

Trabajo de Fin de Grado

Influencia del material parental en los contenidos de
fósforo asimilable y reservas en suelos del valle del
Ebro

Influence of bedrock on available phosphorus and
reserves in soils of the Ebro valley.

Autor

Pilar Cecilia Ocaña Cerdido

Directores

Jesús Betrán Aso
Javier Gómez Jimenez

Facultad de Ciencias
2022-2023

Índice

Abstract	1
Introducción	1
Objetivos	3
Contexto	3
Situación	3
Climatología	5
Metodología	5
Resultados	9
Muestra A: xerorthent típico sobre roca arenítica	10
Muestra C: calcixerept típico sobre roca carbonatada	11
Muestra G: calcixerept petrocálcico sobre roca carbonatada	13
Muestra Y: haploxerept gypico sobre yeso	14
Muestra M: xerorthent típico sobre roca margosa	15
Muestra V: xerofluvent típico sobre roca lutítica	16
Discusión	17
Conclusions	23
Agradecimientos	24
Bibliografía	24
Anexo I – Mapa de situación	26
Anexo II – tablas de resultados.	26
Anexo III – fichas de descripción de láminas delgadas	29
Anexo IV – perfiles edáficos	Error! Bookmark not defined.

Abstract

Nutrient availability in soils is the main contour conditioning in agricultural production and land management. Among the essential nutrients, nitrogen, phosphorus, and potassium are classified as major macronutrients, while micronutrients such as iron, magnesium, zinc, manganese, and copper are required in smaller quantities. Among them, phosphorus is one of the most elusive elements among the most abundant in nature. Moreover, its study has been proven difficult, as its gaseous phase, phosphine (PH_3), is a toxic compound that does not partake in a significant manner in its cycle, thus excluding that phase from it, leading to more complex associations and pathways than other typically studied cycles (although it can be released in small quantities in the process of organic matter degradation). Some of these essential and micronutrients are also strategic, and knowing their availability and the ways to use them consciously might lead to better management of both croplands and mineral deposits, as happens with phosphorus, which is a well-known strategic material, with the most proven reserves lying in the territory of Morocco and Brazil and having been depleted from places such as Nauru.

Also, just as carbon cycle must be addressed in order to take down climate change, the various elements' cycles must be taken into account to prevent food shortages and the deterioration of ecosystems, as recent events prove, like the Ukrainian invasion and the synchronous rise on fertilizer's prices and food shortages in developing countries. Also, overfertilisation of crops has been shown to lead to an increased risk of algal blooms and anoxia, among other problems associated with the rise on nutrient levels in different soils and water ecosystems, such as salinization and downright toxicity. Lastly, other issues might rise from the intrinsic properties of each soil, such as alkalinity or salinity, and thus, those should be addressed too.

The availability and reserves of these nutrients in topsoil are also conditioned by factors such as the composition of the parent material, climate, vegetation cover, and the agricultural practices of each individual farmer, including irrigation, fertilization, and crop rotations, do influence significantly nutrient dynamics. These practices can either enhance nutrient availability or lead to nutrient imbalances and potential environmental concerns, as discussed earlier.

The aim of this work is to explore different soils and its parent material used for agricultural practice in the Ebro valley, in order to address the differences in phosphorus and other elements between the topsoil and parent material, so the interrelationships between elements and the soil – rock system can be observed. The close to semiarid characteristics of this region's soils makes this study even more significant, as more than a half of the world's croplands present similar climatology, and thus, the results might be useful in further investigations aimed to get clear and conscious fertilization guidelines, especially in regions affected by shortages of different kinds and origins.

Introducción

La gestión de nutrientes en la agricultura ha permitido llegar a tener rendimientos altos sobre suelos casi inservibles, permitiendo el desarrollo social, pero también ha derivado en problemas con respecto a la calidad de aguas y ecosistemas, como puede observarse en la manga del mar menor, afectada gravemente por procesos de eutrofización derivados de la sobrefertilización de campos agrícolas y de ocio (López-Ballesteros, A. et al., 2023). En un mundo en el que la población continúa creciendo y, en consecuencia, la demanda de alimentos, es crucial comprender y aprovechar al máximo los nutrientes presentes en los suelos, y cuantificar las reservas minerales a largo plazo para optimizar la fertilización y adoptar prácticas agrícolas que aseguren un suministro adecuado de nutrientes para los cultivos, al tiempo que minimizan los impactos ambientales.

El fósforo es uno de los dieciséis elementos considerados esenciales para el desarrollo de las plantas, junto con el C, H, O, N, K, Ca, Mg, S, Fe, Zn, Cu, Mn, Mo, B y Cl. Como todos ellos, juega una parte

esencial en diversos procesos metabólicos en las plantas, así como en la mayoría de los procesos metabólicos principales de los seres vivos, como la transferencia de energía mediante ATP en animales, y la producción de la misma en los procesos fotosintéticos en plantas. Y, si bien los tres primeros no son deficientes en condiciones normales, del resto varios son añadidos mediante fertilizantes en distintas proporciones a los cultivos con el objetivo de suplir deficiencias elementales existentes de forma natural en el suelo, ya sea en forma de fertilizantes naturales o sintéticos, desde los inicios de la agricultura. Es el caso habitual en N, P, K y Mg, menos habitual en S, Ca, Fe, Cu, Mn y Zn, y raramente en Bo, Mo, y Cl. Añadidos o no, estos elementos son tomados por la planta del suelo y la cantidad a adicionar depende de la disponibilidad que haya en ese suelo. Es por ello por lo que el nitrógeno, fósforo y el potasio, son los componentes esenciales de los fertilizantes sintéticos (Hagin y Tucker, 1982).

Los ciclos biogeoquímicos de esos elementos nutrientes atraviesan el suelo en algún momento, ya que los suelos se desarrollan a partir del material parental, al verse sometido al paso del tiempo y al clima. De forma muy general involucran distintos compuestos de cada elemento, con fases gaseosas (como el CO_2 , el SO_2 o el H_2S) que permanecen en la atmósfera hasta caer en forma de precipitaciones y son arrastrados a los ecosistemas marinos, en los que permanecen hasta ser reciclados gracias al ciclo de las rocas. Cuando dichas rocas emergen por la tectónica, esta es meteorizada por los agentes exógenos y, en función del tiempo transcurrido, el material original y el clima propio del área en la que se sitúa, se desarrollará uno u otro tipo de suelo con unas características u otras. Es, por tanto, indudable que el papel del material original del suelo en el aporte natural de nutrientes que este reciba en su formación es esencial.

Existen ciclos más complejos y complicados de estudiar que otros. Como ejemplo, el ciclo del fósforo es uno de los más complejos, dado que su fase gaseosa no toma parte de manera significativa en este ciclo y, además, posee una alta toxicidad para la vida tanto si se inhala como si se absorbe por vía dérmica (Nath et al., 2011). Esto da lugar a complejas interacciones entre el P y su entorno, pudiendo ser adsorbido por uno u otro componente del suelo, o formar complejos y moléculas muy distintas en función de las condiciones de contorno (Juárez y Sánchez, 1996, Slocum et al., 2020). Dadas las dificultades que presenta este ciclo, el fósforo del suelo deriva principalmente de la meteorización de minerales con este elemento, principalmente del apatito, cuya fórmula es $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, y la roca que puede llegar a formar, conocida como fosforita (Wuenschel et al., 2015). Una vez integrado en el material edáfico, el fósforo puede encontrarse en cuatro formas distintas:

- como fósforo disuelto, también llamado ‘directamente asimilable’
- como fósforo adsorbido en las posiciones de cambio de los materiales edáficos, principalmente en los minerales de la arcilla, las partículas orgánicas y los oxi-hidróxidos de hierro y aluminio, también llamado fósforo ‘lábil’
- como fósforo contenido en minerales fosfáticos
- como fósforo contenido en los organismos que habitan el mismo suelo.

En este trabajo se ha considerado la parte extraíble de todos los elementos estudiados, es decir, la parte asimilable por las plantas, compuesta por las formas solubles (en el caso del fósforo, cuando se encuentra en forma de fosfato) y las incluidas en las posiciones de intercambio catiónico. (Wuenschel et al., 2015, Juárez y Sanchez, 1996, Porta et al., 1986)

Bajo esta premisa, a lo largo del curso académico 2022-2023 se planteó un estudio en el que obtener una primera aproximación cualitativa del comportamiento de los elementos clave en el desarrollo de los cultivos y el aporte que pueden representar diferentes materiales parentales habituales del valle del Ebro, analizando el fósforo y los principales elementos esenciales, tanto en el suelo como en el material subyacente. El lugar elegido fue el área entre Huesca y Almudévar, por las características

intermedias de sus litologías (al encontrarse en una posición intermedia entre el centro y el borde de la cuenca), la bibliografía disponible y el clima que posee.

El condicionante de evitar interferencias por fertilización inhomogénea del terreno llevó a seleccionar una serie de parcelas que dispusiesen de los suelos que se deseaba caracterizar y cuyo manejo fuese similar. Se analizaron el fósforo y los principales elementos del suelo de cultivo y el material subyacente sobre el que se ha desarrollado, con el objetivo de identificar las diferencias en el contenido de este elemento entre ellos, las posibles interacciones que expliquen dichas diferencias, y la potencialidad de los materiales parentales de cada suelo como reservorio a largo plazo, de manera que sea posible realizar una fertilización consciente en los suelos agrícolas, pudiendo ahorrar costes, mejorar rendimientos, y evitar pérdidas de biodiversidad en el proceso. Para ello, se han analizado tanto el suelo como el material parental de cada perfil, según métodos oficiales de análisis de suelos, determinando de este modo las reservas de los principales elementos esenciales. Esto se ha dirigido a la comparación de los niveles de nutrientes en cada una de las muestras, de modo que se obtenga una visión inicial de la posible fertilidad a largo plazo en tierras destinadas a prácticas agrícolas, especialmente en el contexto de los suelos de la cuenca del Ebro, que en numerosas ocasiones poseen características de suelos encontrados en regiones áridas y semiáridas, los cuales son los más delicados a la hora de ser utilizados con este propósito (Hagin y Tucker, 1982).

Objetivos

En el presente trabajo se ha tratado de establecer, a nivel exploratorio según la definición de Porta et al. (1986), la relación de las reservas de elementos totales y asimilables más importantes presentes en el suelo con el material parental del que procede, dentro de los que se presentan típicamente en el valle del Ebro, y prestando especial atención al fósforo por sus carácter no renovable y estratégico. Este objetivo general obliga a alcanzar previamente algunos objetivos específicos, en concreto:

- Conocer el nivel de elementos totales presentes en las litologías de los respectivos materiales parentales.
- Identificar los minerales presentes en dichos materiales, que puedan explicar las concentraciones elementales observadas.
- Obtener la disponibilidad de elementos esenciales en el suelo y su posible relación con los elementos totales del material parental y disponibles del propio suelo tras su molienda (que dará una idea de la cantidad de contenido asimilable que queda secuestrado por agregados de distinta índole y granos minerales), tratando de identificar el origen de dichas diferencias.

Todo ello tratará de relacionarse con la productividad agrícola de las parcelas estudiadas, con objeto de establecer una primera orientación sobre pautas de manejo de estos suelos, de manera que los recursos que poseen puedan relacionarse con su origen geológico, y esto permita aprovecharlos de la manera más eficiente y consciente posible.

Contexto geológico y geográfico

Situación

La zona de muestreo se encuentra entre Almudévar y Huesca, dos poblaciones de la provincia homónima, situada en la zona norte de la comunidad autónoma de Aragón. Todo ello se encuentra localizado en la zona 30N del sistema UTM, y corresponde con las hojas 285 de Almudévar y 248 de Apiés de la serie MAGNA del mapa geológico de España a escala 1:50.000. A su vez, dicha zona se sitúa en el sector central de la cuenca del Ebro, cuenca principal del noreste de España, la cual se encuentra rodeada por el Sistema Ibérico al sur, Cordillera Costero-catalana al este y la Cordillera pirenaica al norte, siendo la última cuenca de antepaís de dicha cordillera. Hidrológicamente, la zona de estudio se encuentra situada en la cuenca del río Gállego, y las formas del relieve natural son

principalmente cuevas suaves (glacis) y valles disectados por la red de drenaje, con una estratificación principalmente horizontal, de buzamiento general entre 1° y 2° hacia el SE, muy poco afectada por la tectónica. (Luzón et al., 2008; del Olmo et al., 1991, Soriano, 1990, Samsó et al., 1994).

Dada la posición intermedia de la zona de estudio (entre el área fuente de los depósitos neógenos (Pirineos) y el centro de la cuenca), existe una gran variabilidad litológica. Los materiales aflorantes que dominan la zona de estudio provienen del Oligoceno superior-Mioceno inferior y al cuaternario. Los materiales del Oligoceno-Mioceno se componen principalmente de evaporitas, lutitas y carbonatos, representando los depósitos de sistemas aluviales evaporíticos generados en el momento en el que la cuenca del Ebro pasa a ser endorreica, y exhumados durante el cuaternario, mientras que los del cuaternario se presentan en forma de depósitos aluviales coluviales, de terraza y de llanura de inundación, en forma de arenas, limos, arcillas, conglomerados, etcétera (Luzón et al., 2008, del Olmo et al., 1991, Samsó et al., 1994.). Según Soriano (1990), además, son comunes en este sector las costras calcáreas.

Según los datos del mapa de suelos del Centro Nacional de Información Geográfica (CNIG), los puntos de muestreo se sitúan en una zona donde los suelos dominantes son tres (según la clasificación WRB): cambisoles cálcicos en fase lítica, litosoles y fluvisoles calcáreos. Estos suelos son bajos en materia orgánica y muy comunes en la zona, donde según el trabajo de Torres (1983) existen los siguientes tipos (IUSS Working Group, 2022):

- Litosoles (leptosoles): suelos poco profundos, de bajo grado de desarrollo y en los que el material parental se encuentra cercano a la superficie. En esta área, se presentan habitualmente sobre yesos, por lo que poseen baja productividad y fácil erosión. Se definen como suelos donde se puede encontrar roca continua a menos de 25 cm desde la superficie, sin horizontes de diagnóstico.
- Regosoles: suelos muy poco desarrollados, formados a partir de materiales no consolidados, alterados y finos. En la zona se encuentran al sur de la población de Almodóvar.
- Cambisoles calcáricos (cálcicos): son los más extendidos en el área de estudio. En la zona presentan un horizonte 'B' de alteración o acumulación de caliza o yeso, con posibilidad de tener propiedades salinas o relacionadas con la dinámica hidrogeológica. Se definen como suelos que poseen un horizonte cámbico (alterado con lavado de carbonatos, y carente de estructura de roca) que comience a menos de 50 cm desde la superficie, y posea su base a más de 25 cm de la superficie, y que posea más de 2% en carbonato cálcico equivalente, derivado al menos parcialmente del material parental. Torres (1983) los clasifica en los siguientes tipos:
 - o en fase petrocálcica: presentan costras calcáreas (horizonte petrocálcico, aquel que presenta carbonato cálcico, cementado y duro, de al menos 10 cm de espesor). Poseen alta pedregosidad, y se sitúan sobre glacis.
 - o en fase pedregosa: poseen alta pedregosidad y se sitúan en las vertientes de glacis antiguos.
 - o en fase lítica: Con presencia de roca calcárea coherente y dura en los primeros 50 cm desde la superficie del suelo mineral.
 - o en fase salina: Presentan un horizonte de conductividad eléctrica en extracto saturado mayor a 4 dS/m a 25 °C en algún horizonte de los 100 cm superiores.
 - o en fase freática: presentan el nivel freático entre 3 m y 5 m bajo la superficie.
 - o En fase freática y salina: combinación de los dos anteriores.
- Cambisoles Gleicos: Cambisoles que presentan propiedades derivadas de la presencia y movimiento del agua subterránea, ya sea permanente o un tiempo suficiente como para que se obtengan condiciones reductoras.

Según Jiménez (2013), estos suelos se corresponden, bajo la clasificación Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 2022), a:

- Inceptisoles: suelos de bajo desarrollo, con cierta diferenciación de horizontes leve, presentando un perfil menos avanzado que la mayoría de suelos. Deben desarrollar más de la mitad de sus horizontes en los primeros 50 cm del perfil y no poseer óxidos de hierro, aluminio o materia orgánica en cantidades considerables.
 - Calcixerept típico: Xerept (inceptisol el régimen de humedad xérico) con un horizonte cálcico sin cementar en los primeros 100 cm desde la superficie del suelo mineral y carbonato libre en todo el perfil.
 - Calcixerept petrocálcico: mismo caso que en el anterior, pero con horizonte petrocálcico en los primeros 100 cm del perfil.
 - Haploxerept gypsico: Xerept inespecífico, en el que existe un horizonte gypsico en los primeros 100 cm del perfil.
- Entisoles: suelos sin apenas desarrollo, que carecen de horizontes diagnósticos significativos (horizonte A órico), de carácter regolítico y que descansa directamente sobre el material parental. Corresponden a los regosoles y leptosoles.
 - Xerofluvent típico: fluvent (entisol desarrollado sobre materiales aluviales – coluviales recientes) en régimen de humedad xérico.
 - Xerorthent típico: Se trata de un orthent (entisoles inespecíficos) en régimen de humedad xérico. En la zona se desarrollan sobre lutitas o areniscas.

Climatología

El clima de esta región es de tipo mediterráneo, proviniendo gran parte del agua de recarga de las prácticas agrícolas y el regadío (Faci et al., 1984, del Olmo et al., 1991). Según Jiménez (2013) el clima recogido en la estación meteorológica de Almudévar en el periodo entre 1986 y 2008 en conjunto con análisis iniciados en 1964, demuestra una cierta variabilidad en las precipitaciones, tanto de forma interanual como mensual, y con máximos en primavera y otoño. La temperatura media es de 13.8 °C con una oscilación anual media de 17.7 °C, sin alcanzarse medias mensuales menores a 0 °C, pero alcanzando más de 30°C de temperatura media máxima en verano. En la clasificación de Thornthwaite, corresponde con un clima mediterráneo subhúmedo, en régimen de eficacia térmica tipo mesotérmico. Bajo la clasificación de Köppen, el clima es templado con verano seco y caluroso (Csa). Teniendo en cuenta la evapotranspiración, se ha clasificado el régimen de humedad como xérico con régimen de temperaturas térmico, típico de climas mediterráneos.

Cabe recalcar que, según Charraza et al. (2022), que cuenta con los datos de máxima actualidad y estudia el cambio de la distribución de climas en España a lo largo de los últimos 70 años, el clima tipo Csa (según Köppen) para el periodo 1991 – 2020 de la zona de estudio se ha visto reducido en área, en favor de climas tipo Cfa (templado sin estación seca con verano caluroso) y BSk (estepa fría). Este es el clima semiárido que ocupa mayor superficie en la cuenca del Ebro.

Metodología

Para la consecución del trabajo se han tenido en cuenta los siguientes condicionantes de partida:

- Se debe disponer de suelos sobre los materiales parentales comunes del valle del Ebro
- Dichos suelos deben haber sufrido un manejo similar en cuanto a aporte de nutrientes y extracciones. La menor distorsión se encuentra en suelos utilizados para cultivos de secano, mientras que la mayor homogeneidad la tendrán si pertenecen a una misma explotación agraria.
- Se prefieren suelos poco profundos, con el mínimo número posible de horizontes, e idealmente con un solo horizonte superficial asentado directamente sobre el material parental.

De esta manera se espera obtener una relación más directa entre el material y el propio suelo, evitando el gradiente que exista en suelos de varios horizontes.

El número de puntos de muestreo se escogió dados los objetivos exploratorios del trabajo. Consultando otros trabajos (Torres, 1983; Jiménez, 2015, del Olmo et al., 1991) se observó que en la zona de estudio se daban las litologías sobre las que se cultiva típicamente en el valle del Ebro, a saber: carbonatos, yesos y materiales fluviales. Dado que cualquier perturbación medioambiental, como el riego o la fertilización, introducen una variación al entorno, se contactó con propietarios de parcelas de la zona, se seleccionó a aquel que cumplía los requisitos ya mencionados, y se escogieron seis parcelas que cumplieran las condiciones, con el objetivo de que el manejo de las tierras de cultivo fuese conocido y el mismo para todas ellas, de manera que las diferencias encontradas en los análisis se deban únicamente (o en la mayor parte posible) al comportamiento de los elementos, el material propio de cada suelo, el material parental y los procesos activos, y no a las diferencias de uso del suelo y de prácticas de fertilización (en las que habitualmente se añaden proporciones variables de nitrógeno, fósforo y potasio) (Figura 1).

Dado el tipo de suelos poco profundos que se desarrollan en el área y el objetivo exploratorio del trabajo, se optó por realizar el muestreo del material superficial con una barrena manual. Se extrajo muestra de los primeros 30 cm desde la superficie del suelo mineral, y una muestra del material parental subyacente en forma de muestra de mano. Las muestras fueron transportadas en bolsas de plástico cerradas y sigladas, hasta sus respectivos destinos. En cada estación de muestreo se registró la localización del punto de muestreo, vegetación o cultivo al que se dedica la parcela, apariencia general de la superficie y litología y geomorfología general de los alrededores.

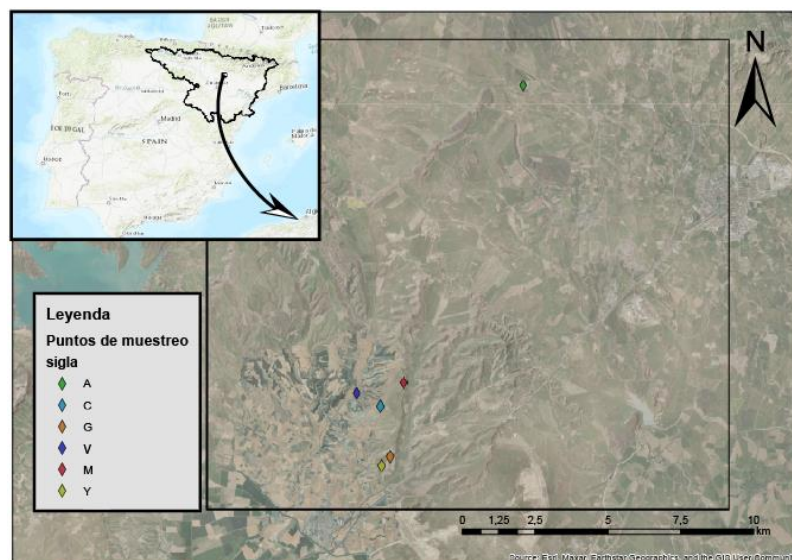


Figura 1: Situación de los puntos de muestreo. Esta figura puede verse ampliada en el anexo I.

Para llevar a cabo la cuantificación de las reservas de los elementos de interés, a cada muestra de suelo se le realizó dos tipos de análisis distintos: uno en la muestra disgregada (elementos asimilables en MED, o material edáfico disgregado) y otro en la muestra molida (elementos asimilables en MEM, o material edáfico molido), y a cada muestra de material parental (MP), sólo uno (elementos totales). Estos análisis se han efectuado en dos localizaciones distintas en función del tipo de material. Los materiales edafológicos (MED y MEM) han sido analizados en el Laboratorio Agroambiental, perteneciente al Gobierno de Aragón, en el área de suelos y aguas de la Unidad de Análisis Agrícolas, de acuerdo con los métodos oficiales de análisis del Ministerio de Agricultura y a métodos acreditados

por la Entidad Nacional de Acreditación, bajo ISO 17025, mientras que el material parental fue analizado y procesado en el laboratorio Juan Tena del Departamento de Ciencias de la Tierra y en el Servicio Central de Análisis, ambos de la Universidad de Zaragoza.

La muestra de material edáfico inicial fue dividida en dos, con objeto de destinar cada una de las mitades al análisis de MED y de MEM, respectivamente. La primera mitad, destinada a ser MED, fue inicialmente tamizada a una granulometría máxima de 2 mm (ya que se considera que las partículas mayores intervienen muy escasamente en la fertilidad química actual del suelo) y secada durante doce a quince días en estantería con circulación de aire, a temperatura ambiente, para evitar la alteración de propiedades por secado acelerado (Porta et al., 1986). Sobre este producto se realizaron las siguientes determinaciones:

- pH: Se prepara una suspensión acuosa en proporción 1:2,5, mezclando 30 ± 0.05 g de suelo seco al aire con 75 ml de agua destilada, en un recipiente sellable herméticamente. Tras esto, se agita en un agitador durante 10 – 12 minutos y por último se deja reposar 30 minutos para equilibrar la solución. Obtenido el extracto, se analiza por potenciometría, mediante un pHmetro con electrodo combinado (uno selectivo a los iones H^+ y otro de referencia) con corrección de temperatura. Prueba realizada sólo en el material disgregado.
- Prueba de salinidad (Conductividad eléctrica o CE): Se realiza una suspensión acuosa en proporción 1:5 (8 ± 0.05 g de muestra de suelo mezclada con 40 ± 0.05 ml de agua destilada), agitando durante 30 minutos en un agitador mecánico. Tras la agitación, se vierte en un recipiente a través de un filtro tipo F2040 ‘qualitative ashless’, de luz de malla entre 7 – 9 μm , obteniéndose un líquido sin turbidez. Se añade una gota de hexametáfosfato sódico (0.1% en peso) para estabilizar la mezcla, y se analiza el producto final mediante un conductímetro (con célula de conductividad y sonda de temperatura), cuyo rango de trabajo se encuentre entre $0.001 \mu S/m$ y $2000 mS/m$, con corrección de la lectura en función de la temperatura. Si la lectura supera los $0.35 dS/m$ se considerará que el suelo puede tener problemas de salinidad. Prueba realizada sólo en el material disgregado.
- Materia orgánica oxidable: Medida del carbono oxidable mediante dicromato de potasio, que corresponde a la fracción orgánica del material, que será oxidada en el proceso. Se prepara una muestra de 0.5 ± 0.05 g de suelo en un matraz Erlenmeyer, tras lo que se añaden 10 ± 0.05 ml de solución de dicromato de potasio al 8% en peso. A continuación, se añaden 15 ± 0.05 ml de ácido sulfúrico químicamente puro, tras lo que se deja reposar la mezcla 30 minutos. Todo ello provoca la reducción proporcional de los iones Cr^{6+} a Cr^{3+} respecto de la cantidad de materia orgánica presente. Tras ello se añaden 20 ± 0.05 ml de agua destilada, lo que produce una reacción exotérmica que obliga a dejar enfriar la mezcla durante 45 minutos (o más, si es requerido), hasta quedar a temperatura ambiente. Por último, se centrifuga durante al menos 60 minutos para separar la materia sólida en suspensión. En el líquido resultante, los iones reducidos provocan una coloración verdosa, de manera que en este momento es posible realizar la lectura mediante un espectrofotómetro en el que se mida la absorbancia, por colorimetría, a una longitud de onda de 590nm. Prueba realizada sólo en el material disgregado.
- Fósforo soluble en $NaHCO_3$: Se ha utilizado el método Olsen – Watanabe, dada la naturaleza básica de los suelos estudiados. Se trata de una medida de la forma asimilable de este elemento, donde la adición del ion bicarbonato provoca la máxima solubilización del fósforo, evitando que quede en forma de fosfato cálcico, el compuesto del P más habitual en suelos de pH básico. Antes de la prueba se debe preparar un reactivo de molibdato amónico, de la siguiente forma: En 3 l de agua destilada se disuelven $24 g \pm 0.5$ mg de molibdato amónico, $0.56 g \pm 0.5$ mg de tartrato antimónico potásico y, tras su completa disolución, $320 ml \pm$

2 ml de H_2SO_4 al 96%. Se completa con agua destilada hasta llegar a 5 l. Por último, se toman $1.584 \text{ g} \pm 0.5 \text{ mg}$ de ácido ascórbico y se introducen en un matraz aforado, donde se disuelven en la disolución anterior, que se añadirá hasta llegar a 300 ml. Una vez obtenido el reactivo, puede pasarse al análisis. Se comienza con $5 \pm 0.05 \text{ g}$ de muestra en un frasco de vidrio con tapón, al que se le añaden $50 \pm 0.05 \text{ ml}$ de NaHCO_3 0.5 M, encontrándose la solución a $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Se agita durante 30 minutos en un agitador, tras lo que se filtra en un filtro 'chmlab F2040'. En este momento, se vierten 5 ml del extracto acuoso en un matraz de 50 ml, al que se añade 1 ml de ácido sulfúrico (8%) 1.5 M, y se agita a mano para eliminar el CO_2 , dejándose reposar durante dos horas hasta su total eliminación. Pasado ese tiempo se añaden 8 ml del reactivo preparado anteriormente, y se deja reposar veinte minutos. Esto hará que se formen iones fosfomolibdato a partir de la reacción del anión fosfato y el molibdato amónico, y que, al reducirse por reaccionar con el ácido ascórbico, desarrolla un color azul proporcional a la concentración del ión ortofosfato. Por último, se añade agua destilada hasta enrasar el matraz a 50 ml y se realiza una lectura en el equipo de espectrofotometría UV-VIS a 882 nm.

- Cationes de cambio (Potasio y Magnesio): Este procedimiento mide la parte extraíble de estos elementos mediante acetato amónico (el amonio en disolución desplaza los cationes de las posiciones de intercambio). La lectura en el extracto se realiza por espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). Se añaden $2.5 \pm 0.05 \text{ g}$ de muestra y $50 \pm 0.05 \text{ ml}$ de solución extractora de acetato amónico 1 N (compuesta de ácido acético, amoniaco y agua destilada) a un tubo de plástico cerrado herméticamente, donde se deja macerar durante 24 h. Tras esto, se agita durante 30 minutos, y se centrifuga durante otros 30 minutos a 1500 rpm. Por último, se traslada 1 ml a un tubo de ensayo al que se añaden 9 ml de agua destilada, y se realiza la lectura en el aparato ICP a una longitud de onda de 766.49 nm para el potasio, y a 382.94 nm para el magnesio.
- Nitrógeno en forma de nitratos: medidos mediante espectrofotometría UV-VIS. Se preparan $3 \pm 0.05 \text{ g}$ de muestra mezclados con $30 \pm 0.05 \text{ ml}$ de solución saturada de CaCl_2 . La mezcla se agita durante 45 minutos, tras lo que se centrifuga durante 30 minutos a 1500 rpm. Del líquido clarificado se toman 10 ml al que se añaden 0.2 ml de ácido sulfúrico 0.5 N, agitando manualmente, tras lo que se esperan 5 minutos. Por último, se realiza la lectura a 220 nm y a 275 nm, donde el resultado real será la diferencia entre la lectura a 220 nm y el doble de la lectura a 275 nm.
- Microelementos (hierro, cobre, manganeso y cinc): medida los microelementos intercambiable mediante ICP-OES. Se miden $20 \pm 0.05 \text{ g}$ de muestra, a los que se añaden $40 \pm 0.05 \text{ ml}$ de Solución extractora de Ácido dietilentriamino-pentaacético (o DTPA, compuesta de 4l de agua destilada, 59.68 g de Trietanolamina 0.1 M, 7.86 g de DTPA 0.1 M, y 5.88 g de CaCl_2 0.01 M., y ajustada a pH 7.3 mediante la adición de HCl 1N, todo ello químicamente puro). La solución final se agita durante dos horas en un agitador tras lo que se filtra mediante filtros tipo 'chmlab F2040'. El filtrado se introduce en tubos de ensayo y se realiza la medida en el ICP. El Fe se mide a longitud de onda de 248.3 nm, el Cu a 324.8 nm, el Mn a 279.5 nm y el Zn a 213.9 nm.

Estos métodos se basan en Porta et al. (1986), la publicación 'Métodos oficiales de análisis, Tomo III. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Secretaría General Técnica, Madrid, 1994', las normas UNE 77306, UNE-ISO 10390 y las directrices del BOE-A-1976-6778, apartados 4, 5, 7 y 16. Los análisis de pH, CE, materia orgánica, N-NO_3 , P, Mg y K realizados en el Laboratorio Agroambiental de Aragón cuentan con la acreditación de la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC) bajo la norma ISO-17025.

La mitad correspondiente al MEM fue remitida al servicio de preparación de rocas y materiales duros de la misma universidad para su molienda a 63µm, lo que permitiría obtener los elementos asimilables potenciales secuestrados en granos minerales y agregados, tras lo que se envió al Laboratorio Agroambiental para realizar las mismas pruebas antes explicadas, a excepción de la prueba de pH, materia orgánica y conductividad eléctrica.

Por otro lado, el material parental se ha tratado en las instalaciones del Departamento de Ciencias de la Tierra (laboratorio Juan Tena), en el Servicio Central de Análisis y en el Servicio de preparación de rocas y materiales duros, todos La Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, donde cada muestra se dividió en dos mediante máquina de corte. Una mitad fue reservada para la elaboración de láminas delgadas de 30 µm de espesor, mientras que la otra se procesó para su análisis químico. Esta última fue machacada mediante una trituradora de mandíbulas, tras lo que se cuarteó la muestra, y la fracción resultante fue molida mediante un molino de bolas hasta alcanzar el tamaño de partícula inferior a 63 µm. Tras ello, se tomaron 0.25g de muestra, a los que se atacó mediante ácido fluorhídrico y perclórico (HF y HClO₄, respectivamente) en un crisol de platino con baño de arena. La disolución resultante se ajustó a 100 ml con agua destilada. Por último, las determinaciones realizadas a partir de las disoluciones se llevaron a cabo en el Servicio Central de Análisis químico de la universidad de Zaragoza mediante Espectrometría de Emisión Atómica en plasma ICP.

De las láminas delgadas realizadas, por otro lado, a las muestras ‘C’ y ‘G’ se las ha sometido a un proceso de tinción simple con rojo de alizarina, que permite diferenciar calcita de dolomita al ser capaz de teñir únicamente a la primera. Se ha optado por realizar el análisis visual y de lámina delgada mediante la metodología y nomenclatura típicas en petrología de rocas exógenas, debido al alcance y objeto del presente trabajo. El estudio de las láminas delgadas se realizó mediante microscopio petrográfico en las instalaciones del Área de Petrología y Geoquímica de la Universidad de Zaragoza. La totalidad de la documentación gráfica utilizada para la consecución del trabajo se obtuvo de los repositorios del Instituto geológico y Minero de España, del archivo de ESRI, y del Instituto Geográfico Nacional (centro de descargas del CNIG).

El contenido en nitratos no se ha analizado en el material parental debido a que su aparición se liga al contenido en materia orgánica del suelo, posteriormente a la meteorización de este, por lo que no se obtendría una información relevante para el presente estudio. Por otro lado, las pruebas que se han omitido en el material molido lo han sido por carecer de utilidad una vez tratada la muestra.

Una vez obtenidos los valores de concentraciones elementales, se ha procedido a analizar los datos espaciales mediante el software ‘Arcmap’ v. 10.1 y ‘Arcgis online’ de la empresa ESRI, donde se identificaron las unidades a las que pertenecen los puntos de muestreo y ‘Google Earth’, de Google Inc. Los datos analíticos se trataron mediante la aplicación ‘Excel’, de Microsoft Inc, realizándose los cálculos de correlación mediante la función CORREL().

Resultados

Las parcelas agrícolas en las que se realizó el muestreo son utilizadas para el cultivo extensivo de secano, principalmente de especies de cereales y plantas leguminosas. En concreto, en el momento del muestreo, las parcelas donde se recogieron las muestras ‘C’ y ‘G’ se encontraban sembrados de *Triticum vulgare* (trigo), y el de la muestra ‘Y’, de *Vicia sativa* (veza). El resto se encontraban en barbecho.

Las formaciones de las cuales proceden las muestras son en su totalidad de edad miocena o cuaternaria, en concreto la formación Sariñena, conformada por arcillas con niveles de caliza y margas (muestras C, G y M), la formación Zaragoza, compuesta de yesos y arcillas (muestra Y), y depósitos fluviales cuaternarios (muestras A y V) (del Olmo et al., 1991, Samsó et al., 1994). La geomorfología

de la zona se encuentra afectada por la actividad agrícola, por lo que los terrenos sobre los que se muestreó han sido regularizados, y en ciertas partes nivelados y abancalados. En ocasiones poseen algún grado de inclinación, pero nunca sobre cuevas pronunciadas (Jimenez (2013)). Las coordenadas de cada punto de muestreo se han reflejado en las tablas correspondientes a los datos analíticos.

El pH de todas las muestras se encuentra en el estrecho rango de 8.20 y 8.80, la conductividad entre 0.10 y 0.40 dS/m y el porcentaje de materia orgánica entre 1.28 y 3.44. En el material edáfico los contenidos de K asimilable (MED) son variables, entre 96.00 mg/kg y 279.00 mg/kg, así como los de la muestra molida, que poseen valores algo mayores y se sitúan entre 108.00 mg/kg y 397.00 mg/kg. Por otro lado, el Mg asimilable en MED posee un grado de variabilidad similar, entre 80.00 mg/kg y 271.00 mg/kg, y en MEM, entre 52.00 mg/kg y 278.00 mg/kg. Estos dos elementos son los que presentan concentraciones mayores en el material edáfico. Por otro lado, el P en MED varía entre 6.00 mg/kg y 17.00 mg/kg, mientras que en MEM presenta un rango más amplio, entre 2.00 mg/kg y 63.00 mg/kg, y el N asimilable en MED presenta valores entre 8.00 mg/kg y 27.00 mg/kg, mientras que en MEM se sitúa entre 6.00 mg/kg y 21.00 mg/kg. Destaca la diferencia entre los valores del Fe, entre 6.44 mg/kg y 21.20 mg/kg (MED), en comparación con el Fe en MEM, que está entre 20.80 mg/kg y 50.60 mg/kg. El rango de variación del Mn se sitúa entre 12.04 mg/kg y 24.60 mg/kg (MED), y entre 8.76 mg/kg y 20.00 mg/kg (MEM). Por último, los menores valores y rangos más estrechos los presentan el Cu, con una variación entre 0.52 mg/kg y 0.93 mg/kg (MED), y entre 0.52 mg/kg y 0.92 mg/kg (MEM), prácticamente idéntica y el Zn, con valores entre 0.10 mg/kg y 0.44 mg/kg (MED), y entre inapreciable y 0.50 mg/kg (MEM).

El MP, por otro lado, presenta un rango de variabilidad para el P entre 66.61 mg/kg y 253.99 mg/kg, para el Cu, entre 4.78 mg/kg y 19.16 mg/kg y para el Mn, entre 104.27 mg/kg y 497.01 mg/kg. Estos elementos son los que se encuentran en menor concentración en la roca. El K, mucho más abundante, oscila entre 0.1% y 2%, el Mg, entre 0.3% y 3.2%, el Fe se sitúa en el rango de 0.2% y 3.3%. Por último, los mayores valores los presentan el Ca, situado entre 8.5% y 37.3%, y el Na, que además abarca un rango muy amplio, entre 0.44% y 8.11%.

A continuación, se incluye una descripción de cada muestra junto a una tabla con los resultados analíticos obtenidos. En el anexo II pueden consultarse los resultados analíticos completos, y en el anexo III, las fichas descriptivas de las láminas delgadas.

Muestra A: xerorthent típico sobre roca arenítica

Descripción del material parental

El punto de muestreo se emplaza sobre la unidad nº '22' de la hoja 248 de Apiés, descrita como 'Conglomerados, arenas y lutitas. Canchales, derrubios, terrazas, glacia, aluvial -coluvial'. Se trata de terrazas miocenas a cuaternarias de espesor de hasta 6 metros. En ella se diferencian depósitos de conglomerados y sedimentos aluviales y coluviales, con niveles de arenas de espesor métrico. Dichos niveles de arenas parecen corresponder al material parental analizado. La permeabilidad de la formación es media a baja, proveniente de la permeabilidad intergranular (Samsó et al., 1994).

El perfil edáfico corresponde a un xerorthent típico.

Se trata de una roca detrítica cuyos granos son diferenciables a simple vista, aproximadamente de 0.5mm, con un bajo grado de coherencia (grado dos, cuyos granos son extraíbles con la yema del dedo) y muy alta porosidad.

La lámina presenta clastos de tamaño menor de 2 mm, pero mayor de $\frac{1}{16}$ mm, por lo que se trata de una roca arenítica. Carece de cemento y apenas presenta matriz (<15%). La mayoría del espacio entre clastos se encuentra vacío. Los clastos se encuentran moderadamente clasificados, con una distribución de tamaños aproximadamente bimodal, subangulares y de baja esfericidad. El empaquetamiento es granosostenido con contactos de tipo puntual. Su mineralogía se compone de cuarzo (mono y policristalino), feldespato potásico, fragmentos líticos carbonatados, plagioclasas, biotita y opacos. Como minerales accesorios se ha encontrado apatito, mica blanca, y turmalina. El feldespato y la plagioclasa poseen distintos grados de sericitización en toda la lámina, desde completamente sericitizados a casi sin alterar. El cuarzo y las micas son todos detríticos. Los fragmentos líticos parecen proceder de rocas metamórficas ricas en cuarzo. La poca matriz presente es detrítica y se compone de filosilicatos (ortomatriz detrítica filosilicatada). Es, por tanto, una arcosa calcarenácea.

Resultados analíticos

En la tabla 1 se incluyen los valores obtenidos analíticamente para la muestra A.

Tabla 1: Resultados analíticos de la muestra A. Todos los valores se dan en mg/kg salvo indicación contraria. El valor de Zn del MP se incluye entre paréntesis por no ser significativo, al ser del mismo orden de magnitud que la cantidad detectada en el análisis blanco de referencia. M.E.D.: Material edáfico disgregado, M.E.M.: Material edáfico molido, M.P.: Material parental, M.O.: Materia orgánica, C.E.: Conductividad eléctrica

	sigla	pH	CE (dS/m)	M.O. (g/100g)	P	K	N	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	Ca (g/kg)	Na (g/kg)
M.E.D.	A2	8,80	0,10	1,28	14,00	96,00	8,00	80,00	6,44	0,52	12,04	0,10		
M.E.M.	A2 ⁺				26,00	108,00	9,00	52,00	20,80	0,56	11,98	0,01		
M.P.	A1				198,00	15.616,77		5.928,14	21.560,88	19.161,68	402,00	(75,85)	85,39	8,11

Esta muestra presenta el suelo de pH más alto de toda la serie, la conductividad eléctrica más baja y la menor cantidad de materia orgánica. El pH es compatible con un equilibrio con calcita, lo cual es lógico siendo el material parental una arcosa calcarenácea. Su MED posee el menor valor de potasio, magnesio, hierro, manganeso y cinc. Además, presenta el menor valor de nitratos, algo compatible con el estado de barbecho del suelo y que es consistente con la medida obtenida para la materia orgánica.

El MEM, por otro lado, presenta el menor valor de potasio y magnesio, y el segundo menor valor de nitrógeno, cobre, manganeso y cinc.

Por último, el MP presenta el máximo valor de cobre y sodio, y el menor valor de calcio en toda la serie. Tiene el tercer mayor valor de P, K y Fe de la serie, y el segundo de manganeso.

Muestra C: calcixerept típico sobre roca carbonatada

Descripción del material parental

En este caso, el punto de muestreo se sitúa sobre la unidad nº 7 de la hoja 285 de Almodóvar, denominada como ‘calizas tabulares gris oscuro y margas’. Pertenece a la unidad Galocha – Ontiñena,

y, por tanto, a la fm. Sariñena. Es de edad Miocena, específicamente del Ageniense. Se trata de bancos tabulares de caliza micrítica con restos fósiles, bioturbación por raíces y limos ocasionales. Específicamente, las calizas son biomicritas oscuras con restos de caráceas, ostrácodos, gasterópodos y bivalvos, todo ello depositado en ambiente lacustre palustre, con presencia de tapices algales (Del Olmo et al., 1991).

El perfil edáfico corresponde a un calcixerept típico.

La muestra extraída es una roca de color gris oscuro de porosidad media, tamaño de grano inapreciable, coherencia alta y presenta efervescencia al HCl.

En lámina delgada puede verse que se trata de una roca carbonatada de matriz microesparítica con porosidad primaria intergranular y presencia de granos esqueléticos de pequeño tamaño con cierto grado de recristalización (20%). Especialmente comunes son las valvas de bivalvos. Posee, además, extraclastos de cuarzo y feldespato sericitizado (ambos suponen el 5%). La tinción ha afectado a más del 95% de los carbonatos, por lo que el contenido en otras formas de este grupo mineral es despreciable. Se trata, por tanto, de una biomicrita según Folk (1962), o de una wackestone con bioclastos según la clasificación de Wright (1992), lo que coincide con la descripción de la unidad 7 antes mencionada.

Resultados analíticos

En la tabla 2 se incluyen los valores obtenidos analíticamente para la muestra C.

Tabla 2: Resultados analíticos de la muestra C. Todos los valores se dan en mg/kg salvo indicación contraria. El valor de Zn del MP se incluye entre paréntesis por no ser significativo, al ser del mismo orden de magnitud que la cantidad detectada en el análisis blanco de referencia. M.E.D.: Material edáfico disgregado, M.E.M.: Material edáfico molido, M.P.: Material parental, M.O.: Materia orgánica, C.E.: Conductividad eléctrica

	sigla	pH	CE (dS/m)	M.O. (g/100g)	P	K	N	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	Ca (g/kg)	Na (g/kg)
M.E.D.	C2	8,20	0,40	2,60	17,00	192,00	21,00	158,00	21,20	0,76	23,40	0,44		
M.E.M.	C2'				63,00	240,00	15,00	132,00	43,40	0,60	19,22	0,50		
M.P.	C1				66,61	1.519,35		3.728,76	2.729,16	5,58	497,01	(41,88)	372,96	0,79

En esta muestra el MED presenta el pH menos básico de toda la serie, la mayor conductividad eléctrica, los mayores valores de fósforo, hierro, y cinc, y el segundo mayor de manganeso. Su contenido en K se mantiene en la media de la serie, mientras que su contenido en N se posiciona como segundo mayor.

Por su parte, el MEM presenta el mayor valor de fósforo, superando al segundo (muestra A) por 37 mg/kg, y el mayor contenido en cinc.

El MP presenta el valor máximo de calcio, junto con la muestra G, que tiene un valor extremadamente similar (cosa que ocurre para todos los elementos en mayor o menor grado), y de manganeso. Posee el segundo menor contenido en cobre, sodio, potasio, magnesio y hierro, y el menor contenido en fósforo

Muestra G: calcixerept petrocálcico sobre roca carbonatada

Descripción del material parental

Este punto de muestreo se encuentra sobre la unidad nº 10 de la hoja 285 de Almudévar. La unidad es denominada ‘alternancia de yesos nodulares y acintados, y areniscas en cuerpos canaliformes’, de edad Ageniense-Aragoniense, y perteneciente a la unidad Bujaraloz-Sariñena (Del Olmo et al., 1991). Esta unidad posee calizas poco abundantes con gran cantidad de microfacies, de color oscuro y ligeramente bioturbadas. Sin embargo, en este caso el material parental posee características carbonatadas. El hecho de que sus análisis químicos sean casi idénticos al de la muestra C1, y que la muestra extraída tenga el aspecto descrito en la sección correspondiente, parece indicar que su material parental proviene, en realidad, de la unidad 7, al igual que C. Este material parece haber sido transportado desde la zona de C, hasta su emplazamiento final en los alrededores del punto de muestreo G. El aporte carbonatado unido al régimen xérico del suelo, junto a la cantidad de precipitaciones de la zona, ha provocado la cementación de los fragmentos en una costra calcárea, con presencia de oncoides, que es el material extraído.

El perfil edáfico corresponde a un calcixerept petrocálcico.

La muestra de mano posee una morfología nodulosa, y presenta color pardo rojizo en general, que en corte fresco muestra puntos más oscuros, del mismo color que la muestra C. Su coherencia y porosidad son altos.

Presenta granos no esqueléticos (oncoides) con elementos esqueléticos originales y recristalizados en su núcleo, incluyendo artejos de crinoides, foraminíferos, y conchas de bivalvos y gasterópodos en su interior. Otros de estos oncoides poseen en su interior materiales idénticos a los descritos en la muestra C, y además aparecen granos esqueléticos (valvas de bivalvo), extraclastos del material de la muestra C, y de cuarzo en forma de granos angulosos de alta esfericidad de en la matriz. Existe cemento esparítico tapizando huecos y rellenando grietas (5%), y la matriz es fundamentalmente micrítica (20%).

La tinción ha afectado a más del 90% de los carbonatos. Los materiales no teñidos parecen disponerse en mosaico idiomórfico, pero posee muy bajo nivel de desarrollo, por lo que, si se trata de un proceso de dolomitización, no parece estar muy desarrollado.

Resultados analíticos

En la tabla 3 se incluyen los valores obtenidos analíticamente para la muestra G.

Tabla 3: Resultados analíticos de la muestra G. Todos los valores se dan en mg/kg salvo indicación contraria. El valor de Zn del MP se incluye entre paréntesis por no ser significativo, al ser del mismo orden de magnitud que la cantidad detectada en el análisis blanco de referencia. M.E.D.: Material edáfico disgregado, M.E.M.: Material edáfico molido, M.P.: Material parental, M.O.: Materia orgánica, C.E.: Conductividad eléctrica.

	sigla	pH	CE (dS/m)	M.O. (g/100g)	P	K	N	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	Ca (g/kg)	Na (g/kg)
M.E.D.	G2	8,40	0,20	3,44	15,00	190,00	27,00	128,00	15,92	0,54	24,60	0,26		
M.E.M.	G2 [*]				17,00	338,00	21,00	124,00	50,60	0,52	20,00	0,44		
M.P.	G1				96,28	1.198,96		3.371,15	2.099,88	6,39	104,27	(45,55)	372,39	0,44

Esta muestra es la más rica en materia orgánica, nitratos y manganeso, y la segunda en valores de fósforo y hierro en el MED. Sus valores de K se mantienen en la media de la serie.

Su MEM es el que mayor contenido en nitrógeno y en hierro presenta. Además, posee un contenido en fósforo que ocupa la segunda última posición, igualando a la muestra M. Sus contenidos en manganeso y cinc también quedan asimismo en segundo lugar. Es la que menor contenido en cobre presenta.

Los elementos totales del MP se asemejan a los de C en gran medida, excepto en los contenidos en manganeso, para los cuales esta muestra presenta el menor valor de toda la serie. También es la que menos sodio, potasio, magnesio, hierro y manganeso presenta, y la tercera que menos fósforo y cobre posee. Sin embargo, es la segunda en mayores contenidos de calcio, lo que es consistente con el material parental analizado.

Muestra Y: haploxerept gypico sobre yeso

Descripción del material parental

El material parental de esta unidad pertenece a unidad nº 10 de la hoja 285 de Almudévar, y por tanto es parte de la formación Zaragoza, descrita como ‘alternancia de arcillas con yesos nodulares y acintados y areniscas en cuerpos canaliformes’. En ella aparece el yeso en forma de masas lenticulares entre el resto de materiales, incluidas las arcillas, y en masas nodulares y micronodulares (tipo chicken wire), con textura alabastrina (Del Olmo et al., 1991).

El perfil edáfico corresponde con un haploxerept gypico.

El material parental extraído es una roca evaporítica blanca y en ocasiones semitranslúcida, porosidad nula y coherencia alta. Es un nódulo blanco rodeado de material margoso lutítico, que en su parte superior presenta cristales primarios de yeso de morfología romboidal. Se ha clasificado como yeso alabastrino nodular.

Resultados analíticos

En la tabla 4 se incluyen los valores obtenidos analíticamente para la muestra Y.

Tabla 4: Resultados analíticos de la muestra Y. Todos los valores se dan en mg/kg salvo indicación contraria. El valor de Zn del MP se incluye entre paréntesis por no ser significativo, al ser del mismo orden de magnitud que la cantidad detectada en el análisis blanco de referencia. M.E.D.: Material edáfico disgregado, M.E.M.: Material edáfico molido, M.P.: Material parental, M.O.: Materia orgánica, C.E.: Conductividad eléctrica.

	sigla	pH	CE (dS/m)	M.O. (g/100g)	P	K	N	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	Ca (g/kg)	Na (g/kg)
M.E.D.	Y2	8,65	0,30	1,61	6,00	198,00	11,00	271,00	14,71	0,65	15,37	0,26		
M.E.M.	Y2'				2,00	166,00	6,00	278,00	25,00	0,66	8,76	0,00		
M.P.	Y1				91,67	6.177,76		10.494,22	9.740,93	4,78	132,32	(62,18)	201,79	1,73

El MED de la muestra Y presenta el mayor contenido en magnesio, su contenido en K se encuentra en la media, es el segundo menos rico en N y Mn, y el tercero más rico en Fe. Posee el menor valor de fósforo de toda la serie.

De la misma forma, el MEM muestra el mayor valor de magnesio, y el menor valor de fósforo, nitrógeno, manganeso y cinc de la serie.

Por último, su material parental presenta el menor contenido en Cu de toda la serie. Presenta el segundo menor valor de P y de Mn, el segundo mayor valor de Mg y el tercer mayor valor de Ca. Todo ello es consistente con su composición, en la que el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se combina con minerales filosilicatados.

Muestra M: xerorthent típico sobre roca margosa

Descripción del material parental

En este caso, el punto de muestreo se sitúa sobre la unidad nº 6 de la hoja 285 de Almudévar, denominada como ‘arcillas con niveles de caliza y cuerpos arenosos de aspecto tabular’. Pertenece a la unidad Galocha Ontiñena y, por tanto, a la fm. Sariñena. Es de edad miocena, específicamente del Ageniense. Se presenta como una alternancia de arcillas, limos, areniscas y calizas. El tramo muestreado pertenece a las capas de arcillas y limos, que son de colores rojos, ocre, grises y verdes, están muy bioturbados, y afectadas por procesos edáficos en ciertas zonas (Del Olmo et al., 1991).

El perfil corresponde con un xerorthent típico.

El material parental es una roca con granos no diferenciables a simple vista, con un bajo grado de coherencia (grado dos, cuyos granos son extraíbles con la yema del dedo). Es de color beige a pardo, posee alta porosidad, y presenta marcas de bioturbación, verticales y de 1 mm de ancho. Presenta una ligera efervescencia al HCl.

En lámina delgada se puede observar que su tamaño de grano es muy pequeño, con clastos de hasta 0.2 mm. Su matriz se compone de Filosilicatos (35%) y carbonatos (5%), y posee clastos de cuarzo (15%), feldespato (15%), plagioclasa (10%), opacos (10%), y fragmentos de fósiles recristalizados (10%), por lo que es una grauvaica feldespática calcárea.

Resultados analíticos

En la tabla 5 se incluyen los valores obtenidos analíticamente para la muestra M.

Tabla 5: Resultados analíticos de la muestra M. Todos los valores se dan en mg/kg salvo indicación contraria. El valor de Zn del MP se incluye entre paréntesis por no ser significativo, al ser del mismo orden de magnitud que la cantidad detectada en el análisis blanco de referencia. M.E.D.: Material edáfico disgregado, M.E.M.: Material edáfico molido, M.P.: Material parental, M.O.: Materia orgánica, C.E.: Conductividad eléctrica.

	sigla	pH	CE (dS/m)	M.O. (g/100g)	P	K	N	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	Ca (g/kg)	Na (g/kg)
M.E.D.	M2	8,60	0,20	2,27	8,00	206,00	17,00	174,00	9,82	0,66	20,00	0,16		
M.E.M.	M2'				17,00	356,00	16,00	154,00	48,90	0,74	22,20	0,30		
M.P.	M1				238,60	17068,23		9064,33	29103,31	10,92	401,56	(80,31)	142,61	5,56

El MED de esta muestra no posee valores extremos. Posee un contenido en K similar a la media de la serie estudiada. Posee la segunda menor riqueza en Fe y en Zn.

Por su parte, el MEM muestra que posee el mayor contenido en manganeso de la serie, el segundo mayor valor de potasio, nitrógeno y cobre, además del segundo menor valor de fósforo, igualando a la muestra G.

Su MP posee el segundo mayor valor de fósforo, potasio y hierro de la serie, el tercero de cobre, manganeso, magnesio y sodio, y es el tercer último en contenidos de Ca, siendo consistente con la mineralogía encontrada, en concreto por los filosilicatos y carbonatos.

Muestra V: xerofluvent típico sobre roca lutítica

Descripción del material parental

La muestra se sitúa sobre la unidad nº 35 de la hoja 285 de Almudévar, que corresponde con limos, arcillas, arenas y gravas, rellenos de ‘vales’ y otros depósitos de carácter aluvial coluvial cuaternarios. Son básicamente limos y arcillas provenientes de la acumulación de material detrítico en los fondos de los valles, aunque según del Olmo et al. (1991), por su aptitud, el tradicional uso como tierra de cultivo puede hacer que los materiales se encuentren alterados por la actividad antrópica.

El perfil edáfico se corresponde con un xerofluvent típico.

No se realizó lámina delgada del material parental por tratarse de una lutita, que no permite realizar la identificación de los minerales constituyentes (con un tamaño de grano < 0.62 micras, las lutitas presentan dificultades para su descripción petrográfica). Se trata de una lutita detrítica, sin presencia de carbonatos (no hay efervescencia al HCl diluido).

Resultados analíticos

En la tabla 6 se incluyen los valores obtenidos analíticamente para la muestra V.

Tabla 6: Resultados analíticos de la muestra V. Todos los valores se dan en mg/kg salvo indicación contraria. El valor de Zn del MP se incluye entre paréntesis por no ser significativo, al ser del mismo orden de magnitud que la cantidad detectada en el análisis blanco de referencia. M.E.D.: Material edáfico disgregado, M.E.M.: Material edáfico molido, M.P.: Material parental, M.O.: Materia orgánica, C.E.: Conductividad eléctrica.

	sigla	pH	CE (dS/m)	M.O. (g/100g)	P	K	N	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	Ca (g/kg)	Na (g/kg)
M.E.D.	V2	8,65	0,20	1,99	11,50	279,00	13,00	267,00	12,49	0,93	17,51	0,35		
M.E.M.	V2'				21,00	397,00	11,00	255,00	49,05	0,92	17,28	0,36		
M.P.	V1				253,99	23.895,53		32.436,20	32.715,31	11.563,00	372,41	(94,90)	88,68	5,81

El MED de esta muestra es el más rico en potasio (superando al segundo (M2) por más de 70 mg/kg), el más rico en cobre y el segundo mayor en contenido en magnesio, superando al tercero por casi 100 mg/kg, y en cinc. Su contenido en K está en la media.

Su MEM posee el mayor valor de potasio y cobre de todas las muestras, y el segundo mayor valor de magnesio y hierro.

El material parental de esta muestra presenta el mayor valor de fósforo, hierro, potasio y magnesio, el segundo mayor valor de cobre y sodio, y el segundo menor valor de Ca de todas las muestras.

Discusión

Material edáfico

Los resultados obtenidos en el análisis se han plasmado en las figuras 2 a 10. Los valores de materia orgánica son consistentes con el hecho de que las únicas parcelas que se encontraban sembradas en el momento del muestreo fuesen C y G (calcixerept típico y petrocálcico, respectivamente), ya que sus valores altos en comparación con el resto de muestras no podrían ser explicados por su estado de desarrollo edáfico, sino que provienen de la fertilización previa a la siembra de sus respectivas parcelas. Por otro lado, las muestras que mayores valores presentan después de ellas son M y V (Xerorthent típico y xerofluvent típico, respectivamente), ambas con origen en materiales fluviales-aluviales de grano fino, que típicamente poseen contenidos elevados de este material, no así A (xerorthent típico), cuyo tamaño de grano demasiado grueso como para conservarla (figura 2). Además, el pH de todas las muestras encontradas es moderadamente básico a ligeramente alcalino según la interpretación de Porta et al. (1986). Estos valores de pH afectarán a la movilidad de los elementos. Esto puede observarse en los valores para el hierro, que a pH altos ve reducida su solubilidad y deja de estar disponible para las plantas, lo que puede provocar una deficiencia de hierro inducida, y cuyos contenidos presentan un patrón en el que consistentemente se observa una diferencia considerable entre el total y el asimilable en el material edáfico. Éste fenómeno se ha observado en todo el valle del Ebro, generando problemas en los cultivos y especialmente en los árboles frutales (Sanz, M. et al., 1992). Sin embargo, ninguna supera el pH 8.8, que es la barrera a partir de la cual el fósforo precipita en forma de fosfato de calcio (figura 3). Por último, la conductividad eléctrica alcanza su valor máximo en la muestra C, seguida por la muestra Y, y su valor mínimo en A, pero ninguno de los valores indica un posible estrés osmótico que pueda afectar el desarrollo de los cultivos (Porta et al., 1986, Hagin y Tucker, 1982, figura 4).

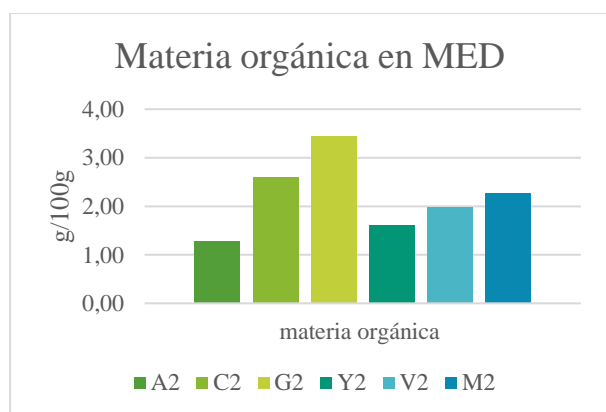


Fig. 2: comparación de la cantidad de materia orgánica entre los distintos materiales edáficos disgregados.

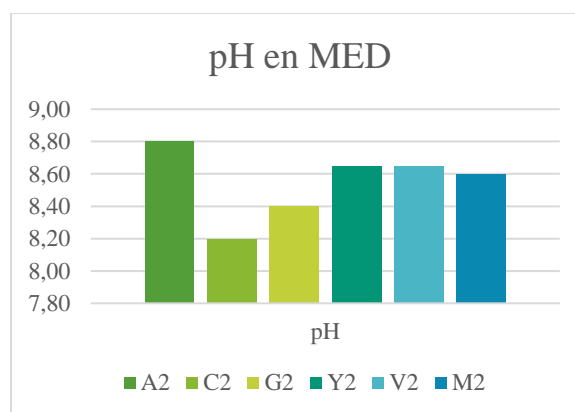


Fig. 3: comparación del pH entre los distintos materiales edáficos disgregados.

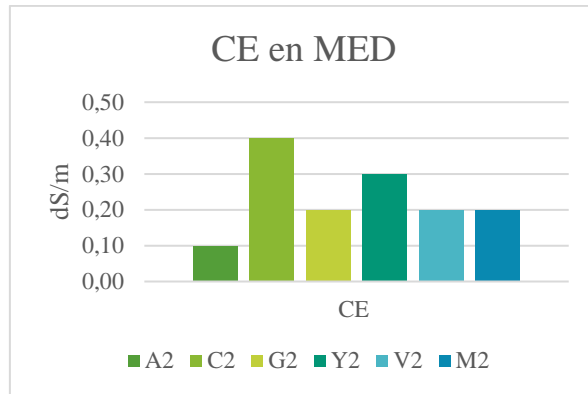


Fig. 4: comparación de la conductividad eléctrica entre los distintos materiales edáficos disgregados.

En cuanto a los elementos asimilables y totales, las Figuras 5 y 6 muestran las cantidades de potasio y magnesio en los distintos materiales edáficos disgregados, mientras que las Figuras 7 y 8 presentan las cantidades de fósforo, nitrógeno, hierro y manganeso en los mismos materiales. Además, las Figuras 9 y 10 comparan las cantidades de cobre y zinc.

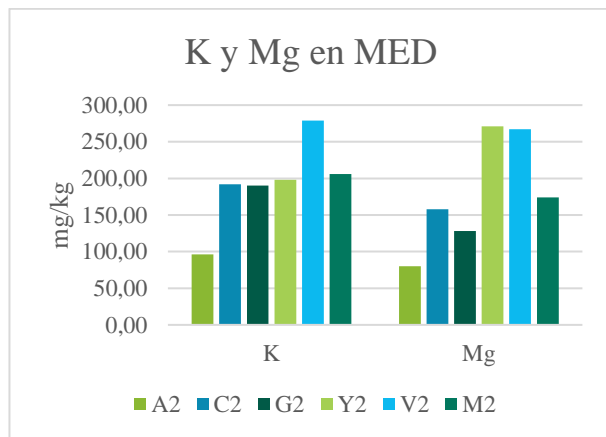


Fig. 5: comparación de las cantidades de potasio y magnesio entre los distintos materiales edáficos disgregados (elementos asimilables).

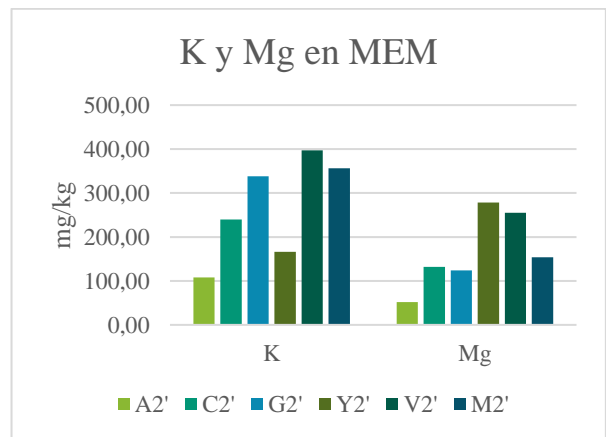


Fig. 6: comparación de las cantidades de potasio y magnesio entre los distintos materiales edáficos molidos.

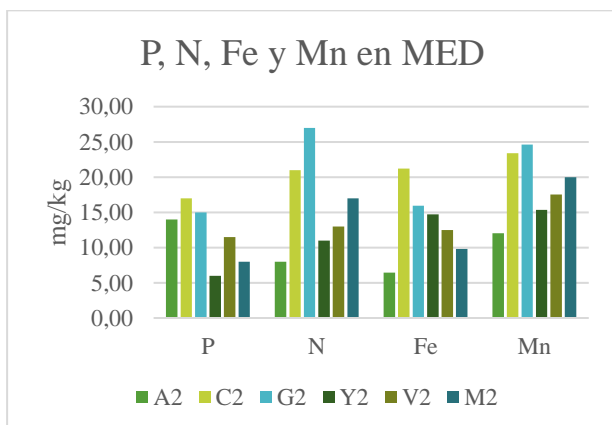


Fig. 7: comparación de las cantidades de fósforo, nitrógeno, hierro y manganeso entre los distintos materiales edáficos disgregados (elementos asimilables).

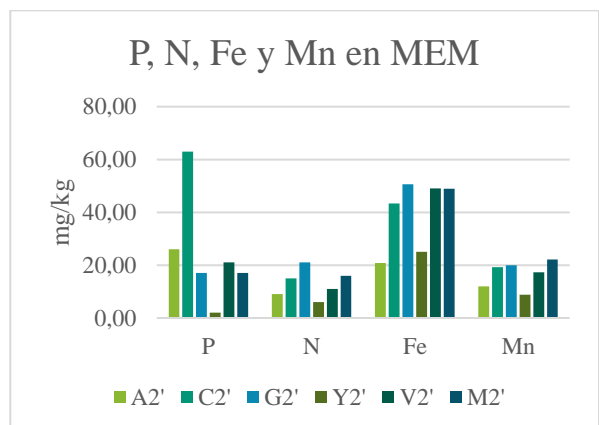


Fig. 8: comparación de las cantidades de fósforo, nitrógeno, hierro y manganeso entre los distintos materiales edáficos molidos.

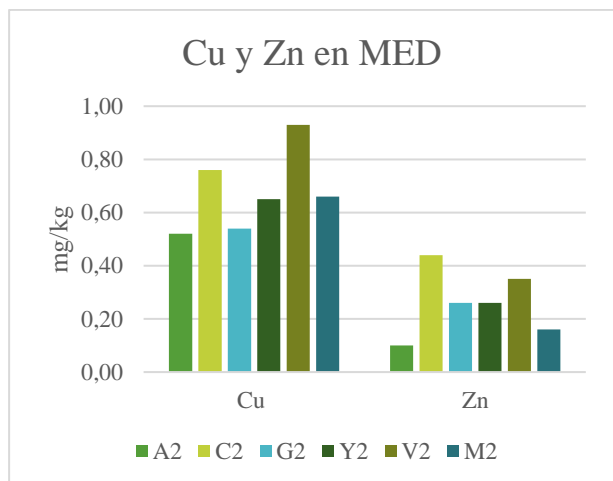


Fig. 9: comparación de las cantidades de cobre y cinc entre los distintos materiales edáficos disgregados (elementos asimilables).

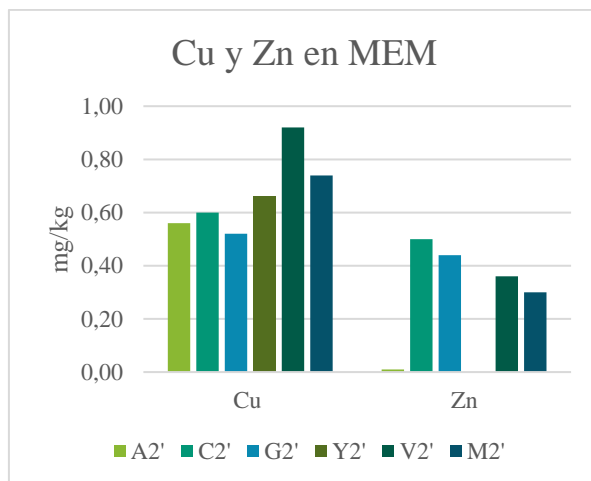


Fig. 10: comparación de las cantidades de cobre y cinc entre los distintos materiales edáficos molidos.

Los resultados son en general similares entre el MED y el MEM, con una tendencia lógica a poseer mayores cantidades el MEM que el MED. El P se ha disuelto en mayor medida en el MEM, por lo que puede decirse que existe una cierta reserva secuestrada en agregados minerales. Lo mismo ocurre con el K y los microelementos. Además, el N es altamente soluble, dando resultados prácticamente idénticos en ambas presentaciones. Por otro lado, algunos resultados de MEM son menores que en MED. Esto puede ocurrir por la propia variabilidad de la muestra, y por la aplicación de un método con aparataje pensado para suelo disgregado en muestra molida. Aún así, los resultados son consistentes con los valores esperables.

Material parental

En cuanto a los elementos totales del material parental, se han plasmado en las figuras 11 a 14. Todos ellos son consistentes con la mineralogía encontrada en las láminas delgadas.

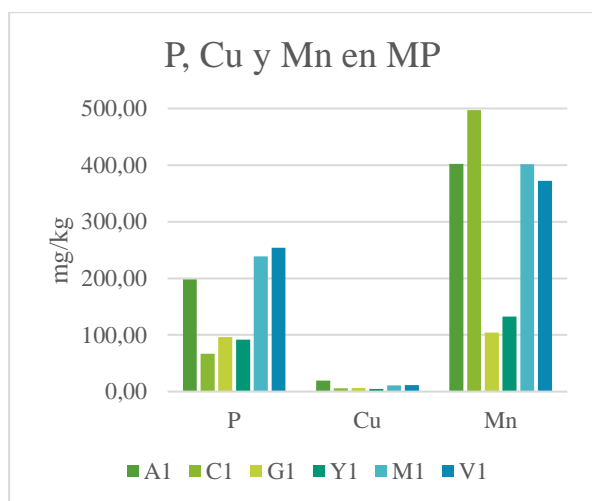


Fig. 11: comparación de las cantidades de fósforo, cobre y manganeso entre los distintos materiales parentales.

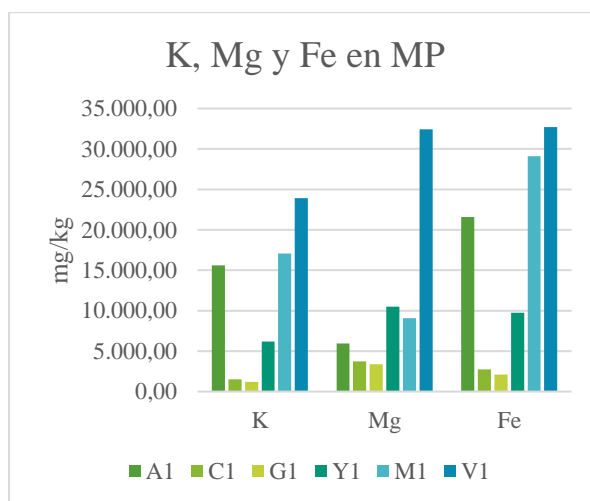


Fig. 12: comparación de las cantidades de fósforo, cobre y manganeso entre los distintos materiales parentales.

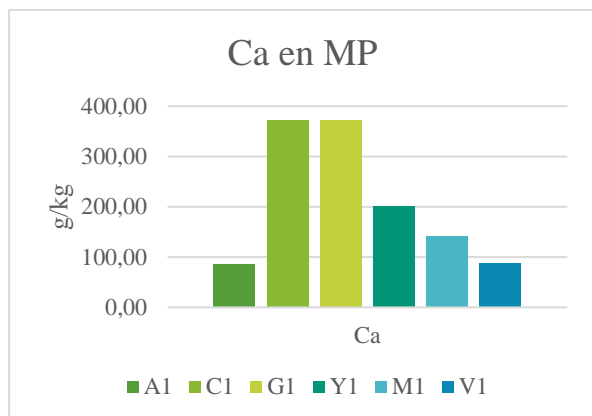


Fig. 13: comparación de las cantidades de fósforo, cobre y manganeso entre los distintos materiales parentales.

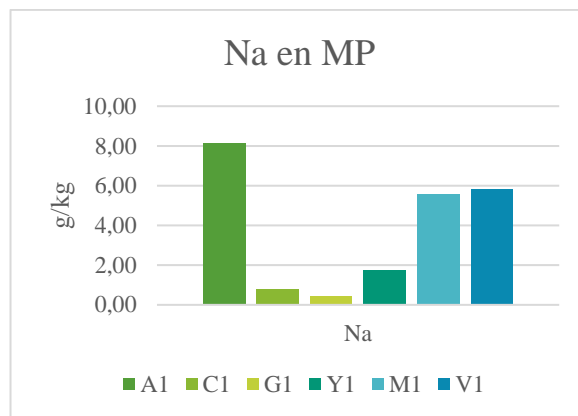


Fig. 14: comparación de las cantidades de fósforo, cobre y manganeso entre los distintos materiales parentales.

Una observación llamativa es que los contenidos de elementos totales de 'C' y 'G' (ambas rocas carbonatadas) son casi idénticos (figuras 11, 12, 13 y 14), por lo que, dada la localización de las muestras y los contenidos observados en las láminas delgadas, el material sobre el que se desarrolló el suelo de 'G' proviene de la meteorización física y posterior emplazamiento del material 'C' en el lugar indicado, tras lo que se cementó en forma de horizonte petrocálcico, y no de la unidad sobre la que se sitúa en el mapa de la serie MAGNA.

Respecto a los valores obtenidos en la muestra A (roca arenítica), los minerales encontrados en el estudio de las láminas delgadas son consistentes con los valores de elementos totales, y en especial explican las cantidades de Na, superiores a las encontradas en las muestras M y V (roca margosa y lutítica, respectivamente), muestras que normalmente poseen valores superiores en el resto de nutrientes. Esto es debido a que A posee plagioclasa sódica, mientras que V y M sobre todo poseen minerales del grupo de los filosilicatos, donde, si bien también pueden contener Na en su estructura, lo hacen en mucha menor proporción que en la plagioclasa sódica. Esta proporción de filosilicatos es, a su vez, lo que hace que V sea consistentemente la muestra con mayores niveles de nutrientes en general.

Los valores de Zn obtenidos en el análisis del material parental no son significativos ya que, al ser similares a los obtenidos en el análisis de control, la lectura se ve altamente afectada por el Zn del ácido utilizado para la digestión de la muestra. Por tanto, no pueden hacerse aseveraciones acerca del rol de este elemento en el material parental ni explicar las diferencias entre los valores del MEM, MED y MP.

Comparativa general

El análisis de la correlación de las concentraciones de elementos obtenidas revela una alta correlación entre los MEM y MED, aproximándose bastante a la unidad, como se puede ver en la tabla 7, donde se indican los coeficientes de correlación entre ciertos elementos analizados en las muestras. Esta alta correlación es consistente con la relación directa que existe entre ambas presentaciones de los elementos, y sugiere que, además, no hay procesos significativos de secuestro de elementos por parte de factores externos, por lo que la cantidad de nutrientes disponibles dependería principalmente de la cantidad total presente.

Tabla 7: coeficientes de correlación entre los valores de los elementos analizados entre MED y MEM, y entre MEM y MP.

Elemento	R ² MEM-MED	R ² MP-MEM
P	0,777571	-0.25531
K	0,807460	0.18707
N	0,920317	-
Mg	0,992386	0.437376
Fe	0,375071	0.147565
Cu	0,849437	0.135262
Mn	0,772766	0.302681
Zn	0,664265	-

Destaca la falta de correlación que presenta el hierro, cuya disponibilidad depende del pH, y no tanto de la cantidad de hierro total presente. Menos falta de correlación presentan el P, Mn, Cu, K y Zn, pero aun así se alejan de la unidad. En el caso del Mn y el Zn, la falta de correlación proviene de su dependencia, al igual que en el caso del Fe, del pH, mientras que la falta de correlación del Cu se deba a haber tratado de forma indistinta el Cu orgánico e inorgánico, ya que el Cu orgánico también depende del pH edáfico (Sims, J. T., 1986). Esta correlación negativa entre el Fe, el Mn y el Zn y el pH puede verse en la tabla 8.

Tabla 8: coeficientes de correlación entre los valores de pH y el Fe, Mn y Zn.

Elemento	R ² pH-MEM
Fe	-0,908575
Mn	-0,889520
Zn	-0,748387

Por otro lado, según Fink et al. (2016) el fósforo se ve fuertemente influenciado por la presencia de óxidos de hierro y materia orgánica del suelo, especialmente en suelos con alto desarrollo. A pesar de que los suelos de esta zona sean bastante incipientes, el pH alcalino y la presencia de carbonatos hace que la solubilidad del fósforo se vea reducida y este acabe siendo fijado, formándose fosfato de calcio. Esto puede observarse en la mayoría de muestras, donde la diferencia entre el P total y disponible llega a ser muy alta (como en el caso de la muestra C, que es la que mayor diferencia presenta, y a su vez en la que la combinación de Ca en el material original y pH en el material edáfico es mayor).

Por último, la ligera falta de correlación del potasio se debe a que en suelos con carbonatos se tiende a la saturación de Ca²⁺ y Mg²⁺ del complejo adsorbente, y aunque no serán tan dominantes como en suelos de pH superior a 9.5, el efecto existe y debe ser tenido en cuenta al calcular las cantidades a añadir en forma de fertilizante (Porta et al., 1984, Barker y Pilbeam, 2015).

Se ha determinado que el origen de los nitratos se debe a la presencia de materia orgánica. Esto se corrobora porque existe una muy buena correlación entre el porcentaje de materia orgánica existente y la cantidad de N – NO₃ (R² = 0.99), y aunque también es posible que el pH juegue un papel en la disponibilidad de este elemento, el efecto de la materia orgánica es mucho mayor (Hagin y Tucker, 1982). La presencia de V. sativa en la parcela Y no parece tener un impacto significativo en los contenidos en N, a pesar de que esta planta es una leguminosa capaz de fijar el N en el suelo. Esto se debe a que la rotación de cultivos no permite que este tipo de especies contribuya el tiempo suficiente como para que sus efectos sean notables, y a que la presencia del nitrógeno orgánico es mucho mayor, empezando a notarse la fijación biológica cuando los cultivos se encuentren maduros.

Sin embargo, al analizar la correlación entre el material edáfico molido y el material parental (tabla 7), se observa una correlación más baja, alejada de la unidad. Esto es indicativo de que existen factores adicionales que influyen en las concentraciones de elementos en el material edáfico disgregado, que no pueden ser explicados únicamente por la composición del material parental. Esta falta de correlación entre el material parental y el edáfico puede deberse a distintos factores, principalmente a la movilidad de los elementos en función de las condiciones del entorno, pero también de las prácticas de fertilización. Se ha optado por realizar un segundo análisis agrupando los pares de materiales en función de los materiales parentales (aluvial-coluvial y carbonatado/químico, respectivamente). En la tabla 9 puede verse cómo, de este modo, sí se obtiene una correlación adecuada, llegando a valores muy próximos a la unidad. Esto se debe a que la movilización y distribución de los elementos en los suelos también depende de la permeabilidad y estructura de la roca, de forma que en cada tipo de material parental se ha seguido una dinámica distinta, condicionada por la estructura y mineralogía de cada uno de ellos (Barker and Pilbeam, 2015).

Tabla 9: coeficientes de correlación entre los valores de los elementos analizados entre MEM y MP, agrupados por tipo de MP (AC: aluvial-coluvial. CQ: carbonatado/químico)

Elemento	R ² AC	R ² CQ
P	-0,75	-0,93
K	0,73	-0,85
Mg	0,91	1,00
Fe	0,95	0,81
Cu	-0,83	-1,00
Mn	-0,03	0,39

Los coeficientes se aproximan más homogéneamente a la unidad en el caso de los materiales carbonatados y químicos, mientras que en los aluviales-coluviales esta correlación es menor para el fósforo y el potasio. Este patrón puede ser indicativo del estado de barbecho de los campos agrícolas en el momento del muestreo, habiéndose visto reducida su cantidad de estos elementos en la temporada anterior por parte de los cultivos. Cabe remarcar la falta de correlación existente en el manganeso en ambos conjuntos de datos, indicativa de procesos adicionales de inmovilización del material. El Mn es, como el hierro, dependiente del pH, pudiendo ser deficiente a partir de un pH de 6.5 (Barker y Pilbeam, 2015, Hagin, y Tucker, 1982).

Por último, se ha realizado el cociente de los valores de microelementos entre el MEM y el MP (Tabla 10), para conocer la riqueza en microelementos en cada material parental.

Tabla 10: cociente de los valores de Fe, Cu y Mn entre el MP y el MEM (MP/MEM)

Sigla muestra	Fe	Cu	Mn
A	1037	34	34
C	63	9	26
G	41	12	5
Y	390	7	15
M	595	15	18
V	1039	15	26

Se puede observar, de nuevo, que el Fe posee una diferencia de concentraciones muy alta, contrastando con las de otros micronutrientes como el Cu y el Mn. Esto es debido, de nuevo, a la precipitación del hierro en pH alcalino. Nótese que las muestras de mayores contenidos en Fe en el

material parental, esto es, A, V y M, son las que mayor diferencia presentan. Esto se debe a dos factores: en A, el tamaño inicial de partícula de los opacos es mucho mayor, lo que le confiere mayor contenido en hierro por unidad de volumen, mientras que en V y M este contenido se debe a los minerales de la arcilla presentes. Por otro lado, si bien la que mayores contenidos iniciales posee es V, el pH de A es más alto, inmovilizando más este elemento que las otras dos muestras. Este mismo patrón se sigue también en el Cu y el Mn, pero el efecto es menor.

Conclusions

The present study has revealed several kinds of variations in nutrient availability and reserves across different soil types. In general, alluvial parent material, such as valley deposits and sandy fluvial materials (samples A, M, V), are shown to possess higher nutrient reserves (mainly P and K) due to the deposition of fine sediments and high surface area minerals, along with organic matter. In contrast, soils which parent material is a carbonated or chemical rock (samples C, G, Y) exhibit lower nutrient reserves, except for certain individual elements which deviate from this general tendency (Mn in sample C). Also, in certain elements the heritage received from the bedrock is more notorious (microelements), whereas others have been affected by anthropic activities (N and P added by fertilization).

The correlation between available elements on disaggregated and milled topsoil shows that the availability of nutrients is usually proportional between them, except for iron, which has been shown to be strongly dependent of pH, regardless of total values. That dependence on pH has also been observed in phosphorus, manganese, and zinc. In this regard, iron and manganese should be thoroughly monitored. This study has shown the dramatic difference between assimilable and total iron contents in the edaphic material, which is a behaviour due to the alkalinity of the materials, and a major problem at the Ebro valley agricultural fields (Sanz, M. et al., 1992). Regarding phosphorus, pH also affects its solubility, decreasing the efficiency of fertilizers. This blockage of elements in poorly soluble minerals might be a cause for deficiencies of this nutrient in plants, which can lead to chlorosis of the young foliage and, if it persists over time, to the eventual death of the plants. As this problem has its origin in the pH and not the total contents of iron, adding complexes of these elements, such as iron chelate, or special fertilizers might not be the most efficient solution, as that will not prevent the final immobilization of the compounds. Another option would be to tackle this alkalinity, if needed, either by selecting hardy crops which thrive in this kind of soils, or trying to lower the pH by adding certain chemicals (as aluminium sulphate or elemental sulphur), certain kinds of organic matter, or specific fertilizers (Derafshi et al., 2023). Another action that could be considered, in order to enhance nutrient supply and recycling would be the incorporation of crop residues in the soil after harvesting. This action would enhance K and P supply, permitting the acquisition of enough nutrients for several growing seasons if the right amount is incorporated, as De Datta and Mikkelsen (1985) have shown.

Regarding the relationship between the geochemistry of the parent material and the total elements of the topsoil, this study has shown that there is a direct relationship between them, but it is dependent on the nature of the parent material. Alluvial-colluvial materials showed less correlation, but this might be due to the fallow state in which they were in the moment of sampling, as the carbonated and chemical parent materials have been fertilized for the season in which the sampling was carried out. Particle size and mineralogical assemble of the parent material seem to condition the final elements in soils, specially regarding microelements, which are dramatically higher in alluvial-colluvial materials.

In brief, this study has concluded that the relationship between the chemical composition of the parent material of a soil and itself, at least in inceptisols and entisols under xeric regime in the Ebro Valley, but this relationship is highly dependent on the lithology and mineralogical assemble of the parent material. The main problematic leading to nutrient depletion has been shown to be the high pH of the

soils studied, even though their alkalinity is not dramatically high (Barker and Pilbeam, 2015). pH is one of the main conditionings for the amount of assimilable elements available in the final soil, but it is lastly a modifier, so the soil's natural fertility is highly dependent on the original contents of the parent material. It is advised to replenish nutrient contents with crop residue after harvest, and to consider the soil pH, either selecting adapted cultivars or reducing the pH with chemical and/or organic solutions.

If a thorough characterisation of this area's soils were to be carried out, a prospecting campaign in which more sampling points should be considered, to have a detailed geochemical map showing the surface and in-depth geochemical properties of those, in a statistically significant manner. Also, a purely agricultural scope would require making thin sections for each of the edaphic horizons. The zinc measurements of the parent material should be repeated in another laboratory, with a different method, in order to have an idea about the real contents. Lastly, to keep a record of amount of fertilizer added and its chemical composition would be interesting in order to eliminate possible errors in the correlation coefficients calculated.

Agradecimientos

La autora del presente trabajo quiere agradecer profundamente a los directores, Javier Gómez Jiménez y Jesús Betrán Aso, su paciencia, guía y comprensión a lo largo de este trabajo. Además, agradece al servicio de apoyo a la investigación de la universidad de Zaragoza, a Enrique Oliver, del Laboratorio Juan Tena del área de geoquímica de la Universidad de Zaragoza, y al personal del Laboratorio Agroambiental, en especial a Patrocinio Catalán y Vicente Tizón.

Bibliografía

- Barker, A., Pilbeam, D (Ed.), 2015: Handbook of plant nutrition, 2ndEd. Boca Raton, CRC press. 773p.
- Carter, M. (Ed.), 1993: Soil sampling and methods of analysis: Boca Raton, Lewis Publishers, 823 p.
- Charraza, A., Lorenzo, B., Romero, R., y Moreno, J. (2022): Nota técnica 37 de AEMET: Evolución de los climas de Köppen en España en el periodo 1951 – 2020. Área de Climatología y Aplicaciones Operativas, Agencia Estatal de Meteorología. Madrid. 35 p.
- De Datta, S. K. and D. S. Mikkelsen. 1985. Potassium nutrition of rice. In: Potassium in Agriculture, ed. D. Munson, pp. 665–699. Madison, WI: ASA, CSSA and SSSA
- Del Olmo, A., Hernández, A. y Salazar, A. (1991): Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº 285 (Almudévar) y memoria. IGME, Madrid. 64 p.
- Derafshi, M., Asgari Lajayer, B., Hassani, A. and Dell, B. (2023): Effects of acidifiers on soil greenhouse gas emissions in calcareous soils in a semi-arid area. Sci Rep 13, 5113
- Faci, J., Aragüés, R., Alberto F., Quilez, D., Machin, J., and Arrue, J. L. (1984): Water and Salt Balance in an Irrigated Area of the Ebro River Basin (Spain). Irrig. Sci. 6:29-37
- Fink, J.R., Inda, A.V., Tiecher, T., Barrón, V., (2016). Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. Ciênc. E Agrotecnologia 40, 369–379. <https://doi.org/10.1590/1413-70542016404023016>
- Hagin, J., and Tucker, B., (1982), Fertilization of dryland and irrigated soils: Berlin; New York, Springer-Verlag, Advanced series in agricultural sciences 12, 188 p.

IUSS Working Group WRB. (2022). World Reference Base for Soil Resources. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. 4th edition. International Union of Soil Sciences (IUSS), Vienna, Austria. 234p.

Jimenez, M. (2013), Cartografía de suelos de la zona regable de Almudévar (Huesca) para la evaluación hidrológica de la modernización del regadío. Trabajo de fin de máster. Universidad de Zaragoza. 104 p.

Juárez, M., and Sánchez, J., (1996), Fósforo en agricultura. Alicante, Universidad de Alicante, secretariado de publicaciones. 135p.

Lopez-Ballesteros, A., Trolle, D., Srinivasan, R., Senent-Aparicio, J. (2023): Assessing the effectiveness of potential best management practices for science-informed decision support at the watershed scale: The case of the Mar Menor coastal lagoon, Spain. *Science of the Total Environment* 859 (1), 1-12.

Luzón, A., Pérez, A., Soriano, M. A., & Pocoví, A. (2008). Sedimentary record of Pleistocene paleodoline evolution in the Ebro basin (NE Spain). *Sedimentary Geology*, 205(1-2), 1–13.

Nath, N. S., Bhattacharya, I., Tuck, A. G., Schlupalius, D. I., & Ebert, P. R. (2011). Mechanisms of Phosphine Toxicity. *Journal of Toxicology*, 2011, 1–9.

Porta, J., López, M., and Rodríguez, R., (1986), Técnicas y experimentos en edafología: Barcelona, Col·legi Oficial d'Enginyers Agrònoms de Catalunya. 287p.

Samsó, J. M., Sanz, J. y García, J. (1994): Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº 248 (Apiés) y memoria. IGME, Madrid. 77 p.

Sanz, M., Cavero, J., y Bayona, J. (1992): Iron chlorosis in the Ebro River basin, Spain. *Journal of Plant Nutrition* 15 (10). 13 p.

Sims, J. T. (1986). Soil pH Effects on the Distribution and Plant Availability of Manganese, Copper, and Zinc. *Soil Science Society of America Journal*, 50(2), 367.

Slocumbe SP, Zúñiga-Burgos T, Chu L, Wood NJ, Camargo-Valero MA and Baker A (2020) Fixing the Broken Phosphorus Cycle: Wastewater Remediation by Microalgal Polyphosphates. *Front. Plant Sci.* 11:982. doi: 10.3389/fpls.2020.00982

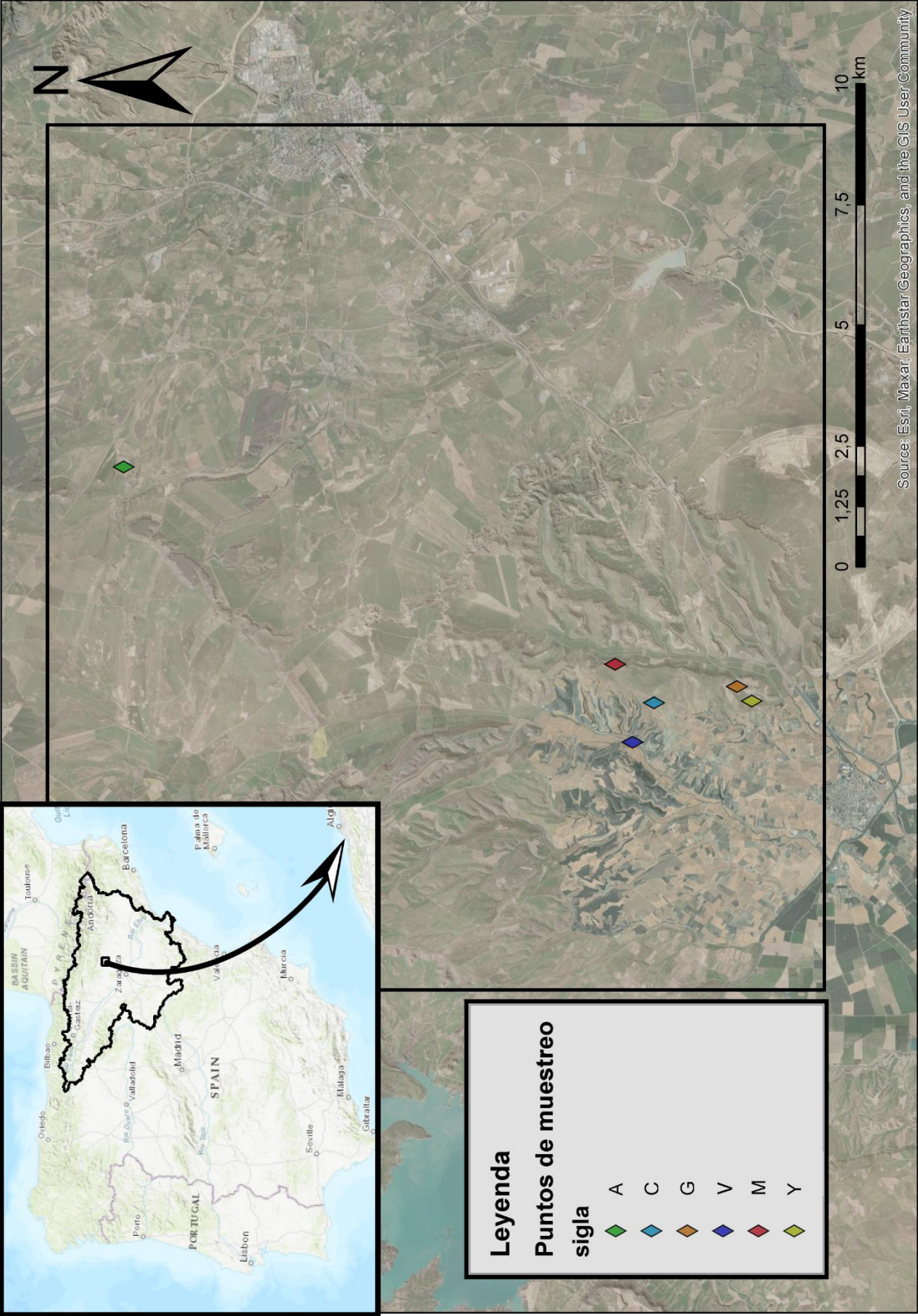
Soil Survey Staff (2022): Keys to Soil Taxonomy, 13th edition. USDA Natural Resources. 410p.

Soriano, A. (1990): Geomorfología del sector centromeridional de la depresión del Ebro. Institución Fernando el católico, Zaragoza. 269 p.

Torres, M., (1983): Balance hidrosalino de un polígono de riego en los Llanos de La Violada (Huesca). Trabajo de fin de máster del Instituto Agronómico Mediterráneo de Zaragoza (CIHEAM-IAMZ), Zaragoza, 273 p.

Wuenschel, R., Unterfrauner, H., Peticzka, R. and Zehetner, F. (2015). A comparison of 14 soil phosphorus extraction methods applied to 50 agricultural soils from Central Europe. *Plant, Soil and Environment*.

Anexo I – Mapa de situación



Anexo II – tablas de resultados.

No se han incluido los documentos originales de resultados del Laboratorio Agroambiental por superar la extensión permitida en el presente trabajo. Sin embargo, la totalidad de los resultados se han plasmado en las tablas de este anexo, y los lectores pueden solicitar el documento original al autor, que se lo remitirá a la mayor brevedad posible. Todos los valores se dan en mg/kg salvo indicación contraria

Resultados del material edáfico disgregado (elementos asimilables):

sigla	pH	CE (dS/m)	M.O. (g/100g)	P	K	N-NO3	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn
C 2	8,20	0,40	2,60	17,00	192,00	21,00	158,00	21,20	0,76	23,40	0,44
G 2	8,40	0,20	3,44	15,00	190,00	27,00	128,00	15,92	0,54	24,60	0,26
Y 2	8,65	0,30	1,61	6,00	198,00	11,00	271,00	14,71	0,65	15,37	0,26
M 2	8,60	0,20	2,27	8,00	206,00	17,00	174,00	9,82	0,66	20,00	0,16
V 2	8,65	0,20	1,99	11,50	279,00	13,00	267,00	12,49	0,93	17,51	0,35
A 2	8,80	0,10	1,28	14,00	96,00	8,00	80,00	6,44	0,52	12,04	0,10

Resultados del material edáfico molido (elementos asimilables):

sigla	P	K	N-NO3	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn
C 2'	63,00	240,00	15,00	132,00	43,40	0,60	19,22	0,50
G 2'	17,00	338,00	21,00	124,00	50,60	0,52	20,00	0,44
Y 2'	2,00	166,00	6,00	278,00	25,00	0,66	8,76	0,00
M 2'	17,00	356,00	16,00	154,00	48,90	0,74	22,20	0,30
V 2'	21,00	397,00	11,00	255,00	49,05	0,92	17,28	0,36
A 2'	26,00	108,00	9,00	52,00	20,80	0,56	11,98	0,01

Resultados del material parental (elementos totales):

MUESTRA	Ca(g/kg)	D.S. (g/kg)	Cu(mg/kg)	D.S. (mg/kg)	Fe(g/kg)	D.S. (g/kg)	K(g/kg)	D.S. (mg/kg)	Mg(g/kg)	D.S. (g/kg)
MCD	0,041		3		0,014		0,026		0,002	
BL. ATQ	0,326	0,005	<MCD		0,030	0,000	0,039	0,001	<MCD	
A-1	85,389	0,458	19	1	21,561	0,129	15,617	0,090	5,928	0,117
C-1	372,956	0,979	6	0	2,729	0,022	1,519	0,019	3,729	0,090
G-1	372,393	2,390	6	0	2,100	0,011	1,199	0,007	3,371	0,155
L-1	88,676	0,822	12	0	32,715	0,515	23,896	0,176	32,436	0,457
M-1	142,612	2,470	11	0	29,103	0,199	17,068	0,062	9,064	0,227
Y-1	201,794	1,573	5	0	9,741	0,063	6,178	0,103	10,494	0,273

MUESTRA	Mn(mg/kg)	D.S. (mg/kg)	P(mg/kg)	D.S. (mg/kg)	Zn(mg/kg)	D.S. (mg/kg)	Na(g/kg)	D.S. (g/kg)
MCD	0,4		26		3		0,001	
BL. ATQ	<MCD		<MCD		89		2	0,191
A-1	402	3	198	4	76	1	8,108	0,092
C-1	497	1	67	3	42	0	0,790	0,003
G-1	104	1	96	4	46	1	0,442	0,004
L-1	372	4	254	4	95	1	5,805	0,026
M-1	402	2	239	5	80	1	5,559	0,032
Y-1	132	0	92	3	62	1	1,726	0,012

D.S.: desviación estándar, MCD: mínima cantidad detectable. La fila "BL.ATQ" refleja el análisis de los ácidos que se utilizaron para hacer el ataque de las muestras.

Anexo III – fichas de descripción de láminas delgadas.

Las láminas delgadas pueden ser solicitadas al autor y se remitirán con la mayor brevedad posible al solicitante.

Ficha de descripción de láminas delgadas de Rocas detríticas

Nombre de la lámina:	A1
----------------------	----

Caracteres texturales y petrofábrica			
Tamaño máximo clastos:	1mm	Granoselección:	moderada
Esfericidad:	baja	Redondez:	subangulares

Asociación			
Posición textural	Mineralogía	%	Observaciones
Clasto	Fsp	25	Sericitización en grado variable
Clasto	Qtz	15	
Clasto	Pl	15	Sericitización en grado variable
Clasto	Bt	12	Desflecada
Clasto	Opacos	5	
Fr. Lítico	Qtz	18	Qtz policristalino
Fr. Lítico	Carbonatada	5	Microesparíticos. De dentro de la cuenca.
Fr. Lítico	Qtz	5	Origen metamórfico

Otras observaciones
Granosostenido. Distribución bimodal. Accesorios (<5%): Apatito (secc. Hexagonales y prismáticas), mica blanca, turmalina
Clasificación
Clastos de tamaño menor de 2mm, pero mayor de $\frac{1}{16}$ mm (arenita) Matriz: < 15%. Es detrítica y se compone de filosilicatos (ortomatriz detrítica filosilicatada) Reconversión al 100% para el diagrama de rocas detríticas de Pettijohn et al., 1987: Qm 36%, Fsp 46%, lit. 18%. Se trata de una Arcosa calcarenácea.

Ficha de descripción de láminas delgadas de Rocas carbonatadas

Nombre de la lámina:	C1
----------------------	----

Caracteres texturales y petrofábrica			
Tamaño máximo granos:	1 mm	Granosostenida:	no

Asociación			
Aloquímicos	Tipos	%	Observaciones
Granos esquelatales	Valvas de bivalvo	10	
Granos esquelatales	Otros organismos	10	
Extraclasto	Qtz	<5%	
Extraclasto	Fsp	<5%	Sericitización
Ortoquímicos	porosidad	%	Observaciones
Matriz microesparítica	Primaria intergranular	80	

Otras observaciones
Costra biogénica en la parte superior.
Clasificación
FOLK (1962): Biomicrita WRIGHT (1992): Wackestone con bioclastos

Ficha de descripción de láminas delgadas de Rocas carbonatadas

Nombre de la lámina:	G1
----------------------	----

Caracteres texturales y petrofábrica			
Tamaño máximo granos:	1mm	Granosostenida:	no

Asociación			
Aloquímicos	Tipos	%	Observaciones
No esqueletales	Oncoide	25	Con microfósiles en el núcleo
No esqueletales	Oncoide	20	Con muestra 'C' en el núcleo
Granos esqueletales	Valvas de bivalvo	9	Cierto grado de recristalización
Extraclasto	Roca calcárea	6	
Extraclasto	Qtz	5	
Extraclasto	Fsp	5	Sericitizados en distinto grado
Ortoquímicos	porosidad	%	Observaciones
Matriz micrítica	Primaria intergranular	20	
Relleno esparítico	Tapiza huecos y rellena fisuras	15	

Otras observaciones
Posible apatito detrítico accesorio. Boundstone en parte superior.
Clasificación
Intramicrocristal (Folk 1962), rudstone de oncoides con matriz (Wright 1992)

Ficha de descripción de láminas delgadas de rocas químicas

Nombre de la lámina:	Y1
----------------------	----

Características
No presenta caracteres detríticos, más allá de margas dispersas en aquellas zonas donde crecen cristales primarios.

Asociación			
Posición textural	Mineralogía	%	Observaciones
-	Yeso	95	En disposiciones diversas, tanto fluidal como con contactos interdentados. En ocasiones, extinción ondulante.
Rellenando huecos y discontinuidades superficiales en la roca	Filosilicatos	5	Indistinguibles

Otras observaciones
Clasificación
Roca monomineral de yeso secundario de tipo alabastrino, con presencia de yeso primario de morfología romboidal en la zona superior.

Ficha de descripción de láminas delgadas de Rocas detríticas

Nombre de la lámina:	M1
----------------------	----

Caracteres texturales y petrofábrica			
Tamaño máximo clastos:	0.2 mm	Granoselección:	Moderada - alta
Esfericidad:	moderada	Redondez:	subredondeados

Asociación			
Posición textural	Mineralogía	%	Observaciones
Matriz	Filosilicatos	35	Ortomatriz (detrítica). Posición intergranular.
Matriz	Carbonato	5	
Clasto	Qtz	15	
Clasto	Fsp	15	Sericitización en grado variable
Clasto	Opacos	10	
Clasto	Pl	10	Sericitización en grado variable
Fr. Lítico	carbonatados	10	Valvas de bivalvo recristalizadas. Origen sedimentario.

Otras observaciones
No granosostenido. Distribución bimodal. Accesorios (<5%): Apatito (secc. prismáticas) La distribución cambia en las partes bioturbadas, en las que hay más clastos y de un tamaño algo mayor, pero misma asociación mineralógica
Clasificación
Clastos de tamaño medio menor de 2 mm y matriz de menos de $\frac{1}{16}$ mm (Arenita) Matriz: > 15%. Posee mayoritariamente filosilicatos. Reconversión al 100% para el diagrama de rocas detríticas de Pettijohn et al., 1987: Qm 36%, Fsp 46%, lit. 18%. Se trata de una gravuaca feldespática calcárea.