

## DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS METÁLICOS (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb, Th) Y ARSÉNICO EN DOS SUELOS POLICÍCLICOS PODSÓLICOS

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

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

**Abstract.** The fine earth (FE, <2mm) and silt+clay (SC, <50  $\mu\text{m}$ ) fractions of two polycyclic podzolic soils, Pena Cebral (PC) and Curro Vello II (CVII), from northwestern Spain were analyzed for some metallic elements (Cr, Mn, Ni, Zn, Pb, Th) and As. The vertical distribution was studied using detailed concentration profiles, concentration ratios between fractions and enrichment factors. The concentrations obtained for the fine earth of Pena Cebral are: Cr below or close to the detection limit (DL, <50 mg kg<sup>-1</sup>); Mn <30-373 mg kg<sup>-1</sup>; Ni <3-27 mg kg<sup>-1</sup>; Cu 3-14 mg kg<sup>-1</sup>; Zn 22-52 mg kg<sup>-1</sup>; As <5-13 mg kg<sup>-1</sup>; Pb 19-75 mg kg<sup>-1</sup>; and Th 10-23 mg kg<sup>-1</sup>. For Curro Vello II are: Cr below DL in all fine earth samples; Mn 40-285 mg kg<sup>-1</sup>; Ni <5-15 mg kg<sup>-1</sup>; Cu <3-12 mg kg<sup>-1</sup>; Zn 15-88 mg kg<sup>-1</sup>; As <5-11 mg kg<sup>-1</sup>; Pb 24-56 mg kg<sup>-1</sup>; and Th 10-32 mg kg<sup>-1</sup>. All the elements showed higher concentrations in the SC than in the FE and also than those estimated for the sands (up to 4.5 times). Moreover, those elements with concentrations below DLs showed detectable contents in the fine fractions.

The distribution of the elements was found to be affected by podzolisation (Zn, As and Pb) and deposition of atmospheric pollutants (Mn, Zn, Cu and Pb). The chronology of Zn, Cu and Pb enrichments in both soils suggests a direct influence of atmospheric pollution by mining and metallurgy since ancient times, which is consistent with the findings of other studies using ice cores, lake sediments and peat bogs in Europe and particularly in NW Spain, stating the importance of human activities in the cycles of these elements. On the other hand, the higher enrichment found in the Curro Vello II soil for elements which are tracers of the emissions of a nearby coal-fired power station and vehicles, shows the incidence of recent point sources of atmospheric pollution in the area where this soil is located. The Th profile seems to be independent of podzolisation, but it probably is related to the leaching of the element due to dissolution of the host minerals under an extremely acid environment with high sulphate availability.

**Key words:** polycyclic soils, podzolisation, metallic elements, arsenic, atmospheric pollution

**Resumen.** La distribución vertical de siete elementos metálicos (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb y Th) y de As se estudió en la tierra fina (<2 mm) y en la fracción limo+arcilla (<50  $\mu\text{m}$ ) de dos suelos policíclicos podsólicos de Galicia, Pena Cebral (PC) y Curro Vello II (CVII). Las concentraciones obtenidas en el suelo de Pena Cebral para la tierra fina fueron: para Cr contenidos por debajo del límite de detección (LD, <50 mg kg<sup>-1</sup>); Mn <30-373 mg kg<sup>-1</sup>; Ni <3-27 mg kg<sup>-1</sup>; Cu 3-14 mg kg<sup>-1</sup>; Zn 22-52 mg kg<sup>-1</sup>; As <5-13 mg kg<sup>-1</sup>; Pb 19-75 mg kg<sup>-1</sup>; y Th 10-23 mg kg<sup>-1</sup>. En el caso de Curro Vello II, el Cr estuvo en todas las muestras por debajo del límite de detección; Mn 40-285 mg kg<sup>-1</sup>; Ni <5-15 mg kg<sup>-1</sup>; Cu <3-12 mg kg<sup>-1</sup>; Zn 15-88 mg kg<sup>-1</sup>; As <5-11 mg kg<sup>-1</sup>; Pb 24-56 mg kg<sup>-1</sup>; y Th 10-32 mg kg<sup>-1</sup>. Las concentraciones en la fracción limo+arcilla fueron superiores a las de la tierra fina y a las estimadas para la fracción arena (hasta 4.5

veces) para todos los elementos analizados, e incluso aquellos que se encontraban por debajo del límite de detección en la tierra fina presentaron concentraciones detectables en el limo+arcilla.

Los resultados obtenidos indican que la distribución de los elementos determinados en estos dos suelos está condicionada fundamentalmente por el proceso de podsolización, como ocurre para Zn, As y Pb, y por la deposición de contaminantes atmosféricos, tal como ocurre con Mn, Zn, Cu y Pb. La cronología de los enriquecimientos de Zn, Cu y Pb en ambos suelos sugiere una influencia directa de los procesos de contaminación atmosférica por minería y metalurgia desde épocas antiguas, y es similar a la encontrada en otros estudios a partir de testigos de hielo, sedimentos lacustres y turberas en Europa y, en particular, en el NW peninsular; lo cual pone de manifiesto la influencia de las actividades humanas sobre los ciclos de estos elementos en los suelos. Por otro lado, el mayor enriquecimiento en el suelo de Curro Vello II, particularmente de aquellos elementos que son trazadores de las emisiones de la central térmica de As Pontes y del tráfico rodado, ponen de manifiesto la incidencia de focos de contaminación en épocas recientes en el área donde se encuentra ubicado este suelo. El Th, sin embargo, presenta un perfil vertical que es independiente de los procesos de podsolización, pero que parece responder a la pérdida del elemento debida a la disolución de los minerales hospedadores en un ambiente extremadamente ácido y con elevada disponibilidad de sulfato.

**Palabras clave:** suelos policíclicos, podsolización, elementos metálicos, arsénico, contaminación atmosférica

## INTRODUCCIÓN

Habitualmente se considera que la contaminación atmosférica surge como el resultado del desarrollo tecnológico moderno y que, por lo tanto, tiene lugar sobre todo después de la Revolución Industrial del siglo XIX. Sin embargo, Nriagu (1996) sugiere que la contaminación medioambiental causada por metales pesados comenzó con la domesticación del fuego: la deposición de pequeñas cantidades de metales traza liberados durante los incendios forestales alteraron los niveles de acumulación en algunos ecosistemas. Con el descubrimiento de la minería y el procesado de los metales se inició una estrecha relación entre la contaminación y las actividades humanas.

La contaminación atmosférica de origen antrópico en épocas antiguas ya fue objeto de estudio en numerosos trabajos (Hong *et al.*, 1996; Nriagu, 1996; Shotyk *et al.*, 1996; Martínez Cortizas *et al.*, 1997a,b); a pesar de que los tipos de archivos empleados son diferentes (hielos, turberas, sedimentos de lagos, etc.), todos parecen indicar que el incremento de algunos elementos pesados, como Pb y Cu,

por encima de los valores naturales comienza con el descubrimiento de los metales, mostrando un máximo histórico durante el auge del Imperio Romano unos 2.000 años antes del presente (Martínez Cortizas *et al.*, 2002).

Cabe también señalar que la deposición atmosférica de metales pesados y otros elementos traza en suelos, así como su paso a las aguas superficiales y su papel en el ciclo de nutrientes, son de gran interés debido a los efectos potenciales que puedan ejercer sobre los ecosistemas acuáticos y terrestres y sobre la salud pública. Conocer el comportamiento de estos elementos en el ambiente del suelo será, por lo tanto, un factor clave para evaluar sus posibles riesgos, sobre todo teniendo en cuenta que el tiempo de residencia de los metales pesados en los suelos es mayor que en otros compartimentos de la biosfera. Entre las propiedades que gobiernan el comportamiento de los elementos traza en el suelo las más importantes son el pH, el potencial redox y la cantidad y tipo de materia orgánica (Alloway, 1990; Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Así, tasas elevadas de movilidad incrementan la biodisponibilidad de los elementos y su lixiviado hacia las aguas superfi-

ciales, incrementando el riesgo medioambiental. Además de ser sumideros geoquímicos de algunos elementos traza, los suelos también actúan como amortiguadores naturales controlando el transporte de elementos químicos al aire, a las aguas superficiales y a la biota (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

En este estudio se presentan resultados para dos suelos podsólicos policíclicos. Los podsoles son suelos que se caracterizan por la movilización de materia orgánica, Fe y Al desde horizontes eluviales (A, E) y su precipitación en horizontes espódicos iluviales (Bh, Bs), combinando por lo tanto dos ambientes distintos. Por una parte, en los horizontes superficiales, la elevada movilidad es consecuencia del bajo pH y de la abundancia de materia orgánica soluble, mientras que en los subsuperficiales dominan los procesos de precipitación y adsorción. Estas características justifican el especial interés que ofrecen los suelos podsólicos en el estudio de la distribución de estos elementos. Además, se trata de dos perfiles de carácter policíclico y poligenético, lo que sugiere que el proceso de podsolización no actuó de manera uniforme a lo largo del tiempo, viéndose interrumpido en algún momento de su evolución, bien por causas climáticas, bien por causas erosivas. La duración de los períodos de estabilidad durante los que actúa la podsolización será un factor condicionante en la distribución de los elementos en profundidad.

Aquí describimos los resultados del análisis de dos suelos, en los que se determinaron de ocho elementos (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Th) en la tierra fina (<2mm) y en la fracción limo+arcilla (<50µm). La distribución vertical y el fraccionamiento de los elementos se discute empleando tanto concentraciones, relaciones entre las diferentes fracciones, como factores de enriquecimiento. Los principales objetivos son: 1) conocer la distribución vertical de estos elementos en suelos complejos; 2) establecer su fraccionamiento por medio de las concentraciones en

las fracciones finas (limo+arcilla); 3) obtener información sobre los factores que afectan a su distribución, tanto vertical como en las distintas fracciones granulométricas, con particular interés en la importancia de la contaminación atmosférica derivada de las actividades humanas.

## MATERIAL Y MÉTODOS

### Material

Los dos suelos estudiados en este trabajo son suelos policíclicos que presentan más de un ciclo de podsolización y están ubicados en áreas de montaña del noroeste de la Península Ibérica. Curro Vello II (CVII) se encuentra en la Serra do Xistral, a 700 m s.n.m, y a unos 25 km al este de la central térmica de As Pontes de García-Rodríguez, la cual representa desde 1979 un importante foco emisor de contaminantes atmosféricos. Pena Cebral (PC) está en la Serra dos Ancares, a 1120m s.n.m (Figura 1) en un área de difícil accesibilidad y con mucho menor impacto del tráfico rodado que CVII.



Figura 1. Localización de las áreas de estudio donde se encuentran los suelos (Pena Cebral, PC; Curro Vello II, CVII)

Ambos suelos fueron muestreados en el año 1996. Las muestras se tomaron a intervalos regulares de 5 cm, hasta una profundidad de 1,05 m en Curro Vello II y 2,20 m en Pena Cebral. En PC sólo se tomaron dos muestras del horizonte más profundo: una en el límite superior y otra hacia la base del perfil. La caracterización físico-química y mineralógica, así como su clasificación y génesis ha sido realizada anteriormente por Moares Domínguez (1997) y resumida en otro trabajo (Peiteado *et al.*, en este volumen).

### Métodos

Se determinó el contenido total de siete elementos metálicos (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb, Th) y uno no metálico (As) tanto en la tierra fina (TF, <2 mm) como en la fracción limo+arcilla (LA, <50  $\mu\text{m}$ ). Para separar la tierra fina de la fracción gruesa del suelo una vez secas al aire las muestras, se empleó un tamiz de 2mm de luz; la muestras obtenidas se molieron con un mortero de ágata y se homogeneizaron. La fracción fina (limo y arcilla) se obtuvo agitando 125 g de muestra de tierra fina –sin pretratamiento– con 125 mL de agua ultrapura durante 16 horas y pasándola a través de un tamiz de 50 $\mu\text{m}$ ; después de secar hasta peso constante la fracción LA se molió con un mortero de ágata y se homogeneizó.

Las concentraciones de los elementos se obtuvieron utilizando un equipo EMMA-XRF (Energy-dispersive Miniprobe Multielement Analyzer) en Key Analytical (Canadá), empleando radiación Mo K $\alpha$  o Mo K $\beta$ . El EMMA así como su aplicación en el análisis de elementos han sido descritos en otros trabajos (Cheburkin & Shotyk, 1996; Weiss *et al.*, 1998; Shotyk *et al.*, 2000). El aparato fue calibrado usando materiales de referencia estándar certificados (NIST 1515, 1541, 1547 y 1575, BCR-60, BC-62 y V-1). Los límites de detección para los elementos determinados son: 50 mg kg<sup>-1</sup> para el Cr, 30 mg kg<sup>-1</sup> para el Mn, 5 mg kg<sup>-1</sup> para el Ni, 3 mg kg<sup>-1</sup> para el Cu, 2 mg kg<sup>-1</sup> para el Zn, 5

mg kg<sup>-1</sup> para el As, 2.5 mg kg<sup>-1</sup> para el Pb y 4 mg kg<sup>-1</sup> para el Th.

Muestras de fracción limo+arcilla de los horizontes 3A y 4A de Pena Cebral fueron enviadas al laboratorio Beta (Miami, USA) para la determinación de la edad radiocarbónica de la materia orgánica del suelo (<sup>14</sup>C). Para el suelo de Curro Vello II se dispone de edades estimadas mediante la comparación del registro polínico del suelo con la zonación polínica regional, para la cual se dispone de una cronología bastante precisa (Ramil Rego, 1992; Martínez Cortizas y Moares Domínguez, 1995; Moares Domínguez, 1997).

## RESULTADOS

### Concentraciones medias

En la Tabla 1 se presentan las concentraciones medias de los 8 elementos analizados para ambos suelos, tanto en la tierra fina como en la fracción limo+arcilla. Cuatro de los elementos analizados (Cr, Mn, As y Ni) presentaron valores cerca o por debajo del límite de detección, lo cual impone ciertas limitaciones a la interpretación tanto de los valores medios como de los perfiles de concentración. En CVII, el Cr y el Ni están por debajo de los límites de detección (50 mg kg<sup>-1</sup> y 5 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente) tanto en la tierra fina como en los limos y arcillas en todas o la mayoría de las muestras de suelo analizadas, mientras que en PC, para el Cr, de las 34 muestras analizadas, 17 en la tierra fina y 27 en los limos y arcillas presentaron concentraciones detectables, aunque próximas al límite de detección de la metodología analítica utilizada. En este mismo suelo, el Mn, en las dos fracciones, y el As, en la tierra fina, mostraron también niveles por debajo del límite de detección en algunas muestras.

En Pena Cebral (PC) el orden de mayor a menor concentración media, teniendo en cuenta las incertidumbres que acabamos de mencionar, sería Mn,Cr>Pb>Zn>Th>Ni>Cu>As

Tabla 1. Concentraciones medias y desviación estándar (entre paréntesis) para Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Pb y Th por perfil en la tierra fina (TF, <2 mm) y en la fracción limo+arcilla (LA, <50  $\mu\text{m}$ ).

	PC		CVII	
	TF	LA	TF	LA
Cr	<b>52,3</b> (4,3)	<b>64,7</b> (14,4)	<b>50,0</b> (0,0)	<b>51,0</b> (3,7)
Mn	<b>52,7</b> (60,8)	<b>52,0</b> (39,9)	<b>105,3</b> (65,2)	<b>149,2</b> (99,1)
Ni	<b>12,1</b> (5,7)	<b>13,2</b> (5,5)	<b>7,1</b> (3,2)	<b>11,3</b> (5,2)
Cu	<b>9,2</b> (2,8)	<b>13,1</b> (3,1)	<b>6,2</b> (3,3)	<b>11,6</b> (7,6)
Zn	<b>36,6</b> (6,8)	<b>47,6</b> (8,3)	<b>35,5</b> (20,9)	<b>66,1</b> (31,8)
As	<b>5,9</b> (1,9)	<b>8,9</b> (3,2)	<b>5,4</b> (1,3)	<b>8,7</b> (2,5)
Pb	<b>41,6</b> (13,1)	57,6 (14,1)	<b>31,4</b> (8,4)	<b>38,4</b> (15,2)
Th	<b>15,6</b> (3,5)	<b>20,1</b> (4,7)	<b>18,0</b> (6,3)	<b>24,0</b> (7,0)

para la tierra fina y Cr>Pb>Mn>Zn>Th>Ni,Cu>As para la fracción limo+arcilla. En CVII, en la tierra fina sería Mn>Zn>Pb>Th>Cu>As y en el limo+arcilla Mn>Zn>Pb>Th>Cu, Ni>As.

En ambos suelos los elementos que presentan mayor concentración media para la tierra fina son Cr y Mn (muestras con valores superiores al límite de detección), con valores ligeramente superiores a 50 mg kg<sup>-1</sup>, salvo el Mn en CVII que alcanza los 105 mg kg<sup>-1</sup>. Estos resultados se mantienen para la fracción limo+arcilla, excepto un ligero incremento hasta 68 mg kg<sup>-1</sup> para el Cr en PC y un aumento más importante para el Mn en CVII, que se aproxima a los 150 mg kg<sup>-1</sup>. Los elementos que siguen en orden decreciente de concentración son Zn y Pb, con valores entre 36 mg kg<sup>-1</sup> (TF) y 47 mg kg<sup>-1</sup> (LA) en PC, y entre 35 mg kg<sup>-1</sup> (TF) y 66 mg kg<sup>-1</sup> (LA) en CVII para el Zn; para el Pb los valores oscilan entre 41 mg kg<sup>-1</sup> (TF) y 57 mg kg<sup>-1</sup> (LA) en PC, y entre 31 mg kg<sup>-1</sup> (TF) y 38 mg kg<sup>-1</sup> (LA) en CVII. Los elementos restantes muestran concentraciones medias inferiores a 25 mg kg<sup>-1</sup>, presentando el Th valores en torno a los 20 mg kg<sup>-1</sup> (algo más elevados en CVII que en PC), Ni y Cu poseen concentraciones semejantes en los dos suelos (entre 6 y 13 mg kg<sup>-1</sup>), y el As entre 3 y 9 mg kg<sup>-1</sup>, con valores siempre superiores en PC.

En conjunto, en la tierra fina, Ni, Cu y Pb presentan concentraciones mayores en PC; Mn y Th aparecen en concentraciones más elevadas en CVII y As, Cr y Zn muestran valores similares en los dos. Para la fracción limo+arcilla, los valores de As, Cr y Pb son mayores en el perfil de PC, los de Cu y Ni son semejantes en ambos perfiles y Mn, Zn y Th poseen valores más altos en CVII.

### Perfiles de concentración

En la Figura 2 se representan los perfiles verticales de concentración de los elementos estudiados (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Th) en la tierra fina y en la fracción limo+arcilla. Por lo que respecta a la distribución de los elementos en cada perfil, se puede observar que algunos presentan comportamientos semejantes. Así, en el caso de PC, Zn, Cu y Ni muestran un patrón con escasas variaciones en profundidad y similar para ambas fracciones, alcanzándose los mínimos en el horizonte eluvial (4E) e incrementos ocasionales en los espódicos, en particular para el Zn en el horizonte 3Bs (donde llega a los 70 mg kg<sup>-1</sup> en la fracción LA). En el caso del Th, también con una distribución bastante constante en la vertical, parece advertirse un ligero aumento con la profundidad y sobre todo en los horizontes 5Bs y 5Bs/C (hasta los 32 mg kg<sup>-1</sup> en el horizonte 5Bs/C en la fracción LA). Los aumentos en los espódicos son más des-

tacables para Pb y As, aunque en este último se restringe a los horizontes 5Bhs y 5Bs/C. El Mn tan sólo tiene concentraciones superiores al límite de detección en el ciclo I, en el que se observa un incremento de la concentración

en ambas fracciones en la transición 1A-1Bw, y fundamentalmente en la base del suelo, hasta 373 mg kg<sup>-1</sup> en la tierra fina.

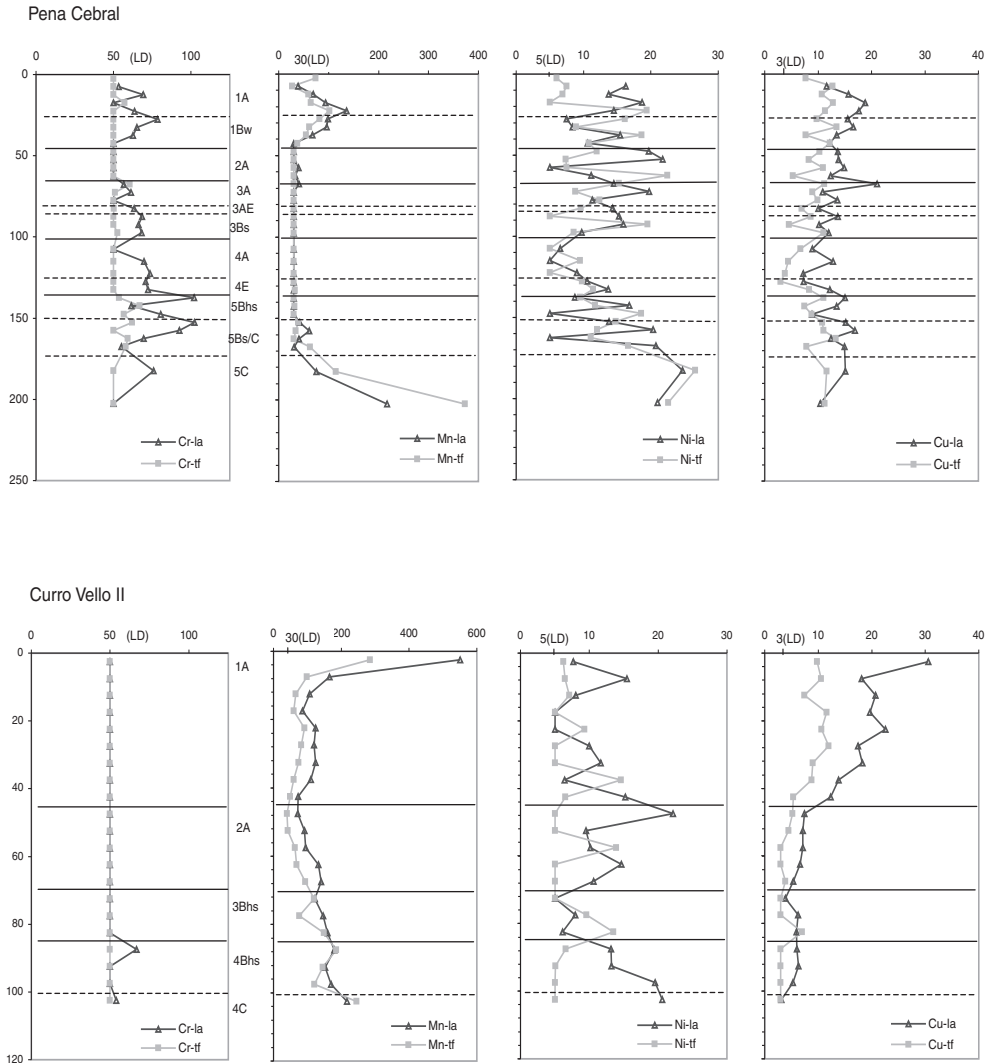


Figura 2. Perfiles verticales de concentración (en mg kg<sup>-1</sup>) para Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Pb y Th en la tierra fina (tf) y la fracción limo+arcilla (la) en Pena Cebral (PC) y Curro Vello II (CVII). Los contenidos no detectables se representaron con el valor correspondiente al límite de detección (LD).

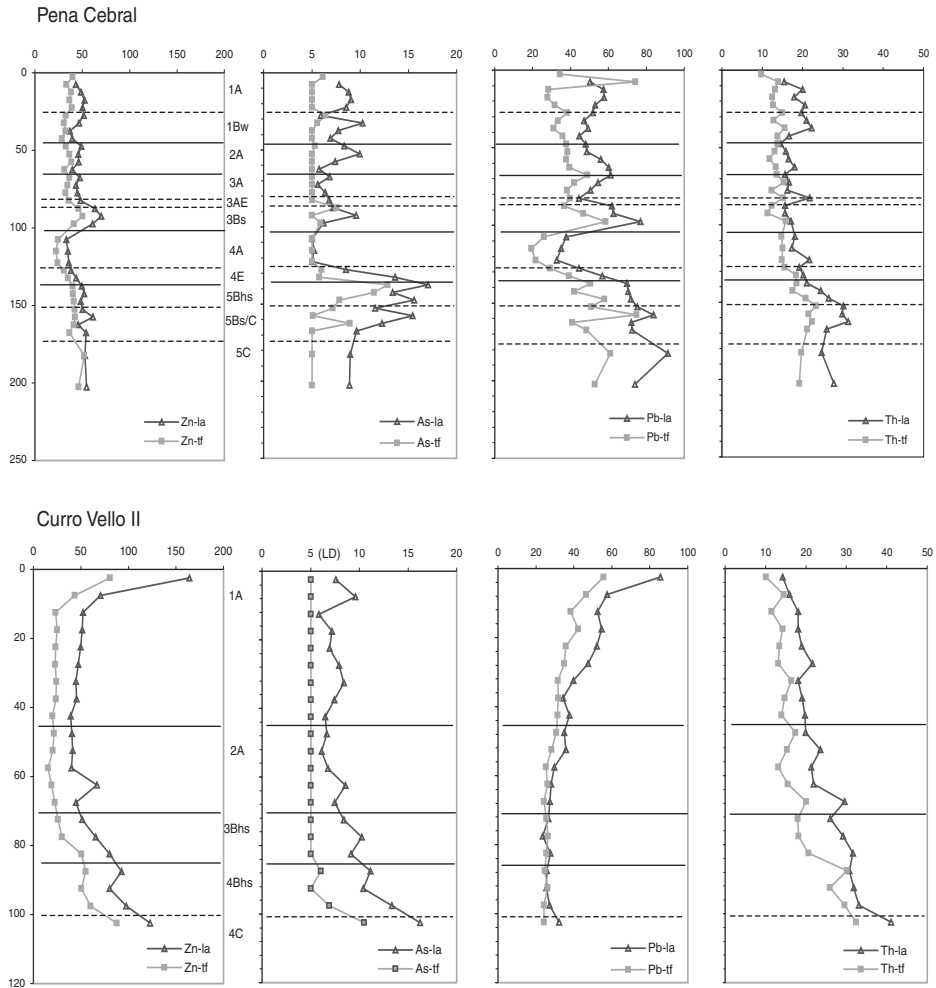


Figura 2.(contin.). Perfiles verticales de concentración (en  $\text{mg kg}^{-1}$ ) para Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Pb y Th en la tierra fina (tf) y la fracción limo+arcilla (la) en Pena Cebral (PC) y Curro Vello II (CVII). Los contenidos no detectables se representaron con el valor correspondiente al límite de detección (LD).

En CVII, el Mn y el Zn muestran máximos de concentración en la superficie (hasta  $550$  y  $164 \text{ mg kg}^{-1}$  respectivamente en la fracción limo+arcilla) y en la parte más profunda del suelo, mientras que en el resto del perfil la concentración es bastante constante en las dos fracciones (TF, LA). El As tiene un patrón similar, pero sólo con un aumento progresivo en los horizontes basales del suelo.

Para Cu y Pb, la concentración aumenta progresivamente a partir de la base del ciclo II hasta la superficie, de manera más pronunciada en el caso de la fracción limo+arcilla (que en superficie llega a ser de hasta tres veces la concentración de la tierra fina en el caso del Cu), mientras que la concentración de Th aumenta de manera progresiva con la profundidad, hasta  $41 \text{ mg kg}^{-1}$  en la fracción LA en

el horizonte 4C. El Cr en los dos suelos y el Ni en CVII no son evaluables, dadas las limitaciones impuestas por el límite de detección.

### **Fraccionamiento físico-químico de los elementos**

Tanto en PC como en CVII, la mayoría de los elementos muestran concentraciones más elevadas en la fracción limo+arcilla que en la tierra fina, por lo que las fracciones finas del suelo podrían estar enriquecidas y las fracciones gruesas empobrecidas en estos elementos. Para dar una idea del grado de enriquecimiento/empobrecimiento, se calcularon dos índices sencillos: la relación de concentraciones entre la fracción limo+arcilla y la estimada para la arena (RC), y la proporción de cada elemento que se encuentra en las fracciones finas ( $P_{LA}$ ):

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

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

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

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

La determinación del contenido total de elementos en las diferentes fracciones granulométricas, un método ya empleado en otros estudios (Berrow *et al.*, 1991; Buurman *et al.*, en prensa), puede proporcionarnos información adicional sobre los procesos y grado de meteorización de los suelos. En este sentido, el cálculo de la relación entre las concentraciones de los elementos en la fracción LA y en la fracción arena puede resultar útil al ofrecer un índice de la tendencia de los elementos a concentrarse en las distintas fracciones del suelo. Así, durante la meteorización, el perfil pierde aquellos elementos que son más móviles, disminuyendo su concentración en las fracciones finas, mientras que los que no son eliminados se concentrarán en ésta en mayor medida.

Aunque ello dependerá también en parte del tamaño de partícula de los minerales.

Como ya se indicó, para la mayoría de los elementos la concentración en la fracción LA es superior a la obtenida para la TF. Dado que esta última engloba las fracciones arcilla, limo y arena (Ar), se deduce que la concentración de los elementos en la arena tiene que ser menor. La relación RC no se calculó para el Cr debido a que presenta numerosos valores por debajo del límite de detección; esto mismo ocurre para el Mn en PC y el As en CVII, así como para Ni y Cu en algunas muestras de CVII y para As en algunas de PC.

Los valores medios por suelo están representados en la Figura 3a. En PC el Th posee una relación del orden de 4.4; Cu y Pb, entre 3 y 4; As y Zn, entre 2 y 3; y Ni, de 1.8. En CVII Cu y Zn presentan valores de RC de 3.8 y 4 respectivamente; Ni y Mn, entre 2 y 3; y Th y Pb, entre 1 y 2.

A la hora de realizar una interpretación general de la presencia de estos elementos en el suelo es conveniente conocer, además de la concentración de los mismos, su contenido en las diferentes fracciones granulométricas, lo cual es expresado por la  $P_{LA}$ . Al igual que sucede con la RC, la  $P_{LA}$  no fue calculada para aquellos elementos que presentaban un gran número de valores por debajo del límite de detección; este es el caso del Mn en PC, del Ni y del Cu en CVII y del As en ambos perfiles. En la Figura 3b se presentan los valores medios de la proporción de cada elemento en la fracción limo y arcilla de cada suelo. Se observa que, en el caso de PC, todos los elementos poseen  $P_{LA}$  superiores al 50%, mientras que en el caso de CVII esto tan sólo se cumple para el Zn. Así, en PC, Cu y Pb presentan una proporción media en torno al 70%; Zn y Th, entre 60 y 65%, y para el Ni la  $P_{LA}$  es del orden del 54%. En CVII el Mn, Pb y Th muestran una  $P_{LA}$  entre el 40% y el 50%, mientras que para el Zn un 63% del elemento se encuentra en la fracción limo y arcilla.



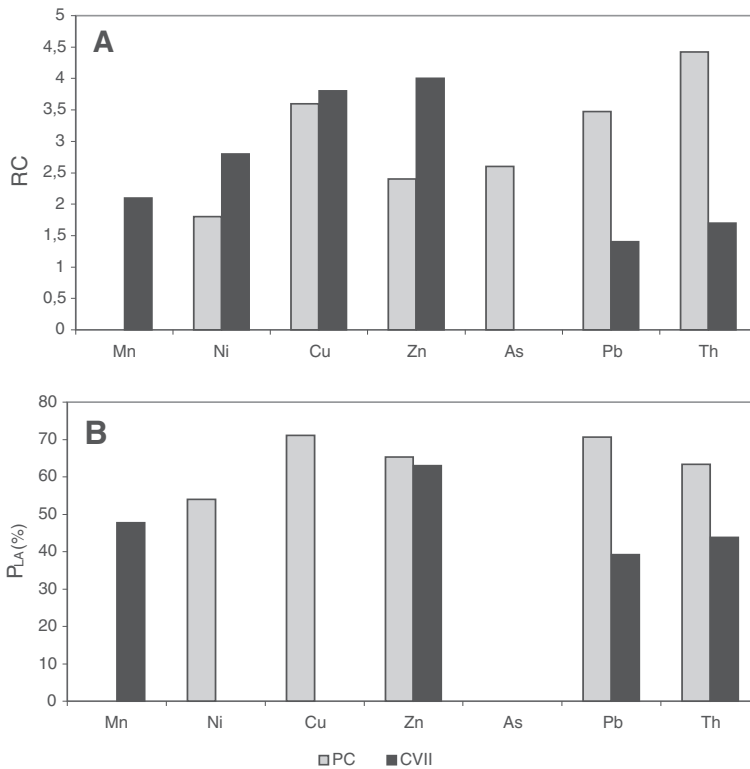


Figura 3. Valores medios de A) la relación de concentración en la fracción limo+arcilla y la estimada para la fracción arena (RC) en Pena Cebral (PC) y Curro Vello II (CVII) y B) la proporción de cada elemento en la fracción limo+arcilla (en %) para ambos suelos.

### Factores de enriquecimiento (FE)

El cálculo de los factores de enriquecimiento (FE) resulta útil para determinar el mayor o menor enriquecimiento de un elemento teniendo en cuenta las variaciones naturales en la abundancia del mismo debidas a la composición litológica, un método empleado en numerosos estudios para diversos elementos (Kempton *et al.*, 1997; Chesworth *et al.*, 1998; Martínez Cortizas *et al.*, 2000; Shotyk *et al.*, 2000; Baize *et al.*, 2001). Los FE se obtienen normalizando las concentraciones de los metales a un elemento conservativo (Schütz y Rahn, 1982); en este caso se utilizó el Ga tal como sugieren para estos suelos Peiteado *et al.* (en este volumen).

Estos resultados a su vez se normalizan a la relación metal/Ga obtenida a partir de los valores medios de concentración dados por Wedepohl (1995) para la corteza continental superior.

Los FE indican que Mn, Cu y Zn tienden a estar menos enriquecidos, mientras que el Pb está más enriquecido que en la corteza continental (Figura 4). En PC, el Mn aparece fuertemente enriquecido en la base del perfil y ligeramente en el ciclo I; el Cu presenta pequeñas variaciones, con una tendencia a disminuir desde la superficie hacia el horizonte 4E, para aumentar y mantenerse casi constante en los horizontes basales; el Zn está fuertemente enriquecido en los horizontes

3Bs, 2A y en la superficie del suelo actual, mientras que el Pb muestra enriquecimientos del 5Bhs al 5C, en el 3Bs, en el 2A y en la superficie actual. En CVII, sin embargo, los

mayores enriquecimientos relativos se encuentran en el ciclo superficial, de hasta 8-9 veces para el Cu, 8-10 veces para el Zn, 7-9 veces para el Mn y 6 veces para el Pb.

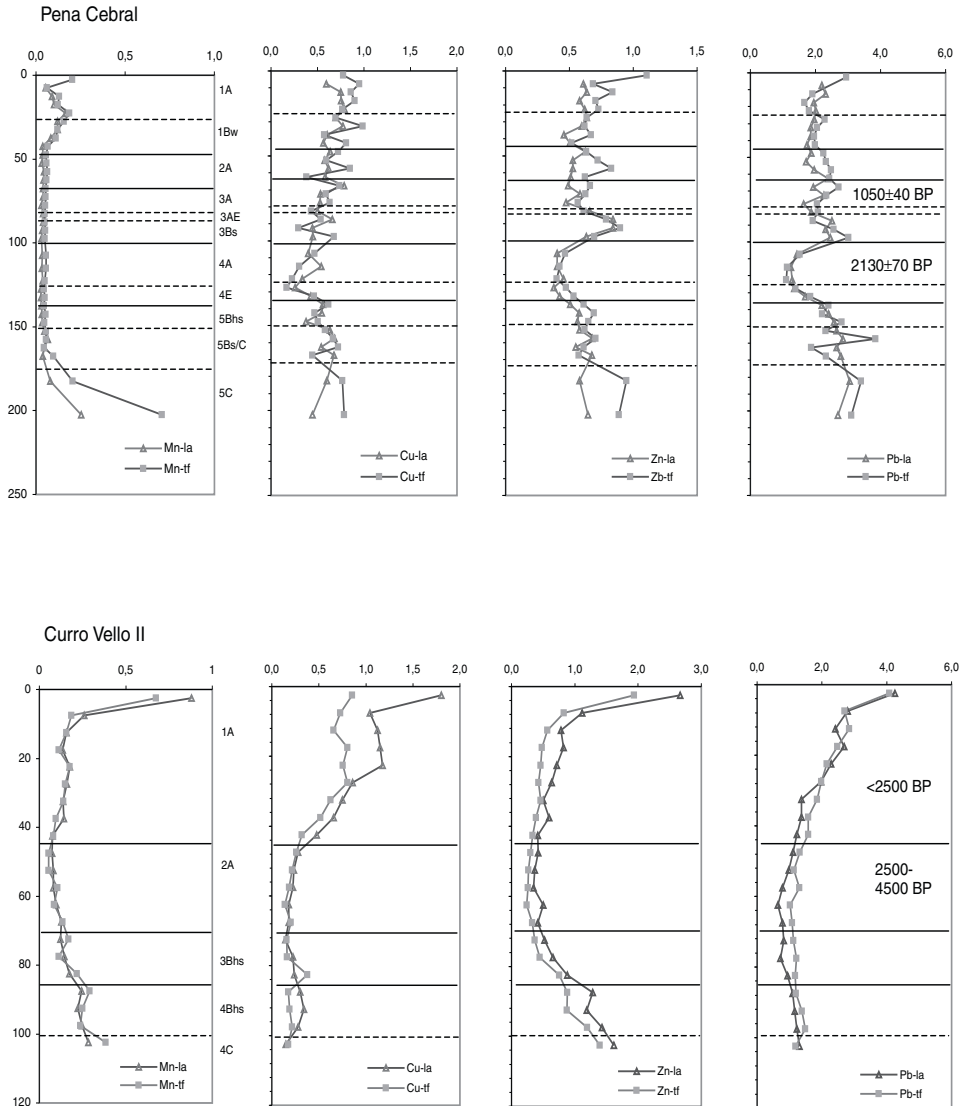


Figura 4. Factores de enriquecimiento para Mn, Cu, Zn y Pb en las fracciones tierra fina (tf) y limo+arcilla (la) en Pena Cebral (PC) y Curro Vello II (CVII), calculados empleando como elemento de referencia el Ga.

## DISCUSIÓN

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

En la Tabla 2 se muestra una síntesis de la comparación entre los rangos de concentraciones de los elementos obtenidos para estos suelos (PC y CVII) y las dadas tanto para materiales de partida (horizontes C) (Guitián Ojea, 1992) como para rocas de otras áreas. En Macías et al. (1993) se pueden encontrar valores de mediana de referencia para metales pesados en epipedones de suelos sobre diversos materiales de partida de Galicia. En el caso de PC cabe señalar que el suelo está empobrecido en Mn y Zn y enriquecido en Pb con respecto a los materiales de partida del entorno, mientras que para CVII sólo el Zn muestra concentraciones diferentes (menores) que las dadas para horizontes C del área. Como ya se indicó en el

apartado de resultados, todos los elementos muestran concentraciones superiores en la fracción limo+arcilla, lo cual se refleja en valores de RC siempre superiores a la unidad en ambos perfiles. Una posible explicación para las mayores concentraciones de los elementos en tamaños de partícula más pequeños sería que, mientras que en estos existe una mayor variedad de minerales (plagioclasas, feldspatos-K, micas, minerales de la arcilla), en tamaños de partícula mayores se encuentran pocas fases mineralógicas empobrecidas en elementos metálicos (por ejemplo cuarzo), algo observado ya en otros trabajos (Schütz y Rahn, 1982). Sin embargo, para CVII hay algunos elementos en los que la proporción en el limo+arcilla con respecto a la tierra fina (P<sub>LA</sub>) no supera el 50%, debido probablemente a que se trata de un suelo en el que dominan las fracciones gruesas.

Tabla 2. Valores de referencia para materiales de partida de Galicia y rocas de otras áreas, así como rangos de las concentraciones encontradas para los elementos analizados en este estudio (fracción tierra fina, < 2mm, y fracción limo+arcilla, < 50 mm). Valores en mg kg<sup>-1</sup>.

	Pena Cebral <sup>1</sup>		Curro VelloII <sup>1</sup>		Galicia <sup>2</sup>		Otros estudios
	<2 mm	<50µ m	<2 mm	<50µ m	Ancares	Xistral	
Cr	<50-66,8	<50-102	<50	<50-66,7	<50-100	10-50	150 rocas ácidas <sup>3</sup> 0,6 rocas metamórficas <sup>4</sup>
Mn	<30-373	<30-217	40-284,8	71,3-550,5	200-1000	100-200	200-1200 rocas ácidas <sup>3</sup> 200-1200 rocas metamórficas <sup>3</sup>
Ni	<5-26,6	<5-24,7	<5-14,6	<5-22,2	<50	<50	5-15 rocas ácidas <sup>4</sup> 50-70 rocas metamórficas <sup>4</sup>
Cu	<3-13,5	7,2-21,0	<3-11,9	3,11-30,6	5-25	10-25	10-30 rocas ácidas <sup>4</sup> 40 rocas metamórficas <sup>4</sup>
Zn	22,7-52,12	33-69,8	15,3-87,7	39,3-164,3	>100	>100	40-60 rocas ácidas <sup>5</sup> 80-120 rocas metamórficas <sup>4</sup>
As	<5-12,9	<5-17	<5-10,5	5,8-16,3	1-2	1-2	1-2,6 rocas ácidas <sup>4</sup> 5-13 rocas metamórficas <sup>4</sup>
Pb	19,3-74,8	32,8-91,5	24,7-55,6	23,7-85,5	-	27,8-47,1	15-24 rocas ácidas <sup>4</sup> 18-25 rocas metamórficas <sup>4</sup>
Th	9,7-23,3	14,5-31,3	10,2-32,4	14,3-41,1	-	27,8-47,1*	10-23*

1. Este estudio, 2. Guitián Ojea et al. (1992), 3. Aubert et al. (1977), 4. Kabata-Pendias et al. (1992), 5. Aller et al. (1989), \*Taboada et al. (2001)

### Distribución vertical y fraccionamiento de los elementos

Los resultados comentados hasta aquí sugieren que las concentraciones y la distribución vertical de los elementos están controladas por cuatro factores: la composición mineralógica del material de partida, el ambiente geoquímico (meteorización y edafogénesis), el reciclado biológico y la deposición atmosférica. La compleja interacción entre ellos será la responsable última de las distribuciones observadas.

La diferente composición mineralógica de los dos suelos se podría reflejar en el hecho de que en CVII las concentraciones de Mn y Zn, en particular en las fracciones finas, son más elevadas que en PC, mientras que en este último suelo es el Ni el que aparece en mayor concentración. Sin duda, la tendencia a que la concentración de todos los elementos sea mayor en las fracciones finas es producto de la meteorización, lo cual coincide con lo encontrado por otros autores. De hecho, Schütz y Rahn (1982) y Schuetz (1989) indican que la mayoría de los elementos traza están fuertemente enriquecidos en las fracciones finas de los suelos como resultado de los procesos de meteorización. No obstante, en el caso de PC el enriquecimiento podría tener también relación con el hecho de que la meteorización física del propio material de partida abastece al suelo de partículas finas, donde las micas son los minerales dominantes, quedando las fracciones gruesas enriquecidas en minerales pobres en elementos traza (cuarzo, por ejemplo). Por otro lado, la tendencia al aumento del cuarzo en las fracciones gruesas también se debe al hecho de que su tamaño de partícula suele ser mayor que el de otros minerales primarios, produciendo por ello una dilución relativa de la mayor parte de los elementos ya que el cuarzo está constituido casi exclusivamente por Si.

Zinc, As y Pb en PC, y tal vez Cr, si sólo se tienen en cuenta las fracciones finas, muestran incrementos de la concentración en

los horizontes espódicos que podrían estar relacionados con el proceso edafogenético dominante, la podsolización. En CVII Mn, Zn y As también muestran fuertes incrementos de la concentración en los horizontes espódicos basales (3Bhs y 4Bhs), probablemente relacionados con el mismo proceso. Para ambos suelos el As muestra correlaciones significativas con las formas de Fe (en PC,  $r=0.8$  en la TF) y Al extraídas (en CVII,  $r=0.7-0.75$ ) en oxalato y pirofosfato, y con la arcilla (en CVII,  $r=0.89$ ) que también sugieren la influencia de los procesos de podsolización. Por otro lado, como se discutirá más adelante, los factores de enriquecimiento apoyan también esta interpretación. Chesworth *et al* (1998) encontraron enriquecimientos de Zn y Pb en los horizontes espódicos de podzoles del norte de España, mientras que Bindler *et al* (1999) también refieren enriquecimientos en Pb en los horizontes espódicos de suelos de Suecia.

Por otro lado, en CVII se observa que algunos elementos muestran incrementos en la concentración en los horizontes superficiales: la acumulación para Mn y Zn se restringe a los 10 cm superficiales, mientras que Cu y Pb están enriquecidos desde la base del ciclo I. En PC tan sólo se observa un pequeño incremento en la concentración de Mn en el ciclo superior. Existen dos posibles explicaciones para estos incrementos: la deposición atmosférica de contaminantes derivados de las actividades humanas y la bioacumulación por parte de las plantas.

Manganeso, Zn y Cu son elementos que se pueden ver influidos por ambos procesos. La marcada influencia del ciclo de nutrientes en la acumulación del Mn ya fue puesta de manifiesto anteriormente por Görres *et al* (1997); otros estudios señalan que tanto Zn como Cu son nutrientes esenciales para el crecimiento de las plantas, lo cual podría contribuir al enriquecimiento superficial observado en diversos suelos (Espí *et al.*, 1997; Blaser *et al.*, 2000). De todas formas, y

aunque ambos elementos son muy solubles, el Zn tiende a acumularse en mayor medida, bien por su mayor implicación en el ciclo de nutrientes o bien por la mayor deposición atmosférica de este elemento (Blaser *et al.*, 2000). En este mismo estudio se señala también que incluso elementos como Pb y As, sin un papel biológico conocido, pueden ser absorbidos pasivamente a través del flujo de agua.

No obstante, el biorreciclado por sí sólo no da lugar a marcados enriquecimientos superficiales, por lo que las elevadas concentraciones del ciclo superior (I) en CVII deberán relacionarse con una mayor influencia de la deposición atmosférica de contaminantes. Esta deposición podría atribuirse a un fenómeno de contaminación local producido por las emisiones de la central térmica de Endesa, en As Pontes, localizada tan sólo 25 km al oeste del área de CVII -Zn y Mn son elementos trazadores de las emisiones de esta central-. Este hecho ya fue puesto de manifiesto en un estudio sobre turberas del entorno, en el que se registraron elevados enriquecimientos de Zn, Cd y Pb (Martínez Cortizas *et al.*, 1997b).

Es muy importante señalar que, sin embargo, las variaciones en la concentración de un metal no pueden ser consideradas un reflejo directo de los cambios en el "input" atmosférico del elemento por actividades humanas, por esto habitualmente se recurre al cálculo de factores de enriquecimiento (FE) para diferenciar las fuentes antropogénicas de las naturales.

Con respecto a los factores de enriquecimiento, lo más destacable son las variaciones relativas en los perfiles (Figura 4). Así, en PC, se observan enriquecimientos para Zn y Pb en los horizontes espódicos -sobre todo en el 3Bs- lo cual pone de manifiesto que, como fue comentado con anterioridad, estos elementos se movilizan durante la podsolización. En CVII, sin embargo, los mayores enriquecimientos relativos se encuentran en

el ciclo superficial y no en los horizontes espódicos, donde apenas se observan pequeños incrementos para Mn y Zn. Estos importantes enriquecimientos superficiales, superiores a los encontrados en PC, apoyarían la hipótesis sugerida anteriormente de la fuerte componente de contaminación local que afecta al suelo de CVII.

En estudios anteriores, otros autores encontraron que la deposición atmosférica es también la principal responsable de la acumulación de metales como el Pb en concentraciones superiores a los valores de fondo (West *et al.*, 1997; Lichter, 1998), particularmente en los horizontes superiores de los suelos (Lichter, 1998; Baize *et al.*, 2001). Diversos estudios realizados en los hielos árticos y antárticos, en sedimentos lacustres y en turberas (Görres *et al.*, 1997; Hong *et al.*, 1997; Shotyk *et al.*, 2000; Martínez Cortizas *et al.*, 2002) pusieron de manifiesto que la contaminación atmosférica por Pb y Cu, y por lo tanto su deposición en sistemas superficiales, comenzó hace por lo menos 3.000 años, mientras que, para el norte peninsular, Martínez Cortizas *et al.* (1997b) detectan los primeros indicios de contaminación atmosférica por Zn en turbas de 1.000 años de antigüedad y una elevadísima contaminación en los últimos 30 años. Los FE de los suelos parecen ser coherentes con la cronología de la contaminación atmosférica (Figura 4). Así, el Zn está enriquecido a partir del horizonte 3Bs en PC y en los 10 cm superficiales de CVII. El horizonte 3A de PC tiene una edad de unos 1050 BP (Figura 4), mientras que el ciclo I de CVII se estima que se formó con posterioridad a unos 2500 años. Por su parte, Cu y Pb están enriquecidos en niveles más profundos, que tienen edades más próximas a los inicios de la contaminación atmosférica: en PC, los FE de los horizontes 5Bs y 5Bs/C son semejantes a los del 3Bs y la datación hecha en el horizonte 4A dio una edad de 2130 BP, mientras que en CVII los dos elementos aparecen enriquecidos desde el ciclo

II, que pertenece al intervalo cronológico de 4500-2500 años. Aunque no se puede descartar la influencia de las condiciones geoquímicas (Eh y pH) en la distribución de estos elementos metálicos, los resultados sugieren que los procesos de contaminación atmosférica, antigua y actual, juegan un papel importante.

Finalmente, el Th es el único elemento que muestra un perfil vertical de aumento progresivo con la profundidad, especialmente en el caso de CVII. Si esta distribución se debiera a la distinta composición mineralógica de los horizontes de los suelos, implicaría un cambio constante e idéntico para la tierra fina y los limos y arcillas en la distribución de los minerales a los que se asocia. Esto parece poco probable dada la compleja historia morfogenética de este suelo –piénsese por ejemplo en el enorme hiato temporal entre el ciclo III y el II-. Existe, por el contrario, una fuerte correlación para ambos suelos entre el contenido de Th, especialmente en las fracciones finas ( $r=0.85-0.93$ ), y el pH en agua y KCl (Figura 5). Analizando el diagrama Eh-pH del Th para el sistema Th-S-O-H realizado

por Brookins (1988), se aprecia que a pH fuertemente ácido y bajo condiciones oxidantes el Th presenta una forma iónica ( $\text{ThSO}_4^{2+}$ ) que podría regular su pérdida del suelo. Esto justificaría el mayor contenido de Th en la base de ambos perfiles, donde el pH es más elevado y, por lo tanto, la movilidad del elemento más baja. Además, el Th también tiene una elevada correlación con la fracción arcilla en CVII ( $r=0.88$ ), suelo en el que las fracciones finas están dominadas por minerales secundarios, lo que podría indicar que hubo una movilización del elemento. En estas condiciones el único factor limitante sería el contenido de S, que en este caso podría proceder del sulfato marino y de las emisiones de la central térmica de As Pontes, tal y como indican otros estudios realizados en el área (García-Rodeja *et al.*, 1997). Así pues, para este elemento, en suelos fuertemente ácidos y sometidos a una elevada deposición de sulfatos (natural y antropogénica) podrían darse las condiciones para la disolución y movilización de los minerales de Th.

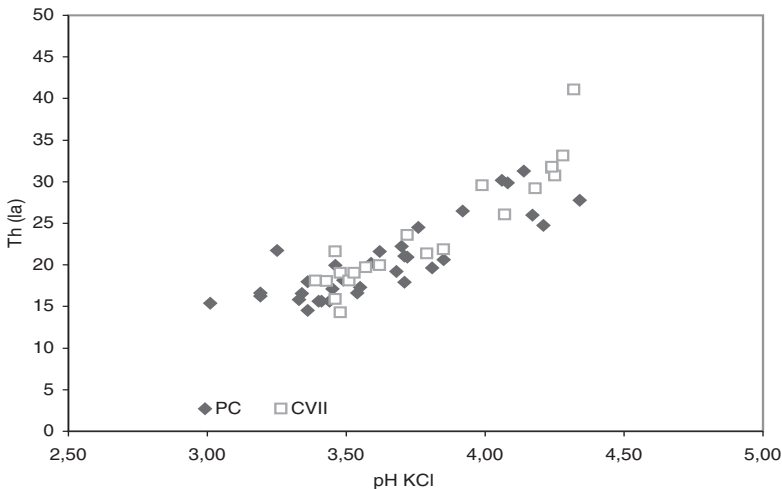


Figura 5. Correlación entre la concentración de Th en la fracción limo+arcilla (la) y el pH en KCl para Pena Cebal (PC) y Curro Vello II (CVII).

## CONCLUSIONES

Como se puede deducir de los resultados de este trabajo, las concentraciones y la distribución vertical de los elementos estudiados están afectadas esencialmente por la composición mineralógica del material de partida, la meteorización, la edafogénesis, los procesos de biorreciclado y la deposición atmosférica:

- La diferente composición mineralógica de ambos suelos determina que elementos como Mn y Zn se encuentren en mayores concentraciones en CVII, mientras que el Ni muestra valores más elevados en PC.

- Como resultado de la meteorización, los elementos presentan concentraciones más elevadas en las fracciones finas, aunque en PC este enriquecimiento podría derivarse de la mayor proporción de limos producto del menor tamaño de grano del propio material de partida.

- Los incrementos de concentración de Zn, As y Pb para PC y Mn, Zn y As en CVII parecen indicar que el proceso de podsolización está afectando a su distribución vertical; sin embargo sólo aparecen evidencias claras de enriquecimiento en los horizontes espódicos para Zn y Pb, algo que ya se ha encontrado en otros estudios. De todas formas, no se puede descartar la posible influencia de los procesos redox en el comportamiento de estos elementos, como parece ocurrir con el Mn.

- Mn, Zn, Cu y Pb muestran enriquecimientos superficiales. Para Mn, Zn y Cu el biorreciclado, junto con la contaminación atmosférica, podrían ser los factores dominantes, mientras que en el caso del Pb la intensa acumulación superficial parece deberse sólo a la deposición de contaminantes atmosféricos. En este sentido, cabe resaltar la importancia que parecen jugar las fuentes locales de contaminación, pues la intensidad es mucho mayor en CVII -ubicado a 25 km al este de la central térmica de As Pontes y cerca de una carretera comarcal- que en PC

-más alejado de fuentes de contaminación directa-

- Dadas las edades de los distintos ciclos de los dos suelos estudiados, la cronología de los enriquecimientos debidos a la contaminación atmosférica son coherentes con los resultados obtenidos en otros trabajos a partir del estudio de testigos de hielo, sedimentos lacustres y turberas en Europa y, en particular, en el noroeste peninsular.

En síntesis, la podsolización y la contaminación atmosférica son los factores que influyen en mayor medida en la distribución de los elementos metálicos (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb, Th) y no metálicos (As) analizados en este estudio. Destaca el escaso papel que parecen haber jugado los procesos morfogénicos.

## AGRADECIMIENTOS.

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

## REFERENCIAS

- Aller, A.J., Bernal, J.L., del Nozal, M.J. (1989): *Geochemistry of trace elements*. Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias. Comunicaciones INIA-Tecnología Agraria, Madrid, 38 p.
- Alloway, B.J. (Ed.) (1990): *Heavy metals in soils*. Blackie. 399 p.
- Aubert, H. y Pinta, M. (1977): *Trace elements in soils*. Elsevier, Amsterdam, 395 p.

- Baize, D. y Sterckeman, T. (2001): Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content of soils by trace elements. *Science of the Total Environ.* 264, 127-139.
- Blaser, P., Zimmermann, S., Luster, J., Shotyk, W. (2000): Critical examination of trace elements enrichments and depletions in soils: As, Cr, Ni, Pb and Zn in Swiss forest soils. *Science of the Total Environ.* 249, 257-280.
- Berrow, M.L. y Mitchell, R.L. (1991): Location of trace elements in soil profiles: total contents of particle-size separates. *Trans. Royal Soc. Edinburg: Earth Sciences* 82, 195-209.
- Bindler, R., Brännvall, M-L, Renberg, I. (1999): Natural lead concentrations in pristine boreal forest soils and past pollution trends: a reference for critical load models. *Envir. Sci. Technol.* 33, 3362-3367.
- Brookins, D. (1988): Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer-Verlag, Berlin, 176 p.
- Buurman, P., García-Rodeja, E., Martínez Cortizas, A., van Doesburg, J.D.J. Stratification in European volcanic soils studied by laser-diffraction grain-sizing and chemical analysis. *Geoderma* (en prensa).
- Cheburkin, A.K. y Shotyk, W. (1996): An energy dispersive miniprobe multielement analyzer (EMMA) for direct analysis of Pb and other trace elements in peats. *Fress. Jour. Anal. Chem.* 345, 688-691.
- Chesworth, W., García-Rodeja, E., Martínez Cortizas, A., Macías Vázquez, F. (1998): Trace elements in podzols from Northern Spain. 16<sup>th</sup> International Congress of Soil Science, Montpellier, France.
- Espi, E., Boutron, C.F., Hong, S., Pourchet, M., Ferrari, C., Shotyk, W., Charlet, L. (1997): Changing concentrations of Cu, Zn, Cd and Pb in a high altitude peat bog from Bolivia during the past three centuries. *Water, Air Soil Pollut.* 100, 289-296.
- García-Rodeja, E., Fernández-Sanjurjo, M.J., Fernández-Vega, V. (1997): Input-output ion fluxes in the River Sor catchment (Galicia, NW Spain). *Chemosphere* 36, 1107-1112.
- Guitián Ojea, F. (Coord.) (1992): Atlas geológico de Galicia. Consellería de Industria e Comercio, Dirección Xeral de Industria, Xunta de Galicia.
- Görres, M. y Frenzel, B. (1997): Ash and metal concentrations in peat bogs as indicators of anthropogenic activity. *Water, Air Soil Pollut.* 100, 355-365.
- Hong, S., Candelone, J-P., Patterson, C.C., Boutron, C.F. (1996): History of ancient copper smelting pollution during Roman and Medieval Times recorder in Greenland ice. *Science* 272, 246-249.
- Hong, S., Candelone, J-P, Boutron, C. (1997): Changes in Zinc and Cadmium concentrations in Greenland ice during the past 7760 years. *Atmos. Environ.* 15, 2235-2242.
- Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. (1992): Trace elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, Florida, 365 p.
- Kempton, H., Görres, M., Frenzel, B. (1997): Ti and Pb concentrations in rainwater-fed bogs in Europe as indicators of past anthropogenic activities. *Water Air Soil Pollut.* 100, 367-377.
- Lichter, J. (1998): Rates of weathering and chemical depletion in soils across a chronosequence of Lake Michigan sand dunes. *Geoderma* 85, 255-282.
- 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 do Laboratorio Xeolóxico de Laxe* 18, 317-323.
- Martínez Cortizas, A. y Moares Domínguez, C. (1995): Edafología y Arqueología:



- estudio de yacimientos arqueológicos al aire libre en Galicia. Xunta de Galicia, Consellería de Cultura. 199 pp.
- Martínez Cortizas, A., Nóvoa Muñoz, J.C., Pontevedra Pombal, X., García-Rodeja, E., Llana Rodríguez, C. (1997a): Paleocontaminación. Evidencias de contaminación antrópica en Galicia durante los últimos 4000 años. *Gallaecia* 16, 7-22.
- Martínez Cortizas, A., Pontevedra Pombal, X., Nóvoa Muñoz, J.C., García-Rodeja, E. (1997b): Four thousands years of atmospheric Pb, Cd and Zn deposition recorder by the ombrotrophic peat bog of Penido Vello (Northwestern Spain). *Water Air Soil Pollut.* 100, 387-403.
- Martínez Cortizas, A. y Pérez Alberti, A. (Coords.) (1999): Atlas climático de Galicia. Xunta de Galicia.
- Martínez Cortizas, A., Fábregas Valcarce, R., Franco Maside, S. (2000): Evolución del paisaje y actividad humana en el área de Monte Penide (Redondela, Pontevedra): una aproximación metodológica. *Trabajos de Prehistoria* 57, 173-184.
- Martínez Cortizas, A., García-Rodeja, E., Weiss, D. (2002): Peat bog archives of atmospheric metal deposition. *Science Total Environ.* 292, 1-5.
- 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 Paleoambiental de las Áreas de Montaña Lucenses>>, A. Pérez Alberti y A. Martínez Cortizas (Eds). Diputación Provincial de Lugo, 121-135.
- Nriagu, J.O. (1996): A history of global metal pollution. *Science* 272, 223-224.
- Ramil Rego, P. (1992). La vegetación cuaternaria de las sierras septentrionales de Lugo a través del análisis polínico, PhD thesis, Fac. Biología, Universidad de Santiago.
- Schuetz, L. (1989). Atmospheric mineral dust – Properties and source markers en <<Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport>>, Leinen, M. y Sarnthein, M. (Eds.), 359-383.
- Schütz, L. y Rahn, K.A. (1982): Trace-element concentrations in erodible soils. *Atmos. Environ.* 16, 171-176.
- Shotyk, W., Cheburkin, A.K., Appleby, P.G., Frankhauser, A., Kramers, J.D. (1996): Lead in three peat bog profiles, Jura Mountains, Switzerland: enrichments factors, isotopic composition and chronology of atmospheric deposition. *Proceedings of the Workshop on Peat Bog Archives of Atmospheric Metal Deposition*, Berne, p. 28.
- 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.
- Taboada, T., García-Rodeja, J., Martínez Cortizas, A., García, C., García-Rodeja, E. (2001): Contenido y distribución de U y Th en suelos desarrollados a partir de rocas graníticas de Galicia. Conferencia Ibérica sobre Protección Ambiental, Viseu, Portugal.
- Wedepohl, K. (1995): The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217-1232.
- Weiss, D., Shotyk, W., Cheburkin, A. (1998): Determination of Pb in ashed peat plants using an energy-dispersive miniprobe multi-element analyzer (EMMA). *Analyst* 123, 2097-2102.
- West, S., Charman, D.J., Grattan, J.P., Cheburkin, A.K. (1997): Heavy metals in

Holocene peats from South West England: detecting mining impacts and atmospheric pollution. *Water Air Soil Pollut.* 100, 343-353.