes superficiales con distinto uso**

### **General properties and macroelements in surface horizons with different land use**

SANDE FOUZ, P<sup>1</sup>.; MIRÁS AVALOS, J.M. <sup>1</sup> & VIDAL VÁZQUEZ, E. <sup>1</sup>

#### **Abstract**

In this work, the texture, general properties and main element total contents of several soils were assessed. The studied soils corresponded to the surface layers of 20 plots located at Valiñas River agroforestry catchment; these plots were dedicated to different land uses, namely culture, grassland and forest. Texture, pH, and organic matter content were analyzed using routine methods. Total content of different elements was determined by X-ray fluorescence (XRF) and extraction using nitric acid. The soils were loam and sandy-loam; pH was strongly acid in forest soils and above this level in cultivated soils; organic matter content was higher in forest soils than in grassland and cultivated soils. The studied elements were Si, Al, Ti, Ca, Mg, P, K and Na. They were determined using XRF and the same elements but Si were determined by acid extraction as well. Results indicated an enrichment of some elements in the surface layers of cultivated soils regarding forest topsoils. XRF extracted higher quantities of macroelements than nitric acid extraction.

**Key words:** texture, pH, organic matter, X- ray fluorescence, nitric acid extraction.

## INTRODUCCIÓN

Los suelos difieren bastante en cuanto a la concentración de elementos que contienen; las cantidades de uno u otro elemento están muy condicionadas por la dinámica del sistema edáfico, por el material de partida, el clima, la vegetación y la ubicación geográfica (DAVIES, 1980; MA *et al.*, 1997).

El estudio de los elementos químicos, sobre todo metales pesados en suelos de áreas industriales, es de gran interés en muchas investigaciones, no así en áreas no industrializadas o en suelos naturales que pueden llegar a presentar valores elevados de determinados elementos debido a la litología del lugar o a contaminaciones exógenas (CARIDAD CANCELA, 2002). Resulta primordial conocer el contenido total de elementos de un suelo ya que permite hacer una apreciación sobre la abundancia y distribución de los mismos, así como evaluar la fracción disponible para las plantas con la finalidad de orientar o, incluso, predecir deficiencias o excesos de elementos en un suelo dado. No obstante, el análisis de estos elementos puede resultar muy complejo debido, entre otros aspectos, a las bajas concentraciones en las que pueden hallarse (BERROW & MITCHELL, 1980).

Se ha comprobado que la forma química del elemento y las características del suelo afectan a la facilidad para su extracción. Los datos obtenidos varían de manera significativa dependiendo del extractante empleado por lo que su elección no es fácil y la interpretación de los resultados ha de hacerse con precaución. Todos los elementos del suelo presentan semejanzas y diferencias en su comportamiento, estando fuertemente afectados por el pH, por la adsorción a coloides, o por las reacciones redox. Por ello, los diversos métodos existentes conducen a resultados distintos dificultando su interpretación. Por tanto, sería razonable suponer que el éxito o fracaso del análisis estará asociado con la adecuada elección de la solución o proceso de extracción.

Por otra parte, el estudio de la textura de un suelo es importante debido a la influencia que la proporción relativa de arena, limo y arcilla ejerce sobre el comportamiento físico y químico del mismo. La textura es una de las características más estables del suelo, razón por la cual basta determinarla una sola vez. Además, permite inferir otras propiedades y características directamente relacionadas con el uso y el comportamiento del suelo, como por ejemplo la capacidad de retención de agua disponible para las plantas, el riesgo de erosión hídrica y eólica o la capacidad de almacenamiento de nutrientes y de admisión de aguas residuales, purines y otros residuos líquidos (PORTA *et al.*, 2003). La fracción arcilla es la más importante por ser la más activa, ya que se asocia con materiales orgánicos, asegura la cohesión de los agregados, fija cationes y aniones sobre los lugares de cambio, retiene agua, etc.

El pH de un suelo influye de manera importante en la naturaleza de la vegetación y en el desarrollo de cultivos, así como en la asimilación de los principales elementos fertilizantes y oligoelementos. Además, el pH puede determinar la movilidad de los elementos presentes en el suelo. Juega un papel decisivo en la especiación de todos aquellos metales que aparecen en el suelo en forma de aniones. En el caso de los metales pesados cuyas especies en el suelo son únicamente catiónicas, el pH influye de una forma decisiva sobre procesos tan importantes como la formación de hidroxicomplejos, la adsorción sobre partículas sólidas o la precipitación de hidróxidos y carbonatos (PORTA *et al.*, 2003). La solubilidad de muchos elementos nutritivos del suelo y, por lo tanto, su disponibilidad es máxima a valores de pH comprendidos entre 6 y 7, disminuyendo por encima y por debajo de este rango. El pH de un suelo se puede modificar como consecuencia de la adición de fertilizantes, por el agua de riego y por la descomposición de la materia orgánica.

La materia orgánica de un suelo puede proceder de la acumulación de restos y residuos de plantas y animales, de la descomposición de tejidos orgánicos, de la degradación o descom-

posición de moléculas orgánicas complejas a compuestos orgánicos más sencillos o bien de la reorganización de ciertos productos de la degradación. La materia orgánica interviene de forma activa en la formación del suelo, condiciona su comportamiento en relación con el crecimiento de las plantas y microorganismos al influir en el almacenamiento de agua, en el intercambio catiónico y constituir una fuente de nutrientes, entre otros aspectos (PORTA *et al.*, 2003).

La importancia de la materia orgánica deriva de su intervención en procesos de formación y estabilización de agregados, adsorción e intercambio iónico, suministro de energía y nutrientes, capacidad de retención de agua, diversos procesos edafogénicos y protección contra la degradación del suelo por erosión (PORTA *et al.*, 2003).

El objetivo de este trabajo fue caracterizar suelos dedicados a distintos usos en la cuenca del Río Valiñas mediante el estudio de sus propiedades generales, determinar los contenidos totales de distintos elementos químicos mediante dos técnicas (fluorescencia de rayos X y ataque ácido) y observar las diferencias existentes entre los distintos elementos en función del uso del suelo.

## MATERIAL Y MÉTODOS

El estudio se llevó a cabo en la cuenca del Río Valiñas, afluente del Río Mero, localizado en la provincia de A Coruña. Esta cuenca abarca una superficie de 36,3 km<sup>2</sup> y se encuentra sobre materiales predominantemente graníticos.



Fig. 1. Vista de la cuenca estudiada.

El 35% del área estudiada está dedicada a policultivos en rotación, el 20% a pradera y el 45% restante a monte. Dentro del área culti-

vada, la mayor parte de la superficie está ocupada por maíz en rotación con cereal de invierno o por la sucesión maíz-barbecho; la

superficie dedicada a patatas y cultivos hortícolas ocupa una extensión menor. Con frecuencia, las praderas ocupan las partes más bajas del relieve sobre suelos hidromorfos. En los suelos de monte predomina el eucaliptal, siendo también frecuentes los pinares y ocupando los robledales extensiones menores. Se ha comprobado que algunos terrenos dedicados a uso forestal previamente estuvieron ocupados por cultivos.

La población se encuentra dispersa en pequeñas aldeas, como es habitual en Galicia. En general, se carece de redes de saneamiento y sistemas de depuración de tal modo que, con frecuencia, las aguas residuales son vertidas directamente al sistema acuático superficial (SANDE FOUZ, 2005).

El muestreo se efectuó en 20 parcelas y se limitó al horizonte superficial (profundidad 0-15 cm). Nueve de las 20 muestras recogidas se tomaron en suelos de cultivo, seis en suelos de monte y cinco en suelos de pradera. El número de muestras tomadas en cada dedicación está en relación con el porcentaje de la cuenca que ocupa cada una de ellas.

Las muestras se tamizaron a través de una luz de malla de 2 mm para separar las gravas de la tierra fina y se llevaron a cabo los análisis granulométricos, de pH, de contenido en carbono y nitrógeno y de materia orgánica. Además, se analizaron los contenidos en elementos totales del suelo mediante dos técnicas: fluorescencia de rayos X (FRX) y extracción ácida con nítrico.

El análisis granulométrico se determinó siguiendo el método de la pipeta de acuerdo con GUITIÁN OJEA & CARBALLAS FERNÁNDEZ (1976). Este método está basado en el principio físico de la sedimentación para la fracción limo y arcilla y el tamizado para la fracción arena. Se utilizan diversos valores como criterios para establecer los límites entre las fracciones; los más comunes son los adoptados por la International Society of Soil Science (ISSS) y los del United States Department of Agriculture (USDA). Los valores adoptados para establecer los límites en

este estudio han sido: arena gruesa (AG) entre 2 y 0,2 mm, arena fina (AF) entre 0,2 y 0,05 mm, limo grueso (LG) entre 0,05 y 0,02 mm, limo fino (LF) entre 0,02 y 0,002 mm y arcilla (A) menor de 0,002 mm.

La determinación del pH se realizó en agua y en cloruro potásico, en una relación de suelo-solución 1:2,5 (p:v) siguiendo el método descrito por GUITIÁN OJEA & CARBALLAS FERNÁNDEZ (1976) y MAPA (1994) utilizando un pH-metro CRISON micropH 2000.

Para la determinación del carbono orgánico del suelo se ha seguido el método del análisis elemental, basado en la combustión por calor del carbono orgánico del suelo. Mediante esta técnica se analizó también el contenido en nitrógeno.

El análisis total de los elementos presentes en el suelo se ha llevado a cabo tanto mediante un método semicuantitativo como la fluorescencia de rayos X (FRX), como por un método cuantitativo, espectrometría con fuente de plasma de acoplamiento inducido (ICP-MS). Mediante FRX se midieron los ocho elementos más abundantes en el suelo: Si, Al, Ti, Ca, Mg, P, K y Na, mientras que por ICP-MS se determinaron los mismos elementos excepto el silicio.

La técnica de FRX está basada en el principio de que si un átomo es bombardeado con fotones de alta energía, algunos de sus electrones son expulsados y otros electrones rellenan los niveles vacantes de energía emitiendo un cuanto de radiación característica de este tipo particular de átomo, de ahí que cada elemento tenga una serie de características de emisión o de líneas de FRX (SIBILIA, 1988).

La FRX ofrece amplias ventajas. Generalmente no es destructivo y, por tanto, puede utilizarse sin dañar la muestra. Otra ventaja radica en la precisión y rapidez del procedimiento (HANEKLAUS *et al.*, 1994). No obstante, presenta también algunos inconvenientes ya que no es tan sensible como otros métodos ópticos. En el más favorable de los casos, se pueden medir concentraciones de

unas pocas partes por millón. Por otra parte los métodos de FRX no son adecuados para elementos ligeros; las dificultades en la detección y en la medida aumentan progresivamente por debajo del número atómico 23 (vanadio) (SKOOG & LEARY, 1994). Otra desventaja de este procedimiento es su elevado coste. Además, la existencia de interferencias categorizadas como coincidencias espectrales o efectos matriciales constituye otra dificultad añadida a la hora de realizar el análisis. El principal inconveniente de este método es la escasa sensibilidad que presenta (ALLOWAY, 1995), esto hace que no sea posible medir algunos elementos como molibdeno y cobalto y que otros como cadmio y mercurio no se puedan medir sin preconcentración. Pese a ello, las técnicas de análisis de rayos X son las más empleadas en análisis de suelos.

Para llevar a cabo este análisis, se pesan 10 g de suelo finamente molido mezclándolo con 2,5 g de cera de carbono Hoescht "micro-powder". Esta mezcla se introduce en una cápsula de aluminio de 4 cm de diámetro y 1 cm de profundidad, sometiéndola a una elevada presión con la finalidad de obtener pastillas (VAN LAGEN, 1996). Sobre estas pastillas se realiza la determinación semicuantitativa de los elementos, utilizando un espectrómetro secuencial de rayos X SIEMENS SRS 3000, con un tubo de ánodo de radio de 3000 W de potencia de ventana frontal de 125 mm de espesor. Las concentraciones de los elementos fueron estimadas mediante el programa GeoQuant versión 2.1, expresándose los resultados en porcentaje.

La determinación de elementos por ICP-MS se consigue sometiéndolo al flujo de un gas a presión atmosférica a la acción de un campo magnético inducido por una corriente de alta frecuencia. El gas usado, denominado gas plasmógeno, es el argón aunque, para determinadas aplicaciones, se puede usar combinado con una baja proporción de algún otro gas. Debido a las altas temperaturas del plasma, se minimizan las interferencias matriciales. El argón se emplea por ser un material que se

encuentra fácilmente en alto grado de pureza y por desarrollar un ambiente químicamente inerte. Además, el propio argón, junto con el flujo de agua, son los responsables de la refrigeración del sistema (GUIDETTI, 1981). El ICP es una buena fuente de iones, en la que el gas o aerosol de la muestra introducida es volatilizado, automatizado e ionizado a muy alta temperatura. Puesto que la fuente de iones (ICP) trabaja a presión atmosférica y el analizador de masas y el detector lo hacen en régimen de alto vacío, se ha desarrollado una interfase que permite la transferencia de iones al espectrómetro de masas encargado de analizarlos. En esta interfase, se forma un chorro de iones que, finalmente, se dirigen al sistema analizador, que puede ser de dos tipos: el de sector magnético y los cuadrupolares, siendo estos últimos los más extendidos por su mayor simplicidad, velocidad de barrido y menor coste. Los analizadores cuadrupolares actúan como filtro, de manera que sólo aquellos iones que cumplan una determinada relación carga/masa pasan a través de ellos y llegan al detector. El sistema de introducción de la muestra es la nebulización neumática, donde la muestra líquida interacciona con una corriente de gas en un nebulizador generándose un aerosol que pasa a través de una cámara spray en donde las gotas grandes son eliminadas y las pequeñas son conducidas al plasma (SANDE FOUZ, 2002).

Para la determinación por ICP-MS se pesaron 0,5 g de suelo seco y molido en un frasco de digestión de teflón. Se añadieron 10 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y se calentó lentamente. Se añadieron 8 ml de HCl, calentando hasta llegar a sequedad y, por último, se agregaron 8 ml de agua regia (2 ml de  $\text{HNO}_3$  + 6 ml de HCl) y se calentaron hasta ebullición.

En un horno microondas (CEM MDS - 2000) con potencia máxima de 600 W, se colocaron seis frascos para la digestión simultánea en un carrusel, siempre con una muestra como control. La programación del horno se hizo en una única etapa, de acuerdo con los siguientes requerimientos: potencia 600 W,

presión 415 kPa (60 psi), TAP 10:00 minutos, tiempo 5:30 minutos. Al término de la programación, los frascos se dejaron enfriar hasta alcanzar una presión en torno a 69 kPa (10 psi), tras lo cual se abrieron. La disolución se transfirió a un matraz aforado de 50 ml. Es preciso diluir con agua Milli-Q (las muestras fueron diluidas empleando diluciones 1:200 y 1:50 para los elementos mayoritarios según el caso y dilución 1:5 para los elementos minoritarios) y filtrar como paso previo a la determinación de los cationes presentes. Para ello, se utiliza papel de filtro cuantitativo (0,00007 g y de filtración lenta 1500 segundos), leyendo en el extracto el Mg, Ca, P, K, Na, Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr y Cd obtenido mediante ICP-MS, modelo Plasmaquad 2 Vg Elemental. Se efectuaron 2 réplicas de extracción y 3 determinaciones en cada una de ellas. Los resultados se expresan en porcentaje para el caso de los elementos mayoritarios.

Se llevaron a cabo análisis de correlación entre los contenidos de elementos mayoritarios obtenidos por FRX y por ICP-MS, mediante el coeficiente de correlación lineal  $r$  de Pearson. Mediante un test ANOVA se comprobó la existencia de diferencias significativas entre las variables estudiadas con respecto al origen y al uso del suelo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran los valores de las propiedades generales de los horizontes superficiales de los suelos estudiados. El pH ( $H_2O$ ) osciló entre 4,40 y 6,10 lo que indica condiciones que varían desde extremadamente ácidas a ligeramente ácidas. Los horizontes superficiales de suelos de monte presentan un pH de 5,00 o inferior, por lo que son muy fuertemente ácidos o extremadamente ácidos; por el contrario, en los horizontes superficiales de suelos de cultivo se registraron valores de pH superiores a 5,10 de modo que se incluyen en las categorías de fuertemente ácido, medianamente ácido y ligeramente ácido. Los valores medios de pH obtenidos se cifran en 5,51 para

los suelos de cultivo, 5,57 para los de pradera y 4,68 para los de monte.

El pH (KCl) presentó un valor mínimo de 3,65 y un máximo de 5,37, cuando se tienen en cuenta todos los suelos estudiados. Las diferencias entre pH ( $H_2O$ ) y pH (KCl) para los distintos tipos de suelo oscilan entre 0,4 y 1,25 de modo que las medias de estas diferencias están próximas a la unidad, lo que indica un predominio de las cargas negativas sobre las cargas positivas en la fracción coloidal. El coeficiente de correlación entre el pH ( $H_2O$ ) y el pH (KCl) es elevado ( $r = 0,931$ ;  $n = 20$ ). Estos resultados concuerdan con los obtenidos en otros estudios de suelos naturales de la cuenca del Río Valiñas (CARIDAD CANCILLA, 2002) y en áreas del Complejo de Esquistos de Órdenes (ULLOA GUITIÁN, 2002; INGARAMO, 2003).

Los contenidos en carbono total y materia orgánica presentan una amplia variación, de modo que la materia orgánica oscila entre 2,76% y 15,36%. En los horizontes superficiales, el contenido medio de materia orgánica ascendió a 4,14%, 4,39% y 11,44% en suelos de cultivo, pradera y monte respectivamente. Por tanto, se aprecia que el contenido en materia orgánica de los horizontes superficiales de suelos dedicados a la agricultura es, por término medio, menos de la mitad que dicho contenido en los horizontes superficiales de suelos de monte. Sin embargo, los contenidos en materia orgánica en suelos de cultivo y pradera son similares.

Los contenidos medios en nitrógeno presentan cierto paralelismo con los contenidos en carbono, obteniéndose valores medios de 0,23%, 0,23% y 0,41% bajo cultivo, pradera y monte respectivamente.

La relación C/N muestra amplias diferencias entre los horizontes superficiales de suelos agrícolas y de monte; con valores medios de 10,72 y 16,36 respectivamente. Por el contrario, las cifras obtenidas bajo cultivo y pradera son similares (10,57 y 10,88 respectivamente). Este parámetro es un índice de la actividad biológica y los valores obtenidos indi-

Muestra	pH(H <sub>2</sub> O)	pH(KCl)	C (%)	N (%)	MO (%)	C/N (%)
<b>Cultivo</b>						
<b>1</b>	5,53	4,63	1,95	0,17	3,36	11,47
<b>2</b>	5,11	4,19	1,90	0,17	3,28	11,18
<b>3</b>	5,41	4,48	1,60	0,16	2,76	10,00
<b>4</b>	5,87	5,15	1,67	0,16	2,88	10,44
<b>5</b>	5,84	5,21	2,37	0,23	4,09	10,30
<b>6</b>	5,29	4,35	4,24	0,38	7,31	11,16
<b>7</b>	5,77	5,37	2,06	0,21	3,55	9,81
<b>8</b>	5,47	4,78	1,88	0,18	3,24	10,44
<b>18</b>	5,29	4,79	3,93	0,38	6,77	10,34
<b>Media</b>	5,51	4,77	2,4	0,23	4,14	10,57
<b>Máximo</b>	5,87	5,37	4,24	0,38	7,31	11,47
<b>Mínimo</b>	5,11	4,19	1,60	0,16	2,76	9,81
<b>Prado</b>						
<b>9</b>	5,12	4,24	2,28	0,23	3,93	9,91
<b>10</b>	5,90	5,09	2,48	0,24	4,27	10,33
<b>11</b>	5,17	3,92	2,07	0,18	3,57	11,50
<b>12</b>	6,10	5,23	3,34	0,29	5,76	11,51
<b>19</b>	5,54	4,54	2,56	0,23	4,41	11,13
<b>Media</b>	5,57	4,60	2,55	0,23	4,39	10,88
<b>Máximo</b>	6,10	5,23	3,34	0,29	5,76	11,51
<b>Mínimo</b>	5,12	3,92	2,07	0,18	3,57	9,91
<b>Cultivo + Prado</b>						
<b>Media</b>	5,54	4,69	2,47	0,23	4,26	10,72
<b>Máximo</b>	6,10	5,37	4,24	0,38	7,31	11,51
<b>Mínimo</b>	5,11	3,92	1,60	0,16	2,76	9,81
<b>Monte</b>						
<b>13</b>	5,00	4,23	3,85	0,27	6,64	14,26
<b>14</b>	4,71	4,00	3,92	0,24	6,76	16,33
<b>15</b>	4,81	4,10	6,39	0,42	11,02	15,21
<b>16</b>	4,40	3,65	8,91	0,64	15,36	13,92
<b>17</b>	4,75	4,03	7,79	0,47	13,43	16,57
<b>20</b>	4,40	3,84	8,96	0,41	15,45	21,85
<b>Media</b>	4,68	3,97	6,64	0,41	11,44	16,36
<b>Máximo</b>	5,00	4,23	8,96	0,64	15,45	21,85
<b>Mínimo</b>	4,40	3,65	3,85	0,24	6,64	13,92

Tabla 1. Propiedades generales de los horizontes superficiales estudiados.

can que ésta debe ser menos intensa en los horizontes superficiales de los suelos de monte que en los de cultivo, como cabe esperar bajo las condiciones estudiadas.

Los resultados de textura se presentan en la Tabla 2 que consigna los datos agrupados

tanto en cinco fracciones (arena gruesa, arena fina, limo grueso, limo fino y arcilla) como en tres (arena, limo y arcilla). La textura más frecuente es la franco-arenosa que se observó en 16 de las 20 muestras estudiadas. Tres de las

restantes muestras presentaron textura franca y una franco-arcillo-arenosa.

Los horizontes superficiales de los suelos de cultivo poseen, por término medio, un 61,77%

de arena (oscilando entre un 48,83% y un 69,61%), un 21,88% de limo (oscilando entre un 17,37% y un 29,36%) y un 16,35% de arcilla (oscilando entre un 12,68% y un 21,81%).

Muestra	AG	AF	LG	LF	A	L	Ar	Textura
<b>Cultivo</b>								
<b>1</b>	39,92	24,46	7,74	13,94	64,38	21,68	13,94	Franco-arenosa
<b>2</b>	35,60	22,02	7,19	15,15	57,62	22,35	20,03	Franco-arenosa
<b>3</b>	22,80	28,89	10,28	18,24	51,69	28,52	19,79	Franca
<b>4</b>	45,36	21,94	6,90	10,47	67,30	17,37	15,33	Franco-arenosa
<b>5</b>	43,18	26,43	6,34	11,36	69,61	17,70	12,68	Franco-arenosa
<b>6</b>	48,63	16,70	6,05	12,66	65,33	18,71	15,96	Franco-arenosa
<b>7</b>	46,81	18,38	6,96	13,67	65,19	20,63	14,18	Franco-arenosa
<b>8</b>	42,54	23,42	7,12	13,46	65,97	20,58	13,46	Franco-arenosa
<b>18</b>	24,33	24,49	14,74	18,74	48,83	29,36	21,81	Franca
<b>Media</b>	38,80	22,97	8,15	14,19	61,77	21,88	16,35	
<b>Máximo</b>	48,63	28,89	14,74	18,74	69,61	29,36	21,81	
<b>Mínimo</b>	22,80	16,70	6,05	10,47	48,83	17,37	12,68	
<b>Prado</b>								
<b>9</b>	48,02	19,81	5,92	11,33	67,82	17,25	14,93	Franco-arenosa
<b>10</b>	45,50	18,60	7,54	12,23	64,10	19,77	16,13	Franco-arenosa
<b>11</b>	41,99	21,17	7,05	14,11	63,16	21,16	15,68	Franco-arenosa
<b>12</b>	55,45	11,25	5,55	13,04	66,70	18,59	14,71	Franco-arenosa
<b>19</b>	40,89	19,48	10,63	15,31	60,37	22,14	17,49	Franca
<b>Media</b>	46,37	18,06	7,34	11,00	64,43	19,78	15,79	
<b>Máximo</b>	55,45	21,17	10,63	15,31	67,82	22,14	17,49	
<b>Mínimo</b>	40,89	11,25	5,55	11,33	60,37	17,25	14,71	
<b>Cultivo + Prado</b>								
<b>Media</b>	42,58	20,51	7,74	12,59	63,1	20,83	16,07	
<b>Máximo</b>	55,45	28,89	14,74	18,24	69,61	29,36	21,81	
<b>Mínimo</b>	22,80	11,25	5,55	10,47	48,83	17,25	14,71	
<b>Monte</b>								
<b>13</b>	30,01	30,06	8,42	12,48	60,07	20,90	19,03	Franco-arenosa
<b>14</b>	47,35	22,79	6,93	11,20	70,14	18,13	11,73	Franco-arenosa
<b>15</b>	46,51	16,72	7,35	13,83	63,23	21,18	15,59	Franco-arenosa
<b>16</b>	41,48	16,58	6,99	15,19	58,07	22,18	19,75	Franco-arcillo-arenosa
<b>17</b>	20,31	19,17	14,74	24,77	39,48	39,51	21,01	Franco-arenosa
<b>20</b>	20,31	19,17	6,83	24,77	39,48	39,51	21,01	Franco-arenosa
<b>Media</b>	34,33	20,75	8,54	17,04	55,08	26,9	18,02	
<b>Máximo</b>	47,35	30,06	14,74	24,77	70,14	39,51	21,01	
<b>Mínimo</b>	20,31	16,58	6,83	11,20	39,48	20,90	11,73	

AG: arena gruesa, AF: arena fina, LG: limo grueso, LF: limo fino, A: arena, L: limo y Ar: arcilla

Tabla 2. Textura de los horizontes superficiales estudiados.

Los horizontes superficiales de los suelos de monte presentan, por término medio, un 55,08% de arena (oscilando entre un 39,48% y un 70,14%), un 26,90% de limo (oscilando entre un 20,90% y un 39,51%) y un 18,02% de arcilla (oscilando entre un 11,73% y un 21,01%). Por tanto, la textura de los horizontes superficiales de los suelos desarrollados sobre granitos es similar, independientemente del uso.

El test ANOVA demostró que, tanto la relación carbono nitrógeno, como los porcentajes limo grueso, limo fino y arcilla son significativamente mayores en suelos desarrollados sobre esquistos que en suelos desarrollados sobre granodiorita. Sin embargo, el contenido en arena gruesa y arena fina fue significativamente mayor en suelos desarrollados sobre granodiorita. Con respecto al uso del suelo, se encontraron diferencias significativas en cuanto a pH ( $H_2O$ ), carbono, materia orgánica, relación carbono nitrógeno y limo. El pH ( $H_2O$ ) fue superior en prado y cultivo que en monte. El carbono, al igual que la materia orgánica y el limo, fue superior en monte que en cultivo y prado. Con respecto al origen y al uso se encontraron diferencias significativas entre la relación carbono nitrógeno y limo grueso (datos no mostrados).

Los resultados de los análisis químicos totales de los ocho elementos más abundantes en el suelo expresados como óxidos y estimados por FRX se presentan en la Tabla 3. Conviene recordar que para interpretar estos análisis, es necesario tener presente que la técnica de FRX es de tipo semicuantitativo; el error que esto supone, no obstante, puede ser contrastado por el importante tamaño de la muestra, lo que hace que los datos obtenidos se puedan considerar representativos y próximos a los contenidos reales.

De los resultados presentados en la tabla 3 se pone de manifiesto lo siguiente:

- En los horizontes superficiales de los suelos estudiados, los óxidos de los ocho elementos mayoritarios suponen entre un 90,84% y un 97,57% del total.
- El potasio es el elemento más abundante después del silicio y el aluminio, de modo que, el contenido en  $K_2O$  oscila entre 4,01% y 7,76%. Este elemento está asociado a minerales del tipo de los feldespatos potásicos,
- Los contenidos de calcio y sodio, muy inferiores a los de potasio, indican que los feldespatos del tipo de las plagioclasas son menos abundantes que los del tipo de las ortoclasas.
- El contenido total en  $TiO_2$  oscila entre 0,32% y 1,21%. Las cifras obtenidas para este elemento, que está asociado a minerales pesados como el rutilo o la ilmenita, están de acuerdo con el grado moderado de alteración del horizonte superficial de los suelos estudiados.

Los datos presentados en la Tabla 3 también son de utilidad para evaluar el contenido total de elementos mayoritarios que son imprescindibles como nutrientes, es decir, fósforo, potasio, sodio, magnesio y calcio. No obstante, conviene tener presente que los elementos contenidos en las redes cristalinas se liberan lentamente durante la meteorización, de modo que, el conocimiento de la cantidad total de un elemento debe complementarse con índices de disponibilidad del mismo. Los dos elementos alcalinos más abundantes, potasio y sodio, se encuentran en cantidades importantes. Por el contrario, calcio y magnesio, en particular el calcio, tienen contenidos totales relativamente bajos de modo que, en algunos horizontes, incluso el magnesio total llega a ser más abundante que el calcio.

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
%								
<b>Cultivo</b>								
<b>1</b>	64,27	20,36	0,56	0,75	0,79	0,34	7,21	1,64
<b>2</b>	63,08	22,08	0,60	0,57	0,62	0,59	7,37	0,84
<b>3</b>	62,98	21,92	0,86	0,63	1,14	0,41	4,79	0,86
<b>4</b>	66,45	18,21	0,48	0,84	0,68	0,50	7,76	1,59
<b>5</b>	65,27	18,94	0,47	1,43	0,76	1,01	6,40	2,10
<b>6</b>	63,85	20,47	0,50	0,61	0,55	0,55	7,34	1,82
<b>7</b>	64,99	19,27	0,53	1,29	0,72	0,66	7,32	1,24
<b>8</b>	63,19	19,90	0,65	1,25	0,47	0,55	7,41	1,16
<b>18</b>	62,03	22,00	0,91	0,9	1,39	0,46	4,22	1,71
<b>Media</b>	64,01	20,35	0,62	0,92	0,79	0,56	6,65	1,44
<b>Máximo</b>	66,45	22,08	0,91	1,43	1,39	1,01	7,76	2,10
<b>Mínimo</b>	62,03	16,90	0,47	0,57	0,47	0,34	4,22	0,84
<b>Prado</b>								
<b>9</b>	68,01	18,04	0,53	0,52	0,45	0,21	7,59	1,99
<b>10</b>	68,38	17,73	0,56	0,76	0,54	0,43	7,09	1,29
<b>11</b>	67,38	18,67	0,44	0,43	0,68	0,25	7,60	1,22
<b>12</b>	63,43	21,38	0,47	0,81	0,58	0,53	7,21	1,60
<b>19</b>	66,16	19,41	0,78	0,61	1,17	0,25	4,19	1,28
<b>Media</b>	66,67	19,05	0,56	0,63	0,68	0,33	6,74	1,48
<b>Máximo</b>	68,38	21,38	0,78	0,81	1,17	0,53	7,60	1,99
<b>Mínimo</b>	63,43	17,73	0,44	0,43	0,45	0,21	4,19	1,29
<b>Cultivo + Prado</b>								
<b>Media</b>	65,34	19,7	0,59	0,77	0,73	0,44	6,69	1,46
<b>Máximo</b>	68,38	22,08	0,91	1,43	1,39	1,01	7,76	2,10
<b>Mínimo</b>	62,03	16,90	0,44	0,43	0,45	0,21	4,19	0,84
<b>Monte</b>								
<b>13</b>	57,68	26,02	0,95	0,74	0,93	0,18	5,40	1,20
<b>14</b>	66,74	20,29	0,32	0,76	0,56	0,14	6,21	2,42
<b>15</b>	63,97	23,20	0,37	0,39	0,40	0,14	6,99	1,49
<b>16</b>	62,01	22,25	0,80	0,51	0,62	0,32	6,63	1,52
<b>17</b>	64,60	20,90	0,52	0,70	0,47	0,21	7,14	1,54
<b>20</b>	54,64	28,55	1,21	0,24	1,40	0,18	4,01	0,41
<b>Media</b>	61,66	23,53	0,69	0,56	0,73	0,19	6,06	1,43
<b>Máximo</b>	66,74	28,55	1,21	0,76	1,40	0,32	7,14	2,42
<b>Mínimo</b>	54,64	20,29	0,32	0,24	0,40	0,14	4,01	0,41

Tabla 3. Contenido en los ocho elementos principales estimados por FRX.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
SiO <sub>2</sub>	1							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,886*	1						
TiO <sub>2</sub>	-0,788*	0,657*	1					
CaO	0,224	-0,501+	-0,245	1				
MgO	-0,548+	0,513+	0,806*	-0,118	1			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,141	-0,376	-0,179	0,749*	-0,051	1		
K <sub>2</sub> O	0,552+	-0,579*	-0,779*	0,185	-0,896*	0,232	1	
Na <sub>2</sub> O	0,580*	-0,477+	-0,659*	0,300	-0,429	0,085	0,334	1

+ correlación significativa, P>0,95

\* correlación muy significativa, P>0,99

Tabla 4. Matriz de correlación para los óxidos obtenidos mediante FRX.

Se observaron correlaciones positivas importantes entre TiO<sub>2</sub>/MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> y negativas entre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>/ TiO<sub>2</sub>. Además, conviene destacar la correlación significativa entre los contenidos de calcio y fósforo (r = 0,75), lo que sugiere que estos dos elementos se encuentran asociados, formando minerales como el apatito, en el material de partida (tabla 4).

Mediante el test ANOVA se observó la existencia de diferencias significativas en cuanto al Si, Al, Ti, Mg y K con respecto al origen. Los contenidos más elevados de Si y K se midieron sobre granodiorita, mientras que para Al, Ti y Mg se midieron sobre esquistos. Con respecto al uso del suelo se encontraron diferencias significativas para el Si y el Al. Para el Si, los contenidos mayores se observaron en pradera, cultivo y monte respectivamente, mientras que para el Al fueron en monte, cultivo y pradera.

Los resultados del contenido en siete de los macroelementos más abundantes tras extracción con HNO<sub>3</sub> por el método EPA-SW-846-3051 se presentan en la Tabla 5. Hay que señalar que la extracción ácida con HNO<sub>3</sub> no permite determinar el contenido en sílice. Cuando se comparan los resultados de las Tablas 3 y 5, se comprueba que el contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>O

estimado mediante fluorescencia de rayos X es más elevado que el obtenido tras extracción ácida con HNO<sub>3</sub>. Este es un resultado esperado dado que dicha extracción ácida no permite liberar elementos que forman parte de la estructura de las redes silicatadas y de otros minerales estables.

De la comparación de los resultados obtenidos por fluorescencia de rayos X y extracción ácida se infiere lo siguiente:

- El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extraído con HNO<sub>3</sub> supone, aproximadamente, una cuarta parte del estimado mediante FRX. Este resultado es compatible con el hecho de que la mayor parte del aluminio se encuentra asociado a la red silicatada de minerales como los feldespatos y la caolinita.
- En el caso del TiO<sub>2</sub>, la cantidad extraída tras el ataque con nítrico equivale a una pequeña proporción del estimado por FRX, entre el 15 y 20%. Este resultado sugiere que la mayor parte del titanio se encuentra formando parte de la red cristalina de minerales como el rutilo y la ilmenita, que no son destruidos por ataque con HNO<sub>3</sub>. La fracción extraída mediante este ácido puede estar relacionada con el titanio asociado a la caolinita que se libera con mayor facilidad.

Muestra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
%							
<b>Cultivo</b>							
1	4,54	0,08	0,20	0,50	0,18	0,26	0,03
2	5,10	0,05	0,14	0,33	0,37	0,30	0,01
3	4,91	0,08	0,14	0,80	0,21	0,56	0,01
4	3,02	0,07	0,24	0,35	0,27	0,31	0,03
5	3,02	0,08	0,29	0,36	0,50	0,31	0,03
6	3,78	0,05	0,14	0,28	0,30	0,20	0,03
7	3,21	0,08	0,27	0,38	0,34	0,35	0,03
8	2,27	0,02	0,21	0,33	0,18	0,22	0,03
18	5,10	0,07	0,28	0,73	0,23	0,42	0,04
<b>Media</b>	3,88	0,06	0,21	0,45	0,29	0,32	0,03
<b>Máximo</b>	5,10	0,08	0,29	0,80	0,50	0,56	0,04
<b>Mínimo</b>	2,27	0,02	0,14	0,28	0,18	0,20	0,01
<b>Prado</b>							
9	2,65	0,03	0,11	0,20	0,11	0,12	0,03
10	2,46	0,03	0,20	0,23	0,21	0,17	0,01
11	2,08	0,007	0,11	0,26	0,16	0,22	0,01
12	4,16	0,07	0,21	0,31	0,25	0,22	0,03
19	4,16	0,07	0,17	0,56	0,14	0,25	0,03
<b>Media</b>	3,10	0,04	0,16	0,31	0,17	0,20	0,02
<b>Máximo</b>	4,16	0,07	0,21	0,56	0,25	0,25	0,03
<b>Mínimo</b>	2,08	0,007	0,11	0,20	0,11	0,12	0,01
<b>Cultivo + Prado</b>							
<b>Media</b>	3,49	0,05	0,18	0,38	0,23	0,26	0,02
<b>Máximo</b>	5,10	0,08	0,29	0,80	0,50	0,56	0,04
<b>Mínimo</b>	2,08	0,007	0,11	0,20	0,11	0,12	0,01
<b>Monte</b>							
13	7,56	0,17	0,03	0,60	0,09	0,50	0,01
14	3,78	0,03	0,04	0,30	0,04	0,21	0,03
15	4,72	0,03	0,03	0,17	0,07	0,20	0,03
16	3,59	0,05	0,07	0,31	0,14	0,19	0,01
17	3,40	0,07	0,13	0,20	0,07	0,16	0,03
20	6,80	0,07	0,03	0,76	0,11	0,32	0,01
<b>Media</b>	4,97	0,07	0,05	0,39	0,09	0,26	0,02
<b>Máximo</b>	7,56	0,17	0,13	0,76	0,14	0,50	0,03
<b>Mínimo</b>	3,40	0,03	0,03	0,17	0,04	0,16	0,01

Tabla 5. Contenido en siete elementos mayoritario estimados por extracción ácida (HNO<sub>3</sub>).

- Para algunos elementos mayoritarios que, al mismo tiempo, son nutrientes (calcio, magnesio, potasio y sodio) se comprueba que la eficacia de la extracción con nítrico también es inferior al contenido estimado mediante FRX. Los

contenidos de óxido de potasio y óxido de sodio extraídos tras el ataque con HNO<sub>3</sub> suponen menos del 10% de los estimados mediante FRX. Para el calcio y el magnesio esta proporción oscila entre, aproximadamente, el 10 y el 30%.

- La cantidad de fósforo extraída mediante extracción ácida con  $\text{HNO}_3$  también es inferior a la estimada mediante FRX. Este resultado sugiere que el  $\text{HNO}_3$  no moviliza el fósforo asociado al apatito.

En la Tabla 6 se presenta la matriz de correlaciones de los óxidos de aluminio, titanio, calcio, magnesio, potasio y sodio determinados por ICP-MS tras extracción ácida con nitrógeno.

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ti}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1						
$\text{Ti}_2\text{O}$	0,695*	1					
$\text{CaO}$	-0,428	0,031	1				
$\text{MgO}$	0,668*	0,552+	0,047	1			
$\text{P}_2\text{O}_5$	-0,210	0,094	0,729*	0,004	1		
$\text{K}_2\text{O}$	0,616*	0,695*	0,126	0,823*	0,214	1	
$\text{Na}_2\text{O}$	0,273	-0,087	0,486+	-0,177	0,101	-0,228	1

+ correlación significativa,  $P > 0,95$

\* correlación muy significativa,  $P > 0,99$

Tabla 6. Matriz de correlación para los óxidos obtenidos mediante extracción ácida ( $\text{HNO}_3$ ).

El coeficiente de correlación más elevado corresponde al par de elementos magnesio/potasio, seguido de calcio/fósforo. Además se observaron correlaciones positivas significativas de los pares aluminio/titanio y magnesio/potasio.

Mediante un test ANOVA se comprobó que, con respecto al origen, sólo se encontraron diferencias significativas para el Al, cuyos contenidos fueron mayores en suelos desarrollados sobre esquistos. Con respecto al uso del suelo se encontraron diferencias significativas para el Ca, cuyo contenido fue mayor en cultivo, prado y monte respectivamente.

Por último, también se realizó un test ANOVA para determinar si existían diferencias entre el método utilizado, el origen y el uso del suelo para los elementos estudiados. Se comprobó que, con respecto al método utilizado existen diferencias significativas para todos los elementos, siendo mayor la cantidad medida por FRX que tras extracción ácida. Con respecto al origen hay diferencias para el

Al, Ti, Mg y K. En cuanto al Al, Ti y Mg los valores más elevados se midieron en suelos desarrollados sobre esquistos mientras que, para el K, los valores más elevados se midieron en suelos desarrollados sobre granodiorita. Con respecto al uso, existen diferencias significativas para el Al, Ca y P. El contenido en Al es mayor en monte y menor en pradera sin embargo el contenido de Ca y P es mayor en cultivo y menor en la zona de monte.

## CONCLUSIONES

En general, el horizonte superficial de los suelos estudiados presenta texturas franco-arenosas y francas. De acuerdo con los resultados del análisis granulométrico, los horizontes superficiales de los suelos estudiados son fácilmente labrables dado su bajo contenido en arcilla. La permeabilidad de estos suelos es elevada en ausencia de fenómenos de compactación del horizonte subsuperficial o de formación de una costra en la superficie

de los lechos de siembra. La elevada permeabilidad favorece el lixiviado de nitratos y la transferencia de fosfatos asociados al flujo subsuperficial.

El pH (H<sub>2</sub>O) es fuertemente ácido, o inferior en los suelos de monte y superior a ese límite en los suelos de cultivo. Las diferencias entre pH (H<sub>2</sub>O) y pH (KCl) de los suelos estudiados indican un predominio de las cargas negativas sobre las positivas en la fracción coloidal.

El contenido en materia orgánica es bajo. Los horizontes superficiales de los suelos de monte presentan mayores contenidos de materia orgánica que los de prado y cultivo debido a las prácticas agrícolas.

Se puso de manifiesto que la fluorescencia de rayos X extrae una mayor cantidad de macroelementos que la extracción ácida con nítrico. Este es un resultado esperado dado que la extracción ácida no permite liberar elementos que formen parte de la estructura de las redes silicatadas y de otros minerales estables.

De los resultados obtenidos se infiere que la alteración durante los procesos de formación del suelo, debe considerarse moderada, como corresponde a las condiciones de clima templado-húmedo.

El potasio es el elemento más abundante después del silicio y el aluminio lo que sugiere que las ortosas y las ortoclasas son los minerales más abundantes tras el cuarzo.

*Recibido: 02 / 04 / 2007*

*Aceptado: 24 / 10 / 2007*

**BIBLIOGRAFÍA**

- ALLOWAY, B.J. (1995). The origin of heavy metals in soil. En: ALLOWAY, B.J. (Ed.). *Heavy metals in soil*. Blackie Academic and Professional, An imprint of Chapman and Hall, London pp 38-57.
- BERROW, M.L. & MITCHELL, R.L. (1980). Location of trace elements in soil profiles: total and extractable contents of individual horizons. *Trans. of Royal Society of Edinburgh: Earth Science*, 71: 103-121.
- CARIDAD CANCELA, R. (2002). *Contenido en macro-, micronutrientes, metales pesados y otros elementos en suelos naturales de São Paulo (Brasil) y Galicia (España)*. Tesis Doctoral. Universidade da Coruña. 574 pp.
- DAVIES, B.E. (1980). *Applied soil trace elements*. John Wiley and sons. 482 pp.
- GUIDETTI, E.A. (1981). *Análises químicas multielementares em sistemas FIA-ICP-GSAM e classificações dos solos do Estado de São Paulo*. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Campinas. 102 pp.
- GUITIÁN OJEA, F & CARBALLAS FERNÁNDEZ, T. (1976). *Técnicas de análisis de suelos*. Ed. Pico Sacro. Santiago de Compostela. 288 pp.
- HANEKLAUS, S.; VOGEL, W. & SCHNUG, E. (1994). Determination of environmental elements in contaminated soils by aqua regia extraction and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). En: *15<sup>th</sup> World Congress of Soil Science*. Acapulco, México pp 509-516.
- INGARAMO, O. (2003). *Indicadores físicos de la degradación del suelo*. Tesis Doctoral. Universidade da Coruña. 341 pp.
- MA, L.Q.; TAN, F. & HARRIS, W.G. (1997). Concentrations and distributions of eleven metals in Florida soils. *Journal of Environmental Quality*, 26: 769-775.
- MAPA (Ministerio de Agricultura y Pesca). (1994). *Métodos oficiales de análisis. Tomo III: Métodos oficiales de análisis de suelos y aguas para riego*. Madrid pp 205-285.
- PORTA, J.; LÓPEZ-ACEVEDO, M. & ROQUERO, C. (2003). *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. 2ª Edición. Mundi-Prensa. Madrid. 849 pp.
- SANDE FOUZ, P. (2002). *Estudio del contenido en fósforo y sólidos en suspensión de aguas superficiales en pequeñas cuencas*. Tesis de Licenciatura. Universidade da Coruña. 148 pp.
- SANDE FOUZ, P. (2005). *Transporte de sólidos en suspensión y elementos químicos asociados desde una cuenca agroforestal*. Tesis doctoral. Universidade da Coruña. 419 pp.
- SIBILIA, P.J. (1988). *A guide to materials characterization and chemical analyzes*. VCH Publishers. Federal Republic of Germany/New York. 318 pp.
- SKOOG, D.A. & LEARY, J.J. (1994). *Análisis instrumental*. McGraw Hill. Madrid. 935 pp.
- ULLOA GUITIÁN, M. (2002). *Aplicación de la geoestadística al estudio de la fertilidad del suelo*. Tesis doctoral. Universidade da Coruña. 440 pp.
- VAN LAGEN, B. (1996). Soil analyses. En: BUUMAN, P.; VAN LAGEN, B. & VELTHORST, E.J. (Eds.). *Manual for soil and water analyses*. Backhuys Publishers. The Netherlands.