

Los metales pesados, y en general los elementos traza, están presentes en relativamente bajas concentraciones ($< \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) en la corteza terrestre, los suelos y las plantas. La presencia de concentraciones nocivas (anomalías) en los suelos es una degradación especial denominada contaminación. Los elementos traza en los suelos pueden ser de origen geogénico o antropogénico. Los elementos de origen geogénico proceden de la roca madre, de actividad volcánica, o de la lixiviación de mineralizaciones. Los metales pesados antropogénicos derivan de residuos peligrosos, procedentes de actividades industriales, minería e industria agrícola, y residuos sólidos urbanos (RSU). Legalmente, se entiende por contaminación la producida por estos contaminantes. La contaminación del suelo es hoy en día una de los temas ambientales más importantes para la Sociedad y la Administración. La caracterización, evaluación y remediación de un suelo contaminado es uno de los principales retos ambientales por abordar en los próximos años. La peligrosidad de los contaminantes en los suelos viene dada no sólo por su concentración total, sino especialmente por su disponibilidad. La movilidad de los elementos traza depende de su especiación, y también está afectada por diversos parámetros geoedáficos. En los últimos años se han obtenido diferentes aproximaciones a la especiación de elementos traza usando métodos directos e indirectos. La biodisponibilidad de los metales desde los suelos a las plantas y otros organismos y el riesgo para la salud siguen siendo cuestiones por resolver. Esta conferencia desea contribuir al enfoque de estos problemas y mostrar los avances alcanzados hasta ahora.

Heavy metals, and in general trace elements, are present in relatively low concentrations ($< \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) in the Earth's crust, soils and plants. The presence of harmful concentrations (anomalies) in the soils is a particular degradation named as contamination. Trace elements in the soils can be of geogenic or anthropogenic origin. The first ones come from the bedrock, volcanic activity, or mineralization leaching. Whereas the anthropogenic heavy metals are derived from hazardous wastes, including industrial activities, mining and agricultural industries, and municipal solid wastes, (MSW). Legally, contamination is that produced by these pollutants. Soil contamination is today one of the most important environmental issues for both the Society and the Administration. The characterization, evaluation and remediation of a polluted soil is one of the present environmental challenges to be addressed in the next years. The hazard of the pollutants in the soils not only depends on their total concentration, but particularly on their availability. The mobility of the trace elements depends on their speciation, and it is also affected by several soil parameters. Different approaches to the trace elements speciation using indirect and direct methods have been obtained in the last years. The bioavailability of metals from the soils to the plants and other organisms and the risk for the health continue to be non-resolved questions. This lecture wishes to contribute to focus these problems and to show the advances achieved until now.

Contaminación de Suelos por Metales Pesados

/ EMILIO GALÁN HUERTOS (1) / ANTONIO ROMERO BAENA (1)

Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Apartado 553. Universidad de Sevilla. Sevilla 41071

INTRODUCCIÓN: CONCEPTOS GENERALES

El suelo se forma por la interacción de los sistemas atmósfera, hidrosfera y biosfera sobre la superficie de la geosfera. Ocupa la interfase entre la geosfera y los demás sistemas, en la llamada Zona Crítica (National Research Council, 2001; Brantley et al. 2007), la parte más dinámica de la superficie de la Tierra. La meteorización química y mecánica de las rocas y la influencia de ciertos procesos microbiológicos producen el suelo. La meteorización está controlada esencialmente por la energía solar, que regula el ciclo del agua y alimenta los sistemas vivos, y por circunstancias locales favorables (como la topografía) y propiedades intrínsecas de las rocas (permea-

bilidad, alterabilidad). Después de un largo periodo de meteorización, y bajo condiciones climáticas estables, el suelo puede alcanzar su equilibrio. Pero cuando uno de los parámetros del sistema varía, el equilibrio se rompe. La interacción con el Hombre, un componente singular de la biosfera, puede romper también el equilibrio, debido a su uso (agricultura, industria, minería, ganadería, etc.). Este tipo de modificación negativa del suelo se denomina normalmente degradación.

La presencia en los suelos de concentraciones nocivas de algunos elementos químicos y compuestos (contaminantes) es un tipo especial de degradación que se denomina contaminación. El contaminante está siempre en concentraciones

mayores de las habituales (anomalías) y en general tiene un efecto adverso sobre algunos organismos. Por su origen puede ser geogénico o antropogénico. Los primeros pueden proceder de la propia roca madre en la que se formó el suelo, de la actividad volcánica o del lixiviado de mineralizaciones. Por el contrario, los antropogénicos se producen por los residuos peligrosos (hazardous wastes) derivados de actividades industriales, agrícolas, mineras, etc. y de los residuos sólidos urbanos. Desde un punto de vista legal, los contaminantes antropogénicos son los verdaderos contaminantes.

La toxicidad de un elemento o compuesto químico es la capacidad que tiene ese material de afectar adversamente alguna

1H																	2He																														
3Li	4Be											5B	6C	7N	8O	9F	10Ne																														
11Na	12Mg											13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar																														
19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr																														
37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe																														
55Cs	56Ba	57-71	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn																														
87Fr	88Ra	89-103	104Db	105Jl	106Rf	107Bh	108Hn	109Mt	110	111																																					
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>57La</td><td>58Ce</td><td>59Pr</td><td>60Nd</td><td>61Pm</td><td>62Sm</td><td>63Eu</td><td>64Gd</td><td>65Tb</td><td>66Dy</td><td>67Ho</td><td>68Er</td><td>69Tm</td><td>70Yb</td><td>71Lu</td> </tr> <tr> <td>89Ac</td><td>90Th</td><td>91Pa</td><td>92U</td><td>93Np</td><td>94Pu</td><td>95Am</td><td>96Cm</td><td>97Bk</td><td>98Cf</td><td>99Es</td><td>100Fm</td><td>101Md</td><td>102No</td><td>103Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		57La	58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu	89Ac	90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr
57La	58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu																																	
89Ac	90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr																																	

fig 1. Tabla periódica de elementos en la biosfera. Selinus et al., (2005). Elementos mayoritarios elementos minoritarios elementos traza elementos traza esenciales gases nobles los que están en rojo se consideran elementos tóxicos.

palabras clave: contaminación de suelos, metales pesados, elementos traza, movilidad, especiación.

key words: soil contamination, heavy metals, trace elements, mobility, speciation

función biológica. Los materiales o compuestos tóxicos no tienen origen biológico, excepto el caso particular de las toxinas que son compuestos tóxicos biogénicos.

Los contaminantes pueden abandonar un suelo por volatilización, disolución, lixiviado o erosión, y pasar a los organismos cuando pueden ser asimilables (bioasimilables), lo que normalmente ocurre cuando se encuentran en forma más o menos soluble. En concreto, la posibilidad de que un elemento (contaminante o no) quede libre y pase a disolución en un suelo se llama disponibilidad. La biodisponibilidad sería el grado de libertad en que se encuentra un elemento o compuesto de una fuente potencial para ser capturado por un organismo (ingerido o adsorbido) (Newman & Jagoe, 1994). Normalmente sólo una fracción pequeña de una sustancia potencialmente contaminante de un medio es biodisponible. Su efecto suele ser negativo, pero también puede ser indiferente para un organismo específico.

La biodisponibilidad de un elemento es función de: a) la forma química y física en la que se encuentra en el medio; y b) la capacidad de los organismos para absorberlo o ingerirlo. Estos elementos pueden ser acumulados en el organismo (bioacumulación) hasta tres, cuatro o cinco órdenes de magnitud mayores que la concentración del medio donde vive.

METALES PESADOS Y ELEMENTOS TRAZA

La tabla periódica (Figura 1) incluye unos 70 elementos metálicos, y de ellos 59 pueden ser considerados "metales pesados", que son aquellos con peso atómico mayor que el del hierro (55,85 g/mol). Con esta precisión se excluirían metales con pesos atómicos menores que el del Fe y que con frecuencia pueden ser metales contaminantes, como el V (50,95), Mn (54,44), Cr (52,01) y a otros que realmente no son metales como As, F y P. Por ello, resulta mejor hablar de contaminación por "elementos traza", si bien hay que reconocer que la mayoría de los contaminantes inorgánicos son "metales pesados". A veces, la contaminación del suelo se puede producir también por altas concentraciones de elementos mayoritarios (Na, Fe, Al).

Los elementos traza están presentes en relativamente bajas concentraciones ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en la corteza de la Tierra, suelos y plantas. Muchos de ellos son esenciales para el crecimiento y desarrollo de plantas, animales y seres humanos (Tabla 1, Figura 1), aunque también pueden ser tóxicos si se superan ciertos umbrales. En general todos los elemen-

Metales pesados que son micronutrientes esenciales (unos pocos mg o $\mu\text{g}/\text{día}$)	As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, V, Zn
Otros micronutrientes esenciales	F, I, Si
Macronutrientes (100 mg o más por día)	Ca, Cl, Mg, P, K, Na, S
Metales pesados no esenciales*	Be, Cd, Hg, (Ni), Pb, Sb, (Sn), Ti

*Los metales en paréntesis pueden ser esenciales.

Tabla 1. Micronutrientes y macronutrientes para el óptimo funcionamiento de los organismos vivos (recopilado de distintas fuentes por Siegel, 2002)

tos traza son tóxicos si se ingieren o inhalan en cantidades suficientemente altas y durante largos períodos de tiempo. Selenio, flúor y molibdeno son ejemplos de elementos que presentan un estrecho margen (del orden de unas pocas ppm) entre los niveles de deficiencia y los tóxicos (Plant et al., 2001).

Los elementos traza más abundantes en los suelos pueden clasificarse en cinco categorías, de acuerdo con la forma química en que se encuentran en las soluciones del suelo: cationes (Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}), metales nativos (Hg, V), oxianiones (AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^{2-} , HSeO_3^- , SeO_4^{2-}), halogenuros (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), y organocomplejos (Ag, As, Hg, Se, Te, Tl). Estas categorías no se excluyen mutuamente, porque algunos elementos pueden aparecer con más de una forma. Normalmente, Cr, Ni, Pb, y Zn varían entre 1 - 1500 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Co, Cu y As entre 0.1 y 250 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, y con menores proporciones Cd y Hg (0.01 - 2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Bowen, 1979, y Tabla 2).

Elemento	Rango normal (ppm)	Concentraciones anómalas (ppm)
As	<5-40	Hasta 2500
Cd	<1-2	Hasta 30
Cu	feb-60	Hasta 2000
Mo	<1-5	10-100
Ni	2-100	Hasta 8000
Pb	10-150	10000 o más
Se	<1-2	hasta 500
Zn	25-200	10000 o más

Tabla 2. Concentraciones geoquímicas normales y anómalas de algunos elementos traza en suelos (Bowie & Thornton, 1985).

De todos los elementos traza encontrados en suelos, hay 17 que se consideran como muy tóxicos y a la vez fácilmente disponibles en muchos suelos en concentraciones que sobrepasan los niveles de toxicidad. Éstos son: Ag, As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn, Te, Tl y Zn. De ellos, diez son fácilmente movilizados por la actividad humana en proporciones que exceden en gran medida la de los procesos geológicos. Éste es el caso de: Ag, As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn y Tl (Novotny, 1995). La EPA (US Environmental Protection Agency) incluye en la lista de contaminantes prioritarios los siguientes trece elementos traza: antimonio,

arsénico, berilio, cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y zinc, introduciendo al berilio, respecto a las listas anteriores de los más tóxicos y disponibles.

PODER DEPURADOR DE LOS SUELOS

El suelo actúa en general como una barrera protectora de otros medios más sensibles (hidrológicos y biológicos), filtrando, descomponiendo, neutralizando o almacenando contaminantes y evitando en gran parte su biodisponibilidad. Esta capacidad depuradora de un suelo depende de los contenidos en materia orgánica, carbonatos y oxihidróxidos de hierro y manganeso, de la proporción y tipo de minerales de la arcilla, de la capacidad de cambio catiónico del suelo, del pH y Eh, textura, permeabilidad y actividad microbiana. Por tanto, para cada situación, el poder depurador de un suelo tiene un límite. Cuando se superan esos límites para una o varias sustancias, el suelo funciona como contaminado y es fuente de contaminantes.

El poder amortiguador de un suelo representa la capacidad que tiene para controlar los efectos negativos de los contaminantes y volverlos inocuos o inactivos. Para los suelos agrícolas se ha definido la denominada "Capacidad de Carga para Metales Pesados" (LCASHM: Load Capacity of Agricultural Soils for Heavy Metals) (Cheng et al. 2001), que depende de las propiedades del suelo, el tipo e historia de la contaminación, organismos indicadores de la toxicidad, y otros parámetros ambientales.

Los efectos amortiguadores de los suelos se llevan a cabo por neutralización, degradación biótica o abiótica, precipitación-disolución, oxidación-reducción, formación de complejos orgánicos o insolubilización. La cantidad máxima admisible de un contaminante, a partir de la que el contaminante está biodisponible en cantidades que pueden ser tóxicas, se llama carga crítica y marca el umbral de toxicidad. La LCASHM puede tener valores como: Cd: 23-87 g/ha/a, Pb: 6750-10125 g/ha/a, o As: 450-675 g/ha/a.

EL ORIGEN DE LOS ELEMENTOS TRAZA EN LOS SUELOS.

Los elementos traza en los suelos pueden ser geogénicos o antropogénicos. Los primeros dependen en gran medida de lo que se ha llamado geodisponibilidad. La geodisponibilidad de un elemento o compuesto químico de un material terrestre es aquella porción de su contenido total que puede liberarse a la superficie o cerca de la superficie (o biosfera) por procesos mecánicos, químicos, o biológicos (Plumlee, 1994).

Por tanto, los metales pesados geodisponibles son los que pasan de la roca madre a los suelos tras ser liberados por meteorización, y constituyen, junto a otros procedentes de emisiones volcánicas y lixiviados de mineralizaciones, los denominados como geogénicos. La liberación de los elementos depende de la estructura y estabilidad termodinámica de los minerales de la roca. Las estructuras altamente polimerizadas son más estables y resistentes a la destrucción. El orden de estabilidad de acuerdo con el tipo de enlace atómico es: Si-O>Al-O>X-O. Por ello los silicatos son en general estructuras más estables, aunque también entre ellos hay grandes variaciones (Tabla 3).

Mineral	Vida media (años)	Mineral	Vida media (años)
Cuarzo	34.000.000	Sanidina	291.000
Caolinita	6.000.000	Enstatita	10.100
Moscovita	2.700.000	Diópsido	6.800
Epidota	923.000	Forsterita	2.300
Microclina	921.000	Wollastonita	79
Albita	575.000	Calcita	0,43

tabla 3. Vida media de un cristal de 1mm de varios minerales en solución acuosa a 25°C y pH 5 (Lasaga & Berner, 1998)

Estudios recientes sobre la disolución de silicatos han demostrado que tanto minerales como vidrios aumentan su velocidad de disolución con la disminución del contenido en sílice y que los vidrios se disuelven más rápidamente que minerales con la misma relación Al/Si. Por ejemplo, un vidrio de composición basáltica se disuelve hasta diez veces más rápido que un vidrio de composición riolítica (Wolf-Boenisch et al. 2004).

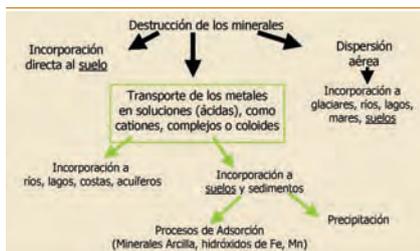


fig 2. Movilidad de elementos traza y su incorporación a los suelos

La liberación de cationes de una roca por meteorización (Figura 2) depende de muchos parámetros, como antes se indicó, clima, topografía, capacidad de drenaje de la roca (permeabilidad), tiempo, y particularmente la actividad biológica. El papel de los microorganismos en la degradación de los minerales es muy importante. De hecho participan en los ciclos geoquímicos de los principales nutrientes y de muchos elementos traza en la mayor parte (Figura 3)

La geodisponibilidad de los elementos de las rocas y su aportación al suelo es insignificante en relación con las derivadas de las acciones antropogénicas. Los metales pesados son muy estables

Los minerales petrogenéticos son las primeras fuentes de nutrientes (K, Ca, Mg, Fe, P, Cu, Zn) desde hace más de 3.000 m.a. (bacterias)

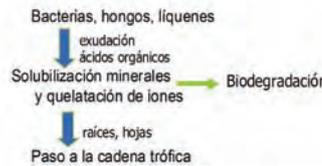


fig 3. El papel fundamental de los microorganismos en la transformación y degradación de los minerales

en el suelo y en el proceso natural de la edafización de una roca se concentran, pero en general sin rebasar los umbrales de toxicidad, y aunque así fuera, estos metales se encuentran en formas estables y por tanto poco disponibles. De los distintos tipos de rocas, las ultrabásicas, como las peridotitas, presentan altos contenidos en metales pesados (Cr, Ni, Cu y Mn). Las menores concentraciones de metales pesados se encuentran en las rocas ígneas ácidas y en las sedimentarias (areniscas y calizas). Los porcentajes más altos de metales traza en los suelos, heredados de la roca madre, se dan para Cr, Mn y Ni, mientras que Co, Cu, Zn y Pb se presentan en menores cantidades y son mínimos los contenidos en As, Cd y Hg. Las principales concentraciones anómalas de metales pesados en suelos provienen fundamentalmente de las menas metálicas (sulfuros, óxidos). La explotación y extracción de metales produce anualmente millones de toneladas de residuos, la mayoría con pirita y otros sulfuros, cuya oxidación libera grandes cantidades de metales pesados al ambiente, y en particular a los suelos. En estas áreas, las capas superiores de los suelos presentan concentraciones elevadas de Cu, Ni, As, Se, Cd, Fe, etc., dependiendo lógicamente del tipo de mineralización explotada y beneficiada.

Las principales fuentes antropogénicas de metales pesados en suelos, además de las comentadas anteriormente relacionadas con la minería, pueden ser:

- Actividades agrícolas: riego, fertilizantes inorgánicos, pesticidas, estiércol, enmiendas calizas y, sobre todo, lodos residuales de depuradoras.
- Generación de energía eléctrica: la combustión de carbón es una de las principales fuentes de deposición de metales en el suelo. Las centrales térmicas que usan petróleo pueden ser fuentes de Pb, Ni y V.
- Actividades industriales: las principales industrias contaminantes son las fábricas de hierro y acero, que emiten metales asociados a las menas de Fe y Ni. La fabricación de baterías produce cantidades considerables de Pb. Las industrias de productos químicos, fármacos, pigmentos y tintes, el curtido de pieles, etc. producen distintos tipos de contaminantes. En

general las áreas altamente industrializadas incluyen As, Cd, Cr, Hg, Fe, Ni, Pb y Zn.

- Residuos domésticos: aproximadamente el 10% de la basura está compuesta por metales. Su enterramiento puede contaminar las aguas subterráneas, mientras que la incineración puede liberar metales volátiles y como consecuencia contaminar los suelos. Por otra parte, las basuras no controladas obviamente son una importante fuente de contaminantes para el suelo y las aguas superficiales.

LA CONTAMINACIÓN DE SUELOS POR ELEMENTOS TRAZA

Formas de presentación de los contaminantes en el suelo y su disponibilidad relativa

Los contaminantes en suelos y sedimentos se pueden hallar en seis formas diferentes (Rulkens et al., 1995): como partículas (contaminantes particulados), como películas líquidas, adsorbidos, absorbidos, disueltos en el agua intersticial de los poros, o como fases sólidas en los poros (Figura 4).



fig 4. Estado físico de los contaminantes en suelos y sedimentos (Rulkens et al., 1995)

Para cada caso el comportamiento del contaminante es distinto. Por tanto, el análisis químico de los elementos traza de un suelo es una medida poco representativa de la peligrosidad de los posibles contaminantes. Indica en todo caso la peligrosidad potencial o futura, pero no la actual, de los elementos determinados, siempre con referencia a ciertos valores acordados previamente, que no deben ser superados. Por ello, además de este análisis, se debe disponer de datos sobre cómo se encuentran estos elementos potencialmente tóxicos, tanto en su formas físicas como química, y las fracciones asimilables, que es una medida directa de la peligrosidad real. De otra forma, la facilidad con la que un metal potencialmen-

Forma del metal en el suelo	Movilidad-Disponibilidad relativa
Iones simples o complejos en solución	Fácil
Cationes de cambio	Media
Metales quelatados por compuestos orgánicos	Menos disponibles
Metales adsorbidos sobre partículas del suelo	Menos disponibles
Compuestos metálicos precipitados sobre partículas del suelo	Disponibles cuando se disuelve el compuesto
Metales asociados o incorporados a una matriz biológica	Disponibles cuando se descompone
Metal asociado o formando parte de la estructura de un mineral	Disponibles cuando se meteoriza /destruye el mineral

tabla 4. Disponibilidad relativa de los metales retenidos en el suelo por las plantas.

te tóxico puede acceder a la cadena alimenticia a través del suelo depende de si el metal está libre en solución intersticial o en fases sólidas, o cómo el metal está ligado a las partículas de suelo y su forma química., o sea de su especiación

En este sentido, Kabata-Pendias (1995) señala que según se encuentre el metal retenido en el suelo, así será su disponibilidad relativa por las plantas y por tanto la incorporación a los organismos (Tabla 4)

La movilidad de los contaminantes y los parámetros geoedáficos

La movilidad de un metal depende no sólo de su especiación química, sino de una serie de parámetros del suelo tales como pH, materia orgánica, carbonatos, minerales de la arcilla, etc. Así, no todos los cationes de cambio están igualmente disponibles, sino que depende del mineral o minerales de los que están formando parte como complejo de cambio. No será igual si se encuentran en una esmectita o en una illita. Cuando el metal está precipitado, no se comportará igual si lo hace como carbonato, sulfato o fosfato. Tampoco será lo mismo que el metal se encuentre formando parte de un sulfuro (relativamente oxidable y solubilizable) que de un silicato (prácticamente resistente en todos los medios).

En general, la movilidad de los metales pesados es muy baja, quedando acumulados en los primeros centímetros del suelo, siendo lixiviados a los horizontes inferiores en muy pequeñas cantidades. Por eso la presencia de altas concentraciones en el horizonte superior decrece drásticamente en profundidad cuando la contaminación es antrópica. Esto sucede precisamente porque la disponibilidad de un elemento depende también de las características del suelo en donde se encuentra. Los parámetros geoedáficos llegan a ser esenciales para valorar la sensibilidad de los suelos a la agresión de los contaminantes; en concreto:

a) **pH.** La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido porque son menos fuertemente adsor-

bidos, excepto As, Mo, Se y Cr, que son más móviles a pH alcalino.

b) **Textura.** Los suelos arcillosos retienen más metales por adsorción o en el complejo de cambio de los minerales de la arcilla. Por el contrario, los arenosos carecen de capacidad de fijación y puede contaminarse el nivel freático.

c) **Mineralogía de arcillas.** Cada mineral de la arcilla tiene unos determinados valores de superficie específica y de descompensación eléctrica. Cuanto mayor es la superficie activa de un filossilicato, mayores son sus posibilidades de adsorber metales (Tabla 5).

Minerales del suelo	Área superficial (m ² /g)
Caolinita	7-30
Illita	65-100
Montmorillonita	700-800
Óxidos de manganeso	30-300
Goethita	40-80
Carbonatos/arenas	0,5-5

tabla 5. Área superficial típica de minerales del suelo (Bourg, 1995).

Este poder de adsorción será máximo en el punto de carga cero superficial, cuando su competencia con los H⁺ es mínima, lo que se consigue a diferentes pH según el mineral (Sposito, 1989) (Tabla 6). Sin embargo la importancia de los minerales de la arcilla como adsorbentes es secundaria cuando en un suelo existe abundante materia orgánica y/o oxihidróxidos de hierro, componentes más competitivos (Galán, 2000).

Mineral	pH
Cuarzo/silíce	2-3
Caolinita	4,0-4,5
Goethita	7,0-8,0
Hematites	8,0-8,5
Gibbsita	9,0-9,5
Humus	4,0-4,5

tabla 6. Punto cero de carga (PZC) superficial (Sposito, 1989)

d) **Materia orgánica.** Reacciona con los metales formando complejos de cambio o quelatos. La adsorción puede ser tan fuerte que queden estabilizados, como el caso del Cu, o formen quelatos también muy estables, como puede pasar con el Pb y Zn. En muchos casos se forman complejos organometálicos lo que facilita la solubilidad del metal, la disponibilidad y dispersión porque pueden degradarse por los organismos del suelo. Esto conduce a una persistencia

de la toxicidad.

e) **Capacidad de cambio.** El poder de intercambio catiónico depende del tipo de minerales de la arcilla, de la materia orgánica, de la valencia y del radio iónico hidratado del metal. A mayor tamaño y menor valencia, menos frecuentemente quedan retenidos. Respecto a los minerales de la arcilla, la retención es mínima para los minerales del grupo del caolín, baja para las illitas, alta para las esmectitas y máxima para las vermiculitas.

f) **Condiciones redox.** El potencial de oxidación-reducción es responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido. Los diagramas Eh-pH (Figura 5) se utilizan para mostrar la estabilidad de los compuestos metálicos y proporcionan un método fácil para predecir el comportamiento de los metales pesados frente a un cambio de las condiciones ambientales.

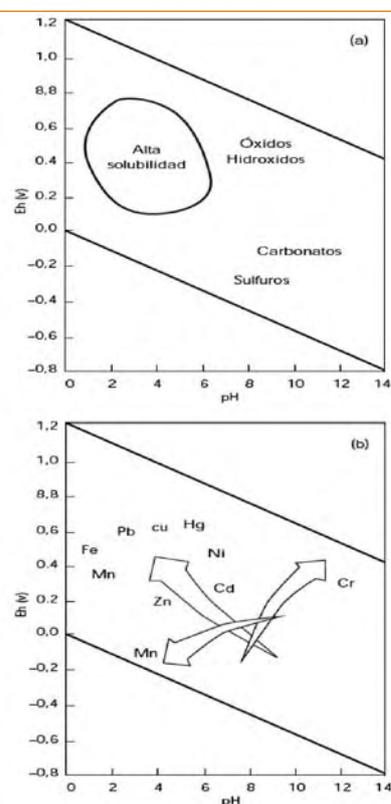


fig 5. Solubilidad de metales pesados en función del pH y del Eh (en ausencia de materia orgánica disuelta o sólida) (a) los principales minerales controlan la solubilidad de los metales pesados; (b) tendencia de incremento de la solubilidad (Föstner, 1987)

g) **Carbonatos.** La presencia de carbonatos garantiza el mantenimiento de los altos pH, y en estas condiciones tienden a precipitar los metales pesados. El Cd y otros metales tienden a quedar adsorbidos por los carbonatos.

h) **Óxidos e hidróxidos de Fe y Mn.** Juegan un importante papel en la retención de metales pesados y en su inmovilización. Se encuentran finamente diseminados en la masa de suelo por lo que son muy activos. Por su baja cristali-

linidad y pequeño tamaño de partícula, tienen una alta capacidad sorbitiva para metales divalentes, especialmente Cu y Pb, y en menor extensión Zn, Co, Cr, Mo, Ni y también As.

i) Salinidad. El aumento de la salinidad puede incrementar la movilización de metales y su retención por dos mecanismos. Primeramente, los cationes Na y K pueden reemplazar a metales pesados en lugares de intercambio catiónico. En una segunda fase, los aniones cloruro y sulfato pueden formar compuestos más estables con metales tales como Pb, Zn, Cu, Cd y Hg. Por otra parte, las sales normalmente dan pH alcalino.

Procedimientos para valorar la contaminación de un suelo

La peligrosidad (movilidad, disponibilidad) de un contaminante se determina por distintos procedimientos químicos y mineralógicos. Para verificar si un elemento o compuesto está en una fase soluble en agua, que es cuando con mayor facilidad podrá transferirse a una planta u organismo vivo, la primera valoración de la movilidad se debe hacer determinando qué fracción del mismo se encuentra soluble en agua (extracción con agua). A veces también puede hacerse esta extracción en agua ligeramente ácida.

Otra medida de la posible transferencia de metales (especialmente de cationes divalentes) a una planta viene dada por la extracción que se obtiene tratando el suelo con DTPA, o con EDTA (0,05M a pH 7,0) (Quevauvillier et al. 1998). Existe un cierto acuerdo de que esta medida se aproxima bastante a la cantidad que en general las plantas pueden absorber de un suelo en condiciones normales (Ure et al. 1995).

Junto a estos métodos simples, que sólo distinguen entre metal residual y metal liberado en agua o en un extractante orgánico suave, hay procedimientos más elaborados de extracciones química secuencial, que pueden conducir a la llamada "especiación" de los distintos elementos de un suelo. Éste es uno de los tipos de especiación: la especiación operacional. Pero hay otros dos tipos de especiación: la especiación química, que distingue el grado de oxidación del elemento, y la especiación funcional, que determina la forma molecular en la que se encuentra el elemento. Así una especiación de As puede conducir a conocer su grado de oxidación, As^{+3} o As^{+5} , especiación química, a conocer su forma molecular, arseniato, sulfoarseniuro, etc. o cómo está coordinado con otros átomos, especiación funcional, y por último, si está soluble, asociado a la materia

orgánica o a oxi-hidróxidos de hierro, especiación operacional. La fracción asimilable por las plantas de un determinado elemento de un suelo depende de su especiación química y funcional, o sea, de su distribución entre sus formas químicas y especies, pero a esto no conduce exactamente una extracción secuencial, que es sólo un procedimiento operativo con bastantes limitaciones, como se verá a continuación.

La especiación operacional, o simplemente especiación, es la que con mayor frecuencia se aplica a los suelos, porque desde un punto de vista analítico es más sencilla y se puede realizar con técnicas instrumentales que están al alcance de cualquier laboratorio. Para una buena especiación se debe de disponer de métodos que determinen la concentración total, y selectivamente, la concentración de las diferentes especies químicas. La selectividad de los métodos depende en gran parte de la rapidez de las reacciones que tienen lugar en la formación o disociación de las especies que se miden. Sin entrar en detalles analíticos, que escapan de esta presentación, se puede indicar que las aproximaciones clásicas, que consisten en aislar y estudiar cada uno de los constituyentes separadamente, tienen dos limitaciones: a) la separación completa es muy difícil, si no imposible, b) las propiedades de un componente de una mezcla compleja no son aditivas, debido a las múltiples interacciones que normalmente existen entre ellos.

Las extracciones secuenciales, si bien no conducen a una especiación química completa, si pueden tener un carácter práctico, de mayor interés en términos del comportamiento de un elemento como contaminante, porque se pueden relacionar los contenidos (que no son siempre totales) asociados a distintos componentes del suelo con su movilidad y facilidad para ser transferido a los organismos. En resumen, una extracción secuencial puede valorar de forma aproximada la distribución de los elementos trazas respecto a las distintas fases de un suelo y su movilidad relativa.

Los procedimientos de extracciones secuenciales aparecen en la literatura desde al menos los años sesenta, y son constantemente revisados y modificados,

o incluso se describen otros nuevos para casos particulares con el fin de mejorar la precisión para fases y elementos concretos. Hall et al. (1996) recogió y comparó los esquemas metodológicos más frecuentes usados hasta entonces para suelos y sedimentos. En esencia, el procedimiento básico consiste en obtener varias fracciones utilizando extractantes diferentes de forma sucesiva. La finalidad de estas extracciones es siempre determinar, con la mayor precisión posible, la distribución de los elementos traza existentes en una muestra sólida entre fracciones de distinta naturaleza. A esta distribución es a lo que se denomina normalmente especiación (*partitioning*). Una revisión crítica de lo que puede ser este tipo de especiación y de los protocolos utilizados se puede encontrar en el trabajo de López Julián & Mandado (2002).

Uno de los protocolos más populares es el de Tessier et al. (1979), que ha sufrido muchas modificaciones (Ure et al. 1993; Quevauvillier et al. 1994; Gómez Ariza et al. 2000; Galán et al. 2000). El esquema simplificado de este protocolo puede ser el siguiente: la fracción 1 es la tratada con acetato amónico, la fracción 2 es la obtenida en un medio reductor con clorhidrato de hidroxilamina y ácido acético, la fracción 3 es obtenida con ácido nítrico y agua oxigenada y la fracción 4 es insoluble (Tabla 7).

F1 corresponde a los metales del complejo de cambio y a los que están formando, o adsorbidos en, carbonatos. Este paso se puede subdividir en dos, un tratamiento con $MgCl_2$ 1M, durante 1 h, para extraer los cationes de cambio (cationes que pueden ser reemplazados por otros más competitivos, independientemente de que sean de minerales de la arcilla, materia amorfa, etc.) y un segundo tratamiento con CH_3COONa a pH 5 con ácido acético, durante 5 h, para hacer el ataque de los carbonatos. En F2 se concentran los metales asociados a los compuestos reducibles (óxidos de Mn y oxihidróxidos de Fe, y a veces de Al, amorfos o pobremente cristalinos). Dependiendo del grado de ordenación del material pueden existir varias formas de asociación con los metales pesados: metales intercambiables y solutos en las intercaras debido al acomplejamiento en la

Fracción	Procedimiento
Ácida (F1)	NH_4Ac 1M (35 ml), pH 5, 1h, 20°C, agitación continua (volteador 40 rpm)
Reductora (F2)	$NH_2OH.HCl$ 0,4M en ácido acético al 25% (20 ml), 6h, 96°C, agitación manual cada 30 min.
Oxidante (F3)	HNO_3 0,2M (3 ml) + H_2O_2 30% (5 ml), pH 2 con HNO_3 , 2h, 85°C, agitación manual cada 30 min.; añadir H_2O_2 30% (3ml), pH 2 con HNO_3 , 3h, 85°C, NH_4OAc 3,2 M (5ml) v/v en HNO_3 diluida en 20 ml con H_2O_2 , 30 min., 20°C, agitación continua (volteador 40 rpm)
Residuo (F4)	$HF/HNO_3/HCl$ 10/3/2,5 (20 ml), 2h a sequedad

tabla 7. Esquema de extracción secuencial para la evaluación de la distribución de metales en sedimentos (0,5 g de muestra) (Galán et al. 2000)

superficie con grupos funcionales y solutos en la intercaras, moderadamente fijados por precipitación o coprecipitación (amorfos), y metales fuertemente ligados a los óxidos. F3 es la fase oxidable y en ella estarán los cationes ligados a la materia orgánica (acomplejados, adsorbidos y quelatados), y a los sulfuros (parcialmente). F4 es la fracción residual, donde los metales están en las estructuras cristalinas de los minerales resistentes.

Los protocolos de extracción secuencial presentan en su conjunto una serie de problemas metodológicos, entre ellos se pueden citar: a) la selectividad de los reactivos empleados, b) la redistribución (o readsorción) elemental, c) las condiciones experimentales en las que se pueden ejecutar estos protocolos d) la escasez de materiales de referencia y como consecuencia, la dificultad de validación de los distintos métodos y la evaluación de la precisión.

Así, se ha comprobado que la selectividad de los extractantes para un metal concreto asociado a una fase geoquímica determinada es muchas veces incompleta. Este es el caso de muestras de suelo con grandes cantidades de oxi-hidróxidos de hierro, lo que hace necesario repetir varias veces la extracción con cloruro de hidroxilamina, y modificar el pH para asegurar que todos los metales asociados a estas fases se liberen (Galán et al. 2000; Gómez Ariza et al. 2000).

Un caso estudiado con este procedimiento fue el de los sedimentos de los ríos Tinto y Odiel afectados por los drenajes ácidos de minas y escombreras de la Faja Pirítica Ibérica (Galán et al. 2003) (Figuras 6 y 7)

Como se observa en la Figura 7 los oxi-hidróxidos de Fe son los mayores acumuladores de elementos traza, especialmente para As, Pb y Cr. No obstante hay una cantidad significativa de elementos traza (Cu, Zn, Cd) presente en fases solubles en medio ácido o en posiciones intercambiables, por lo que un medio ácido como el del Río Tinto puede conducir a su liberación o desorción. Además la distribución del Cu es bastante heterogénea. Por el contrario, una parte importante de Cr, y en bastante menor proporción de As y Pb, están en la fracción residual, formando parte de la estructura cristalina de minerales difícilmente atacables.

En conclusión, los protocolos de extracciones secuenciales se deben utilizar con grandes precauciones tanto en la elección del esquema a utilizar como en la interpretación de los resultados obteni-

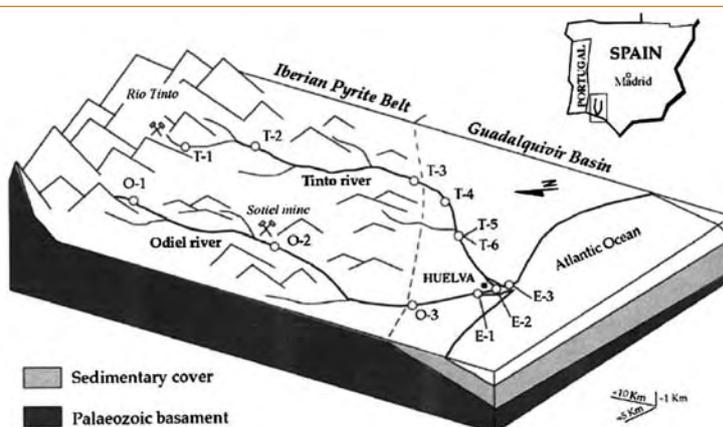


fig 6. Bloque diagrama de la cuenca de los ríos Tinto y Odiel y del estuario de Huelva con la situación de las muestras estudiadas (Galán et al. 2003).

dos. Algunos de los criterios más importantes cuando se establece un método analítico, como son la fundamentación teórica, la validación cruzada con otras técnicas y la independencia de los resultados respecto a las particularidades de la muestra analizada, no pueden aplicarse a estos procedimientos, y los resultados definidos operativamente no pueden ser validados. No obstante, seguirán utilizándose, con modificaciones tendentes a la mejora, hasta conseguir un protocolo estándar universalmente aceptado, en distintos campos y en especial en el ámbito ambiental, porque el reparto elemental determinado con estos protocolos tiene una relación directa con el comportamiento geoquímico y la biodisponibilidad de los elementos químicos en condiciones naturales (Nirel & Morel, 1990)

Actualmente se procede en muchos casos al estudio mineralógico de las distintas fracciones tras cada una de las extracciones, con lo que se puede completar la información de este procedimiento al conocer qué minerales se han disuelto con cada reactivo, junto con los metales liberados. Se tiende así a una especiación química mineralógica. Por ejemplo en suelos agrícolas afectados por explotaciones mineras en el área de Riotinto (González et al. 2008), se han podido obtener los siguientes resultados a partir de un estudio químico mineralógico usando DRX y SEM.

Una proporción considerable de Fe (hasta un 3%) se encuentra en la fracción reducible, y por consiguiente se extrae con los óxi-hidróxidos de hierro de baja cristalinidad. No obstante, la mayor parte del Fe permanece en la fracción residual, asociado a silicatos, óxidos de Fe cristalinos como hematites, e incluso sulfuros resistentes al ataque químico. El As se encuentra casi en su totalidad en la fracción residual o bien asociado a óxidos de Fe cristalinos. Cu y Zn están distribuidos de forma heterogénea. En algunas muestras aparecen asociados a la fracción residual, pero en general se extraen altos contenidos en las fracciones más lábiles, por lo que pueden estar adsorbidos en la superficie de algunos filosilicatos, probablemente illita. También se han reconocido por SEM-EDS algunas partículas de óxidos de Fe con trazas de Cu. Cobalto, Cr y Ni se encuentran en su mayor parte en la fracción residual, y asociados a óxidos de Fe, aunque también aparecen en las fases más lábiles de algunas muestras ricas en filosilicatos (Figura 8). El Pb se concentra en la fase residual, probablemente asociado a galena (Figura 9), si bien conviene destacar unos contenidos apreciables asociados a fases lábiles y a óxidos de Fe (Figura 8). En conclusión, la mayor parte de estos elementos esta asociada a la fracción resi-

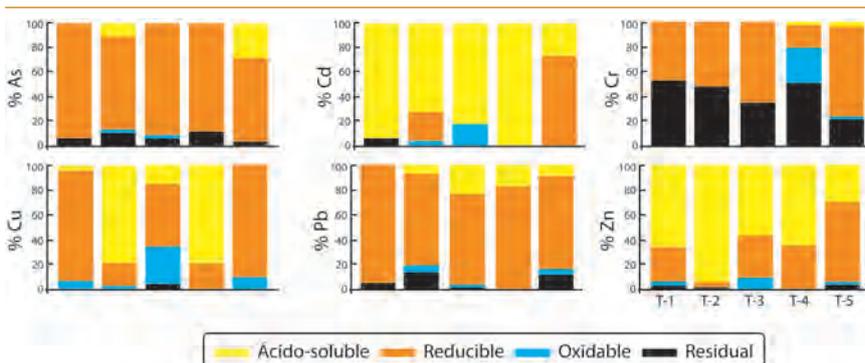


fig 7. Distribución geoquímica de los metales pesados en los sedimentos del Río Tinto (Galán et al., 2003).

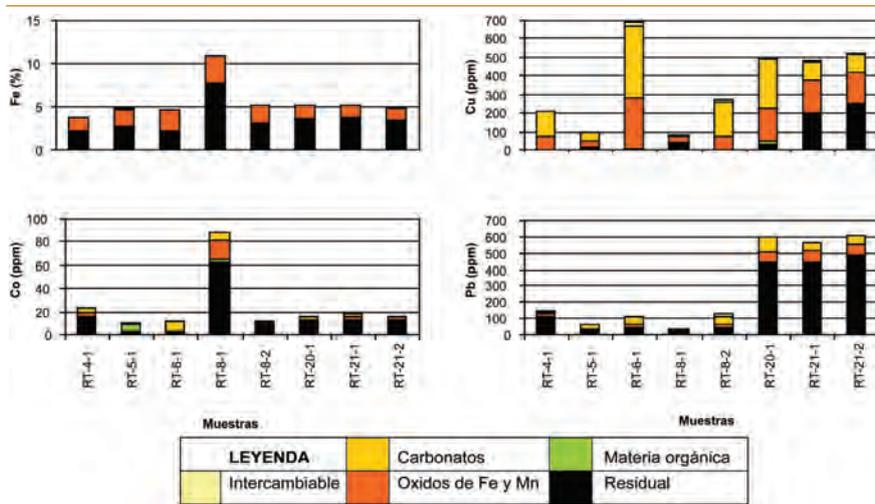


fig 8. Resultados de las extracciones secuenciales en muestras de suelos agrícolas afectados por explotaciones mineras (Riotinto). Se muestran los elementos más significativos (González et al. 2008)

dual formando parte de sulfuros y óxidos de Fe cristalinos, pero una fracción importante de Cu, Pb y Zn está asociada a fases lábiles lo que puede suponer un riesgo potencial para la agricultura. Una especiación de este tipo, adaptada a residuos mineros de sulfuros es la que

fases sólidas directamente por IR, FRX, EDS, existen métodos de especiación directa mediante técnicas espectroscópicas sofisticadas (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy, EXAFS: Extended X-ray absorption Fine Structure, XANES: X-ray Absorption Near-Edge Structure, XAF: X-ray

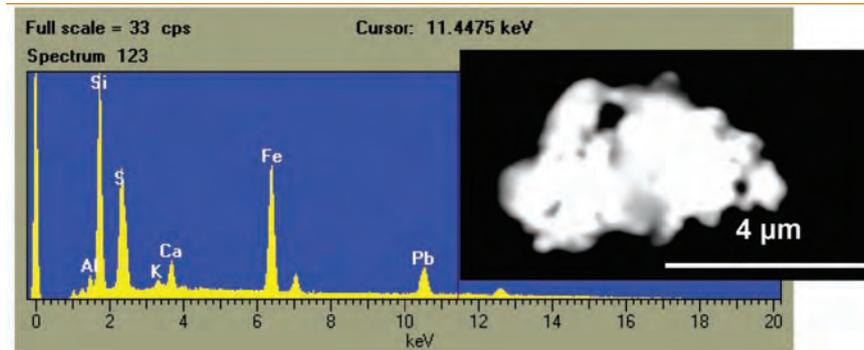


fig 9. Imagen BSE y espectro EDS de una partícula de sulfuro masivo (probablemente pirita+galena) en una muestra de suelo agrícola contaminado por explotaciones mineras (Riotinto) (González et al. 2008).

han diseñado Dold & Fontboté (2002), Dold (2003), que consta de seis pasos y tras cada uno de ellos estudian las fases disueltas, partiendo de la mineralogía completa de la muestra.

Los resultados químicos y mineralógicos se pueden tratar mediante algún procedimiento estadístico, por ejemplo, el análisis de componentes principales, y con ello intentar relacionar el análisis químico de las distintas extracciones entre sí y con las fases encontradas. Un esquema más completo de una especiación químico-mineralógica puede ser el que se presenta en la Figura 10 (Galán, 2003). Un procedimiento de este tipo puede servir para valorar razonablemente el riesgo de contaminación de un suelo a medio-largo plazo.

Frente a estos métodos indirectos, o parcialmente directos cuando se estudian las

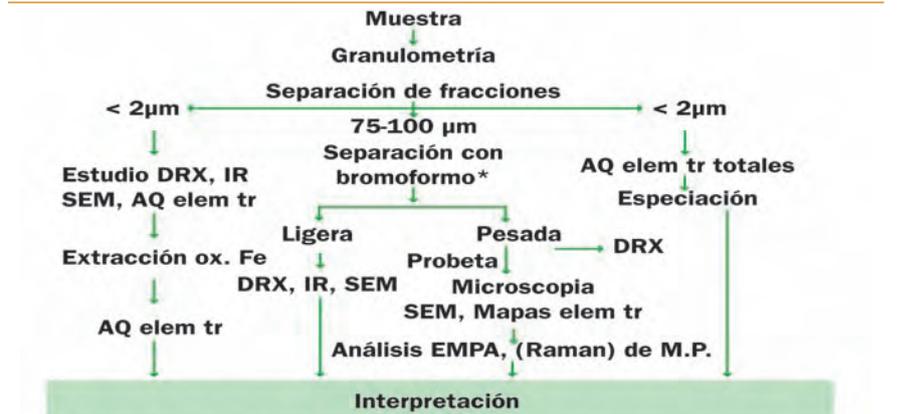
absorption Spectroscopy, etc.) que permiten una especiación química completa. Con estas técnicas se puede conocer mejor a escala atómica lo que ocurre entre las superficies sólidas, cristalinas o no, y las especies químicas. Estos proce-

dimientos de análisis requieren a veces el empleo del sincrotrón, lo que no está fácilmente disponible para cualquier laboratorio e investigación. Además el trabajo rutinario de cientos de muestras sería imposible o al menos muy lento y costoso con estas técnicas. No obstante en casos puntuales se hace necesario llegar a conocer la especiación química real de unos elementos, y entonces el uso de estas técnicas puede ser necesario.

Así ha ocurrido en un reciente estudio (no publicado) en el que era conveniente conocer el estado de oxidación del As y las fases a las que estaba ligado en la contaminación residual de los suelos de la Cuenca del Guadiamar, pasado diez años desde que ocurrió el accidente de la presa de Aznalcollar (1998), (ver por ejemplo, Grimalt et al. 1999) para deducir la peligrosidad actual.

El estudio por XANES en cinco muestras con altos contenidos de arsénico ha demostrado que mayoritariamente se encuentra como As^{+5} , y sólo en dos muestras aparece una pequeña cantidad de As^{+3} (Figura 11). Un ajuste (fitting) de los espectros con distintos estándares ha permitido conocer que el As está esencialmente unido (adsorbido) a ferrihidrita. El As^{+3} también está adsorbido a ese mismo óxido de hierro, pero también aparece con el denominando "green rust", (un oxihidróxido de Fe^{+2}/Fe^{+3} , en relación 0.5 a 3, típicamente 2, con capas intercaladas aniónicas, ej. sulfatos, carbonatos), que es bastante inestable y puede pasar a un óxido más estable. El As se encuentra además en alguna muestra como escorodita, un arseniato de hierro hidratado, bastante estable en este ambiente, que eventualmente puede pasar a óxidos de hierro con As en su estructura. Por consiguiente el estado actual del As no resulta peligroso, dado que el As^{+3} que es el más tóxico es minoritario y además no está fácilmente disponible.

Sin embargo, en un estudio sobre los



* Alternativamente a la separación de MP con bromoformo se puede hacer una separación magnética
fig 10. Un esquema de trabajo para la especiación químico-mineralógica (Galán, 2003)

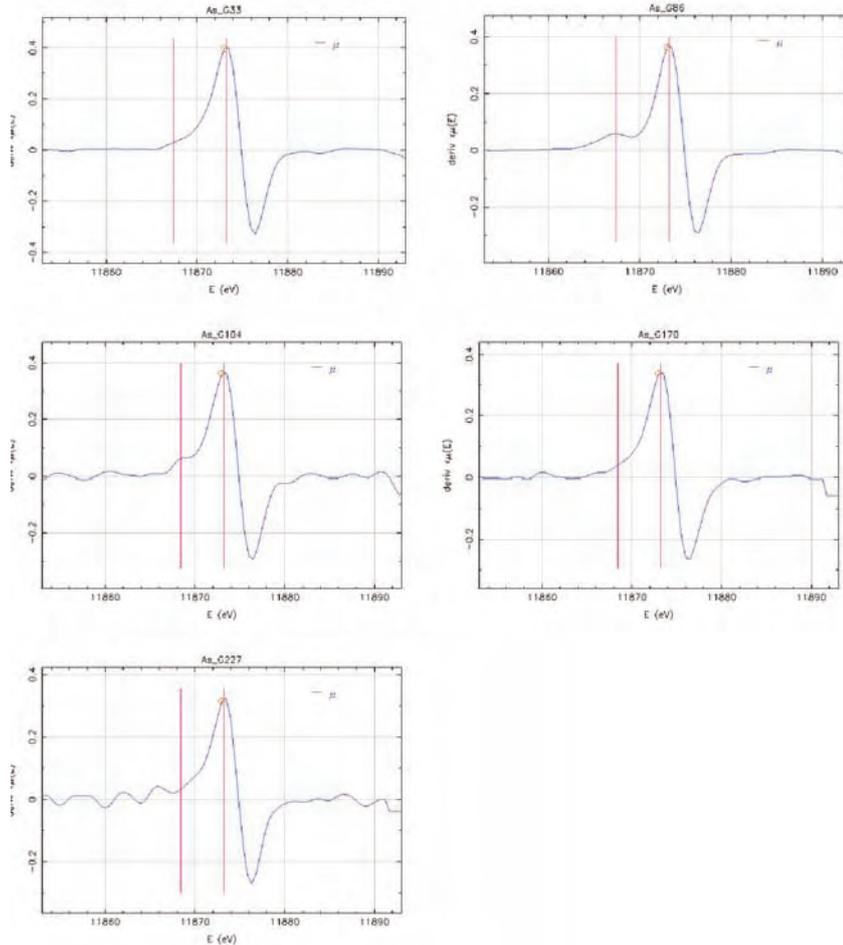


fig 11. Especiación química de As por XANES en los suelos del Guadiamar después de 10 años del accidente. La línea vertical izquierda indica As³⁺ y la derecha As⁵⁺

sedimentos de algunas charcas formadas estacionalmente por la lluvia en la confluencia de los ríos Guadiamar y Agrio en Mayo de 1999 (un año después de la inundación de la cuenca), llevado a cabo con ambas metodologías (extracción secuencial y XANES y EXAFS) (Hudson-Edwards et al. 2005), se concluye que parte del As se encuentra en la pirita y arsenopirita, y como As⁵⁺ asociado a óxido de hierro y probablemente a jarosita. Bajo las condiciones redox de las charcas, la arsenopirita probablemente se oxida y suministra As a las aguas del río Guadiamar. Afortunadamente parece que estas circunstancias han cambiado con el paso de los años, pasando prácticamente todo el As a estar adsorbido o estructuralmente ligado a los óxidos de hierro como As⁵⁺.

Otra forma ya clásica de conocer la movilidad de los elementos traza es la lixiviación in situ o en el laboratorio. A partir de columnas de experimentación o de ensayos en batch se pueden obtener isothermas y curvas de adsorción-desorción, y modelizar los experimentos en función del pH o de la cantidad y

tipo de contaminantes para predecir el comportamiento del suelo. También se puede usar esta metodología combinada con otras ya citadas. Por ejemplo, isothermas de adsorción-desorción con especiación mediante extracciones secuenciales, y modelización de las condiciones de solubilidad de los metales para predecir los mecanismos geoquímicos que controlan la lixiviación y movilidad. Uno de los programas más usado para esta modelización es el PHREEQC-2 (Parkhurst & Appelo, 1999).

A pesar de que todos los métodos de especiación (operacionales, funcionales, químicos, químico-mineralógicos y directos) y su modelización ofrecen un cuadro con las posibles “disponibilidades” de los elementos en un suelo y su facilidad de asimilación por las plantas, la absorción de un determinado elemento por una planta es específica. Hay elementos que se absorben más fácilmente que otros y además ciertas plantas son absorbentes selectivos. Kloke et al. (1994) definieron el denominado “coeficiente de transferencia” como la concentración de un determinado metal en el tejido de una planta frente a la concentración de este metal en el suelo. Este índice es máximo para Cd, Tl, Zn, Se y Cu, medio para Ni y mínimo para Co, Cr, Pb, As, y Sn. En general cuanto más persiste un elemento traza contaminante en el suelo, más estable se hace, y así disminuye la concentración biodisponible y su toxicidad.

LA DECLARACIÓN DE UN SUELO COMO CONTAMINADO

Declarar un suelo como contaminado es un acto administrativo, pero demostrar que un suelo está contaminado no es una tarea fácil. Una contaminación representa siempre un valor anómalo de un elemento en un suelo frente a lo que puede considerarse un valor normal. ¿Pero cuáles son los valores normales de los elementos traza en los suelos? Actualmente no existen suelos vírgenes no contaminados en el mundo. Todos los suelos han sufrido algún tipo de actuación humana que le ha llevado a modificar su naturaleza original.

Si tomamos como referencia el clark de cada elemento (la abundancia media de un elemento en la parte superficial, 15-20 km de la Corteza) y calculamos los promedios para distintos suelos (Tabla 8), se puede ver que hay un relativo incremento en los suelos con respecto a su clark, que es especialmente pronunciado para el Cd y en menor medida para Zn y Pb, mientras que el Cu más bien decrece en los suelos.

Metal	Localidad	Coefficiente suelo/Clark	Podsoles	Cambisoles	Fluvisoles
Cu	W	0,7	13	23	24 ^a
	EC		10	15	47
	P		5	10	15
Cd	W	10	0,3	0,5	0,4 ^a
	EC		0,5	0,6	0,4
	P		0,4	0,5	0,5
Zn	W	2	45	60	65 ^a
	EC		28	48	63
	P		37	58	84
Pb	W	3	20	30	23
	EC		23	29	37 ^b
	P		18	20	23

^a Kastanozems / ^b Varios suelos

Tabla 8. Niveles medios del fondo de algunos metales traza en suelos del mundo (W), Europa Comunitaria (EC) y Polonia (P) (Kabata-Pendias, 1995)

Otra posibilidad para comparar la abundancia relativa de los elementos traza en suelos es normalizarla con un elemento universalmente encontrado y considerado como estable en la mayor parte de los ambientes geoquímicas. Tal es el caso del Al. Una comparación con el Al ha mostrado que algunos elementos como Cd, Pb y As aparecen normalmente concentrados en el suelo.

Como puede verse, los suelos presentan ya anomalías, en general positivas, respecto a la roca madre, excepto en áreas muy concretas y/o para ciertos elementos. Los valores de referencia regionales se pueden calcular para una zona más o menos homogénea por el percentil del 90% de los valores correspondientes a suelos naturales no contaminados (o al menos presumiblemente no contaminados e influenciados por el uso). Esto indica que el 90% de los suelos presenta valores para este elemento inferiores a él.

Se consideran como umbrales de contaminación, los umbrales mínimos que pueden representar contaminación o, al contrario, los valores máximos permitidos para suelos no contaminados. De cualquier manera, estos niveles han de ser contrastados con estudios toxicológicos que demuestren que esos valores no son peligrosos. Tampoco quiere decir, en principio, que los suelos cuyos valores superen esos umbrales deban ser considerados contaminados, aunque haya un exceso de elementos traza por encima de la media regional.

La toxicidad de un elemento depende de su actividad biológica, es además particular para cada especie e individuo y finalmente depende de la forma en que se suministre (vía respiratoria, ingestión, contacto), por lo que sólo el estudio toxicológico podrá decidir la cantidad total biodisponible admisible de un elemento traza. Como la mayor peligrosidad está casi siempre relacionada con su ingestión como elemento disponible en solución, los valores límite, umbrales máximos permitidos, se dan teniendo esto en cuenta.

En términos generales se considera que las fracciones asimilables de un suelo se pueden equiparar a la extraída con EDTA y oscilan sobre el 10% del total, aunque en función de los parámetros del suelo antes comentados esta cantidad puede variar hasta el 40% del total según nuestras experiencias.

De esta manera, tenemos *umbrales de referencia* y *umbrales de contaminación*. Los suelos con valores intermedios deben ser investigados y controlados. Además, estos umbrales de conta-

minación serán diferentes en función del uso. Es evidente que el tipo de utilización del suelo encierra distintos grados de peligrosidad y de los posibles elementos tóxicos presentes. La situación puede ser crítica para jardines y áreas residenciales y mínima para áreas industriales.

Aun teniendo claro estas cuestiones y estando de acuerdo internacionalmente en los parámetros que se deben considerar para el establecimiento de los niveles de referencia, cada país, e incluso a veces cada región, estado o comunidad propone concentraciones máximas diferentes (MAC, maximum acceptable concentration) (Tabla 9), porque los niveles máximos permisibles para cada suelo difieren en función de condiciones locales, uso, historia de la región, tipo de suelo, clima y, cómo no, de los autores que hacen los cálculos e introducen los distintos factores en la formulación.

En España aún no se ha establecido una normativa para declarar un suelo como contaminado por metales pesados. El Real Decreto 9/2005 de 14 de enero (BOE 18 de Enero 2005) por el que se indica la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelo contaminado, establece los límites para compuestos orgánicos, y deja a las Comunidades Autónomas que fijen los niveles y criterios en relación con los elementos traza, teniendo en cuenta que para estos elementos la naturaleza de la roca madre tiene una influencia fundamental. Existen actualmente normativas en las Comunidades de Madrid (de Miguel et al., 2002), País Vasco (IHOBE, 1993), Aragón (Navas y Machín, 2002), Cataluña y Galicia.

Para la Comunidad Andaluza se propusieron, con anterioridad al RD 9/2005, los siguientes niveles para suelos agrí-

Metal	Austria	Canadá	Polonia	Japón	Gran Bretaña ^a	Alemania ^b
As	50	25	30	15	20	40 (50)
Be	10		10			10 (20)
Cd	5	8	3		1 (3)	2 (5)
Co	50	25	50	50		
Cr	100	75	100		50	200 (500)
Cu	100	100	100	150	50 (100)	50 (200)
Hg	5	0,3	5		2	10 (50)
Mo	10	2	10			
Ni	100	100	100	100	30 (50)	100 (200)
Pb	100	200	100	400	50 (100)	500 (1000)
Zn	300	400	300	250	150 (300)	300(600)

^a Valores propuestos para MAC en la UE en suelos tratados con lodos residuales. Valores entre paréntesis son concentraciones máximas (Finnecy & Pearce, 1986)

^b Contenidos tolerables y tóxicos (entre paréntesis) (Kloke & Einkmann, 1991)

Tabla 9. Propuesta de concentraciones máximas aceptables (MAC) de metales traza considerados como fitotóxicos en suelos agrícolas (mg/kg) (Kabata-Pendias & Pendias, 1992)

colas (Tabla 10; Aguilar et al., 1999):

Nivel de referencia

Representa el máximo valor admisible para los suelos no contaminados. Normalmente se calcula por el percentil del 90% de los valores correspondientes a los suelos naturales no contaminados. Indica que el 90% de los suelos presentan valores inferiores a él. Para este umbral se debe conocer el pH del suelo y el contenido total de As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Ti y Zn.

Nivel de investigación

En este nivel, los suelos se encuentran presuntamente contaminados y se propone una serie de determinaciones para evaluar la posible toxicidad de la contaminación. Se establecen dos niveles de peligrosidad.

a) Nivel de investigación recomendable

Es el nivel de alerta a partir del cual se sospecha que puede existir una contaminación peligrosa. A este nivel se recomienda realizar una serie de determinaciones para precisar la posible toxicidad de la contaminación (además de las determinaciones reguladas en el nivel anterior):

- *Parámetros del suelo*: textura, contenidos en materia orgánica, carbonatos, oxihidróxidos de Fe libre y mineralogía de arcillas.
- *Elementos traza*: se recomienda determinar el contenido de metales solubles en agua y extraíbles por EDTA.

b) Nivel de investigación obligatoria

Se supone que a partir de este umbral el suelo se encuentra contaminado y se establece la obligatoriedad de investigar adecuadamente esta contaminación.

Se han de realizar con carácter obligatorio todas las determinaciones referidas en el umbral anterior y además se recomienda la extracción secuencial propuesta por Tessier et al. (1979).

Suelos Agrícolas

Elemento	1		2 ₁		2 ₂		3		PN	AI
	<7	>7	<7	>7	<7	>7	<7	>7		
As	<20		20-30		30-50		>50		>100	>300
Cd	<2	<3	2-3	3-5	3-7	5-10	>7	>10	>15	>30
Co	<20	<50	20-50	50-150	50-100	150-300	>100	>300	>300	>400
Cr	<100		100-250		250-450		>450		>500	>1000
Cu	<50	<100	50-150	100-300	150-300	300-500	>300	>500	>500	>1000
Hg	<1		1-2		2-10		>10		>15	>30
Mo	<10		10-40		40-200		>200		>200	>500
Ni	<40	<50	40-80	50-100	80-200	100-300	>200	>300	>500	>750
Pb	<100	<200	100-250	200-400	250-350	400-500	>350	>500	>1000	>2000
Se	<2		2-5		5-10		>10		>20	>30
Sn	<20		20-50		50-150		>150		>300	>500
Tl	<1		1-3		3-5		>5		>10	>30
Zn	<200	<300	200-300	300-500	300-600	500-1000	>600	>1000	>1000	>3000

(1) - Valores máximos permitidos; (2₁) - Investigación recomendable; (2₂) - Investigación obligatoria; (3) - Tratamiento necesario (obligatorio); (PN) = Valor de intervención para parques naturales y zonas forestales.; (AI) = Valor de intervención para áreas industriales ; (<7) = pH 5-7; (>7) = pH

Tabla 10. Tabla resumen de los umbrales de contaminación propuestos para elementos traza en la comunidad andaluza. (Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/Kg) (Aguilar et al., 1999).

Nivel de intervención

Se admite que el suelo se encuentra contaminado a niveles peligrosos y es procedimiento urgente su regeneración. Para los suelos de los parques y zonas forestales y para las áreas industriales se establece un solo umbral con valores únicos, el nivel de intervención, sin tener en cuenta el pH.

En cualquier caso estos valores dados en la tabla no responden particularmente a la realidad de la Comunidad Autónoma Andaluza, que carecía hasta el año 2004 de una base geoquímica de elementos traza para los suelos, que pudiera ser utilizada para valorar las anomalías encontradas, teniendo como referencia a sus propios valores. Es por ello por lo que en el año 2004 se finalizó una investigación sobre los fondos geoquímicos de los suelos de Andalucía. Esta investigación se llevó a cabo por las Universidades de Granada (Grupo Edafología y Ordenación del Territorio, Responsable Prof. José Aguilar Ruiz); Huelva (Grupo Análisis Medioambiental, Responsable Prof. José Luis Gómez Ariza) y Sevilla (Grupo Mineralogía Aplicada, Responsable Prof. Emilio Galán Huertos), mediante Acuerdo Específico entre las tres Universidades y la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. El Informe elaborado a partir de esta investigación se puede consultar en la página <http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/>.

El fondo geoquímico natural (geochemical background) representa la concentración de un elemento químico en suelos no contaminados. Como este valor es prácticamente imposible de obtener, se utilizan los denominados niveles de fondo geoquímico (geochemical baseline), que representan una medida de las variaciones geoquímicas superficiales, tal y como se encuen-

tran en el momento de realizar la toma de muestra, y que están lógicamente influenciadas por la litología del subsuelo y afectadas por una cierta contaminación antrópica difusa (Salminen & Tarvainen, 1997; Baize & Sterckeman, 2001; Tarvainen & Kallio, 2002). Para obtener estos valores se excluyen directamente las áreas expuestas a fuentes de contaminación.

También se pueden definir los niveles de fondo regionales (regional geochemical baseline), que son los niveles de fondo geoquímico determinados para cada región y elemento, teniendo en cuenta además los distintos contextos geológicos representados en esa región. A partir de estos valores se puede deducir si los potenciales "contaminantes" son de origen natural o antropogénico. Se puede controlar también la posible carga de contaminante admisible para un suelo de acuerdo con su contexto (geología, historia y uso), así como, dar niveles guías como referencia para la administración.

En el proyecto indicado se definieron los niveles de fondo de los elementos traza más frecuente en los suelos andaluces, considerando: a) toda la Comunidad Autónoma y b) los dominios geotectónicos existentes en Andalucía. El plan de trabajo consistió en un muestreo estratificado y aleatorio de 750 puntos, con un total de 1350 muestras (niveles 0-20cm, 20-40 cm y roca madre), estando representados todos los suelos y todos los dominios geológicos. Se excluyeron las áreas urbanas, láminas de agua y lugares potencialmente contaminados. De forma sistemática en la fracción <2mm de cada muestra se midió el pH y se determinaron los contenidos en As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Cd, Hg y Se. Los datos obtenidos se trataron estadísticamente y de ellos se dedujo para cada elemento el

valor de fondo geoquímico para la Comunidad Andaluza, representado por la mediana, y los percentiles 90 y 95 como niveles guías para las anomalías positivas que indicaban una investigación aconsejable u obligatoria, respectivamente. De forma gráfica se indicaron en mapas de la Comunidad (escala 1:400.000) los valores con distinta coloración: en verde los que eran inferior a la mediana, en amarillo los que estaban entre la mediana y el percentil 90, en naranja entre los percentiles 90 y 95, y en rojo los que sobrepasaban el percentil 95 (Figura 12).

Como cada dominio geotectónico presenta un contenido geoquímico más homogéneo, se ha utilizado para los datos otro tratamiento estadístico más preciso (robusto). En concreto se ha obtenido el denominado LMS (last median square) que es el punto medio o centro del tramo donde se concentran el 50% de las observaciones más próximas (shortest-half: mitad más corta) (Rousseuw & Leroy, 1988). Este valor es el que se tomó como fondo geoquímico regional. Como anomalías positivas se tomaron b (límite superior de la mitad más corta) y el percentil 90 (Figuras 12 y 13). Con este sistema no se establecen porcentajes fijos para la población de datos incluidos en cada intervalo, excepto en el último.

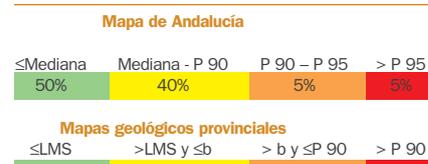


Fig. 12. Intervalos utilizados para representar los fondos geoquímicos (baseline, color blanco) y anomalías en los suelos de la Comunidad Andaluza.

De los elementos traza analizados, sólo se han encontrado de forma sistemáti-

ca arsénico, cobalto, cromo, cobre, níquel, plomo y cinc. De los restantes elementos se han detectado: a) cadmio en un 12% de las muestras y en cantidades variables entre 0,3 y 4,5 ppm; b) mercurio en un 0,5% de las muestras, oscilando entre 1 y 10 ppm; y c) selenio en aproximadamente el 1% de las muestras en cantidades variables de 3 a 6 ppm. En consecuencia se han establecido los niveles de fondo y las anomalías sólo para As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn (Tabla 11).

NIVEL SUPERIOR (0-20 cm)				
Toda Andalucía (750 muestras)				
	Mediana	(Mediana- p90]	(p90-p95]	>p95
As	≤ 10	(10-36]	(36-54]	>54
Co	≤ 12	(12-24]	(24-32]	>32
Cr	≤ 70	(70-120]	(120-144]	>144
Cu	≤ 24	(24-48]	(48-62]	>62
Ni	≤ 29	(29-56]	(56-69]	>69
Pb	≤ 24	(24-67]	(67-109]	>109
Zn	≤ 56	(56-119]	(119-145]	>145

NIVEL INFERIOR (20-40 cm)				
Toda Andalucía (600 muestras)				
	Mediana	(Mediana- p90]	(p90-p95]	>p95
As	≤ 9	(9-33]	(33-48]	>48
Co	≤ 11	(11-21]	(21-31]	>31
Cr	≤ 68	(68-121]	(121-151]	>151
Cu	≤ 21	(21-43]	(43-52]	>52
Ni	≤ 29	(29-56]	(56-71]	>71
Pb	≤ 20	(20-57]	(57-83]	>83
Zn	≤ 51	(51-99]	(99-123]	>123

tabla 11. Valores de Fondo para los Suelos de Andalucía.

Los niveles de fondo representados por la mediana son valores que pueden calificarse de normales, inferiores en todos los casos a los descritos en la literatura como valores de referencia en otros países. Además son muy semejantes los fondos calculados para el nivel superior y el inferior, lo que indica que apenas existe una "contaminación antrópica". Las relaciones nivel superior/nivel inferior

oscilan entre 1 (Ni) y 1,2 (Pb).

Si comparamos los valores obtenidos para Andalucía con los valores para los distintos dominios geotectónicos (Tabla 12), se puede observar la influencia que tiene el contenido geoquímico de cada dominio a través de la roca madre en los elementos traça geogénicos. Se detectan claramente influencias geogénicas para todos los elementos estudiados, especialmente para As, Cr, Cu, Pb y Zn en las zonas del Macizo Ibérico (Galán et al., 2008), y de Cr y Ni en las Béticas Internas.

En conclusión, las anomalías encontradas en los suelos se deben de contextualizar de acuerdo con los niveles de fondo regionales para evitar que ciertas anomalías geogénicas se puedan considerar como contaminación. Ninguna normativa para la declaración de suelo contaminado debe dar valores de referencia que estén por debajo de los fondos regionales. Sin embargo, desde el punto de vista de la seguridad de la salud humana y de los distintos ecosistemas, es necesario además fijar lo que se denomina Niveles Genéricos de Referencia (NGRs).

Los niveles genéricos de referencia (NGRs) para sustancias contaminantes tóxicas constituyen un conjunto de valores para los diferentes escenarios conocidos, que pueden ser utilizados para la gestión de suelos afectados por tales contaminantes. Los NGRs marcan las concentraciones por debajo de las cuales no hay riesgo significativo de contaminación en un suelo; por encima de dichos valores podría haber riesgo para la salud humana o los ecosistemas. Cuando esos niveles se superan, es obligatoria una investigación detallada en la que debe realizarse un análisis específico de los riesgos que presente el emplazamiento supuestamente contaminado.

En el caso que nos ocupa, los elementos traça, y esencialmente los principales metales pesados con marcado carácter tóxico para la salud humana, se ha creído conveniente desarrollar NGRs específicos para la Comunidad Andaluza, dado que el RD 9/2005 (BOE 14/01/2005) deja abierta la posibilidad, en su Anexo VII apartado 3, de que las Comunidades Autónomas definan estos valores.

Los valores de NGRs para los principales elementos traça que pueden aparecer frecuentemente en suelos, se han calculado según criterios generalmente aceptados, con ligeras modificaciones derivadas de la contextualización y adaptación a las circunstancias de Andalucía. Los valores que se proponen para la Comunidad Andaluza tienen un carácter conservador, considerándose siempre niveles que no suponen un riesgo inaceptable para la población humana expuesta en el escenario de uso considerado, permitiendo por tanto diferenciar zonas o emplazamientos con características críticas. Constituyen un buen elemento para la evaluación de procesos de contaminación a nivel de fase exploratoria en el estudio de emplazamientos potencialmente contaminados. En general, estos valores se han concebido para ser operativos y eficientes en términos de salud humana.

Estos valores (NGRs) constituyen referentes fundamentales para la investigación y gestión de suelos potencialmente contaminados. Se establecen atendiendo a los dos principios rectores de la valoración y gestión de suelos contaminados: a) uso del terreno, y b) riesgo para la salud humana.

La metodología para calcularlos está basada en los modelos propuestos por US-EPA

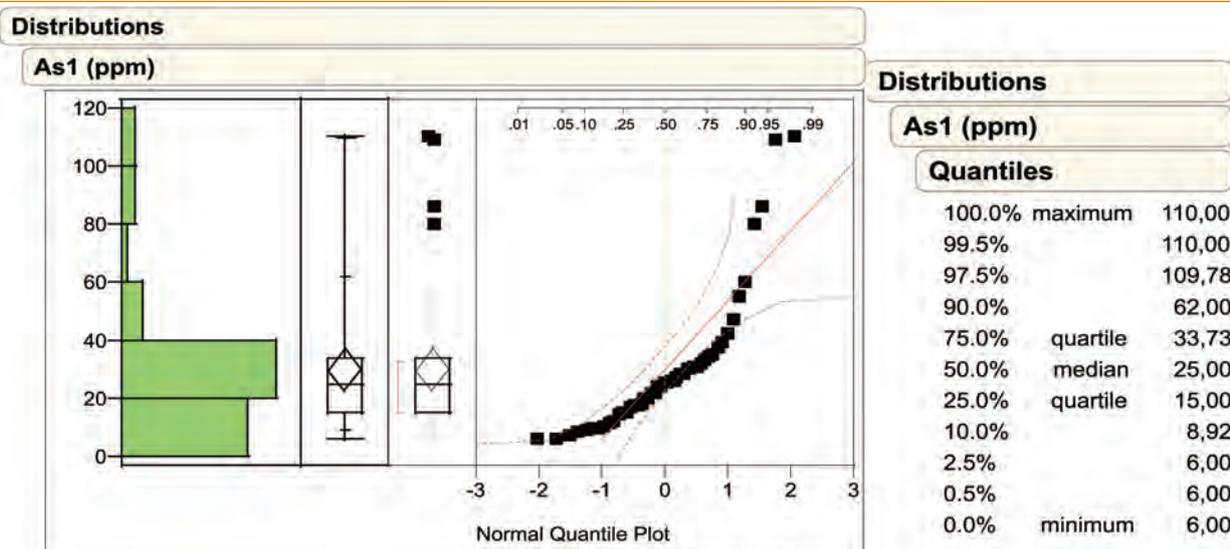


Fig 13. Ilustración del estudio estadístico efectuado para los dominios geotectónicos. El intervalo marcado por el corchete (entre a y b) corresponde al shorttest-half y el valor medio entre a y b indica LMS.

	Andalucía	ZCI	ZOM	ZSP	ZBE	ZBI	CGib	CGua	Otras Cuenca
As	≤ 10	≤ 24	≤ 17	≤ 20	≤ 7	≤ 10	≤ 7	≤ 6	≤ 9
	(10-36)	(24-33)	(17-24)	(20-30)	(7-9)	(10-17)	(7-10)	(6-9)	(9-13)
	(36-54)	(33-62)	(24-49)	(30-157)	(9-17)	(17-53)	(10-14)	(9-16)	(13-36)
	>54	>62	>49	>157	>17	>53	>14	>16	>36
Co	≤ 12	≤ 7	≤ 17	≤ 16	≤ 9	≤ 17	≤ 8	≤ 9	≤ 9
	(12-24)	(7-12)	(17-21)	(16-20)	(9-12)	(17-21)	(8-13)	(9-11)	(9-11)
	(24-32)	(12-25)	(21-40)	(20-34)	(12-18)	(21-36)	(13-30)	(11-17)	(11-18)
	>32	>25	>40	>34	>18	>36	>30	>17	>18
Cr	≤ 70	≤ 49	≤ 79	≤ 85	≤ 47	≤ 85	≤ 64	≤ 66	≤ 53
	(70-120)	(49-76)	(79-95)	(85-109)	(47-63)	(85-104)	(64-91)	(66-84)	(53-67)
	(120-144)	(76-128)	(95-156)	(109-209)	(63-97)	(104-193)	(91-176)	(84-100)	(67-94)
	>144	>128	>156	>209	>97	>193	>176	>100	>94
Cu	≤ 24	≤ 16	≤ 22	≤ 31	≤ 20	≤ 21	≤ 22	≤ 24	≤ 17
	(24-48)	(16-25)	(22-31)	(31-41)	(20-28)	(21-27)	(22-32)	(24-33)	(17-23)
	(48-62)	(25-49)	(31-95)	(41-108)	(28-48)	(27-42)	(32-53)	(33-49)	(23-35)
	>62	>49	>95	>108	>48	>42	>53	>49	>35
Ni	≤ 29	≤ 26	≤ 45	≤ 27	≤ 24	≤ 35	≤ 23	≤ 30	≤ 23
	(29-56)	(26-37)	(45-56)	(27-40)	(24-31)	(35-46)	(23-33)	(30-38)	(23-29)
	(56-69)	(37-60)	(56-61)	(40-62)	(31-50)	(46-95)	(33-71)	(38-42)	(29-46)
	>69	>60	>61	>62	>50	>95	>71	>42	>46
Pb	≤ 24	≤ 44	≤ 24	≤ 31	≤ 16	≤ 29	≤ 22	≤ 17	≤ 27
	(24-67)	(44-56)	(24-34)	(31-41)	(16-23)	(29-38)	(22-27)	(17-24)	(27-37)
	(67-109)	(56-130)	(34-94)	(41-117)	(23-43)	(38-86)	(27-36)	(24-43)	(37-59)
	>109	>130	>94	>117	>43	>86	>36	>43	>59
Zn	≤ 56	≤ 45	≤ 57	≤ 72	≤ 38	≤ 79	≤ 37	≤ 56	≤ 57
	(56-119)	(45-62)	(57-81)	(72-90)	(38-55)	(79-101)	(37-55)	(56-70)	(57-77)
	(119-145)	(62-165)	(81-226)	(90-134)	(55-83)	(101-107)	(55-107)	(70-89)	(77-115)
	>145	>165	>226	>134	>83	>107	>107	>89	>115

ZCI: Zona Centro Ibérica; ZOM: Zona Ossa Morena; ZSP: Zona Surportuguesa; ZBE: Béticas Externas; ZBI: Béticas Internas; CGib: Campo Gibraltar; CGua: Cuenca Guadalquivir.

tabla 12. Comparación del valor de fondo en Andalucía con los valores de fondo de los distintos dominios geotectónicos para el nivel superior del suelo.

2001 (Supplemental Guidance for Developing Soil Screening Levels for Superfund Sites, March 2001), con datos de la EPA (Environmental Protection Agency) y la ATSDR (Agency for Toxicity Substances and Disease Registry, January, 2004). Para cada elemento se han establecido valores para dos escenarios diferentes: "industrial" y "otros usos".

Las rutas de exposición en los escenarios antes definidos son: ingestión del suelo, contacto dérmico, ingestión + contacto dérmico e inhalación de partículas

Como norma general se elige como NGRs la concentración más baja que actúe a través de la ruta (o combinación de rutas) más sensible. La Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, junto con los tres Grupos de Trabajo de las Universidades anteriormente citados, han colaborado para la determinación de los NGRs para elementos traza, así como para la elaboración de los protocolos de evaluación de los emplazamientos afectados por metales pesados y otros elementos traza. Los valores y protocolos serán dados a conocer en breve por la propia Consejería.

CONCLUSIÓN

La contaminación de suelos por meta-

les pesados y otros elementos traza es uno de los problemas ambientales que más preocupa a la Administración. La caracterización, evaluación y recuperación de un suelo, especialmente cuando se va a hacer un cambio de uso, es uno de los mayores desafíos ambientales actuales. Todos los métodos aquí expuestos para su evaluación, así como los criterios basados en el conocimiento de los Fondos Geoquímicos Regionales y los NGRs, e inclusive los denominados Análisis de Riesgos, son sólo aproximaciones al conocimiento real de la cuestión. Se necesita dar respuesta a las siguientes cuestiones: ¿qué elementos tóxicos existen en los suelos, en qué cantidad están biodisponibles, cómo pueden pasar a la cadena trófica, cuál es el riesgo para la salud humana y otros ecosistemas, hasta qué punto podemos admitir un cierto nivel de contaminación en un suelo determinado para un uso en que exista posibilidad de transferencia a los organismos?. Estas son algunas de las preguntas que a través de la investigación probablemente tendrán respuestas en no mucho tiempo.

AGRADECIMIENTOS

Muchas ideas y datos aquí expuestos pertenecen a los componentes del

Grupo de Mineralogía Aplicada de la Junta de Andalucía. En especial queremos hacer mención de los doctores Isabel González, Juan Carlos Fernández Caliani y Patricia Aparicio, que han dedicado una gran parte de su investigación a esta temática.

REFERENCIAS

Aguilar, J; Dorransoro, C.; Galán, E. & Gómez Ariza, J.L. (1999): Los criterios y estándares para declarar un suelo como contaminado en Andalucía y la metodología y técnica de toma de muestras y análisis para su investigación. In "Investigación y Desarrollo Medioambiental en Andalucía". OTRI. Universidad de Sevilla, 61-64.

Baize, D. & Sterckeman, T. (2001). Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. Science of the Total Environment, 264, 127-139.

Brantley, S.L.; Goldhaber, M.B. & Ragnarsdottir, K.V. (2007): Crossing Disciplines and scales to understand the critical zone. Elements, 3, 307-314.

Bourg, A.C.M. (1995): Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility. In "Heavy Metals", W. Salomons, U. Förstner & P. Mader, eds. Springer-Verlag, Berlin, 19-31.

Bowen, H.J.M. (1979): Environmental chemistry of the elements. Academic Press, London.

Bowie, S.H.U. & Thornton (1985): Environmental Geochemistry and Health. Kluwer Academic Publ., Hingham. MA.

Cheng, H.M.; Zheng, C.R.; Tu, C. & Zhou, D.M. (2001): Studies on loading capacity of agricultural soils for heavy metals and its applications in China. Applied Geochemistry, 16, 1397-1403.

De Miguel, E., Callaba, A., Arranz, J.C., Cala, V., Chacón, E., Gallego, E., Alberruche, E., Alonso, C., Fernández-Canteli, P., Iribarren, I. & Palacios, H. (2002): Determinación de niveles de fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid. 167 pp.

Dold, B., (2003): Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulphide mine waste. Journal of Geochemical Exploration, 80, 55-68.

Dold, B. & Fontboté, L., (2002): A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of the Fe-oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre district, northern Chile. Chemical Geology, 189, 135-163.

Finnerty, K. & Pearce, I. (1986): Land contamination and reclamation. In "Understanding of Our Environment", R. E. Hester, ed. Royal Soc. of Chemistry, London, 329-337.

Förstner, U. (1987): Changes in metal mobilities in aquatic and terrestrial cycles. In "Metal Speciation, Separation, and Recovery", J.W.

- Patterson & R. Passino, eds. Lewis Publ., Chelsea, Michigan, 3-26.
- Galán, E. (2000): The role of clay minerals in removing and immobilising heavy metals from contaminated soils. In "Proceedings of the 1st Latin American Clay Conference", vol. 1, C. Gomes, ed. Funchal, 351-361.
- __ (2003): Aportaciones de la mineralogía a la evaluación y tratamientos de suelos y sedimentos contaminados por elementos traza. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 26, 1-28.
- __, E.; Gómez Ariza, J.L.; González, I.; Fernández Caliani, J.C.; Morales, E. & Giráldez, I. (2000): Utilidad de las técnicas de extracción secuencial en la mejora y caracterización mineralógica por DRX de suelos y sedimentos con altos contenidos de óxidos de hierro. In "Integración de Ciencia y Tecnología de Arcillas en el Contexto Tecnológico-Social del Nuevo Milenio", J. Pascual, J. Zapatero, A.J. Ramírez del Valle & M.V. Moya García, eds. Sociedad Española de Arcillas y Diputación Provincial de Málaga, 337-347.
- __, __ & __ (2003): Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Applied Geochemistry*, 18, 409-421.
- __, E.; Fernández-Caliani, J.C.; González, I.; Aparicio, P. & Romero, A. (2008): Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of south-west Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 98, 89-106.
- Gómez Ariza, J.L., Giraldez, I.; Sánchez-Rodas, D. & Morales, E. (2000): Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. *Analytical Chemical Acta* 414, 151-164.
- González, I.; López, M.; Romero, A.; Fernández-Caliani, J.C.; Aparicio, P. & Galán E. (2008): Influencia de la composición mineralógica sobre la movilidad de elementos traza en suelos agrícolas afectados por explotaciones mineras de la Faja Pirítica Ibérica. *Geotemas*, 10, 977-980.
- Grimalt, J.O., Ferrer, M. & Macpherson, E. (1999): The mine tailing accident in Aznalcóllar. *Science of the Total Environment*, 242, 3-11.
- Hall, G.E.M., Vaive, J.E., Beer, R. & Hoashi, M. (1996): Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxy-hydroxide phase extraction. *Journal of Geochemical Exploration*, 56, 59-78.
- Hudson-Edwards, K.A., Jamieson, H.E., Charnock, J.M. & Macklin, M.G. (2005): Arsenic speciation in Waters and sediment of ephemeral flood plain pools, Ríos Agrío-Guadiamar, Aznalcóllar, Spain. *Chemical Geology*, 219, 175-192.
- IHOBE (1993): Investigación de la contaminación del suelo. Vol. 8. Calidad del suelo. Valores indicativos de evaluación. Departamento de Urbanismo, Vivienda y Medio Ambiente. Gobierno Vasco.
- Kabata-Pendias, A. (1995): Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils. In "Heavy Metals", W. Salomons, U. Förstner & P. Mader, eds. Springer-Verlag, Berlin, 3-18.
- __ & Pendias, H. (1992): Trace elements in soils and plants. 2nd ed. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- Kloke, A. & Einkmann, Th. (1991): Nutzung- und schutzbezogene Orientierungsdaten für (Schad) Stoffe in Böden, Sonderdruck aus Heft 1.8.
- __, Sauerbeck, D.R. & Vetter, H. (1994): Changing metals cycles and human health. J. Nriagu, ed. Springer-Verlag. Berlin.
- Lasaga, A.C. & Berner, R.A. (1998): Fundamental aspects of quantitative models for geochemical cycles. *Chemical Geology*, 145, 161-175.
- López Julián, P.L. & Mandado Collado, J.M. (2002): Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. Aplicación en Ciencias Geológicas. *Estudios Geológicos*, 58, 133-144.
- National Research Council (2001): Basic Research Opportunities in Earth Science. National Academic Press, Washington, D.C.
- Navas A. & Machín, J. (2002): Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragón (northeast Spain): controlling factors and environmental implications. *Applied Geochemistry*, 17, 961-973.
- Newman, M.C. & Jagoe, C.H. (1994): Inorganic toxicants-ligands and the bioavailability of metals in aquatic environments. In *Bioavailability-Physical, Chemical, and Biological Interactions*, SETAC Spec. Pub. Series, J.L. Hameling, P.F. Landrum, H.L. Bergman & W.H. Benson, eds. CRC Press, Inc., Boca Raton, Fla., 39-61.
- Nirel, P.M.V. & Morel, F.M.M. (1990): Pitfalls of sequential extractions. *Water Resources*, 24, 1055-1056.
- Novotny, V. (1995): Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. In "Heavy Metals", W. Salomons, U. Förstner & P. Mader, eds. Springer-Verlag, Berlin, 33-52.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (1999): Users' guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport and inverse geochemical calculation. US. Geological Survey. Water Resources Investigation Report, 99-4259, 312 pp.
- Plant, J., Smith, D., Smith, B. & Williams, L. (2001): Environmental geochemistry at the global scale. *Applied Geochemistry*, 16, 1291-1308.
- Plumlee, G. (1994): Environmental geology models of mineral deposits. *SEG Newsletter*, January 1994, nº 16, 5-6.
- Quevauvillier, P., Rauret, G., Muntau, H., Ure, A.M., Rubio, R., López-Sánchez, J.F., Fielder, H.D. & Griepink, B. (1994): Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 349, 808-814.
- Quevauvillier, P., Lachica, M., Barahona, M., Gómez, A., Rauret, G. & Muntau, H. (1998): Certified reference material for the quality control of EDTA and DTPA extractable trace metal contents in calcareous soils (CRM 6000). *Presenius Journal of Analytical Chemistry*, 360, 505-511.
- Rousseu, P.J. & Leroy, A.M. (1988): A robust scale estimator based on the shortest half. *Statistica Neerlandica*, 42, 103-116.
- Rulkens, W.H., Grotenhuis, J.T.C. & Tichy, R. (1995): Methods for cleaning contaminated soils and sediments. In "Heavy Metals", W. Salomons, U. Förstner & P. Mader, eds. Springer-Verlag, Berlin, 165-191.
- Salminen, R. & Tarvainen, T. (1997): The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *Journal of Geochemical Exploration* 60, 91-98.
- Selinus, O., Alloway, B.J., Centeno, J.A., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U. & Smedley, P. (2005): Essentials of Medical Geology. Impacts of the natural environment on public health. Elsevier Academic Press.
- Siegel, F. R. (2002): Environmental geochemistry of potentially toxic metals. Springer.
- Sposito, G. (1989): The chemistry of soils. Oxford Univ. Press.
- Tarvainen, T. & Kallio, E. (2002): Baselines of certain bioavailable and total heavy metal concentrations in Finland. *Applied Geochemistry* 17, 975-980.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51, 844-851.
- Ure, A.M., Quevauvillier, P.H., Muntau, H. & Griepink, B. (1993): Speciation of heavy metals in soils and sediment. An account of the improvement and harmonisation of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 135-151.
- __, Davidson, C.M. & Thomas, R.P. (1995): Single and sequential extraction schemes for trace metal speciation in soil and sediment. In "Quality Assurance for Environmental Analyses", P.H. Quevauvillier, E.A. Maier & B. Griepink, eds. Amsterdam, 505-523.
- Wolf-Boenisch, D., Gislason, S.R., Oelkers, E.H. & Putnis, C.V. (2004): The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperatures from 25 to 74°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 4843-4858