

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE FARMACIA
Departamento de Edafología



**CAPACIDAD DE AMORTIGUACIÓN DE LA
CONTAMINACIÓN POR PLOMO Y POR CADMIO
EN SUELOS DE LA COMUNIDAD DE MADRID.**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Isaura Rábago Juan-Aracil

Bajo la dirección de las doctoras

Juana González Parra
Ana María Moreno García

Madrid, 2011

ISBN: 978-84-694-2461-2

© Isaura Rábago Juan-Aracil, 2010

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE FARMACIA

DEPARTAMENTO DE EDAFOLOGÍA



**CAPACIDAD DE AMORTIGUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN
POR PLOMO Y POR CADMIO EN SUELOS
DE LA COMUNIDAD DE MADRID**

TESIS DOCTORAL

Isaura Rábago Juan-Aracil

Madrid, 2010

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE FARMACIA

DEPARTAMENTO DE EDAFOLOGÍA



**CAPACIDAD DE AMORTIGUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN
POR PLOMO Y POR CADMIO EN SUELOS
DE LA COMUNIDAD DE MADRID**

TESIS DOCTORAL

Memoria presentada por
ISAURA RÁBAGO JUAN-ARACIL
para aspirar al grado de Doctor
Madrid, 2010



CAPACIDAD DE AMORTIGUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR PLOMO Y POR CADMIO EN SUELOS DE LA COMUNIDAD DE MADRID

Directores:

Dra. Juana González Parra

Dra. Ana María Moreno García

VºBº Directora de Tesis

VºBº Directora de Tesis

Dra. Juana González Parra
Catedrática de Edafología
Facultad de Farmacia

Dra. Ana María Moreno
Prof. Titular de Edafología
Facultad de Farmacia

Memoria presentada por
ISAURA RÁBAGO JUAN-ARACIL
para aspirar al grado de Doctor
Madrid, 2010



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Antonio López Lafuente, Director del Departamento de Edafología de la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid,

CERTIFICA: Que el trabajo que constituye la presente memoria, CAPACIDAD DE AMORTIGUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR PLOMO Y POR CADMIO EN SUELOS DE LA COMUNIDAD DE MADRID, que presenta D^a Isaura Rábago Juan-Aracil para optar al Grado de Doctor en Farmacia, han sido realizados bajo la dirección de las Dras. González Parra y Moreno García.

Y para que así conste, firmo la presente certificación en Madrid, 7 Julio 2010.

Antonio López Lafuente

A Carlos

Agradecimientos

Hace años se me presentó la oportunidad de hacer esta Tesis. Empecé “por accidente” con los cursos de doctorado y el DEA. Las Dras. Juana González Parra y Ana María Moreno García me animaron a seguir con la Tesis, ofreciéndome su incondicional ayuda y facilitándome los recursos del Departamento de Edafología de la Facultad de Farmacia. Decirme a hacer el trabajo de investigación me costó bastante poco, porque contaba con buenos ingredientes para cocinar la Tesis: los conocimientos y la calidad humana de mis Directoras; los recursos que me ofrecía el Departamento, con magníficos profesionales y buen ambiente de trabajo; las facilidades que el CIEMAT también me daba para colaborar con la Universidad, y completar mi formación y conocimientos para desarrollar mis funciones en el marco del Convenio de Ginebra; así como la posibilidad de dejar el ordenador y mi mesa de trabajo, por una temporada, y salir al campo. Fue una decisión acertada, y el tiempo me ha dado la razón. He disfrutado haciendo este trabajo y, en conciencia, reconozco la fortuna que tengo al poder trabajar en aquello que me gusta.

Por ello, quisiera dejar constancia de mi agradecimiento a las personas que me han acompañado en esta etapa de investigación.

A la Dra. Juana González Parra y a la Dra. Ana María Moreno García, mi más sincero agradecimiento por su tiempo invertido, su dedicación y su gran profesionalidad. Soy testigo de su pasión por la Edafología y de ellas he aprendido mucho más de lo que aparece en los libros. Gracias por vuestra paciencia y apoyo.

Mi agradecimiento especial al Dr. José Ramón Quintana Nieto por su buen hacer profesional y su inestimable ayuda, que ha hecho que mi trabajo en el laboratorio haya resultado fácil, a pesar de mi inexperiencia. Siempre ha estado para echarme una mano con las muestras, protocolos, absorción atómica, estadística..... y ha sufrido con paciencia, incluso mi época de “terminator” cuando el material de vidrio peligraba en mis manos.

A Matilde Sousa y a Thomas Schmid, antiguos compañeros de trabajo, buenos profesionales y mejores personas, porque juntos comenzamos con el tema de cargas críticas y con ellos disfruté de los años que con más cariño recuerdo de mi vida laboral en el CIEMAT.

Al equipo del Departamento de Edafología, de la Facultad de Farmacia, porque el buen ambiente que se respira, hace que se disfrute más del trabajo. A los que están desde mi llegada: José Manuel, Maite, Miguel Ángel, Concha, Maribel, Carmen y Antonio. A las nuevas incorporaciones: Ana, Beatriz y M^a Ángeles. No quiero olvidarme del Dr. Juan Hernando Costa, ahora jubilado, porque cuando ponía en marcha su artesanal sistema para preparar el café, se marcaba el momento para hacer una pausa y echar una charleta sobre teatro, libros, películas, campo.....

A mis compañeros del CIEMAT porque son los que me han aguantado estos años, y a los que he contado mis penas y mis batallitas con los suelos y el laboratorio. A mis compañeras “de siempre”: Conchita, Milagros, Montse, Cristina, Laura e Inma. A mis “nuevos” viejos compañeros: Benja, Lola, Viki, Rocío, Susana, Javi, Rosa, Nacho y Carla.

A mis amigos porque me han animado, cuando estaba harta, a terminar lo comenzado. A mi incondicional amiga de la infancia, Rocío; a mi amigo y compañero de paseos, en los que nos dedicamos a arreglar el mundo, Ángel; a mi especial y pequeña gran amiga, Sara; a mi buena amiga “desde la Escuela”, Lourdes; a mi gruñón más entrañable, Nacho; y a mi amiga y “recuperada” compañera del CIEMAT, Almudena.

Y por último a mi familia. A mis padres porque son los “culpables” de lo bueno que pueda haber en mí. A mis hermanos, Yoyo, Mónica, Peluso y Coco, por ser como son, y saber que cuento con ellos, incondicionalmente, para lo que necesite. Y en especial a mi hermano Carlos, a quién dedico esta Tesis, porque fue un apasionado de la montaña y nunca dejó de luchar por sus sueños.

ÍNDICE GENERAL

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS DEL ESTUDIO	1
1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. Problemática ambiental de la contaminación de suelos por Plomo y Cadmio ...	5
1.1.1. Criterios Legislativos	10
1.1.2. Criterios Pre-legislativos	17
1.2. El suelo como sistema reactivo.	23
1.2.1. Procesos de adsorción. Procesos de superficie	26
1.2.1.1. Adsorción no específica	29
1.2.1.2. Adsorción específica	30
1.2.1.3. Influencia del pH	30
1.2.2. Precipitación y formación de complejos	33
1.2.3. Estudios de sorción.	34
1.2.3.1. Isotermas de sorción	35
2. MATERIALES Y MÉTODOS	41
2.1. Zona de Muestreo	41
Zona de estudio del Sureste de la CAM.	43
Zona de estudio del Suroeste de la CAM	44
2.1.1. Toma de muestras	45
Zona Este	45
Zona Oeste	46
2.2. Métodos analíticos	48
- Color	48
- pH	48
- Materia orgánica	48
- Análisis granulométrico	48
- Fracción arcilla	49
- Capacidad de intercambio catiónico y bases de cambio	49
- Carbonato cálcico equivalente	50
- Caliza activa.	50
- Determinación de óxidos amorfos y cristalinos de Fe y Mn	50
2.3. Contaminación de muestras con Pb y Cd: Modelo experimental	50
2.4. Extracción química secuencial	51

Método de Extracción Secuencial aplicado	58
2.5. Análisis Estadístico	59
3. CARACTERÍSTICAS EDÁFICAS	61
3.1. Análisis de muestras	61
- pH	62
- Textura	65
- Materia Orgánica	68
- Carbonatos y Caliza Activa	69
- Óxidos de Fe y Mn	71
- Capacidad de cambio	72
- Cationes de cambio	73
3.2. Relación entre parámetros edáficos	75
4. CONTAMINACIÓN CON PLOMO	81
4.1. Plomo: Características y comportamiento	82
4.1.1. Origen y distribución del Pb	85
4.1.2. Comportamiento en suelos	86
4.2. Sorción de Plomo	92
4.3. Extracción Secuencial de Plomo sorbido	102
4.3.1 Fracción extraída con MgCl ₂ a pH 7 (F1)	103
4.3.2 Fracción de Pb extraída con NaOAc a pH 5 (F2)	109
4.3.3 Fracción de Pb extraída con NH ₂ OH·HCl (F3)	110
4.3.4 Fracción extraída con HNO ₃ +H ₂ O ₂ (F4)	112
4.3.4 Fracción residual.	113
4.3.5 Distribución de Pb añadido entre las fracciones edáficas	116
4.4 Consideraciones sobre la normativa ambiental	119
5. CONTAMINACIÓN CON CADMIO	121
5.1. Cadmio: Características y comportamiento	122
5.1.1. Origen y distribución del Cd	124
5.1.2. Comportamiento en suelos	126
5.2. Sorción de Cadmio	134

5.3. Extracción Secuencial de Cadmio sorbido	144
5.3.1 Fracción extraída con MgCl ₂ a pH 7 (F1)	144
5.3.2 Fracción de Cd extraída con NaOAc a pH 5 (F2)	150
5.3.3 Fracción de Cd extraída con NH ₂ OH·HCl (F3)	151
5.3.4 Fracción de Cd extraída con HNO ₃ +H ₂ O ₂ (F4)	152
5.3.5 Fracción residual del Cd sorbido	152
5.3.4 Distribución de Cd añadido entre las fracciones edáficas	153
5. 4. Consideraciones sobre la normativa ambiental	160
6. CAPACIDAD DE AMORTIGUACIÓN DE LOS SUELOS FRENTE A LA CONTAMINACIÓN POR PLOMO Y POR CADMIO	163
6.1 Respuesta edáfica ante la contaminación con Plomo	166
6.1.1 Sorción de Plomo	166
6.1.2 Extracción secuencial del Plomo sorbido	168
6.1.3 Capacidad y eficacia de la amortiguación de los suelos ante la contaminación con Plomo	172
6.2 Respuesta edáfica ante la contaminación con Cadmio	173
6.2.1 Sorción de Cadmio	173
6.2.2 Extracción secuencial del Cadmio sorbido	175
6.2.3 Capacidad y eficacia de la amortiguación de los suelos ante la contaminación con Cadmio	178
6.3 Análisis comparativo de la capacidad de amortiguación de los suelos ante contaminaciones con Plomo y con Cadmio	178
6.3.1 Amortiguación de contaminaciones por Pb y por Cd	179
6.3.2 Aplicación a la gestión de la contaminación	182
CONCLUSIONES	185
Bibliografía	187
ANEXOS	217

Índice de Figuras

- Figura 1.1: Contaminantes que afectan a la calidad del suelo
- Figura 1.2: Fracciones en las que puede estar repartido el metal total contenido en el medio edáfico
- Figura 1.3: Mapas de distribución de emisiones y depósitos de Pb y Cd
- Figura 1.4: Mapas de cargas críticas de Pb y Cd para los percentiles 5 y 50
- Figura 1.5: Procesos suelo-metal en solución
- Figura 1.6: Efecto del pH en la sorción de los metales pesados por los ácidos húmicos
- Figura 1.7: Representación gráfica de los cuatro tipos de isothermas de adsorción
-
- Figura 2.1: Litología de la Comunidad Autónoma de Madrid
- Figura 2.2: Localización de las zonas de estudio (Comunidad Autónoma de Madrid)
- Figura 2.3: Pisos bioclimáticos
- Figura 2.4: Esquema del procedimiento utilizado para la extracción secuencial de Pb y Cd
-
- Figura 3.1: Imágenes de suelos muestreados en la zona Oeste y zona Este de la Comunidad Autónoma de Madrid
- Figura 3.2: Máximas, mínimas y medias de pH (H₂O) y pH (KCl)
- Figura 3.3: Valores de pH (H₂O) y pH (KCl) por muestra de suelo
- Figura 3.4: Triángulo de textura
- Figura 3.5: Estimación de la composición mineralógica de la fracción arcilla en suelos, en función de su material original
- Figura 3.7: Máximos, mínimos y medias de los porcentajes de materia orgánica
- Figura 3.8: Histogramas del contenido de materia orgánica
- Figura 3.9: Contenidos en carbonatos y caliza activa de las muestras de la zona Este
- Figura 3.10: Contenidos en óxidos de Hierro y óxidos de Manganeso
- Figura 3.11: Valores de CIC y Saturación de las muestras
- Figura 3.12: Cationes de Cambio de las muestras
- Figura 3.12: Dendrogramas
-
- Figura 4.1: Especiación del Pb en función del pH
- Figura 4.2: Pb sorbido por nivel de contaminación
- Figura 4.3: ANOVA realizada sobre la sorción de Pb por nivel de contaminación
- Figura 4.4: Dendrogramas de sorción de Pb por nivel de contaminación
- Figura 4.5: Isothermas de sorción. Muestras de la zona Oeste
- Figura 4.6: Isothermas de sorción. Muestras de la zona Este
- Figura 4.7: Coeficientes de sorción de Pb según nivel de Pb añadido (zona Oeste)
- Figura 4.8: Porcentajes medios extraídos con MgCl₂ en la fracción F1
- Figura 4.9: Dendrogramas de la fracción F1 (Pb extraído con MgCl₂)
- Figura 4.10: Desorción de Pb con MgCl₂ (muestras zona Oeste)
- Figura 4.11: Desorción de Pb MgCl₂ (muestras de la zona Este)

- Figura 4.12: Porcentajes medios extraídos con NaOAc a pH5 en la fracción F2
- Figura 4.13: Porcentajes medios de Pb extraídos con $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en la fracción F3
- Figura 4.14: Porcentajes medios de Pb extraídos con $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ en la fracción F4
- Figura 4.15: Distribución del Pb extraído en las fracciones de la extracción secuencial. Muestras de la zona Oeste.
- Figura 4.16: Distribución del Pb extraído en las fracciones de la extracción secuencial. Muestras de la zona Este.
- Figura 4.18: Fracciones de Pb obtenidas de la Extracción Secuencial, por nivel de contaminación
-
- Figura 5.1: Diagrama Eh-pH para Cd
- Figura 5.2: Efecto del pH del suelo en la sorción de Cd
- Figura 5.3: Cadmio extraído por CaCl_2 ($\text{Cd} - \text{CaCl}_2$) con respecto al cadmio total en relación al pH de suelos
- Figura 5.4: Cd sorbido por nivel de contaminación
- Figura 5.5: ANOVA realizada sobre la sorción de Cd por nivel de contaminación
- Figura 5.6: Dendrogramas de sorción de Cd por nivel de contaminación
- Figura 5.7: Isotermas de sorción de Cd. Muestras de la zona Oeste
- Figura 5.8: Isotermas de sorción de Cd. Muestras de la zona Este
- Figura 5.9a: Coeficientes K_d según nivel de Cd añadido (zona Oeste)
- Figura 5.9b: Coeficientes K_d según nivel de Cd añadido (zona Este)
- Figura 5.10: Cd extraído en F1 por nivel de contaminación
- Figura 5.11: Porcentajes medios extraídos con MgCl_2 en la fracción F1
- Figura 5.12: Dendrogramas de la fracción F1 (Cd extraído con MgCl_2)
- Figura 5.13a: Desorción de Cd con MgCl_2 (muestras zona Oeste)
- Figura 5.13b: Desorción de Cd con MgCl_2 (muestras zona Este)
- Figura 5.14: Porcentajes medios extraídos con NaOAc a pH5 en la fracción F2
- Figura 5.15: Porcentajes medios extraídos con $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en la fracción F3
- Figura 5.16: Contenidos medios de Cd en la fracción residual
- Figura 5.19: Distribución de Cd entre las fracciones de la extracción secuencial
- Figura 5.20: Fracciones de distribución de Cd por nivel de contaminación
- Figura 5.21a: Distribución de Cd extraído en las fracciones de la extracción secuencial. Muestras de la zona Oeste
- Figura 5.21b: Distribución de Cd extraído entre las fracciones de la extracción secuencial. Muestras de la zona Este
-
- Figura 6.1: Relación entre Pb sorbido y pH(KCl)
- Figura 6.2: Relación entre Cd sorbido y pH(KCl)
- Figura 6.3: Amortiguación de la contaminación por Pb (1000 mg kg^{-1}) y por Cd (200 mg kg^{-1})
- Figura 6.4: Máxima capacidad de amortiguación de la contaminación por Pb y por Cd en suelos del Oeste y del Este

Figura 6.5: Respuesta de los suelos ante el mismo nivel de contaminación por Pb y por Cd (1000 mg kg⁻¹)

Índice de Tablas

- Tabla 1.1: Emisiones atmosféricas de As, Cd, Cr, Ni y Pb en Europa en el 2000
- Tabla 1.2: Términos utilizados para el diagnóstico de la contaminación de suelos por metales pesados
- Tabla 1.3: *Soil Quality Guidelines* de Plomo
- Tabla 1.4: *Soil Quality Guidelines* de Cadmio
- Tabla 1.5: Valores límite de concentración de metales pesados en suelos y lodos y cantidad anual que se puede añadir en tierras agrícolas (Directiva 86/278/EEC)
- Tabla 1.6: Valores aceptables de Pb y Cd según RD 1310/1990
- Tabla 1.7: Valores indicativos de evaluación de la calidad del suelo (mg kg⁻¹)
- Tabla 1.8: Valores indicativos de evaluación para la protección de la salud humana
- Tabla 1.9: Valores de los Niveles Genéricos de Referencia en Cataluña (mg kg⁻¹)
- Tabla 1.10: Valores de intervención en países europeos
- Tabla 1.11: Selectividad de los constituyentes del suelo para metales divalentes
- Tabla 1.12: Metales traza encontrados normalmente coprecipitados con minerales secundarios en los suelos
-
- Tabla 2.1: Reactivos utilizados en extracciones simples
- Tabla 2.2: Reactivos utilizados por diferentes países para extracciones simples
-
- Tabla 3.1: Porcentajes de contenidos en arena, limo y arcilla
- Tabla 3.2: Contenidos en carbonatos y caliza activa
- Tabla 3.3: Contenido en óxidos de Fe y de Mn (‰)
- Tabla 3.4: Capacidad de Intercambio Catiónico (cmol_c kg⁻¹) y Saturación en bases (%)
- Tabla 3.5: Contenido en cationes de cambio (cmol_c kg⁻¹)
-
- Tabla 4.1: Emisiones de Pb por sectores de actividad
- Tabla 4.2: Emisiones de metales pesados
- Tabla 4.3: Contenido en Pb de diferentes materiales litológicos (Davies, 1990)
- Tabla 4.4: Valores medios de sorción de Pb por nivel de contaminación y zonas de muestreo
- Tabla 4.5: Coeficientes de reparto de Pb (Kd) por muestras (Id) y nivel de contaminación en la zona Oeste
- Tabla 4.6: Correlaciones entre sorción de Pb y características edáficas (Oeste+Este)
- Tabla 4.7: Factores de retención de Pb (Fr) por muestras (Id) y nivel de contaminación

- Tabla 4.8: Distribución de Pb entre las fracciones de la extracción secuencial
- Tabla 5.1a: Emisiones de metales pesados
- Tabla 5.1b: Emisiones de Cd por sectores de actividad
- Tabla 5.2: Concentraciones de Cd en rocas y minerales
- Tabla 5.3: Valores medios de sorción de Cd por nivel de contaminación y zonas de muestreo
- Tabla 5.4: Coeficientes de reparto (Kd) de Cd por muestras (Id) y nivel de contaminación
- Tabla 5.5a: Correlaciones entre características edáficas y sorción de Cd (Oeste + Este)
- Tabla 5.5b: Correlaciones entre características edáficas y sorción de Cd (Oeste)
- Tabla 5.5c: Correlaciones entre características edáficas y valores de sorción de Cd (Este)
- Tabla 5.6: Factores de retención de Cd por muestra (Id) y nivel de contaminación
- Tabla 5.7: Distribución de Cd entre las fracciones de la extracción secuencial
- Tabla 6.1: Estadísticos descriptivos de las características edáficas
- Tabla 6.2: Porcentajes de sorción de Pb por nivel de contaminación y zona de estudio
- Tabla 6.3: Porcentajes medios de Pb en la sorción y en las fracciones de la extracción secuencial. Zona Oeste
- Tabla 6.4: Porcentajes medios de Pb en la sorción y en las fracciones de la extracción secuencial. Zona Este
- Tabla 6.5: Porcentajes de sorción de Cd por nivel de contaminación y zona de estudio
- Tabla 6.6: Porcentajes medios de Cd en la sorción y en las fracciones de la extracción secuencial. Zona Oeste.
- Tabla 6.7: Porcentajes medios de Cd en la sorción y en las fracciones de la extracción secuencial. Zona Este.
- Tabla I-1a: Resultados analíticos de las características edáficas por muestras de suelo (Id)
- Tabla I-1b: Resultados analíticos de las características edáficas por muestras de suelo (Id)
- Tabla I-2: Estadísticos descriptivos totales y por zonas
- Tabla I-3: Correlaciones significativas entre características edáficas de las 24 muestras (Oeste+Este)
- Tabla I-4: Correlaciones significativas entre características edáficas de las 12 muestras de la zona Oeste
- Tabla I-5: Correlaciones significativas entre características edáficas de las 12 muestras de la zona Este
- Tabla II-1: Sorción de Pb añadido por muestra de suelo (Id) en peso y porcentaje
- Tabla II-2: Distribución de Pb sorbido (mg kg^{-1}) entre las fracciones de la extracción secuencial (F1, F2, F3, F4 y Residual), por muestra y contaminaciones Pb50, Pb100, Pb200, Pb400, Pb500, Pb600 y Pb700

-
- Tabla II-3a: Valores medios de Pb sorbido (mg kg^{-1}) y distribución entre las fracciones de la extracción secuencial, para las contaminaciones Pb50, Pb100, Pb200 y Pb400
- Tabla II-3b: Valores medios de Pb sorbido y obtenido en la etapa F1 para las contaminaciones Pb500, Pb600 y Pb700
- Tabla II-4: Correlaciones entre Pb sorbido y características edáficas (Oeste+Este)
- Tabla II-5: Correlaciones entre Pb sorbido y características edáficas. Zona Oeste y Zona Este
- Tabla II-6: Correlaciones entre Pb obtenido en F1 y características edáficas (Zona Oeste + Zona Este)
- Tabla II-7: Correlaciones entre Pb obtenido en F1 y características edáficas (Zona Oeste y Zona Este)
- Tabla II-8: Correlaciones significativas entre Pb obtenido en F2, F3 y F4 de la extracción secuencial y características edáficas (Oeste+Este)
- Tabla II-9: Correlaciones Pb obtenido en F2, F3 y F4 de la extracción secuencial y características edáficas. Zona Oeste
- Tabla II-10: Correlaciones entre Pb extraído en F2, F3 y F4 de la extracción secuencial y características edáficas. Zona Este
-
- Tabla III-1: Sorción de Cd añadido por muestra de suelo (ld) en peso y porcentaje
- Tabla III-2: Distribución de Cd sorbido (mg kg^{-1}) entre las fracciones de la extracción secuencial (F1, F2, F3, F4 y Residual) por muestra y contaminaciones Cd10, Cd20, Cd40, Cd80 y Cd100
- Tabla III-3a: Valores medios de Cd sorbido (mg kg^{-1}) y distribución entre las fracciones de la extracción secuencial para contaminaciones Cd10 y Cd20
- Tabla III-3b: Valores medios de Cd sorbido (mg kg^{-1}) y distribución entre las fracciones de la extracción secuencial para contaminaciones Cd40 y Cd80
- Tabla III-3c: Sorción de Cd (mg kg^{-1}) y extracción en F1 para contaminación Cd100
- Tabla III-4: Correlaciones entre características edáficas y valores de sorción de Cd (Oeste + Este)
- Tabla III-5: Correlaciones entre características edáficas y valores de sorción de Cd en la zona Oeste y zona Este
- Tabla III-6: Correlaciones entre Características edáficas y Cd extraído en F1 (Oeste + Este)
- Tabla III-7: Correlaciones entre Características edáficas y Cd extraído en F1. Zona Oeste y zona Este
- Tabla III-8: Correlaciones entre Características edáficas y Cd extraído en F2, F3, F4 y Residual (Oeste+Este)
- Tabla III-9: Correlaciones entre Características edáficas y Cd extraído en F2, F3, F4 y Residual. Zona Oeste
- Tabla III-10: Correlaciones entre Características edáficas y Cd extraído en F2, F3, F4 y Residual. Zona Este

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS DEL ESTUDIO

El suelo es un elemento fundamental de nuestro entorno. Es el soporte físico de plantas y seres vivos y forma parte de los ecosistemas en estrecha relación con el medio acuático y el medio atmosférico. No solo suministra alimentos y materias primas, sino que actúa como receptor y filtro de muchos de los contaminantes que le llegan, impidiendo su paso a otros compartimentos del medio como agua o biota (Manzoor *et al.*, 2006). Es un recurso limitado y no renovable en un horizonte temporal de 50-100 años (EEA, 2003) y el rápido desarrollo económico e industrial que vive la sociedad actualmente, está sometiendo a nuestro entorno a grandes presiones de degradación ambiental que, como la emisión de contaminantes, afectan en gran medida a los suelos (Blum, 1997; Jensen, 1997; Kabala y Singh, 2001). Sin embargo, la sociedad no parece ser consciente de la importancia de los suelos y de la necesidad de preservar su calidad y sus funciones. Esta falta de percepción de daño, en parte es debida a la capacidad que posee el medio edáfico para amortiguar los efectos de la contaminación, y del largo tiempo que puede pasar hasta que los daños se perciben de forma evidente, en contraste con lo que ocurre con el agua y la atmósfera que son medios que reflejan casi de forma inmediata los efectos de la contaminación.

Metales pesados como el Pb y el Cd, son algunos de los contaminantes cuyas emisiones han aumentado con el desarrollo industrial y han causado la contaminación de suelos y aguas subterráneas (Chicharro *et al.*, 1998; Pichtel *et al.*, 2000; Lamb *et al.*, 2009). La presencia de estos metales en el suelo produce una degradación de carácter químico, fundamentalmente por su carácter tóxico, las grandes cantidades que se emiten y su larga persistencia en el ecosistema, por no ser elementos degradables. Sin embargo, el contenido total de metal en el medio edáfico no es un valor significativo para la valoración del riesgo, ya que el metal puede resultar inactivo cuando se encuentra asociado a componentes edáficos.

Con el fin de preservar la calidad de las aguas, la atmósfera, los suelos y la salud humana se han desarrollado normativas que controlan las emisiones de Pb y de Cd y sus concentraciones en los distintos medios. La inevitable emisión de estos contaminantes, ligada a la sociedad del bienestar, la persistencia de estos elementos en el medio edáfico, y el desconocimiento de su dinámica ambiental, ha llevado a que las normativas legales se limiten a establecer niveles aceptables de contaminación dentro de unos márgenes de valores que aseguren la calidad de los suelos. Algunos países han optado por establecer valores ambientales de concentración aceptable en base al uso del suelo, y dejar en un segundo plano los valores ambientales basados en ecotoxicidad, por la complejidad del tema. Aunque el indicador ambiental más comúnmente empleado es el de contenido total de metal en suelo, los valores límites fijados para cada metal varían entre países al no haber un criterio específico para su establecimiento.

A nivel internacional, y con objeto de aplicar un criterio común para el control de la contaminación, en el marco de Naciones Unidas, con la Convención sobre Contaminación Atmosférica Transfronteriza, comúnmente llamado Convenio de Ginebra (www.unece.org/env/lrtap), comenzó a considerarse la posibilidad de aplicar la metodología de cargas críticas para el control de las emisiones de metales pesados. Las cargas críticas, consideradas como el máximo depósito de uno o más contaminantes que no causan efectos dañinos a largo plazo en los ecosistemas, se aplicaron por vez primera en 1994 para la revisión del Protocolo de Azufre, con objeto de reducir las emisiones de los óxidos de azufre en base a la sensibilidad de los ecosistemas y prevenir los daños de la lluvia ácida. La eficacia de esta metodología hizo que en el Protocolo de Aarhus¹ sobre metales pesados, se dejara abierta la posibilidad de poder aplicar el concepto de carga crítica en la siguiente revisión. Aplicar el criterio de cargas críticas permitiría realizar el control de las emisiones condicionándolo a la sensibilidad de los ecosistemas, en lugar de aplicar dicho control en base a un porcentaje de reducción, común para todos los países, como se había hecho hasta ese momento.

En 1998 los grupos técnicos del Convenio de Ginebra editan el primer manual para el cálculo de cargas críticas de metales pesados en donde se exponen las posibles aproximaciones metodológicas (de Vries y Bakker, 1998a). Es a partir de entonces, cuando en los grupos de trabajo del Convenio se comienzan a presentar los primeros mapas de cargas críticas de Pb y Cd como resultado de los cálculos realizados con el modelo SMB, modelo de balance de masas en estado estacionario (Posch *et al.*, 2001). De estos primeros mapas llamaba la atención que las cargas críticas más bajas correspondían a suelos con la mayor capacidad de sorción, ya fuera por un pH básico o por alto contenido en materia orgánica. En el caso de España aparecían como más vulnerables, a daño por Pb y Cd, las zonas básicas frente a las zonas ácidas de la cornisa cantábrica, cuyas cargas críticas eran más altas.

En este marco prelegislativo internacional del Convenio de Ginebra, de aplicación del criterio de cargas críticas para cuantificar la sensibilidad de los ecosistemas a los depósitos de metales, se decide desarrollar un proyecto de investigación, que constituye esta Tesis Doctoral, donde se estudia la respuesta de diferentes suelos mediterráneos ante la contaminación por Pb y por Cd, para evidenciar la existencia de un comportamiento distinto en función de las características edáficas y la participación de estas características en la interacción con los metales, así como comprobar si este comportamiento queda reflejado en los valores de las cargas críticas de metales pesados del Convenio de Ginebra en su aplicación a los suelos españoles.

Para ello se han seleccionado dos zonas con climatologías parecidas y sustratos de carácter básico y ácido, situadas al Este y Oeste de los límites provinciales de la Comunidad

¹ Protocolo de Aarhus sobre Metales Pesados (1998) desarrollado en el marco de la Convención sobre Contaminación Atmosférica Transfronteriza de la Comisión Económica para Europa de Naciones Unidas.

Autónoma de Madrid. Ambas zonas corresponden a encinares, vegetación típica de climas mediterráneos (García *et al.*, 1985; Joffre *et al.*, 1999). Se han tomado muestras de los primeros 10 cm de suelo y se han contaminado en el laboratorio con soluciones a distintas concentraciones de Pb y de Cd.

El análisis de resultados se ha orientado hacia el estudio de sorción de los suelos y hacia el reparto del metal añadido entre distintas fracciones edáficas ya que es de interés, tanto saber la capacidad de sorción de los suelos, como con qué fuerza, o en qué fracciones edáficas, está el metal sorbido. La aplicación de los resultados permitirá valorar no solo la capacidad de amortiguación de los suelos frente a la contaminación, sino también la eficacia de dicha amortiguación y la vulnerabilidad del ecosistema ante la contaminación por Pb o por Cd.

OBJETIVOS

- ✓ Estudio de la sorción de suelos ácidos y básicos frente al aporte de Pb a distintas concentraciones.
- ✓ Estudio de la sorción de suelos ácidos y básicos frente al aporte de Cd a distintas concentraciones.
- ✓ Identificar las diferencias y semejanzas de la distribución de metal añadido, a diferentes concentraciones, entre las fracciones edáficas de suelos ácidos y básicos.
- ✓ Identificar las características y propiedades edáficas implicadas en la amortiguación de la contaminación por Pb y Cd, y en la eficacia de la amortiguación.
- ✓ Consideraciones sobre la normativa pre-legislativa y legislativa relativa a suelos y metales pesados, de acuerdo a los resultados obtenidos.

1. INTRODUCCIÓN

En éste capítulo se presenta, en una primera parte, la problemática de la contaminación de suelos por metales pesados y más concretamente por Pb y Cd. Se revisan las normativas legales establecidas para la protección de los suelos, y algunos de los valores utilizados para la evaluación de suelo contaminado y/o calidad del mismo. En segundo lugar se revisa el papel del suelo como sistema reactivo y los estudios que se llevan a cabo en la investigación de la sorción de metales pesados.

1.1. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LA CONTAMINACIÓN DE SUELOS POR PLOMO Y CADMIO

El suelo es un elemento fundamental del ecosistema y preservar su calidad asegura el buen funcionamiento de dicho ecosistema. El término de calidad del suelo es relativamente reciente y hace referencia a la capacidad del suelo para desempeñar las funciones edáficas dentro del ecosistema y mantener la productividad biológica, la calidad ambiental y la salud de plantas y animales (Zalidis *et al.*, 2002). Las funciones de un suelo vienen definidas por los procesos físicos, químicos y biológicos que se producen en la matriz edáfica y estos, a su vez, vienen determinados por los componentes y características del suelo. Por tanto, el conjunto de componentes y características físico-químicas propias de cada suelo, determinarán su capacidad para que se produzcan funciones de sustento de la actividad biológica, almacenaje y reciclado de nutrientes, filtración, degradación o inmovilización de contaminantes. Sin embargo, algunos autores consideran que la calidad del suelo debe interpretarse como la utilidad del suelo para un propósito específico en una escala amplia de tiempo, y que el conjunto de sus propiedades en un momento determinado describiría la salud del mismo (Bautista, 2004). Las definiciones más recientes de calidad del suelo se basan en la multifuncionalidad y no sólo en el uso específico, tal y como indica la propuesta por el Comité para la Salud del Suelo de la *Soil Science Society of America*, que la define como “la capacidad del suelo para funcionar dentro de los límites de un ecosistema natural o manejado, sostener la productividad de plantas y animales, mantener o mejorar la calidad del aire y del agua, y sostener la salud humana y el hábitat” (Tóth *et al.*, 2008).

La degradación del suelo puede considerarse como el proceso que disminuye la capacidad real y potencial del suelo para producir cuantitativa y cualitativamente bienes y servicios (FAO-PNUMA, 1983). Dicha degradación está estrechamente vinculada a la acción humana como resultado del desarrollo de actividades ganaderas, industriales, agrícolas, de transporte, vivienda, etc, (Tabla 1.1), con emisión de nuevos contaminantes que afectan a la calidad y funciones del medio edáfico (Figura 1.1). Si además se tiene en cuenta que el suelo es un recurso no renovable, es razonable que se le intente proteger con políticas y

normativas ambientales específicas, con objeto de asegurar la calidad y funciones del suelo y prevenir, entre otras cosas, la degradación por contaminación.

Tabla 1.1: Emisiones atmosféricas de As, Cd, Cr, Ni y Pb en Europa en el 2000 (en toneladas) (Pacyna *et al.*, 2007)

	As	Cd	Cr	Ni	Pb
1. Producción energética	391	367	1394	3795	1623
2. Metalurgias no férricas	132	52	54	49	1471
3. Producción de hierro y acero	114	46	571	171	2282
4. Residuos	2	9	0	13	116
5. Otras fuentes y cementeras	124	116	692	769	892
6. Gasolinas					6772
Total	763	590	2711	4797	13156

La contaminación por metales pesados produce fundamentalmente una degradación de carácter químico, con el consabido riesgo tóxico que conlleva la presencia anormal de metales en el medio, para la biota y los seres humanos (Tyler *et al.*, 1989a, b ; Barceló y Poschenrieder, 1992; Kabata-Pendias, 2004; Akerblom, 2006; Ortiz *et al.*, 2007;). Sin embargo, el contenido total de metal en suelo no es un valor significativo desde el punto de vista toxicológico (Singh, 1997; Groot *et al.*, 1998;) ya que cuando los metales llegan al sistema edáfico, en formas con diferente actividad, entran en contacto con los componentes del medio y se producen interacciones que hacen que varíe la forma química del metal y por tanto su actividad y los efectos que puedan generarse (Figura 1.2) (Baker *et al.*, 2003; Adriano *et al.*, 2004). La fracción de metal en solución (forma iónica, coloides y complejos) es la que podría considerarse ambientalmente biodisponible y por tanto, capaz de interactuar con los organismos vivos y ser considerada la fracción potencialmente tóxica (Lanno *et al.*, 1999). La biodisponibilidad de un metal debe tratarse como un proceso dinámico en el que se distinguen dos fases: un proceso de desorción de carácter fisico-químico, y un proceso de absorción de carácter fisiológico que requiere identificar las especies bióticas susceptibles de sufrir el daño. Ambos aspectos, el biótico (especie dependiente) y el abiótico (características edáficas) determinarán la “biodisponibilidad” del metal (Groot *et al.*, 1998). Esto justifica que sea necesario considerar en los análisis de riesgos, la toxicidad, la movilidad y la persistencia de los metales pesados en el medio edáfico, y explica la complejidad de la problemática de la contaminación ambiental por estos elementos.

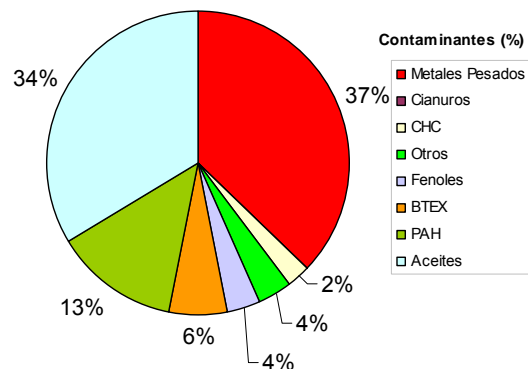


Figura 1.1: Contaminantes que afectan a la calidad del suelo (obtenidos de informes remitidos por 13 países incluida España. Fuente: Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA, 2007))

La función ecológica de los suelos de filtrar, amortiguar y transformar los contaminantes viene determinada por las propiedades y características edáficas y su interacción con dichos contaminantes. Con los metales pesados son varios los componentes y características edáficas que determinan la respuesta de los suelos y, por tanto, que definen su capacidad intrínseca de amortiguar los efectos de esta contaminación (Batjes, 2000). El pH, capacidad de cambio, contenido y tipo de arcilla, materia orgánica, carbonatos, y oxihidróxidos, son algunas de las características que participan en la respuesta de los suelos ante los metales pesados, y la variabilidad en riqueza y composición de estas propiedades y componentes otorga a cada suelo una capacidad de amortiguación específica. La capacidad de amortiguación de la contaminación debe analizarse, tanto a corto plazo como a medio/largo plazo. La amortiguación de los suelos a corto plazo vendrá determinada por la capacidad de reacción de los suelos para inmovilizar o sorber los metales, y la amortiguación a medio/largo plazo por la capacidad de éstos de mantener sorbidos y retenidos dichos metales. En suelos con poca capacidad de inmovilizar los metales, el riesgo de efectos vendrá cuando se supere la capacidad máxima de sorción y el metal excedente quede disponible para biota y agua. En suelos con alta capacidad para inmovilizar metales contaminantes, el mayor riesgo estará en una acumulación excesiva y su posible movilización por cambios en el medio, como por ejemplo cambios en el uso del suelo o lluvia ácida (Romero *et al.*, 1989; Gjengedal, 1996)

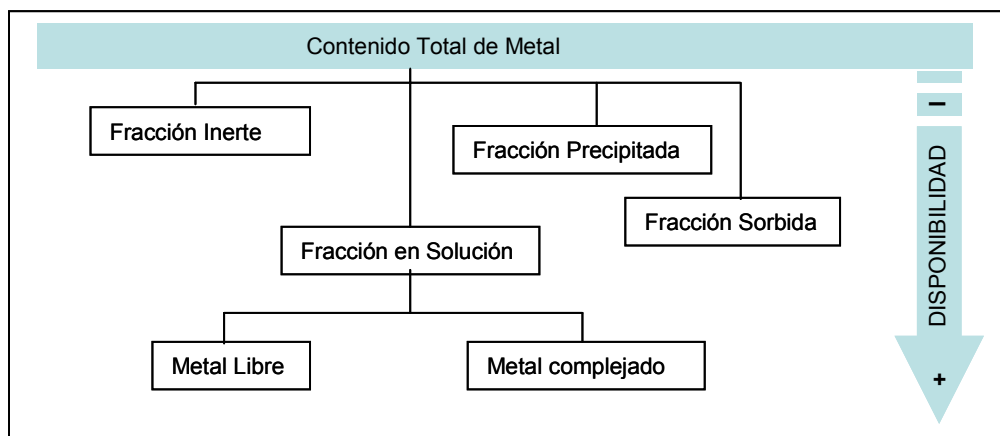


Figura 1.2: Fracciones en las que puede estar repartido el metal total contenido en el medio edáfico

En el grupo de metales contaminantes, el plomo y el cadmio son dos de los metales sobre los que se ha centrado la atención de políticas internacionales en los últimos años como las de la ONU-CEPE² sobre contaminación transfronteriza a larga distancia (UNECE, 2004 a, b), políticas de la comunidad Europea para el control de metales en lodos de depuradora para uso agrícola, o políticas nacionales españolas por trasposición de las políticas europeas. Estas normativas tienen como objetivo controlar las emisiones y establecer compromisos internacionales para la reducción de sus depósitos con el fin de preservar la calidad de las aguas, atmósfera y suelos.

Uno de los primeros problemas que se plantea a la hora de tratar la protección del suelo frente a metales, como el Pb o el Cd, es establecer cuando se considera un suelo contaminado. En principio parecería razonable pensar que un suelo está contaminado cuando se supera en dicho suelo los niveles naturales o de fondo, sin embargo en una sociedad industrializada como la actual, la superación de los niveles de fondo es relativamente fácil por la continua emisión de multitud de contaminantes procedentes de fuentes industriales, domésticas o de transporte, sin que de ello deriven daños (evidentes) en el ecosistema. Por ello se intentan preservar los niveles de contaminación al menos dentro de unos márgenes de valores que aseguren la calidad de los suelos, pero resulta complicado aplicar el término de calidad a un medio que tiene tanta variabilidad en su composición y en su uso.

El valor ambiental de referencia más comúnmente empleado ha sido el relativo a concentración total de metal en el suelo, pero este criterio actualmente se cuestiona porque está reconocido que estos contenidos no corresponden a la dosis tóxica, ya que parte del metal se puede encontrar fijado a componentes del suelo y resultar inerte a nivel de efectos (Cala *et al.*, 1985 a, b; González *et al.*, 1994 a, b; Gupta *et al.*, 1996; Walter y Cuevas, 1999; De Nicola *et al.*, 2003). El problema surge cuando se intenta establecer qué criterios aplicar

² Organización de Naciones Unidas-Comisión Económica para Europa

para la determinación de la fracción de metal en suelo responsable de efecto nocivo, la denominada fracción biodisponible, y cómo aplicarlo a la valoración del riesgo real y/o potencial (Frische *et al.*, 2003). Teniendo en cuenta, además, que el término biodisponible suele estar definido de acuerdo a las técnicas aplicadas, es decir, según el método de extracción y el organismo diana elegido para el estudio.

Aunque el riesgo de toxicidad de los metales es el factor que ha llevado a establecer legalmente valores límite de concentración de metal en el medio, no hay un criterio específico para determinar estas concentraciones, puesto que no se dispone de una metodología que identifique la forma y la dosis efectiva de daño (Simón *et al.*, 1998; Merrington, 2006). En términos generales se pueden establecer los niveles de contaminación en suelo en función de (i) los valores toxicológicos (como el valor de Ingesta Diaria Tolerable o IDT), (ii) la dosis tolerable por exposición potencial desde el suelo (que suele ser entre el 10 y el 50% de la IDT), y (iii) la exposición (Dudka y Miller, 1999; Martínez-Rueda *et al.*, 2000). Sin embargo, como valores de diagnóstico a nivel de suelo existen multitud de valores de referencia (Vázquez *et al.*, 2000) en función de criterios tan variados como de riesgo, de intervención, de protección, o por uso del suelo (Tabla 1.2).

Tabla 1.2: Términos utilizados para el diagnóstico de la contaminación de suelos por metales pesados

Términos	Significado
Valores de Fondo	La concentración de sustancias peligrosas, presentes de forma sistemática en el medio natural, que no han sido influenciadas por actividades humanas localizadas (de Miguel <i>et al.</i> , 2002)
Valor de Referencia	Un valor tal que su superación, por una unidad muestral de la población que ha sido necesario caracterizar para su definición, sea poco probable y que, por tanto, si no existen modificaciones de las condiciones de muestreo, sea también poco probable su superación por una unidad muestral obtenida posteriormente (NOTA: Equivaldría al termino de percentil en cargas críticas) (de Miguel <i>et al.</i> , 2002)
Nivel litológico	Contenido de metal en la roca o material original del suelo o suelos de la zona (Cano <i>et al.</i> , 1997)
Índice de enriquecimiento	Relación entre el contenido de metal en el suelo o suelos de una zona y el nivel litológico. El valor de este índice depende de los procesos edáficos naturales y contaminantes existentes (Cano <i>et al.</i> , 1997)
Nivel de fondo	Contenido medio de un elemento en suelos con proporciones del mismo inferiores a la media de los suelos de la zona (Cano <i>et al.</i> , 1997)
Índice de fondo	Relación entre el nivel de fondo y el nivel litológico. En este índice se minimiza la influencia de los aportes contaminantes (Cano <i>et al.</i> , 1997)
Nivel de acumulación ambiental	Contenido medio de un elemento en suelos con proporciones del mismo superiores a la media de los suelos de la zona (Cano <i>et al.</i> , 1997)
Índice de acumulación ambiental	Relación entre el nivel de acumulación ambiental y el nivel litológico. La acumulación estaría originada por procesos naturales y contaminantes (Cano <i>et al.</i> , 1997)
Índice de contaminación	Relación entre la diferencia IAA-IF y el índice de fondo (Cano <i>et al.</i> , 1997)
Nivel Genérico de Referencia	Concentración de un compuesto o sustancia que no conlleva un riesgo superior al aceptable (CAM, 2007)
VIE	Valor Indicativo de Evaluación (IHOBE, 2002a)
Valores de alerta (trigger values)	Concentración de metal que podría suponer un riesgo para los seres vivos (Gupta <i>et al.</i> , 1996)
Valores de intervención	“Clean-up values”: Concentraciones de metal que requerirían intervención de limpieza por su alto riesgo de daño (Gupta <i>et al.</i> , 1996)
Índice de geoacumulación	Relación entre concentraciones preindustriales e industriales (Loska <i>et al.</i> , 2004)
Factor de enriquecimiento	Factor obtenido de la relación entre la variación de un elemento contaminante y la variación de un elemento de referencia del suelo (por ejemplo el Ca) en etapas pre y post contaminación (Loska <i>et al.</i> , 2004)

A pesar de todos los problemas y dificultades, no existen dudas sobre el hecho de que las regulaciones ambientales requieren el desarrollo de una metodología para el análisis de suelos y para identificar las fracciones móviles y/o biodisponibles de los mismos (Pérez *et al.*, 2000; Hlavay *et al.*, 2004). Aunque la situación ideal sería aquella en la que se identificase un límite crítico de alguna o algunas propiedades edáficas que sirvieran como indicador de referencia para evaluar la calidad de los suelos (Lal, 1997; Amacher *et al.*, 2007), la complejidad de las interacciones entre los metales pesados y los componentes edáficos hace difícil resolver esta cuestión (Bautista *et al.*, 2004). Los niveles de fondo y la concentración total de metal en los suelos debe considerarse sólo como el punto de partida del análisis de la calidad de los mismos (Macías y Calvo de Anta, 1994; Lacatusu *et al.*, 1999; Micó *et al.*, 2007), pero para un análisis de riesgos a corto, medio y largo plazo deben considerarse las interacciones entre contaminantes y componentes de cada suelo (Ramos *et al.*, 1994; Hersterberg, 1998; Sastre *et al.*, 2004; Micó *et al.*, 2006). Es fundamental que las políticas de protección ambiental que se desarrollen, se basen en el conocimiento y avances de la investigación en contaminación de suelos (Sundqvist *et al.*, 2002; Quevauviller *et al.*, 2005; Bouma y Droogers, 2007) y consideren el comportamiento diferencial de éstos para una toma de decisión adecuada.

1.1.1. CRITERIOS LEGISLATIVOS

La normativa relativa a la protección del suelo es escasa y reciente y, aunque se reconoce su degradación por presión humana, hasta hace relativamente poco la protección del medio edáfico se daba de forma indirecta a través de otras legislaciones que contemplaban la protección o mejora de la calidad de los medios acuáticos (B.O.E., 140/2003) y atmosféricos (B.O.E., 717/1987, 1073/2002) o la protección de suelos agrícolas (B.O.E., 1310/1990).

El desarrollo de las políticas de protección ambiental se ha llevado a cabo de forma individual a nivel nacional, pero actualmente se intenta desarrollar políticas de carácter internacional que comprometen a los países a adoptar medidas para una protección global del medio ambiente y para la prevención de problemas de contaminación de carácter supranacional (Pacyna *et al.*, 2007; UNECE, 2007). En muchos casos el control de la contaminación requiere ir más allá de las fronteras políticas (Borg y Johansson, 1989; Hernández *et al.*, 2003), ya que el transporte atmosférico (Johansson *et al.*, 2001) puede depositar los contaminantes lejos de sus focos de emisión (Figura 1.3). En ello trabajan organismos como la Unión Europea (Montanarella, 2000; EEA, 2007) o Naciones Unidas, a través de su Comisión Económica para Europa y su Convenio de Ginebra sobre contaminación transfronteriza a larga distancia (UNECE, 2004).

A nivel de legislación, existen pocas leyes que hagan referencia a suelos y/o metales pesados. Las políticas existentes van enfocadas fundamentalmente (i) a prevenir y proteger el suelo mediante el control y la reducción de futuras entradas de contaminantes en el sistema y, (ii) a la gestión de suelos contaminados con el fin de proteger los ecosistemas y

la salud humana. En la Ley de Residuos (B.O.E., 10/1998) se define suelo contaminado como aquél cuyas características físicas, químicas o biológicas han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal, que comporte un riesgo para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo a los estándares que se determinen por el Gobierno. Los valores ambientales que se suelen incluir en la legislación son de carácter generalista en su mayoría, y se usan como valores de referencia para la valoración del nivel de contaminación del suelo. El no contemplar la variedad de suelos, y por tanto la respuesta diferencial de éstos ante la entrada de metales pesados, puede conducir a que se apliquen valores ambientales que no resulten eficaces en el control de la contaminación para la prevención de efectos (Stigliani 1995).

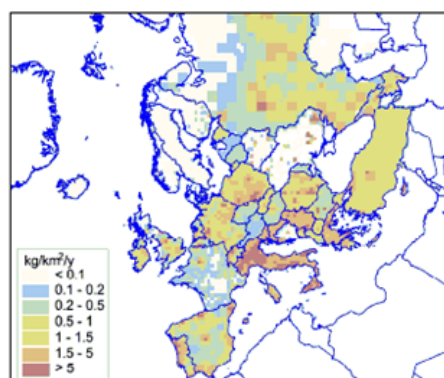


Fig. 16. Spatial distribution of lead anthropogenic emission flux

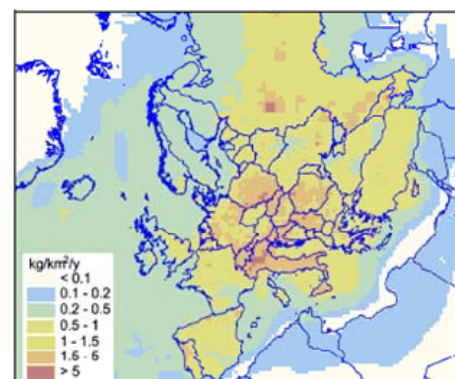


Fig. 17. Spatial distribution of lead deposition flux

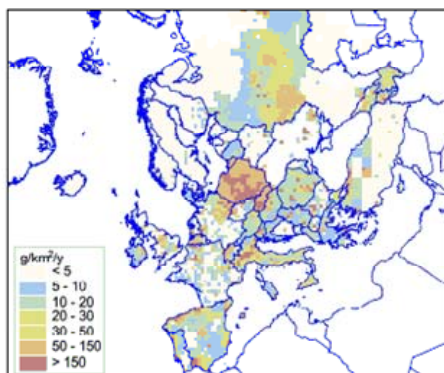


Fig. 22. Spatial distribution of cadmium anthropogenic emission flux

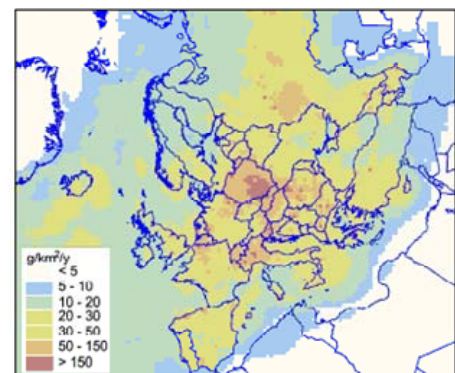


Fig. 23. Spatial distribution of cadmium deposition flux

Figura 1.3: Mapas de distribución de emisiones y depósitos de Pb y Cd (EMEP 2003)

Como muestra de la variedad de criterios establecidos para el control de metales pesados se exponen algunos ejemplos procedentes de las legislaciones existentes a nivel internacional, nacional y autonómico.

- *Canadá*

Canadá inició en 1989 un programa nacional de recuperación de suelos contaminados. A partir de este programa, se detectó la necesidad de disponer de criterios para establecer cuando un suelo está contaminado, y cuando supone un riesgo para la salud y el medio ambiente. Por ello, en 1999 se editaron las primeras guías sobre calidad ambiental y se actualizaron en el 2006 (C.C.M.E., 2006). A nivel de suelo, la guía considera los efectos sobre los humanos y el medio ambiente derivados de la exposición a suelos contaminados. Las vías de exposición y los receptores afectados se definen en función del uso del suelo, considerando los usos como agrícola, residencial, comercial e industrial.

Antes de la última actualización se establecieron unos valores guía para Pb y Cd en función del receptor y del uso del suelo (Tabla 1.3 y Tabla 1.4). Sin embargo en la actualización de 2006 se reconoce que los compuestos inorgánicos, y en concreto los metales, tienen un comportamiento diferenciado según el metal y el tipo de suelo del que se trate, y que es necesario estimar el valor de forma específica para cada situación. Indica que es de interés conocer las formas en que se encuentra el elemento, y propone trabajar con coeficientes de transferencia como los Kd. Sin embargo, como el reparto del metal entre el suelo y el agua depende de varios factores como pH, CEC, presencia de óxidos de Fe y condiciones de oxido-reducción entre otros, resulta complicado calcular la Kd, y el resultado para un mismo metal puede variar en 5 órdenes de magnitud. Por ello, no se considera apropiado desarrollar un valor genérico de aplicación nacional basado en el reparto (C.C.M.E., 2006).

Tabla 1.3: *Soil Quality Guidelines* de Plomo (mg kg^{-1}) (C.C.M.E., 1999b)

Plomo	Uso del suelo			
	Agrícola	Residencial	Comercial	Industrial
Valor de referencia	70	140	260	600
SQG – salud humana (ingestión)	140	140	260	760
SQG- ecosistemas	70	300	600	600
SQC provisionales (CCME 1991)	375	500	1000	1000

Tabla 1.4: *Soil Quality Guidelines* de Cadmio (mg kg^{-1}) (C.C.M.E., 1999a)

Cadmio	Uso del suelo			
	Agrícola	Residencial	Comercial	Industrial
Valor de referencia	1,4	10	22	22
SQG – salud humana (ingestión)	1,4	14	49	192
SQG- ecosistemas	3,8	10	22	22
SQC provisionales (CCME 1991)	3	5	20	20

- *Unión Europea*

A nivel europeo, en 1986 se publica la primera reglamentación específica para protección de suelos, referida al uso de lodos de depuradora en suelos agrícolas (86/278/EEC). Este tipo de prácticas se regulan en esta Directiva y en ella se indican valores límite de concentración total de metales en suelos y lodos, así como la cantidad de metales que se pueden añadir a los suelos agrícolas (Tabla 1.5). A nivel de suelo, y según los países, incluye la opción de variar las concentraciones en función del pH del suelo, dejándolo a la libre elección de cada país (CEC, 2006).

Tabla 1.5: Valores límite de concentración de metales pesados en suelos y lodos y cantidad anual que se puede añadir en tierras agrícolas (Directiva 86/278/EEC)

	Suelo (mg kg ⁻¹)	Lodo (mg kg ⁻¹)	Uso Agrícola (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)
Cadmio	1-3	20-40	0,15
Plomo	50-300	750-1200	15

La actuación más reciente es la realizada en el año 2006, al adoptar la Comisión Europea la “Estrategia Temática para la Protección del Suelo” (COM(2006)231) como primer paso de un proceso para el desarrollo de una política de protección. En este documento se marca como objetivo, la protección y la utilización sostenible de los suelos de acuerdo a los principios rectores de (i) prevención de la degradación del suelo y la conservación de sus funciones, y (ii) restauración del suelo degradado, proponiendo el desarrollo de una Directiva Marco europea.

- *España*

A nivel nacional, la Directiva 86/278/CEE sobre uso de lodos de depuradora se traspone a un Real Decreto en el año 90 (B.O.E., 1310/1990) en donde se mantienen los valores límite de la Directiva diferenciando el contenido total de metal en función de si el pH del suelo es superior o inferior a 7 (Tabla 1.6).

Tabla 1.6: Valores aceptables de Pb y Cd según RD 1310/1990

	Suelo (mg kg ⁻¹)		Lodo (mg kg ⁻¹)	Uso Agrícola (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)
	pH<7	pH>7		
Cadmio	1	3	20-40	0,15
Plomo	50	300	750-1200	15

En 1998 se aprueba la Ley de Residuos (10/1998), entre cuyos objetivos está la regulación de los suelos contaminados con el fin de proteger el medio ambiente y la salud de las personas, y se dictan normas para la declaración de suelos contaminados. En esta Ley se indica como competencia de las Comunidades Autónomas, la declaración de suelo contaminado y la realización de un inventario de suelos contaminados, que impliquen un riesgo para el medio ambiente o la salud humana “de acuerdo con los criterios y estándares que, en función de la naturaleza de los suelos y de los usos, se determinen por el Gobierno previa consulta a las Comunidades Autónomas” (B.O.E., 10/1998).

En 1995 se aprueba el Plan Nacional de Recuperación de Suelos Contaminados (1995-2000) publicándose en el B.O.E en mayo de ese año (B.O.E., 1995). En este boletín se informa que el Ministerio identifica 18.142 actividades industriales probablemente contaminantes y 4.532 emplazamientos contaminados. Los objetivos principales del Plan se centran en la prevención de la contaminación y la recuperación de los suelos contaminados, aprobándose una inversión económica de ayuda a las Comunidades Autónomas para la ejecución del plan en el periodo 1995-2005. Sin embargo, la identificación de los emplazamientos contaminados se realizó en base a la existencia de actividades potencialmente contaminantes y no a través de medidas de contaminantes en los suelos.

En el año 2005 se publica el RD 9/2005 por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. En este Decreto se marca como objetivo identificar las actividades susceptibles de causar contaminación en el suelo, adoptar criterios y determinar concentraciones de referencia para declarar un suelo como contaminado. Sin embargo, en lo que se refiere a metales pesados el Anexo VII del RD no da valores, pero indica que se determinarán de acuerdo a criterios toxicológicos y en caso de no ser posible, las comunidades autónomas que no dispongan de éstos, aplicarán un valor equivalente a la “media de la concentración en suelos de zonas próximas no contaminadas mas el doble de la desviación típica de las concentraciones de dichos suelos”.

- Legislación de la Comunidad Autónoma de Madrid

En 1997, en el ámbito de la Comunidad de Madrid, la Consejería de Medio Ambiente y Desarrollo Regional elaboró el “Inventario de Suelos Potencialmente Contaminados de la Comunidad de Madrid” como herramienta de uso interno para conocer el alcance de la problemática de los suelos contaminados.

En 1998 se dicta el Decreto 193/1998 por el que se regula en la Comunidad de Madrid la utilización de lodos de depuradora en agricultura y se trasponen del RD 1310/1990 los valores de contenidos de metal en los lodos, los suelos y las cantidades anuales aportadas a los suelos agrícolas.

En 1999 a través del Decreto 326/1999 de conformidad con lo dispuesto en la Ley de Residuos, se regula el régimen jurídico de los suelos contaminados en la Comunidad de Madrid, y se crea y regula el Inventario de Suelos Contaminados de la Comunidad. En este Decreto se indica, que se declara un suelo contaminado, y en ausencia de los estándares indicados en la Ley 10/1998, cuando se producen o se movilizan las sustancias consideradas contaminantes indicadas en el Decreto, entre las que se encuentran metales como el Cd o el Pb.

En 2001 se redacta el Plan Regional de Actuaciones en materia de Suelos Contaminados de la Comunidad de Madrid (2001-2006) (BOCM 283/2001), con la finalidad de constituir el marco de referencia para las actuaciones que se lleven a cabo en el campo de los suelos contaminados. Sus objetivos se orientan hacia una política preventiva (protección de suelos) y correctiva (resolución de los problemas de contaminación), y a establecer los instrumentos legales y administrativos necesarios, incluyendo los aspectos recogidos en la Ley 326/1999, sobre prevención, control e investigación.

En 2003, con la Ley de Residuos de la Comunidad de Madrid (Ley 5/2003), se sientan las bases para la gestión de los suelos contaminados (Título VII). Se contempla la declaración de suelo contaminado por la que se obliga a los responsables a realizar las operaciones de limpieza y recuperación, y a los propietarios del terreno en donde se hayan realizado actividades potencialmente contaminantes, a la elaboración de un informe sobre la situación del suelo.

La Orden 2770/2006 procede al establecimiento de niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos contaminados de la Comunidad de Madrid, y se aceptan los criterios indicados en el Anexo VII del RD 9/2005.

- Otras normativas autonómicas

En el País Vasco en 1998 se dicta la Ley General de Protección del Medio Ambiente (LEY, 3/1998) donde se recogen los principios para la protección del suelo, considerándolo un deber básico que conlleva las obligaciones de conocer y controlar la calidad del suelo, así como adoptar medidas preventivas de defensa y recuperación. En el año 2002 se aprueba por el Gobierno Vasco la “Estrategia Ambiental Vasca de Desarrollo Sostenible (2002-2020)” (IHOBE, 2002b), donde se fija como prioridad la limpieza de los suelos contaminados, y se establecen objetivos de recuperación a medio y largo plazo.

En 2005, la “Ley 1/2005, de 4 de febrero, para la prevención y corrección de la contaminación del suelo”, fija los Valores Indicativos de Evaluación y define los instrumentos técnicos para conocer la calidad del suelo, desarrollados posteriormente en virtud del Decreto 199/2006. Los valores que da como límites de contaminación, los establece en función del metal y de características edáficas, como el contenido en arcilla y el contenido en materia orgánica (Tabla 1.7). Son valores de referencia para una valoración inicial de la

situación, pero no son valores de carácter toxicológico (Urzelai *et al.*, 2000). Los valores indicativos para la protección de la salud se dan en función del uso del suelo, y por tanto en función de una potencial exposición (Tabla 1.8).

Tabla 1.7: Valores indicativos de evaluación de la calidad del suelo (mg kg^{-1}) (IHOBE, 2002a)

	VIE-A	Protección de ecosistemas	
		VIE-B	VIE-C
Plomo	16 + 0,7 L + 2,1 H ⁽¹⁾	44	330
Cadmio	0,8	0,8	18

(1) H: Contenido en materia orgánica; L: Contenido en arcilla

Tabla 1.8: Valores indicativos de evaluación para la protección de la salud humana (mg kg^{-1}) (IHOBE, 2002a)

	Industrial	Parque público	Urbano	Parques infantiles	Otros usos
Plomo	1000	450	150	120	120
Cadmio	50	25	8	5	5

En Cataluña, en base a la Ley 10/1998 y al Real Decreto 9/2005 de la legislación nacional, se establecen unos valores de referencia específicos de concentración de Pb y Cd en suelos, para la protección de la salud humana y los ecosistemas (<http://www.arc-cat.net/es/altres/sols/ngr.html>) (Tabla 1.9). La Ley 10/1998 de residuos establece la regulación básica estatal en materia de suelos contaminados, y que la declaración de un suelo como contaminado comporte la obligación de realizar las actuaciones necesarias de limpieza y recuperación.

Tabla 1.9: Valores de los Niveles Genéricos de Referencia en Cataluña (mg kg^{-1})

	Uso Industrial	Uso Urbano	Otros Usos	Ecosistemas
Plomo	540	55	55	22
Cadmio	55	5	15	0,3

Como se puede observar, la gran mayoría de las normativas fijan valores generales de concentración total de metales pesados en los suelos, dirigidos a la protección de la salud humana. En algunos casos se establecen distintos valores según el uso, sin distinguir las

diferencias de características y ambientales, que puedan presentar los distintos suelos, y que por consiguiente puedan modificar el comportamiento y destino de los metales. Son valores basados fundamentalmente en prevenir riesgos y no están basados en efectos, pues para contemplar esto deberían considerar igualmente las características de cada suelo y el reparto del metal en el mismo.

Sólo la ley de usos de lodos de depuradora, establece diferentes valores según sea el pH del suelo. La normativa del País Vasco llega a diferenciar tipos de suelos de acuerdo al contenido en arcilla y materia orgánica. En el desarrollo de la legislación canadiense se considera la importancia de conocer la distribución de metal en suelo, pero también la dificultad de establecer un único valor genérico de reparto (K_d) para todos los suelos, por lo que fija valores de concentración como índices de referencia de calidad.

Además de los índices de calidad de suelo existen otros muchos, entre los que se encuentran los referidos a niveles de intervención. Estos valores indican que el suelo está contaminado con niveles de riesgo, y es aconsejable su recuperación. Aunque el significado de este índice es claro, los valores establecidos por los distintos órganos legislativos vuelven a variar por aplicarse diferentes criterios (Tabla 1.10) (de Miguel *et al.*, 2002).

Tabla 1.10: Valores de intervención en países europeos (de Miguel *et al.*, 2002)

Niveles de Intervención	
Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)
100 Italia	2 (agrícola y parques) Bélgica
200 (agrícola y parques) Bélgica	3 (suelo agrícola) Canadá
350 (agrícola) Andalucía	3 (suelo agrícola) Alemania
400 (residencial) Bélgica	6 (residencial) Bélgica
500 (residencial) Ontario (Canadá)	12 Holanda
530 Holanda	

1.1.2. CRITERIOS PRE-LEGISLATIVOS

Además de los criterios legislativos referidos anteriormente, existen otros foros internacionales en donde se discuten políticas ambientales encaminadas a la protección de los ecosistemas y la salud humana. El objetivo fundamental es llevar a cabo actuaciones comunes que permitan la protección del medio ambiente más allá de las fronteras políticas, pues en muchos casos las emisiones de contaminantes afectan a ecosistemas lejanos al foco de emisión.

A nivel de Unión Europea, en 2001 se propuso diseñar una estrategia de actuación para prevenir la degradación del suelo, preservar sus funciones y rehabilitar los suelos degradados, identificando la contaminación como una de las causas principales de degradación de los suelos europeos. El desarrollo de la estrategia conllevaría el establecimiento de un marco jurídico con el objetivo de proteger y utilizar el suelo de forma sostenible, de integrar el criterio de protección del suelo en las políticas nacionales y comunitarias, y de reforzar la base de conocimientos y concienciar a la población. Como resultado de esta iniciativa en 2006 se publica la “Estrategia temática para la protección del suelo” (COM/231, 2006).

En el ámbito de Naciones Unidas, la Comisión Económica para Europa creó en 1979 el “Convenio de Ginebra sobre contaminación atmosférica transfronteriza” (<http://www.unece.org/env/lrtap>), que España ratifica en 1982, con el fin de limitar y, gradualmente reducir y prevenir la contaminación atmosférica, incluyendo la de carácter transfronterizo a larga distancia. Por ello, los 51 países integrantes del Convenio adquieren el compromiso de desarrollar políticas y estrategias para combatir la contaminación atmosférica de forma común y conjunta, y para ello establecen Protocolos de control de emisiones de contaminantes. En este marco de control se intenta fijar las emisiones de acuerdo a la vulnerabilidad de los receptores de los depósitos de contaminantes, de tal forma que no se supere la concentración crítica (llamada carga o nivel crítico, según se hable de concentración del depósito o de la atmósfera). De esta forma por primera vez, a nivel internacional, se intentan fijar las reducciones nacionales en función de la sensibilidad de los ecosistemas o receptores, en vez de establecer reducciones porcentuales iguales para todos los países.

Así, desde hace algunos años, en los foros del Convenio de Ginebra, los problemas relacionados con la contaminación atmosférica por metales pesados, su acumulación en los ecosistemas y su impacto sobre el medio ambiente y la salud, han ido adquiriendo mayor importancia (Rademacher, 2001). El 24 de junio de 1998 se firma el primer “Protocolo de reducción de emisiones de metales pesados y contaminantes orgánicos persistentes”, en Arhus (Dinamarca). En este Protocolo, basado en opciones tecnológicas y control de emisiones, se apunta la necesidad de desarrollar una metodología de cargas críticas para estos contaminantes, de forma que se pudiera aplicar en la futura revisión de dicho Protocolo. La razón de intentar revisar y controlar las emisiones de acuerdo a las cargas críticas, surgió a raíz del buen resultado que se había obtenido al establecer el control de emisiones de óxidos de azufre para la protección de los ecosistemas frente a la acidificación (UN-ECE, 2004a). Por todo ello, se decide trabajar desde los grupos técnicos del Convenio, en la descripción y el desarrollo de una metodología de cargas críticas, específica para metales pesados.

Se entiende por “carga crítica” el máximo depósito de uno o más contaminantes que no causarían efectos dañinos a largo plazo en los ecosistemas, por cambios en la función y

estructura química de los mismos, de acuerdo a los conocimientos existentes (Posch *et al.*, 2001). En las negociaciones de los Protocolos, se establece como valor de referencia para el control de emisiones de contaminantes, los valores de cargas críticas de tal forma que los depósitos se reduzcan a dichos valores, o al menos se aproximen a los mismos (Brus *et al.*, 2002; Posch *et al.*, 2002). En un principio se desarrolló y aplicó a contaminantes acidificantes, como los compuestos de N y S (Kurz *et al.*, 1995; Posch *et al.*, 1995; Rivero *et al.*, 1996; Kuylenstierna *et al.*, 2001; van der Salm y de Vries, 2001; Freer-Smith y Kennedy, 2003) para las negociaciones de la “revisión del primer protocolo de control de emisiones de azufre” (Protocolo de Oslo, 1994) y en el Protocolo “multiefecto-multicontaminante” (Protocolo de Gotemburgo, 1999). Hay que destacar que resulta llamativo que en el marco de un Convenio de protección atmosférica, como es el Convenio de Ginebra, el criterio de control de la contaminación o el daño, sea el estimado considerando al suelo como el elemento diana. Pero, como se indicó anteriormente, la protección del medio edáfico se hace en la mayoría de los casos, a través de normativas de protección de los medios acuáticos y atmosféricos.

Las cargas críticas, como valores ambientales, son propias de cada ecosistema y vienen determinadas por los procesos físicos, químicos y biológicos que se dan como respuesta amortiguadora del sistema a la entrada de contaminantes. En el caso de la contaminación por metales pesados, los efectos se producen por la propia toxicidad de los metales sobre los organismos presentes, pero solo parte del total del metal presente en el suelo resulta tóxico para los seres vivos. La fracción biodisponible es en la que se tendrán que basar, tanto los índices ambientales de referencia para el control de los efectos de la contaminación, como los modelos de determinación de las cargas críticas. En 1998 Rieuwerts *et al.* publican un artículo en donde ponen de manifiesto el interés que podría tener el desarrollo de un modelo de cargas críticas para metales pesados, y los procesos y criterios que deberían considerarse. En este trabajo se anticipa que, aquellos suelos con mayor capacidad de sorción de metales tendrían una mayor carga crítica que los que tuvieran menor capacidad de sorción, ya que dejarían disponibles en la solución del suelo menos cantidad de especies metálicas susceptibles de generar daño. Además, se valora positivamente el desarrollo de un modelo de cálculo, común para todos los suelos europeos, para la toma de decisiones de protección ambiental, que debería ser de “sencilla aplicación” para asegurar la disponibilidad de datos necesarios en la ejecución de los cálculos, aunque se perdiera precisión.

Existen diversas propuestas de cálculo para estimar las cargas críticas, que se diferencian principalmente por su nivel de complejidad y detalle con el que describen los procesos involucrados en la movilidad y distribución de los metales pesados en los ecosistemas (de Vries y Bakker, 1996, 1998; de Vries *et al.*, 2002; Paces *et al.*, 2002; UBA, 2004; Sloopweg *et al.*, 2007; de Vries y Groenenberg, 2009). En términos generales la aplicación de los modelos para la estimación de las cargas críticas sigue la secuencia: (i) Selección del receptor; (ii) Establecimiento de límites críticos y funciones de transferencia (iii) Cálculo de

flujos: lixiviado tolerable ($M_{le(crit)}$) y absorción tolerable (M_u); y (iv) Cálculo de cargas críticas.

El modelo más sencillo para calcular las cargas críticas de metales pesados se basa en un balance de masas en estado estacionario (SMB-HM) (1), en donde se consideran los flujos relevantes de entradas y salidas de metal en el ecosistema en la capa superior del suelo (UN-ECE, 2004b). Este modelo de cálculo asume que: (i) la concentración de metal en el suelo está en estado estacionario; (ii) los metales pesados y sus formas están en equilibrio; (iii) el suelo está homogéneamente mezclado. De una forma muy simple se calcula como la suma de “perdidas” de metal, por cosecha y lixiviado, menos la “entrada” por meteorización. Al estar referido a la capa superior del suelo se puede considerar insignificante la aportación de metal por meteorización, por lo que el cálculo de estos valores depende del metal lixiviado, el extraído por absorción vegetal y retirado del medio por cosecha o explotación forestal. La cantidad lixiviada de metal se determina en función del agua percolada y la concentración de metal en la solución del suelo (ecuación 2). El metal en solución se determina a partir del contenido de metal en el suelo, aplicando funciones de transferencia (ecuación 3) o de una forma más sencilla con los coeficientes de reparto, que a su vez pueden ser determinados a través de ecuaciones que consideran las características edáficas de los suelos (UN-ECE, 2004).

$$CL(M) = M_{abs} - M_{met} + M_{lix(crit)} \quad (1)$$

$CL(M)$: Carga crítica del metal M ($g\ ha^{-1}\ año^{-1}$)

M_{abs} : Absorción neta (M en vegetación retirada) ($g\ ha^{-1}\ año^{-1}$)

$M_{lix(crit)}$: Lixiviado crítico de M en la capa del suelo considerada

M_{met} : Metal procedente de meteorización del suelo ($g\ ha^{-1}\ año^{-1}$)

$$M_{lix(crit)} = Q_{lix} [M]_{sol(crit)} \quad (2)$$

$M_{lix(crit)}$: lixiviado crítico de M ($g\ ha^{-1}\ año^{-1}$)

Q_{lix} : flujo de lavado de la capa mineral superficial ($m\ año^{-1}$)

$[M]_{sol(crit)}$: concentración total crítica de un M en la solución del suelo ($mg\ m^{-3}$)

$$M_{sol} = M_{tot} / K_d \quad (3)$$

M_{sol} : concentración de M en la solución del suelo ($mg\ m^{-3}$)

M_{tot} : concentración de M en suelo ($mg\ kg^{-1}$)

K_d : Coeficiente de reparto suelo-solución ($m^3\ kg^{-1}$)

Los valores de cargas críticas estimados con el SMB-HM están, por tanto, condicionados fundamentalmente por el agua de lixiviado y el coeficiente de reparto. Además, el hecho de considerar un estado estacionario implica que la concentración de metal en el medio no varía con el tiempo, porque la cantidad de metal que entra y que sale del sistema es constante. Pero la validez de esta hipótesis depende de la escala de tiempo que se considere, porque para que, por ejemplo, suelos con alta capacidad de retención lleguen a este estado estacionario es necesario que pasen algunos cientos de años (Wang y Benoit, 1997; Paces, 1998; UN-ECE, 2004b).

De acuerdo al método descrito de cargas críticas (UN-ECE, 2004b; de Vries, 2005; Slootweg *et al.*, 2005) cálculos preliminares dieron los resultados que aparecen en la Figura 1.4. Estos mapas de cargas críticas se han presentado y discutido en los foros del Convenio de Ginebra, para decidir si podrían ser adecuados para establecer controles de emisión de metales como el Pb y el Cd, en función de los depósitos máximos que no superarían los valores de cargas críticas estimados.

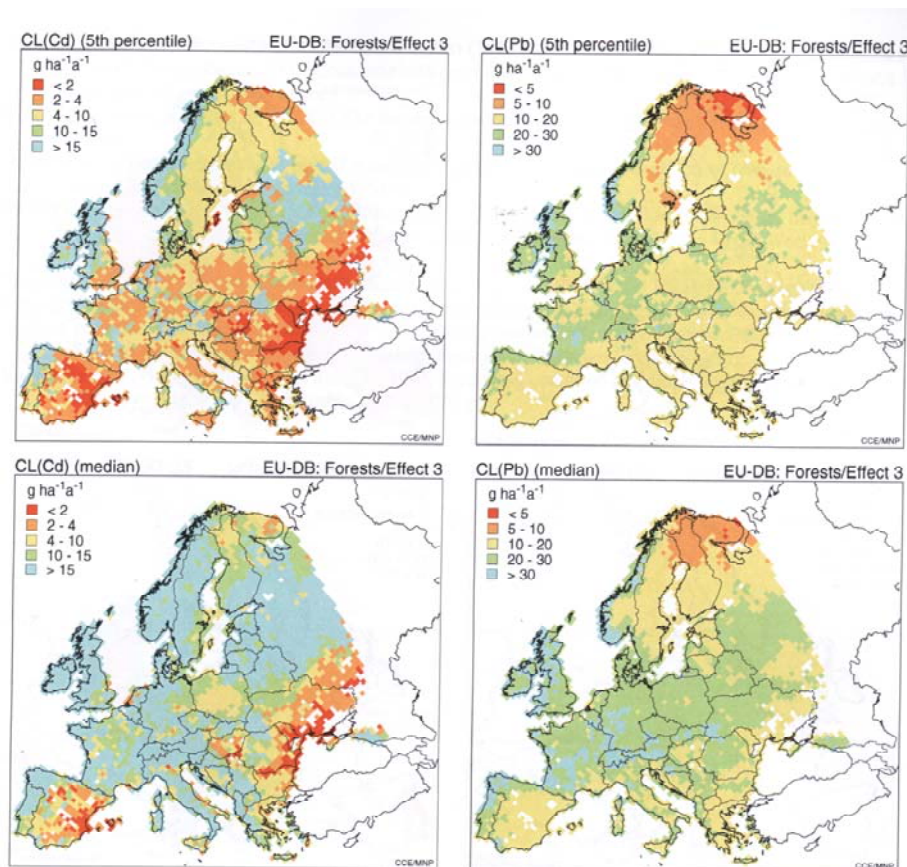


Figure 3-1. 5th and 50th percentile of the critical loads of cadmium and lead for ecotoxicological effects in forests on the EMEP50 grid, computed from the European background database.

Figura 1.4: Mapas de cargas críticas de Pb y Cd para los percentiles 5 y 50 (Slootweg, 2005)

Como se puede observar en el mapa los valores de carga crítica son específicos de cada sistema y varían dependiendo del metal del que se trate y de la zona que corresponda. Si se

analizan los resultados de forma global para España y atendiendo al mapa de Pb, por resultar el más fácil de interpretación al presentar una distribución espacial de cargas casi regional, se observa que la zona menos sensible corresponde a la cornisa cantábrica (con suelos de pH más o menos ácidos), mientras que la zona peninsular de carácter más básico presenta mayor sensibilidad a los depósitos de Pb (carga crítica de 20-30 g ha⁻¹año⁻¹) que la estimada para el caso de la zona norte (carga crítica de 10 a 20 g ha⁻¹año⁻¹). Respecto al Cd, hay mayor variabilidad en los valores de carga, pero la zona norte y en concreto la noroeste presenta valores mayores que el resto. La zona gallega y cornisa cantábrica presentan unas cargas medias de más de 15 g ha⁻¹año⁻¹, mientras que el resto peninsular tiene unas cargas que varían entre 10 y 2 mg ha⁻¹año⁻¹. Estos valores serían los máximos depósitos que aceptarían estos suelos sin que se produjeran daños, y a los que deberían ajustarse las emisiones de forma que no superasen estos niveles de depósito.

1.2. EL SUELO COMO SISTEMA REACTIVO

El suelo es uno de los principales receptores de los contaminantes de origen antrópico emitidos al medio ambiente, pero al mismo tiempo que actúa como sumidero geoquímico, lo hace como tampón natural controlando la transferencia de contaminantes a otros compartimentos del medio (Kabata-Pendias y Kabata, 1992) a través de múltiples y complejas reacciones, entre ellos y los componentes del medio edáfico (Evans, 1989).

Predecir la reacción del suelo frente a la contaminación, requiere conocer los procesos controlados por las características de los contaminantes y su dinámica en la zona insaturada. Estos procesos de interacción suelo-contaminante se pueden dar en la fase sólida, líquida o gaseosa del suelo, siendo las dos primeras las que mayor relevancia tienen en la reactividad del suelo con metales pesados.

La fase sólida del suelo está constituida por partículas minerales de diversa naturaleza, formas y tamaños, y por materia orgánica en distintos estados de degradación. Las raíces de las plantas y la población de microorganismos del suelo completan el sistema. La fase líquida del suelo está constituida por el agua, procedente de la atmósfera o de infiltraciones del suelo, y sus soluciones, procedentes de la alteración de los minerales del suelo y la materia orgánica.

Desde el punto de vista de interacciones potenciales con los diversos contaminantes, los constituyentes de la fase sólida que mayor actividad tienen son los de mayor superficie específica, los coloides. Estos coloides, por sus interacciones con los metales determinarán el destino de estos contaminantes: transporte, retención y liberación, en y desde la superficie del suelo, así como su degradación química. Es por ello, que cuando se habla de contaminación del suelo, el interés se centre en los constituyentes caracterizados por elevada superficie específica, como arcillas, oxihidróxidos de Fe y Mn y materia orgánica.

La fracción mineral del suelo representa un 45-49 % del volumen total y dentro de la fase sólida constituye un 90-99 % en peso (el 10-1 % restante corresponde a la materia orgánica) (Porta *et al.*, 1994). Aunque existe gran variabilidad en la fracción inorgánica, puede considerarse componentes principales a los óxidos, y sobre todo, los silicatos. Los minerales presentes, atendiendo a su origen, pueden ser minerales primarios y secundarios. Los primarios, heredados del material original, rocas ígneas, metamórficas y materiales sedimentarios, son principalmente cuarzo, feldespatos, micas y piroxenos.

Los minerales secundarios se forman fundamentalmente por alteración de minerales primarios. La fracción mineral de tamaño inferior a 2 μm de \varnothing es la más activa; es la fracción arcilla. La mayoría de los minerales de la fracción arcilla (caolinita, serpentina, moscovita, biotita, illita, esmectita, vermiculita, clorita) pertenecen al grupo de los filosilicatos.

El papel fundamental de las arcillas en el suelo es debido a su carácter coloidal. Su gran superficie específica (por ser partículas de muy pequeño tamaño) hace que sean muy activas en las interacciones con otros constituyentes del suelo y con los contaminantes (Mimides y Perraki, 2000; Salmasi y Tavassoli, 2005), intercambiando iones de la solución del suelo, reteniendo diversas sustancias, etc. La capacidad de sorción de las arcillas puede variar en función de su composición mineralógica, siendo mayor en suelos con presencia de esmectita que de illita o caolinita (Serrano *et al.*, 2005). Junto a los minerales de arcilla existen en esta fracción inorgánica del suelo, otros minerales como los óxidos, calcita, dolomita, yeso, cuarzo y feldespatos.

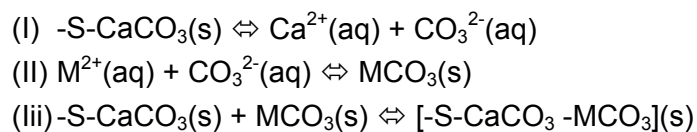
Los óxidos de la fracción arcilla más comunes son los óxidos de hierro (hematita, maghemita, goetita, lepidocrocita, etc.) y los óxidos de aluminio (gibbsite, bohemita, etc.) que se asocian con frecuencia. Los óxidos de hierro también participan activamente en las propiedades de las superficies de la fase sólida cuando cambian las condiciones redox del suelo (Tack *et al.*, 2006).

La materia orgánica es otro componente principal de la fase sólida del suelo. Está definida como la mezcla heterogénea de materiales orgánicos que se presentan de forma natural en el suelo (Porta *et al.*, 1994), o la parte no viva de la fracción orgánica del suelo (Yaron y Prost, 1996). Aunque es una pequeña proporción de la fase sólida, tiene un papel fundamental en la definición de las características físicas y químicas de los suelos ya que: (i) Determina y estabiliza la estructura; (ii) mantiene la porosidad y retiene el agua; (iii) retiene nutrientes (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , NH_4^+ , Mn^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+2}) por intercambio catiónico; (iv) libera N, P, S y elementos traza por mineralización (procesos microbianos a través de los que los compuestos orgánicos se descomponen desprendiendo CO_2); (v) y adsorbe sustancias y elementos potencialmente tóxicos.

La materia orgánica está formada por las fracciones no humificadas (biomasa vegetal y animal senescente, y biomasa microbiana) y humificadas. El humus, está compuesto de sustancias no húmicas (como polisacáridos, polipéptidos, ligninas, etc.) y sustancias húmicas. Las sustancias húmicas se caracterizan por ser de carácter ácido, predominantemente aromáticas, químicamente complejas y de elevado peso molecular. Las sustancias húmicas se diferencian, por su distinta solubilidad, en: huminas (insolubles en álcalis), ácidos húmicos (solubles en álcalis e insolubles en ácidos) y ácidos fúlvicos (solubles). Parte de la materia orgánica puede encontrarse en la solución del suelo y formar complejos con los metales, otorgando así a estos elementos la capacidad de moverse por el perfil edáfico. Kaschl *et al.* (2002) comprueban que en suelos calcáreos, a los que se añade lodos de depuradora, existe un mayor lixiviado de Cu, Ni y Zn, pero no de Pb y de Cd, mientras que Tipping *et al.* (2003) comprueban que en suelos ácidos el metal en solución está relacionado directamente con la concentración total de metal y la materia orgánica disuelta.

El contenido en materia orgánica en los suelos puede variar desde 0.5-5 % en peso para los suelos minerales, hasta 100 % en suelos orgánicos (histosoles). Es uno de los constituyentes del suelo con mayor capacidad de intercambio catiónico debido a la carga negativa de su superficie generada por grupos funcionales de tipo fenólico, carboxílico y alcohólico. Por ello, tiene gran incidencia en la reactividad del suelo y, por tanto, en las propiedades químicas (Covelo *et al.*, 2007d, 2008). La complejidad química de los compuestos orgánicos hace muy difícil identificar el mecanismo de interacción con los metales pesados (Kuo y Jellum, 1991; Livens, 1991; Donisa *et al.*, 2003).

Los carbonatos también son componentes edáficos importantes en la retención de metales de la solución del suelo (Sipos *et al.*, 2008; Probst *et al.*, 2009). Experiencias realizadas con minerales secundarios de tipo carbonatado (como calcita y dolomita) han demostrado la alta capacidad de estos componentes naturales para retirar de la solución metales pesados, y su elevada estabilidad. La disminución en un 1% de los carbonatos en los primeros 25 cm de un suelo puede tardar entre 20 y 160 años (Hersterberg, 1998). Un ejemplo de los mecanismos de sorción en los carbonatos sería el que se daría en la calcita, con una primera fase en donde (i) se disolvería la calcita del sorbente liberándose calcio y anión carbonato; (ii) se produciría una interacción entre el catión metálico y el carbonato en la solución y (iii) el carbonato metálico se uniría al sorbente formando un complejo metal-carbonato (Al-Degs *et al.*, 2006).



En términos generales se puede decir que la sorción de metales por componentes carbonatados naturales, como calcita, depende en gran medida del radio iónico del metal, de su concentración en el medio y de la solubilidad del complejo metal-carbonato que se forme. El radio iónico influye porque cuanto más parecido sea el radio iónico del metal al del Ca(II) mayor eficacia habrá en la sorción debido a una mayor facilidad en la sustitución del Ca por el metal. La concentración del metal condiciona la sorción, pudiendo ser por cambio iónico o por precipitación en función de la baja o alta concentración de metal en el medio. El tipo de complejo formado también influye, porque un complejo metal-carbonato poco soluble retendrá con mayor fuerza el metal de la solución, que un complejo metal-carbonato más soluble. Pero la eficacia que confiere la presencia de carbonatos en los suelos para retener metales pesados, hace que este tipo de suelos tenga su mayor riesgo en la acumulación excesiva de contaminantes, más que en la toxicidad de los mismos (Illera *et al.*, 2000; Hernández *et al.*, 2003; Nagel *et al.*, 2003; Sastre *et al.*, 2004).

En definitiva, son los constituyentes del suelo, sus características y su proporción, los que van a otorgar unas propiedades físicas y químicas específicas a cada suelo. Y serán estas propiedades, las que determinarán la capacidad de reacción del suelo ante la entrada de

sustancias o elementos tóxicos en el medio edáfico y, por tanto, determinarán su sorción, retención y dinámica en el medio ambiente (Sauerbeck, 1991; Han *et al.*, 2001; Hernández *et al.*, 2003; Covelo *et al.*, 2007a). Ahora bien, existe otro factor que determinará la distribución y la estabilidad del metal con los componentes edáficos: el tiempo. Se ha comprobado que los procesos de sorción son relativamente rápidos, pero que la antigüedad de la contaminación, o “aging”, facilita que el metal alcance posiciones de mayor dificultad de acceso, por lo que cabe esperar que con mayores tiempos de contacto el metal se encuentre en formas más estables y la desorción resulte más difícil (Alexander, 2000; Shirvani *et al.*, 2007).

El interés de conocer la capacidad de retención de un suelo o la afinidad de un metal por una matriz edáfica, ha favorecido el desarrollo de estudios de sorción. Estos estudios permiten conocer no sólo de qué forma se encuentra el metal en la matriz edáfica, sino también permiten valorar la disponibilidad del mismo. A nivel de riesgos, es esta disponibilidad la que, en cierto modo, hay que considerar como potencialmente susceptible de causar efectos sobre la biota.

1.2.1. PROCESOS DE ADSORCIÓN. PROCESOS DE SUPERFICIE

Los procesos más importantes que afectan al comportamiento y biodisponibilidad de los metales en el suelo son los relacionados con la adsorción desde la fase líquida a la fase sólida, sobre coloides orgánicos e inorgánicos, como compuestos húmicos, aluminosilicatos cristalinos y amorfos, carbonatos y oxihidróxidos de Al, Fe y Mn (Salomons y Stigliani, 1995; Calvo de Anta, 1997) (Figura 1.5). Estos procesos controlan las concentraciones de iones del metal y complejos, en la solución del suelo, y se producen por la presencia de coloides cargados positivamente y negativamente, con cargas permanentes o variables, que atraen a elementos o especies iónicas de signo contrario a la de la superficie adsorbente. Los diversos mecanismos implicados en la adsorción de los iones metálicos son: adsorción inespecífica (por intercambio catiónico o por formación de complejos de esfera externa), adsorción específica por complejos de esfera interna, complejación orgánica y coprecipitación (Alloway, 1990). Como en muchos casos no se puede describir inequívocamente el proceso que se da en el suelo, muchos autores manejan el término de “sorción” entendiéndolo por tal la retirada de metales de la solución del suelo por la fase sólida del mismo, incluyendo cualquier mecanismo de retención que controle la disponibilidad y movilidad de estos elementos (Hooda y Alloway, 1998).

Los mecanismos de sorción dependen de varios factores, tales como la concentración y la forma química del metal, la distribución del tamaño de las partículas del suelo, la cantidad y naturaleza química de los coloides orgánicos e inorgánicos, el pH, el tipo de cationes del complejo de cambio y el potencial redox.

De forma general puede decirse que la adsorción es una asociación de materia, átomos, moléculas o iones, a las superficies de los sólidos (interfase sólido-líquido) (Porta *et al.*, 1994). Existen diversos tipos de mecanismos que van desde las fuerzas físicas débiles de Van der Waals y fuerzas electrostáticas (formación de complejos de esfera externa) a interacciones químicas con enlaces iónicos y covalentes (formación de complejos de esfera interna).

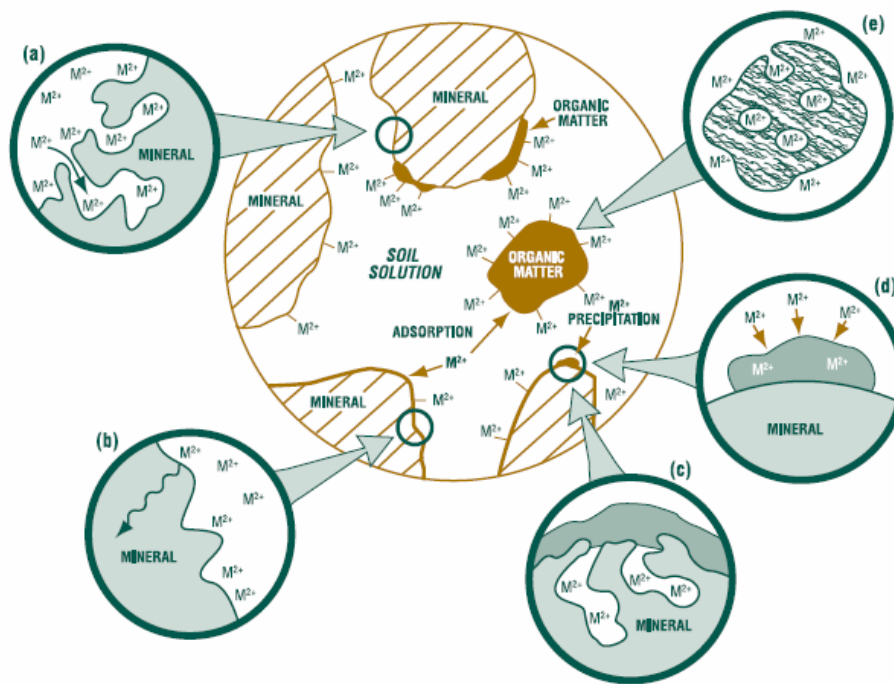


Figura 1.5: Procesos suelo-metal en solución (McLaughlin, 2001)

Los metales aparecen en la solución del suelo en diversas formas químicas: (i) en forma catiónica, principalmente como catión divalente para la mayoría de los metales; (ii) coordinados con moléculas de agua para constituir complejos hidratados $Me^{n+}(aq)$; o (iii) hidrolizados formando hidroxicomplejos $Me(OH)^{(n-1)+}(aq)$. De la solución son adsorbidos los metales, presentando en general altas afinidades por los denominados grupos de adsorción, o grupos funcionales reactivos de las superficies de las fases sólidas del suelo, así como por ácidos de Lewis (Evans, 1989).

En el suelo, las reacciones se dan fundamentalmente en la superficie de los coloides, tanto inorgánicos como orgánicos, debido a la existencia de cargas, fundamentalmente negativas, que pueden interactuar con los metales. Estas cargas son de dos tipos: (i) cargas permanentes (independientes del pH) consecuencia de sustituciones isomórficas de iones (Si^{4+} por Al^{3+} o Al^{3+} por Mg^{2+}) dentro de los minerales de arcillas 2:1 o 2:1:1; (ii) cargas dependientes del pH sobre polímeros de humus, disociación de protones de grupos carboxílicos ($-COOH$), fenólicos ($-C_6H_4OH$) e hidroxilos ($-OH$), de grupos OH de la superficie

de oxihidróxidos y de grupos SiOH, AlOH de los bordes de los minerales de arcilla, carga que es fundamental en arcillas de tipo 1:1 (Adriano, 1986).

Cuando la interacción entre los grupos funcionales de superficie y un ión o molécula de la solución generan una unidad estable, se habla de complejo de superficie y de una reacción de complejación de superficie. Se pueden formar dos tipos de complejos, de esfera interna o de esfera externa. Los complejos de esfera externa se forman cuando hay una molécula de agua entre el grupo funcional de superficie (sorbente) y el soluto o sorbato (Sposito, 1989). Los complejos de esfera externa son de rápida formación y sus enlaces son débiles. Son procesos reversibles y se produce entre superficies de carga opuesta a la del sorbato. Los complejos de esfera interna se forman cuando la unión entre el grupo funcional de superficie y el sorbato es directa sin molécula de agua intermedia. Estos complejos pueden ser, a su vez, monodentados si el metal está unido a un oxígeno, o bidentado si está unido a dos oxígenos. Los complejos de esfera interna se producen por enlaces covalentes o iónicos y son más fuertes que los de esfera externa. Son procesos más lentos y no suelen ser reversibles. La sorción de iones o moléculas por complejación de esfera interna puede darse independientemente del tipo de carga de la superficie del adsorbente (Sparks, 1995).

Con metales pesados como el Pb o el Cd, las reacciones de cambio (electrostáticas o de esfera externa) producen uniones más lábiles, mientras que la formación de complejos de esfera interna y la coprecipitación en la superficie de los coloides producen uniones tan estables que pueden llegar a ser irreversibles (McBride, 1994). Así la cinética de sorción suele tener una fase rápida inicial, seguida de una fase de reacción más lenta donde los metales, con un mayor tiempo de contacto, pueden llegar a puntos de sorción más internos (Lee *et al.*, 1998; Sparks, 2001) coincidiendo con la cinética de los mecanismos de reacción que se dan entre el suelo y los metales (Fendorf *et al.*, 2004). La difusión se da cuando el elemento se introduce entre los microporos o la estructura mineral de los componentes del suelo (Businelli *et al.*, 2004).

Los metales pesados, además de ser adsorbidos sobre superficies minerales, se pueden también difundir en goetita, óxidos de Mn, ilitas, esmectitas y otros minerales. La adsorción se da en tres etapas diferentes: adsorción en la superficie, difusión en las partículas del mineral y finalmente la adsorción y fijación en posiciones dentro de las partículas de mineral (Alloway, 1990).

En general, puede decirse que la intensidad de atracción de los metales por parte de la superficie adsorbente depende de la carga y grado de hidratación del catión metálico. La hidratación tiene efectos importantes sobre las reacciones de superficie y la movilidad del ión afectado, porque el ión hidratado, de mayor tamaño que el ión metálico, está más alejado de la superficie y por tanto su grado de unión es menor (Porta *et al.*, 1994).

El grado en que los metales son adsorbidos por los diversos adsorbentes varía también en función de su selectividad frente a ellos (Tabla 1.11) (Alloway, 1990).

Tabla 1.11: Selectividad de los constituyentes del suelo para metales divalentes (Alloway, 1990).

Adsorbente	Orden de selectividad
Montmorillonita	Ca> Pb >Cu>Mg> Cd >Zn
Ilita	Pb >Cu>Zn>Ca> Cd >Mg
Caolinita	Pb >Ca>Cu>Mg>Zn> Cd
Esmectita, vermiculita y caolinita	Zn>Mn> Cd >Hg
Albita, labradorita	Zn> Cd >Mn>Hg
Oxihidróxidos de Fe: Ferrihidrita	Pb >Cu>Zn>Ni> Cd >Co>Sr>Mg
Hematite	Pb >Cu>Zn>Co>Ni
Goetita	Cu> Pb >Zn>Co> Cd
Suelo mineral en arcilla marina	Pb >Cu>Zn> Cd >Ca
Turba	Pb >Cu> Cd =Zn>Ca

Dada la importancia de los procesos de adsorción en la retención de metales pesados en los suelos, se describen a continuación los diversos tipos de adsorción y los efectos del pH.

1.2.1.1. Adsorción no específica

Esta adsorción comprende el intercambio catiónico y la formación de complejos de esfera externa.

a) Intercambio catiónico

Los metales pesados que existan en la solución del suelo como cationes, pueden adsorberse a las superficies de los coloides que dispongan de cargas negativas, por atracciones electrostáticas débiles. Para mantener la electroneutralidad, las cargas negativas de las superficies coloidales tienden a equilibrarse con una cantidad equivalente de iones cargados positivamente. Este intercambio entre iones opuestos para equilibrar la carga de las superficies coloidales y los iones de la solución del suelo, se denomina intercambio iónico. En este sentido, se define la capacidad de intercambio catiónico (CIC) como la suma total de cationes intercambiables que un suelo puede adsorber. Este proceso es reversible, estequiométrico, aunque en la mayoría de los casos hay alguna selectividad o preferencia del adsorbente por un ión frente a otro. La mayor o menor capacidad de este cambio viene determinada por la valencia y el grado de hidratación del ión. Cuanto más alta sea la valencia de un ión, y menor su hidratación, mayor será su poder reemplazante (H^+ se comportan como iones polivalentes) y cuanto mayor sea el grado de hidratación, más bajo su poder reemplazante.

b) Formación de complejos de esfera externa

Un complejo de esfera externa se forma cuando se asocia un catión metálico de la solución del suelo, con un grupo funcional de la superficie de un coloide, por interacciones electrostáticas, siempre que el catión metálico conserve su esfera de solvatación. Son característicos de iones con tendencia a hidratarse, y que establecen con la superficie una asociación de ion difuso en respuesta a fuerzas electrostáticas, dándose sólo en superficies que tienen carga opuesta al adsorbato (Sparks, 1995). Las reacciones son rápidas y reversibles, permitiendo el reemplazamiento entre iones (reacciones de cambio). El orden de reemplazamiento relativo de los iones depende de su número de oxidación, del radio del ion hidratado y de la concentración de otros iones en la solución (Calvo de Anta, 1997). Estos complejos son menos estables que los de esfera interna porque, al estar hidratados, su grado de atracción por la superficie es menor.

1.2.1.2. Adsorción específica

La adsorción específica implica la asociación de los cationes de metales pesados y la mayoría de los aniones con ligandos de la superficie del suelo, estableciendo tanto enlaces covalentes como iónicos, y formando así los llamados complejos de esfera interna, siendo el proceso una quimisorción. En los complejos de esfera interna el ion se enlaza con la superficie adsorbente, sin existir agua de hidratación. La energía de adsorción es mucho mayor, variando para los distintos iones de acuerdo a su configuración electrónica y sin que exista competencia entre ellos. Los iones adsorbidos específicamente son relativamente inmóviles (Appel y Ma, 2002) y no están afectados por elevadas concentraciones de otros iones (Sposito, 1989; Calvo de Anta, 1997). Se denomina específica porque depende significativamente de las configuraciones electrónicas del grupo de superficie y del ion complejado.

Los oxihidróxidos de Al, Fe y Mn son los principales constituyentes del suelo implicados en la reacción de adsorción específica (Alloway, 1990). Para la mayoría de los metales, a excepción del Cd y Zn, la adsorción específica por óxidos de Fe y Mn y materia orgánica es un mecanismo de retención en el suelo más importante que el intercambio catiónico (Ross, 1994).

1.2.1.3. Influencia del pH

El pH actúa como un elemento modulador de la eficacia de funciones de algunos de los componentes del suelo (Jozefaciuk *et al.*, 2002), ya que regula procesos de estos componentes edáficos que controlan la solubilidad de los metales pesados (Hersterberg, 1998). Este factor afecta a los mecanismos de adsorción modificando la carga superficial por

la solubilización de las superficies adsorbentes, caso de los oxihidróxidos de Al, Fe, y Mn a bajo pH, o por efecto directo sobre la formación de especies hidroxiladas, de adsorción preferencial, respecto a las especies libres (Rieuwertts *et al.*, 2006; Mouni *et al.*, 2009). Un aumento de pH aumenta la sorción de metal, pero éste incremento varía de unos metales a otros siendo, por ejemplo, mayor en el caso del Pb que del Cd (Echeverría *et al.*, 1998; Gálvez-Cloutier y Dubé, 1998; Matos *et al.*, 2001). Además en el caso del Pb, Echeverría *et al.* (2005) comprueban que en presencia de illitas, la sorción aumenta conforme aumenta el pH (entre 2,5 y 6,1) y la cantidad de ión Pb^{2+} inicial. El pH también puede influir en la solubilidad de los metales y se ha comprobado que, en suelos ácidos la solubilidad del Pb aumenta por debajo de un pH de 5,2 y que, en suelos calcáreos es por debajo de pH 6,0 cuando aumenta la solubilidad (Martínez y Motto, 2000). En el caso del Cd, según algunos autores (Balsberg 1989; Bergkvist 1989), el pH del suelo parece ser la propiedad individual más importante en la determinación de la disponibilidad de Cd para las plantas. No obstante, en presencia de ligandos orgánicos se podría producir un incremento de la solubilidad de los cationes metálicos, ejercida por las superficies oxídicas y formación de complejos solubles y una modificación en el pH afectará la disolución de la materia orgánica, mayor al aumentar el pH (Sauvé *et al.*, 1998; Yin *et al.*, 2002).

Además, el comportamiento de los metales pesados frente a los cambios de pH depende también de la naturaleza de los propios metales (Appel y Ma, 2002). Así, a pH ácido (4,2-6,6) Cd, Hg, Ni y Zn son relativamente móviles; As, Be y Cr son moderadamente móviles y Cu, Pb y Se son poco móviles. En suelos neutros o alcalinos (pH 6,7-7,8), As y Cr son relativamente móviles; Be, Cd, Hg y Zn son moderadamente móviles y Cu, Pb y Ni son poco móviles (Andrade *et al.*, 1985; Adriano, 1986).

En términos generales, un incremento de pH aumenta la retención de cationes metálicos por su unión a la superficie de los componentes edáficos vía adsorción, complejación en superficie de esfera interna y/o precipitación(McBride, 1994; Sparks, 1995; Hersterberg, 1998). Rieuwertts *et al.* (2006) comprueban que en suelos ácidos/moderadamente ácidos la variación de pH entre 4 y 6 reduce el metal disponible (extraído con $CaCl_2$) a la décima parte. Un pH ácido favorece el desplazamiento de los metales sorbidos (Cd, Zn y Pb) por el ión H^+ , hacia la solución cuando aumenta la acidez.

La retención de la mayoría de los metales traza, en relación con el pH, sigue un esquema general con las siguientes etapas (Ross, 1994): (i) proceso de intercambio de cationes a pH bajo, entre 2 y 4, con diferencias debidas a valencia y tamaño iónico; (ii) formación de hidroxiespecies a pH intermedios, entre 4 y 6, que son adsorbidas en superficies de arcillas; (iii) dominan los procesos de precipitación cuando se supera el pH necesario para la formación de hidróxidos, superior a 5.

La adsorción sobre los minerales de arcilla que predomina a pH bajos, es inespecífica, por intercambio catiónico y formación de complejos de esfera externa. La reacción de alta

especificidad es viable, en condiciones de pH superior, con la formación de especies metálicas hidrolizadas (Álvarez González, 1985).

El pH también influye en la estabilidad de complejos organo-metálicos, aumentando al incrementar el pH (Figura 1.6) debido a una mayor disociación de grupos funcionales, especialmente carboxilos (Salomons, 1995). Pb^{2+} y Cu^{2+} forman complejos con la materia orgánica más fuertes que los formados por el Cd^{2+} y Zn^{2+} .

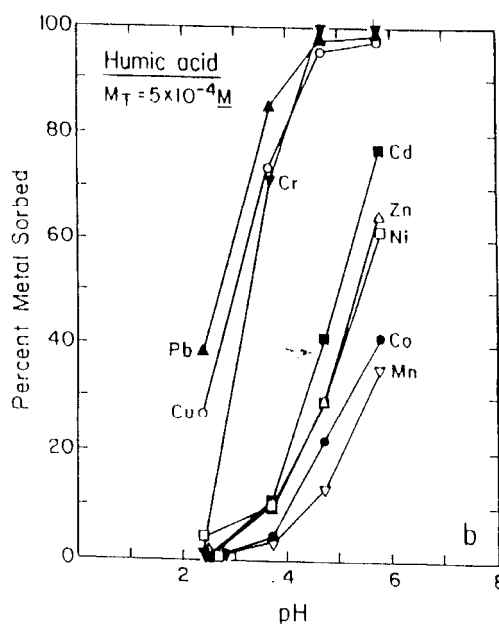


Figura 1.6. Efecto del pH en la sorción de los metales pesados por los ácidos húmicos (Sposito, 1984).

Además del pH, también el potencial redox puede afectar en gran medida los procesos de adsorción siendo importante el estado de óxido-reducción del Fe y Mn. Se favorece la adsorción superficial en ambientes oxidantes tendientes a la precipitación de óxidos de Fe y Mn, frente a los reductores en los que estos elementos son más móviles y con escaso poder de adsorción (Chuan *et al.*, 1996; Calvo de Anta, 1997).

La importancia del pH en la sorción de metales, no tiene el protagonismo absoluto para determinar la sorción de un suelo, ya que ésta viene dada por la acción conjunta de los componentes edáficos (Hooda y Alloway, 1998). Sin embargo el pH es la característica más evidente que permite discriminar comportamientos diferenciados entre suelos de carácter más ácido o más básico (Tipping *et al.*, 2003). Problemas ambientales que afectan al pH del suelo, como la lluvia ácida, pueden igualmente repercutir en la movilidad de los metales en el suelo (Borg y Johansson, 1989).

1.2.2. PRECIPITACIÓN Y FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Otro proceso estrechamente relacionado con la sorción de los metales es la precipitación, que se diferencia de la adsorción en que en la precipitación tiene lugar el desarrollo de una estructura tridimensional. En términos generales, la precipitación es el proceso por el cual un sólido insoluble se separa de la solución del suelo por un cambio químico. Hay tres tipos de precipitación que pueden darse en el suelo: (i) la precipitación de un elemento debido a la sobresaturación de ese elemento en la solución del suelo; (ii) la precipitación de superficie; y (iii) la coprecipitación.

La precipitación de un elemento por sobresaturación se produce cuando una solución contiene más soluto que el permitido en equilibrio, lo que origina que cualquier incremento de soluto genere una precipitación del elemento en forma sólida insoluble o nucleación homogénea. Para la mayoría de los metales traza este proceso es menos probable que la adsorción, dada su baja concentración en el suelo. Sólo cuando los suelos están muy contaminados, la concentración se eleva a unos niveles que permite la precipitación de fases minerales puras (Ross, 1994).

Pero la precipitación puede ocurrir también en superficies minerales. En este caso se produce un crecimiento tridimensional del sorbato en la superficie de las partículas del suelo. Este proceso es una continuación del proceso de complejación superficial y ocurre cuando las partículas del suelo se cubren por los precipitados formados en la solución del suelo (este proceso es más común en suelos que la nucleación homogénea)

La coprecipitación es una precipitación simultánea, donde se produce la incorporación de metales traza en la estructura mineral durante la formación y recristalización de minerales en la solución del suelo, por cualquier mecanismo y en cualquier proporción. La coprecipitación frecuentemente incluye minerales de la arcilla, oxihidróxidos de Fe, Al y Mn y calcita, en los que se ha producido una sustitución isomorfa (Tabla 1.12) (Sposito, 1989). La coprecipitación de metales con óxidos de Fe y Mn, es más probable que con óxidos de Al o aluminosilicatos. La coprecipitación sobre los carbonatos, especialmente CaCO_3 , es fundamental en suelos formados sobre calizas (Calvo de Anta, 1997).

Tabla 1.12: Metales traza encontrados normalmente coprecipitados con minerales secundarios en los suelos (Sposito, 1989).

Mineral	Metales traza coprecipitados
Óxidos de Fe	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo
Óxidos de Mn	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
Carbonatos de Ca	V, Mn, Fe, Co, Cd
Minerales de arcilla	V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb , Ti, Mn, Fe

La complejación orgánica se produce cuando las sustancias húmicas adsorben metales formando complejos orgánicos o quelatos. Los quelatos metálicos se caracterizan por la formación de más de un enlace entre el metal y los grupos funcionales del agente quelante, formando una estructura en anillo que encierra el catión metálico. La formación de complejos organometálicos puede suponer la movilización o bien la retención del metal en el suelo, dependiendo del ligando orgánico de que se trate. Así, ligandos orgánicos de bajo peso molecular, no necesariamente de origen húmico, pueden formar complejos solubles con los metales, y evitar que sean adsorbidos o precipitados, favoreciendo su movilización. Los compuestos húmicos con grupos reactivos, tales como hidroxil, fenoxil y carboxil forman complejos de coordinación con iones metálicos unidos por enlaces covalentes. Los grupos carboxílicos juegan un papel predominante en la unión del metal con ácidos fúlvicos y húmicos. La máxima cantidad de metal que puede unirse es aproximadamente igual al número de grupos carboxílicos (Schulin *et al.*, 1995). La inmovilización de los metales es potenciada por su unión con los ácidos húmicos de mayor peso molecular.

La gran afinidad de la materia orgánica por los metales pesados que hay en el suelo se manifiesta de dos formas: Por un lado proporciona posiciones de adsorción (específica y no específica), similar a la adsorción de hidróxidos y arcillas, y por otro, y debido a su configuración y profusión de grupos fenólicos y carboxílicos, actúa también como agente quelante en la solución (Álvarez González, 1985).

El alto grado de selectividad que muestra la materia orgánica hacia determinados metales pesados sugiere una coordinación directa mediante formación de complejos de esfera interna (adsorción específica) con los grupos funcionales existentes (McBride, 1994).

1.2.3. ESTUDIOS DE SORCIÓN

Conocer la capacidad de un suelo para retener o sorber los metales pesados permite evaluar la calidad de un suelo para amortiguar el impacto de la contaminación, puesto que la sorción potencialmente atenúa el riesgo de toxicidad del contaminante. Pero también es necesario conocer la fuerza de unión entre suelo y contaminante para predecir la movilidad y el destino del metal en el ecosistema. Por tanto, la capacidad de sorción y desorción que presenten los suelos para un determinado elemento, reflejará su capacidad de amortiguación y filtro de esa contaminación. Cuanta mayor capacidad de sorción posea, menos vulnerable será a que se generen efectos nocivos, pero si tiene una fácil o alta desorción, será más susceptible de transferir el contaminante a otros compartimentos del ecosistema. Es por tanto fundamental poder identificar qué componentes del suelo son los responsables de la interacción con el metal, para conocer su posible movilidad y destino en el medio ambiente (Bradl, 2004; Covelo *et al.*, 2004), ya que la sorción dependerá estrechamente de los componentes presentes y de la cantidad en que se encuentren, pues cada componente presenta un grado y una fuerza de retención (Fendorf, 2004). Los

estudios de sorción son variados, y van desde estudios en laboratorio o campo para analizar interacciones específicas suelo-metal (Moolenaar *et al.*, 1997; Coles y Yong, 2006; Vega *et al.*, 2009c), a ecuaciones que describan comportamientos, como las isotermas de sorción (Carpena *et al.*, 1979; Zhenghua *et al.*, 2001 Michel *et al.*, 2007), o a modelos matemáticos de mayor o menor complejidad que simulan la actividad del metal en el medio suelo-agua (Keller *et al.*, 2002 y 2001; Tipping *et al.*, 2003; Tye *et al.*, 2003).

1.2.3.1. Isotermas de sorción

Cuando un sistema poroso se satura con agua que contenga materia disuelta, suele ocurrir que ciertos solutos “salen” de la solución y se inmovilizan dentro o en la matriz sólida del medio, por fuerzas electrostáticas o químicas, hasta alcanzar un equilibrio químico, produciéndose la sorción. El término sorción se utiliza como la retirada de metales de la solución por la fase sólida, e incluye cualquier mecanismo de retención que controle la disponibilidad de los metales (Serrano *et al.*, 2005; Jalali y Moharrami, 2007). Por ello, la sorción, la movilidad y el destino de los metales en el medio edáfico, estarán estrechamente relacionados con su distribución entre la fase sólida y la solución.

En los procesos de sorción, se asume un equilibrio entre la concentración del soluto en solución y la concentración del mismo adsorbida a la matriz sólida del medio: a la concentración de una sustancia determinada en la solución (sorbato), le corresponderá una concentración determinada en la fase sólida (sorbente). Si la concentración en la solución cambia también cambiará en la fase sólida hasta alcanzar un nuevo equilibrio. Se puede seguir añadiendo soluto al medio en distintas cantidades hasta que se alcancen los equilibrios en cada ocasión entre la concentración en solución y la adsorbida.

La relación entre las concentraciones en solución y las concentraciones sorbidas se representa mediante la denominada isoterma de sorción, que se realiza en condiciones de temperatura constante. Las isotermas de sorción son modelos empíricos que muestran, la relación existente entre la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de peso de adsorbente y la concentración de la disolución en equilibrio que está en contacto con éste. Son técnicas de análisis útiles para estudiar la retención de los metales en los suelos ya que dan información sobre la capacidad de retención de los suelos y la fuerza con la que el metal está unido al mismo (Zheng y Bennet, 1995; Gao *et al.*, 1997; Morera *et al.*, 2001; Holm *et al.*, 2003; Carlon *et al.*, 2004; Choi, 2006).

Para muchos solutos, sobre todo a concentraciones bajas la isoterma puede ser descrita con una ecuación lineal:

$$C_s = K_d C_e$$

C_s es la sorción por unidad de suelo (mg kg^{-1}), C_e concentración en la solución en equilibrio (mg L^{-1}) y K_d el coeficiente de distribución (L kg^{-1}).

Otra ecuación que puede describir el comportamiento de metales en suelo es la isoterma de Freundlich,

$$C_s = K_f C_e^n$$

$$\log C_s = \log K_f + n \log C_e$$

K_f : coeficiente de distribución de Freundlich relativo a la capacidad total de sorción del suelo (L kg^{-1})

n : constante (el valor suele ser inferior a 1)

Las constantes K_f y n , deben ser determinadas para cada producto químico en cada medio. Para determinados elementos químicos, sobre todo a concentraciones bajas, se toma el valor de 1, reflejando que la sorción está gobernada por la isoterma con una relación lineal entre C_s y C_e . En este caso, la pendiente de la isoterma viene determinada por K_d o coeficiente de distribución (o de adsorción), que indica la tasa de contaminante sorbido frente al disuelto en condiciones de equilibrio.

La constante de distribución (K_d) es un parámetro útil para comparar las capacidades de adsorción de diferentes suelos o materiales, para un ión concreto medido en condiciones experimentales idénticas (Alloway, 1990). Bajos valores de la constante indican que la mayoría de los metales presentes en los sistemas quedan en la solución y están disponibles para el transporte, procesos químicos y absorción por las plantas; por otro lado, valores altos de constante reflejan una gran afinidad de los componentes del suelo por los metales (Christensen, 1989a, b; Echeverría *et al.*, 1998; Römkens y Salomons, 1998). El valor del coeficiente de reparto puede emplearse, por tanto, para comparar la capacidad de sorción y retención entre suelos, o de un suelo frente a distintos metales (Persicani, 1995; Sánchez Martín y Sánchez Camazano, 1996; Gao *et al.*, 1997; Sastre *et al.*, 2007; Vega *et al.*, 2009a,b; Vidal *et al.*, 2009), pero no da información sobre la posible biodisponibilidad del metal, ni el potencial de desorción, o sobre las especies que estén sorbidas a la fase sólida del suelo (Sauvé *et al.*, 2000a).

En definitiva, el coeficiente de distribución no es más que un parámetro de retención estimado a partir de la relación entre dos concentraciones de contaminante, sorbido/no sorbido. Sin embargo, como K_d depende de las características de los metales y de las propiedades de los suelos, los valores que se encuentran en la literatura para los distintos metales son muy variados (Sheppard y Thibault, 1990; Sauvé *et al.*, 2003, 2000b; Shaheen, 2009). Carlon *et al.* (2004) hacen un estudio bibliográfico de los valores descritos en artículos científicos, para intentar obtener una ecuación que permita el cálculo de K_d para el

Pb y utilizarlo en análisis de riesgos. Obtiene que el pH y el Pb total son las variables que mejor predicen el Pb disuelto y el coeficiente de distribución. Tras el tratamiento de los datos deduce que K_d puede hallarse con la ecuación: $\log K_d = 1.99 + 0.42 \text{ pH}$

La relación entre sorbente y sorbato, o su isoterma, puede ser representada por diversas ecuaciones. Sposito (1989) describe cuatro tipos de isotermas según su forma: S, L, H y C (Figura 1.7). La isoterma-S tiene una pendiente inicial suave que aumenta conforme aumenta la concentración de contaminante hasta alcanzar un punto, en donde deja de incrementarse y comienza a reducirse la pendiente hasta llegar a cero, por haberse cubierto todas las posiciones de sorción. Este tipo de isoterma refleja que a bajas concentraciones no hay una gran afinidad entre el suelo y el contaminante. A concentraciones medias se produce un cambio en la sorción siendo esta más efectiva, aumentando la pendiente de la isoterma. La isoterma-L se caracteriza por una pendiente inicial pronunciada que no varía al aumentar la concentración del contaminante reflejando una gran afinidad suelo-contaminante a estas bajas concentraciones. A concentraciones superiores la pendiente comienza a disminuir reflejando una pérdida de afinidad suelo-sorbato. La isoterma-H es una isoterma de máxima pendiente indicando una fuerte afinidad suelo-sorbato como podría darse en los casos en los que hay formación de complejos de esfera interna. La isoterma-C sería la correspondiente a aquellos suelos en donde hay una relación lineal y un mecanismo de unión no específico entre adsorbente y adsorbato con una pendiente constante hasta que se alcanza la adsorción máxima posible.

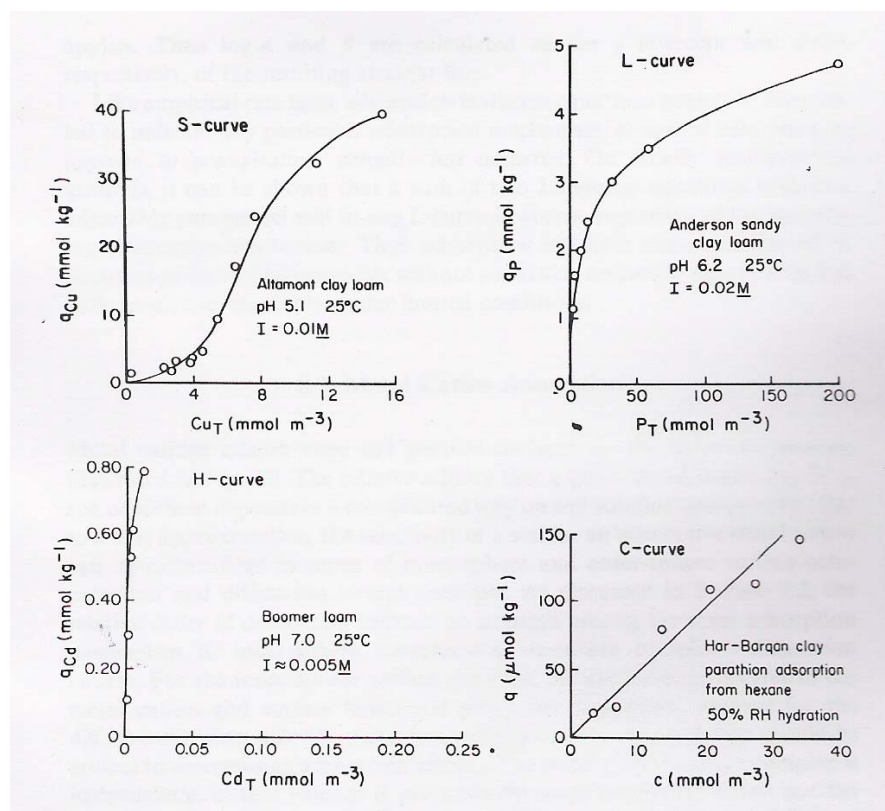


Figura 1.7: Representación gráfica de los cuatro tipos de isotermas de adsorción (Sposito, 1989)

Se han definido diferentes coeficientes de sorción atendiendo a las distintas isothermas de sorción descritas, siendo las isothermas de Freundlich y de Langmuir las más comúnmente empleadas (Santa Cruz *et al.*, 1984; Estañ *et al.*, 1985; Elkhatib *et al.*, 1991; Ho *et al.*, 2002;). Pero a pesar de estas alternativas de modelos de isothermas, no hay que olvidar que son modelos empíricos, que describen un tipo de sorción pero no los procesos que ocurren (Sparks, 1995), y que su aplicación e interpretación debe ajustarse a las condiciones experimentales y realizarse con precaución (Zhu, 2003; Michel *et al.*, 2007).

La isoterma de Langmuir (tipo L) asume que la matriz sólida tiene una capacidad finita de sorción y que los sitios de sorción van siendo ocupados conforme se aumenta la concentración de contaminante en la solución, hasta un máximo posible de sorción. Esta isoterma se define con la siguiente ecuación:

$$C_s = K_l S_s C_e / (1 + K_l C_e)$$

siendo la pendiente de la isoterma:

$$\delta C_s / \delta C_e = K_l S_s / (1 + K_l C_e)^2$$

En donde K_l es la constante de Langmuir y S_s representa la capacidad máxima de sorción expresada como la masa máxima que puede ser sorbida por unidad de masa del medio.

A baja concentración del soluto, la isoterma de Langmuir es similar a la isoterma lineal (tipo C) con $K_d = K_f S_s$ (Christensen, 1989a). A concentraciones altas de soluto, la concentración sorbida C_s se aproxima al valor límite de S_s . Debido a esta propiedad, la isoterma de Langmuir puede ser más realista que la isoterma de Freundlich en situaciones de campo en donde puede haber concentraciones muy altas de soluto.

La isoterma de Freundlich asume que la matriz sólida tiene una capacidad infinita de sorber, de tal forma que la concentración sorbida aumentaría indefinidamente con la concentración en solución, aunque no necesariamente de forma lineal. Normalmente describe una sorción tal que, cuanto más baja sea la concentración de soluto en la solución mayor es la fracción que se sorbe a la matriz del suelo.

La isoterma de Freundlich explica la sorción de acuerdo a la ecuación:

$$x / m = K C_n$$

También puede linearizarse aplicando el logaritmo a la ecuación:

$$\log (x / m) = \log K + n \log C$$

En donde x / m es la cantidad de sorbato por cantidad de suelo, K y n constantes y C la concentración en la solución. El valor de n oscila normalmente entre 0,9 y 1,4, y cuando n es igual a 1, entonces $K = K_d$ conocido también como coeficiente de distribución.

Los estudios ambientales de contaminación analizan la afinidad del metal por el suelo y su variación en función de los tipos de suelos, tipo de metal o concentraciones de contaminación. Los estudios realizados son variados (Carpena *et al.*, 1979; Morera *et al.*, 2001; Rosa *et al.*, 2007) tanto sobre suelos contaminados como sobre suelos sin contaminar, en situaciones de campo y en laboratorio, con un solo metal (Elkhatib *et al.*, 1991; Bolton y Evans, 1996; Gray *et al.*, 1999; Krishnamurti y Naidu, 2003; Coles y Yong, 2006) y con varios metales (Echeverría *et al.*, 1998; Covelo *et al.*, 2004 y 2007d), en estudios de solubilidad (Martínez, 2000), en análisis de riesgos (Carlson *et al.*, 2004), o incluso para estudiar valores de referencia para la regulación ambiental (Zhu, 2003). Pero a la hora de evaluar la sorción de un metal hay que tener en cuenta que, aunque se pueda cuantificar y modelizar mediante isothermas la sorción de un metal por el suelo, es muy complicado identificar qué procesos son los responsables de la retención de este contaminante en un suelo concreto (Alloway, 1990).

Por lo tanto, los coeficientes de reparto y las isothermas de sorción son herramientas útiles para describir el comportamiento de un metal en una matriz de suelo determinada (Böttcher, 1997; Krauss *et al.*, 2002; Covelo *et al.*, 2007a, b, c, d), para unas concentraciones específicas y un tiempo de contacto concreto (Elzinga *et al.*, 1999). Sin embargo, únicamente se establece una relación matemática empírica entre dos valores de concentración (You *et al.*, 1999), sin tener en cuenta las características del medio y el contaminante, y por tanto no se explican los procesos de sorción que se producen. Por ello, los valores de las ecuaciones deben tomarse con precaución cuando se aplican a otros escenarios diferentes, ya que el poder disponer de una ecuación de aplicación general de isoterma de sorción, es un objetivo difícilmente alcanzable (C.C.M.E., 2006; Kinniburgh, 1986).

Capítulo 2

Materiales y Métodos

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Este capítulo comprende la descripción de las zonas seleccionadas para la toma de muestras y su localización dentro de la Comunidad de Madrid, además de las características ambientales más relevantes. Se identifican los puntos de muestreo y se describen los métodos analíticos empleados para la caracterización de las muestras del estudio. Se describe el protocolo aplicado para la contaminación de muestras con Pb y Cd. Se incluye un apartado de revisión de algunos de los procedimientos de extracción química empleados en estudios de contaminación de suelos por metales, y el procedimiento de extracción secuencial utilizado.

Objetivos del capítulo

- ✓ Descripción de las zonas de muestreo seleccionadas y localización de los puntos de toma de muestras.
- ✓ Descripción de los métodos analíticos aplicados para la caracterización de las muestras.
- ✓ Descripción del protocolo aplicado para la contaminación con Pb y con Cd a distintas concentraciones
- ✓ Revisión de procedimientos de extracción química secuencial

2.1. Zona de Muestreo

Para realizar el presente estudio se seleccionó la Comunidad Autónoma de Madrid (CAM) como zona de muestreo, porque la variedad litológica que presenta permitía disponer de muestras de suelos sobre diferentes materiales y de características contrastadas.

El área de investigación se sitúa al sur de la Comunidad, y se han elegido dos zonas ubicadas en dos de las principales unidades de relieve de la provincia, sobre materiales litológicos diferentes (Pisonero *et al.*, 1984) y suelos muy distintos (Alvarez *et al.*, 1985a, b). Estas zonas corresponden a la Sierra y a la depresión o llanura del Tajo, localizadas al oeste y este respectivamente. Presentan un clima de tipo mediterráneo, concretamente mesomediterráneo (Reinerio *et al.*, 1987; Rivas-Martínez, 1987), con una vegetación real o potencial de encinar mediterráneo (Rivas-Martínez, 1987; Casado y Ortega, 1991).

La zona Este corresponde a la subcuenca del Jarama, perteneciente a la cuenca del Tajo, y está constituida casi en su totalidad por materiales de tipo detrítico (arenas y arcillas) con facies químicas de calizas, en su mayoría pertenecientes al Terciario. La zona de muestreo

limita al Norte con el río Henares, al Oeste con el río Jarama, al Sur con el río Tajo y al Este con la provincia de Guadalajara (Figura 2.1).

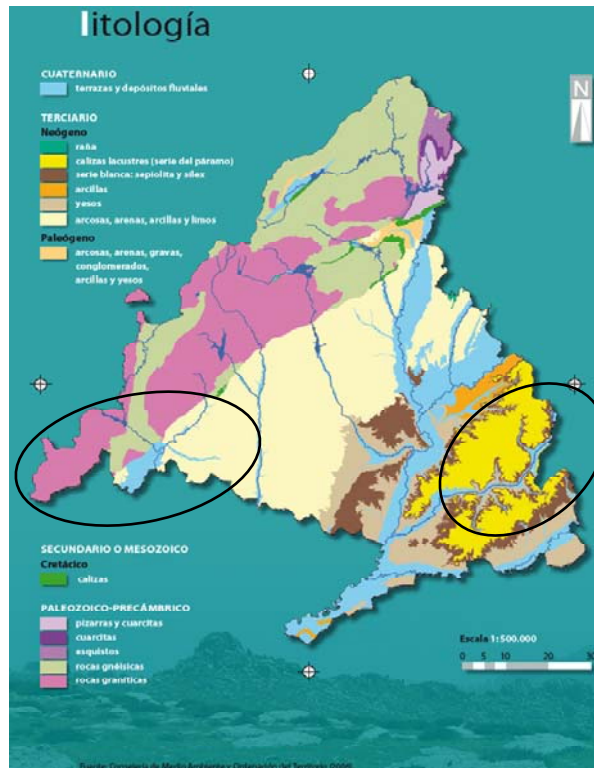


Figura 2.1: Litología de la Comunidad Autónoma de Madrid (CAM, 2006)

La zona Oeste corresponde a la Sierra de la Comunidad de Madrid perteneciente a la subcuenca del río Alberche. Esta sierra pertenece al Sistema Central peninsular y es el resultado de la reactivación tectónica de una antigua penillanura producida fundamentalmente durante el Terciario. Litológicamente predominan los granitos y los gneis, aunque se pueden encontrar algunos afloramientos de esquists y arenas arcósicas conforme nos alejamos de la sierra (Figura 2.1). La toma de muestras se ha realizado fundamentalmente en la vertiente de la Sierra, zona de transición entre la Sierra y la Depresión, también denominada Rampa. Limita al Norte con las estribaciones de la Sierra de Guadarrama, al Este con la sierra de Gredos y la provincia de Ávila, al Sur con Toledo y al Este con la cuenca del río Guadarrama.

Se han desarrollado múltiples estudios en relación con los suelos de la Comunidad de Madrid y metales pesados, como Pb y Cd. Existen suelos naturales cuyos resultados muestran bajos contenidos en estos metales confirmando la ausencia o muy leves indicios de contaminación (Cala *et al.*, 1986; Cruz *et al.*, 1986; Rodríguez Sanchidrián y Cala Rivero, 1987; Vázquez Carranzo *et al.*, 2000; Vázquez *et al.*, 2000; González *et al.*, 2002). Los estudios sobre suelos agrícolas se han centrado fundamentalmente en estimar los contenidos en metales para valorar la calidad de dichos suelos (González *et al.*, 1995; Pérez

et al., 2000), y en la distribución de los metales entre las fracciones edáficas, con el objetivo de analizar su potencial biodisponibilidad y los componentes edáficos que participan en esta distribución (Cala *et al.*, 1985a, b, 1989, 1992; Moreno *et al.*, 1992, 1993, 1994, 1995; Cano *et al.*, 1997; Pérez *et al.*, 2000). Los suelos cercanos a carreteras presentan concentraciones de metales más elevadas que disminuyen conforme se aumenta la distancia a las mismas (de 281 mg kg⁻¹ a 22 mg kg⁻¹ Pb) (Sanchidrián y Mariño, 1979, 1980). Los suelos cercanos a instalaciones industriales son los que presentan concentraciones más altas de metales pesados como consecuencia de estas actividades industriales (Chicharro Martín *et al.*, 1998; González *et al.*, 2000). Se ha llegado a detectar entre 171 y, puntualmente, 5906 mg kg⁻¹ de Pb y entre 1,58 y 11 mg kg⁻¹ de Cd en suelos próximos a una instalación de reciclado de baterías (Chicharro Martín *et al.*, 1998; Cala y Kunimine, 2003) observándose efectos tóxicos en animales cercanos a la zona de influencia de esta contaminación (Palacios *et al.*, 2002).

A nivel de la Comunidad de Madrid, los contenidos en metales pesados, como Pb y Cd, son muy bajos como reflejan de Miguel *et al.* (2002) y López Arias y Grau Corbí (2004) en sus trabajos de metales en suelos naturales y en suelos agrícolas, respectivamente. En la zona Oeste el contenido de fondo de Pb en suelos naturales es de 25 ppm con algún punto aislado que llega a los 65 ppm, mientras que en suelos agrícolas el contenido en Pb está entre 10 y 18 mg kg⁻¹. En la zona Este el contenido de fondo es similar al de la zona Oeste (15-25 mg kg⁻¹) en suelos naturales, y algo superior a los del Oeste (18-26 mg kg⁻¹) en suelos agrícolas. Con respecto al Cd, en el Oeste se marcan niveles de fondo en suelos naturales de 0,08 mg kg⁻¹ y entre 0,1 y 0,2 en suelos agrícolas. En el Este los contenidos son algo más altos tanto para los suelos naturales como para los agrícolas (0,2-0,4 mg kg⁻¹).

Zona de estudio del Sureste de la CAM

El área de investigación del Este comprende la zona de páramos de la CAM localizada entre los ríos Henares, Jarama y Tajo. Corresponde a la unidad de relieve denominada depresión o fosa del Tajo. La llamada fosa del Tajo comprende la cuenca sedimentaria de calizas, margas, yesos y otros materiales terciarios de origen lacustre. Buena parte de esta cuenca, sobre todo al sur del Henares, conserva la cobertura de caliza compacta depositada en último lugar (Izco, 1984; Nieves y Gómez, 1992).

La zona es muy llana y está ampliamente deforestada y aprovechada para cultivos de cereales y vid. Existe una ligera pendiente en el terreno en dirección SO con algunos puntos más elevados como Pezuela de las Torres (873m) y Villar del Olmo (849m). La rotura de la cobertura caliza da lugar a escarpes muy abruptos que pueden llegar a tener una treintena de metros de altura, como en la carretera de Arganda a Morata de Tajuña o en la subida a Villarejo de Salvanés.

La comarca situada entre los ríos Henares, Jarama y Tajo, se caracteriza geológicamente por estar formada casi exclusivamente por materiales terciarios. Desde las margas y arcillas bicolors del tramo inferior (como en Loeches) hasta los yesos y margas yesíferas de Fuentidueña de Tajo o Villaconejos, o las margas y calizas margosas blancas de la “serie blanca”, en Torres de la Alameda o Campo Real, que terminan con calizas superiores duras, compactas, blancas o grises, que son motivo de explotación de numerosas canteras y que dan la típica fisonomía del Páramo. Este páramo es una gran plataforma llana con algunos puntos con un suave relieve como consecuencia de deformaciones causadas por hundimientos provocados por disoluciones de materiales inferiores o la plasticidad de gran parte de los materiales inferiores (Monturiol *et al.*, 1990). Además de éste relieve más o menos llano, aparece otro muy abrupto representado por escarpes de este Páramo que caen hacia los grandes ríos y que son más abruptos en las laderas orientadas al Sur (Olmos, 1996).

En las laderas y escarpes donde afloran los materiales terciarios blandos o que están cubiertas de derrubios y coluviones, dominan las asociaciones de suelos en general poco desarrollados como Leptosoles de todo tipo (principalmente los mólicos, rendsíncicos y líticos), Regosoles calcáricos y gypsicos y Gypsisoles cálcicos, los más frecuentes. En la plataforma superior, típica del Páramo, y generalmente sobre calizas o materiales procedentes de alteración y fisuración de ellas, hay predominio de Luvisoles (cálcicos y crómicos), la antigua “terra rossa”, y en las zonas del Páramo, erosionado o parcialmente destruido, hay Calcisoles. En el espacio comprendido entre los escarpes y los cursos de agua (zonas menos abruptas) suelen dominar los Cambisoles, Calcisoles y Regosoles como ocurre hacia el Henares o Jarama, o de Gypsisoles y Cambisoles si es hacia el Tajo (Nieves y Gómez, 1992).

Los puntos de muestreos se localizan en diferentes unidades de paisaje de la cuenca hidrográfica del Tajo/Tajuña. Se caracterizan por ser paisajes de secano, con cultivos de olivos y manchas de matorral y arbolado, y presencia de algunos encinares abiertos. Tienen unos índices de fragilidad medios-bajos a excepción de los suelos “rojos” cuya fragilidad de paisaje es media-alta (CAM, 2006).

Zona de estudio del Suroeste de la CAM

El área de investigación del suroeste, está localizada en medio de la barrera montañosa formada por la sierra de Guadarrama y la sierra de Gredos y comprende parte de la cuenca del río Alberche, que define morfológicamente el relieve de esta zona y cuyo cauce discurre en este primer tramo en dirección NO-SE. Desde aquí, el relieve cae por debajo de los 1000 metros formando la depresión de San Martín de Valdeiglesias. En esta depresión se encuentran el embalse de San Juan y el embalse de Picadas, encajonado entre materiales metamórficos, en contraste con el material granítico sobre el que asienta el resto del curso fluvial en esta zona (Reinerio *et al.*, 1987). Saliendo del embalse, el Alberche continúa hasta

que se le une, desde el norte, el río Perales. Aquí el río forma un codo de 90° modificando su curso hacia el SO. El tramo final discurre marcando el límite provincial entre Madrid y Toledo y continua hasta el río Tajo.

La litología corresponde a granitos, coincidiendo con la zona de la Sierra. A continuación aparece una franja de materiales metamórficos (gneises y esquistos, materiales más antiguos que los granitos de los alrededores) donde se encuentra encajonado y represado el río Alberche formando el embalse de Picadas. Tras el embalse, el Alberche discurre por un valle, bien definido por la cuenca sedimentaria, donde se une al río Perales. Los materiales que integran esta zona (arenas, gravas, arcillas y limos) pertenecen a la facies Madrid y se originaron por la erosión de las rocas metamórficas y graníticas de la sierra y su posterior sedimentación en lugares de menor pendiente (Izco, 1986, Vera, 2004).

La vegetación potencial de esta zona corresponde a encinares carpetanos (*Junipero-Quercetum rotundifoliae*) principalmente, apareciendo unas manchas de melojares guadarrámicos (*Luzulo Quercetum pyrenaica*) en el extremo oeste, así como encinares con galapero (*Pyro-Quercetum rotundifolia*) en la vega del Alberche (Izco, 1986).

Las Unidades de Paisaje corresponden a las de la cuenca del Alberche, caracterizadas por encinares abiertos o adeshados con presencia de matorrales. Presenta un alto índice de fragilidad la zona de Pelayos, un índice de fragilidad medio la zona de Cadalso y Cenicientos y un índice medio-bajo o bajo el resto. Casi toda la zona (excepto Villamanta) es de interés por ser zona ZEPA (Zona Especial de Protección para las Aves). Asimismo, todo el área está considerada de Importancia Comunitaria por formar parte de la cuenca que alimenta el río Cofio y el Alberche (CAM, 2006).

2.1.1. Toma de muestras

Los puntos de muestreo han sido establecidos en encinares más o menos abiertos, y alejados de núcleos urbanos e industriales, así como de carreteras muy transitadas, con el fin de asegurar que no hay influencia directa de posibles focos de contaminación de metales. La toma de muestras se ha realizado sobre los primeros 10 cm del suelo. En la Figura 2.2 se localizan los puntos muestreados con un código numérico que identifica cada muestra de suelo.

Zona Este

En el Este, aunque la zona es de secano, hay pequeñas manchas de encinares relictos que se han tomado como referencia para la recogida de muestras. Toda la zona se localiza dentro de la denominada comarca forestal del Este.

La localización de las muestras se ubica en los términos municipales de Brea de Tajo (muestra 132), Valdaracete (muestra 131), Perales de Tajuña (muestra 103), Carabaña (muestras 105, 107, 109 y 133), Ambite (muestras 121 y 123), Villar del Olmo (muestra 119) y Nuevo Baztán (muestras 113 y 117). Estas localidades tienen una densidad de población baja (10-50 hab/km²) excepto Nuevo Baztán y Villar del Olmo con una presión humana algo más alta (100-250 hab/km² y 50-100 hab/km² respectivamente).

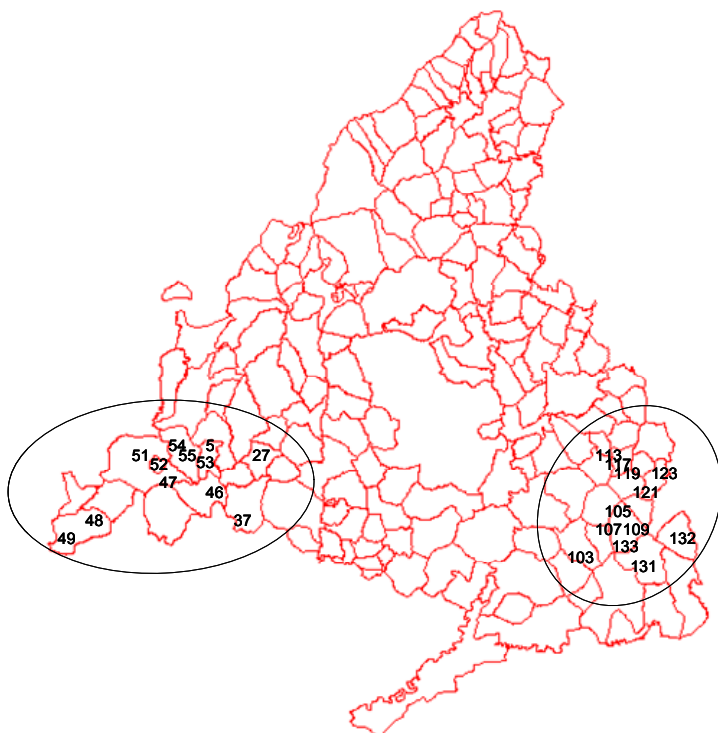


Figura 2.2: Localización de las zonas de estudio (Comunidad Autónoma de Madrid). Los números corresponden a los códigos de identificación de las muestras de suelos

Las muestras situadas más al sur están a unos 650-800 m de altitud y las del norte a unos 800-1000. Apenas tienen pendientes o éstas son muy suaves. Estos puntos se localizan en los pisos bioclimáticos de carácter mesomediterráneo y supramediterráneo con una estación con temperaturas altas y una sequía manifiesta. La temperatura media anual es de 12-13° y su precipitación media de 500-600 mm (CAM, 2006).

Zona Oeste

En el Oeste, al haber mayor presencia forestal, las muestras han sido tomadas en encinares más o menos abiertos donde se ha intentado buscar puntos con menor actividad humana. La localización de las muestras se ubica en los términos municipales de Cenicientos (muestras 48 y 49), San Martín de Valdeiglesias (47 y 51), Pelayos de la Presa (muestra 52), Navas del Rey (muestras 54 y 55), Chapinería (muestras 5 y 53), Aldea del Fresno (muestra 46), Villamanta (muestra 37) y Sevilla la Nueva (muestra 27). Todas las muestras

pertenecen a la comarca forestal de San Martín de Valdeiglesias, exceptuando la muestra de Sevilla la Nueva que se sitúa en la comarca forestal de Robledo de Chavela.

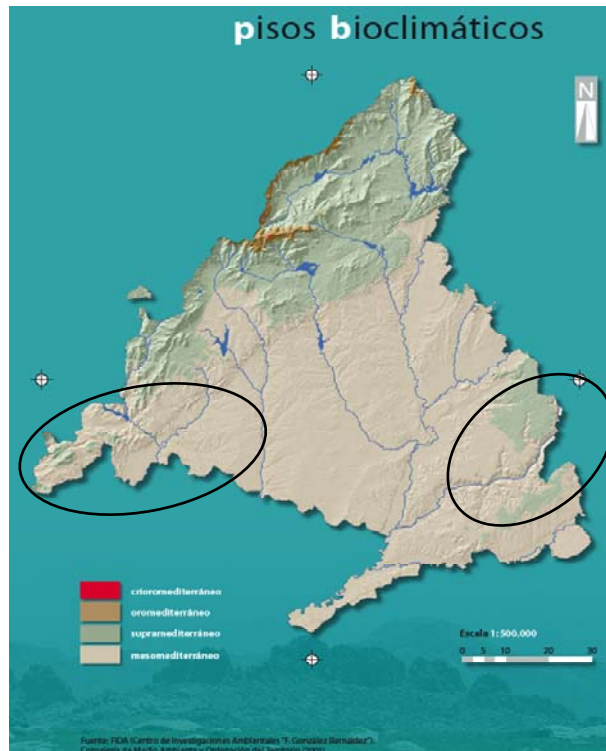


Figura 2.3: Pisos bioclimáticos (CAM, 2006)

La litología es variada, granitos (muestras 48, 49, 5 y 53), gneises (o zonas de transición entre ambas.; muestras 47, 52, 51, 54 y 55) y arcosas (muestras 46, 27 y 37). Los suelos son, en su mayoría, Cambisoles de diferente tipo (CAM, 2006).

En cuanto al relieve, la zona más oriental (Villamanta y Villanueva) está a unos 400-600 m de altitud y el resto entre 600 y 800 m. La pendiente es baja en la parte oriental (0-3%) y algo mayor en la oriental (3-12 %). Es una zona de transición entre la Sierra (Gredos) y la depresión o llanura del Tajo (CAM, 2006).

La climatología está definida por un piso bioclimático de carácter mesomediterráneo (Rivas Martínez, 1987) a excepción de una pequeña zona en Las Rozas de Puerto Real y Cenicientos que, coincidiendo con la cercanía a la Sierra y zonas de mayor altitud, presentan un clima de carácter supramediterráneo (Figura 2.3). Tienen una temperatura media anual superior a 13°C exceptuando las zonas más altas con 12-13° C de media anual. La precipitación media va desde 400-500mm (Aldea del Fresno) a 600-800mm en el resto (CAM, 2006).

2.2. Métodos analíticos

Las muestras, de acuerdo con los métodos para análisis de suelos (ISRIC, 1993), se secaron a temperatura ambiente y se tamizaron a través de una malla de 2mm para separar la “tierra fina”. Sobre ésta fracción se han realizado los diferentes análisis para su caracterización edáfica y se ha llevado a cabo el método experimental de contaminación con Pb y Cd.

- Color

Se ha determinado el color de los suelos en húmedo y en seco mediante la tabla de colores Munsell (1954).

- pH

Se ha determinado el pH en una suspensión de suelo en agua y en cloruro potásico (1M) en relación suelo:solución de 1:2,5 (ISRIC, 1993). La determinación se realiza en un pHmetro Metrohm 632.

- Materia orgánica

El carbono orgánico se ha determinado según el método propuesto por Walkley y Black, por oxidación del carbono orgánico con dicromato potásico en medio ácido y valoración del exceso de dicromato no reducido con sal de Mohr (ISRIC, 1993). La valoración se realiza en Methrom Dosimet 665 e Impulsomat 614.

El resultado se expresa en porcentajes. A partir del porcentaje de carbono orgánico se ha calculado el porcentaje en materia orgánica multiplicando el dato de carbono por el factor de Van Bemmelen (1,72).

- Análisis granulométrico

La textura se ha determinado mediante dispersión y fraccionamiento por tamaños de las partículas minerales que forman la tierra fina, de acuerdo a los siguientes diámetros:

2 mm > \emptyset > 0,2 mm	arena gruesa
0,2 mm > \emptyset > 0,02 mm	arena fina
0,02 > \emptyset > 0,002 mm	limo
\emptyset < 0,002 mm	arcilla

La arena gruesa se ha separado mediante tamizado en húmedo a través de un tamiz de 0,2 mm de luz de malla. La arena fina, limo y arcilla se han separado mediante sedimentación discontinua de las partículas. Las fracciones limo y arcilla se han obtenido por el método de la Pipeta de Robinson. La separación de la arena fina se ha realizado directamente por sedimentación y decantación.

La cuantificación de las fracciones separadas se ha realizado pesándolas, tras someterlas a secado en estufa. Posteriormente se han calculado los porcentajes relativos de cada fracción y mediante el triángulo de texturas (USDA, 1995) se ha hallado la Clase Textural.

- Fracción arcilla

La extracción de arcilla se realiza tras dispersar las muestras con hidróxido amónico mediante sedimentación controlada. La muestra obtenida se trata con peróxido de hidrógeno para eliminar la materia orgánica.

Mediante la difracción de rayos X (PHILIPS X PERTMPD con radiación $K\alpha$ de Cu) se han identificado los minerales laminares y no laminares existentes en la fracción arcilla. A partir de los difractogramas obtenidos (Kahle *et al.*, 2002) se ha establecido la composición mineralógica semicuantitativa de las muestras. Los difractogramas se han obtenido sobre preparaciones de agregados orientados, y calcinados a 550° durante 2 horas.

- Capacidad de intercambio catiónico y bases de cambio

Se ha realizado mediante el procedimiento descrito por ISRIC (ISRIC, 1993). Consiste en tratar el suelo con acetato amónico, 1M (pH 7) de tal modo que se reemplace a los cationes adsorbidos (Na, K, Ca y Mg) y el complejo de cambio quede saturado con el catión amonio. Posteriormente se desplaza el amonio adsorbido con una solución de acetato sódico. Se valora el amonio desplazado, calculando la capacidad total de cambio, T. La determinación de los cationes divalentes (Ca y Mg) se realiza por espectrofotometría de absorción atómica (PHILIPS modelo PU9100X). La determinación de los iones monovalentes (Na y K) se realiza por fometría de llama (SHERWOOD modelo 410).

A partir de los datos analíticos se ha estimado la saturación en bases (V). Es un indicador de la riqueza en bases del suelo y representa el porcentaje en bases cambiables del complejo de cambio. Se determina a partir de los valores de la capacidad de cambio (T) y del contenido en cationes de cambio (S) y se estima de acuerdo a la fórmula

$$V = 100 S/T$$

Tanto la capacidad de cambio como las bases de cambio se expresan en centimoles de carga positiva por kg de suelo ($\text{cmol}_+ \text{kg}^{-1}$).

- Carbonato cálcico equivalente

La determinación del carbonato cálcico equivalente (contenido total de carbonatos expresado en %CaCO₃) se ha realizado mediante el procedimiento descrito por Guitián y Carballas (1976). Se realiza con el calcímetro de Bernard por gasometría, midiendo el CO₂ desprendido en la reacción entre la muestra de suelo y ácido clorhídrico.

- Caliza activa

La caliza activa se considera a la caliza de la fracción más fina (< 50 µm) por ser la más activa químicamente, y se determina en suelos cuando el porcentaje en carbonatos es superior al 12%. Se ha utilizado el método Drouineau consistente en hacer reaccionar el suelo con oxalato amónico en medio ácido (sulfúrico), determinando el exceso de oxalato por valoración con permanganato potásico (Duchafour, 1975). La cantidad de caliza activa se deduce de la diferencia entre el oxalato amónico añadido y el exceso de oxalato que ha reaccionado con el permanganato. Los resultados se expresan en gramos de caliza activa por kilogramo de suelo.

- Determinación de óxidos amorfos y cristalinos de hierro y manganeso

Amorfos: La extracción de los óxidos de Fe y Mn amorfos se realiza tratando la muestra con una solución de Tamm (ácido oxálico y oxalato amónico a pH 3,2) para la disolución de los óxidos.

Cristalinos: La extracción de los óxidos de Fe y Mn cristalinos se realiza mediante el procedimiento de Mehra y Jackson (Mehra y Jackson, 1960) sometiendo a la muestra a una extracción con solución de citrato sódico, bicarbonato sódico y ditionito.

La determinación de Fe y Mn se realiza mediante Absorción Atómica (PHILIPS modelo PU9100X).

2.3. Contaminación de muestras con Pb y Cd: Modelo experimental

Los estudios realizados para analizar las interacciones entre los metales y los componentes edáficos van desde estudios en campo, con suelos contaminados por actividades antrópicas y presencia de uno o varios contaminantes, a estudios en laboratorio con muestras de suelos y contaminaciones mono o multimetal a diferentes concentraciones (Lacalle Pareja *et al.*, 2000; Veeresh *et al.*, 2003; Sipos *et al.*, 2005; Fernández Covelo *et al.*, 2007; Sipos *et al.*, 2008). En este estudio se ha trabajado con muestras de suelos tomadas sobre diferentes sustratos, a las que se les ha añadido Pb y Cd separadamente, y a diferentes concentraciones.

El procedimiento de contaminación realizado ha consistido en contaminar las muestras de suelo previamente tamizadas (fracción <2mm) con solución contaminante en relación 1:10, suelo:solución contaminante (Amacher *et al.*, 1986). Tras agitar, se ha dejado en contacto suelo-solución durante 24 horas para alcanzar el equilibrio (Estañ *et al.*, 1984). Se centrifuga y se extrae el líquido sobrenadante por decantación. En la solución extraída se determina la concentración del metal contaminante por absorción atómica (PHILIPS modelo PU9100X), obteniéndose así el metal no sorbido, existente en la solución, respecto al metal añadido. La diferencia entre metal añadido y metal que queda en solución será el metal retenido en el suelo. Posteriormente, la muestra se somete a extracción química secuencial (Tessier, 1979).

Las muestras han sido contaminadas con Pb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) y Cd ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), de forma independiente y a distintas concentraciones. Los niveles de Pb añadido han sido de 500, 1000, 2000, 4000, 5000, 6000 y 7000 mg de Pb kg^{-1} de suelo, y los niveles de Cd añadido han sido de 100, 200, 400, 800 y 1000 mg de Cd kg^{-1} de suelo.

2.4. EXTRACCIÓN QUÍMICA SECUENCIAL

Los metales pesados se encuentran en los suelos en diferentes formas químicas y con diferentes tipos de unión a los componentes edáficos. En suelos no contaminados suelen encontrarse formando parte de silicatos y otros minerales, con uniones relativamente estables (Adriano, 1986; Kabata-Pendias y Pendias, 1992). En los suelos contaminados además están unidos a otros componentes del suelo, mediante uniones menos estables (Elkhatib *et al.*, 1991; Rauret *et al.*, 1998).

El reparto de los metales pesados entre los componentes edáficos, su movilización y biodisponibilidad que presentan dependen de su concentración en el suelo y de la forma en la que estén asociados a sus componentes (Veeresh *et al.*, 2003). Y aunque en los sistemas naturales la movilidad y distribución de los metales pesados es consecuencia en parte de la forma química de estos elementos, son las características físico-químicas y biológicas del sistema, las que condicionan los niveles de disolución de los contaminantes metálicos, ya sea por procesos de sorción-desorción o reacciones de disolución-precipitación. Es decir, los iones metálicos en los suelos están repartidos entre las distintas fases (materia orgánica, óxidos de Mn y Fe, minerales de la arcilla, carbonatos y sulfuros) como resultado de procesos de intercambio iónico, formación de complejos de esfera interna o esfera externa, precipitación y co-precipitación.

Para valorar el riesgo asociado a un suelo contaminado con metales pesados es necesario conocer, tanto la capacidad del suelo para actuar como “sumidero”, como la capacidad potencial de movilizar dichos contaminantes. Como la ecotoxicidad de los metales pesados depende en gran medida de la forma en que se encuentre el metal y de las uniones que

tenga con los componentes del suelo, en los estudios ambientales realizados para predecir el impacto de una contaminación por metales pesados, es necesario conocer la dinámica del metal en el medio, y por tanto las formas químicas presentes y las uniones con los componentes edáficos (Pueyo *et al.*, 2003).

Se suele considerar que la fracción intercambiable corresponde a la forma de metal más disponible para la absorción por plantas, y puede ser liberada por un simple cambio de la fuerza iónica en el medio; el metal unido a carbonatos es sensible a los cambios de pH y puede ser liberado cuando éste disminuye; la fracción de metal unida a óxidos de Fe-Mn y materia orgánica puede ser movilizada cuando aumenta las condiciones de reducción u oxidación en el medio; y la fracción asociada a la fracción residual sólo se moviliza, a largo plazo, como resultado de la meteorización (Filgueiras *et al.*, 2002).

Aunque es importante saber la forma en que se encuentra el metal en el medio para cualquier análisis ambiental, es complicado identificar todas las formas/especies de un elemento que hay en una muestra y, cuyo conjunto, constituye la concentración total del metal (Gupta *et al.*, 1996). En algunas ocasiones se intenta identificar la cantidad de una especie que se reconoce de interés, mediante técnicas “no invasivas”, como la espectrometría o potenciometría (Sauvé *et al.*, 1997, 2000; Cancès *et al.*, 2003; Siposet *et al.*, 2008). Las limitaciones analíticas para identificar especies concretas llevan a tratar de identificar y cuantificar clases o grupos de especies, mediante fraccionamientos basados en las características de las especies químicas: tamaño, solubilidad, afinidad, carga e hidrofobia (Templeton *et al.*, 2000).

Una de las técnicas de fraccionamiento más utilizadas en estudios ambientales es la basada en la solubilización de los metales unidos a los componentes de la matriz edáfica (carbonatos, óxidos, materia orgánica y matriz silicatada). Esta técnica consiste en la aplicación de extractantes con diferentes capacidades de extracción, que actuarán en función de su afinidad por las diferentes fracciones, disolviéndolas y liberando el metal asociado. Se pueden utilizar métodos de extracción química simple y métodos de extracción química secuencial.

Las extracciones simples suelen aplicarse a estudios de biodisponibilidad (Cala y Sanchidrián, 1989; Edwards *et al.*, 1998; Esnaola y Millán, 1998; Chen *et al.*, 2000; González *et al.*, 2000; Pérez *et al.*, 2000; González *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2002; Baker *et al.*, 2003; Meers *et al.*, 2007b; Semenzin *et al.*, 2007), factores de transferencia suelo-planta (Moreno *et al.*, 1992, 1994, 1995; Esser, 1996; Meneses *et al.*, 1999; Krauss *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2004; Chojnacka *et al.*, 2005; Watmough *et al.*, 2005; Rieuwerts *et al.*, 2006), contaminación y toxicidad (Ure *et al.*, 1996; Aucejo, 1997; Tobías *et al.*, 1997; Papassiopi *et al.*, 1999; Rooney *et al.*, 1999; Theodoratos *et al.*, 2000; Conder *et al.*, 2001; Shen *et al.*, 2001; Sun *et al.*, 2001 a,b; Palacios *et al.*, 2002; Degryse *et al.*, 2003; Stuczynski *et al.*, 2003; Sastre *et al.*, 2004; Steinnes *et al.*, 2005) y evaluación de riesgos a corto-medio plazo

(Temminghoff *et al.*, 1995; François *et al.*, 2004). Suelen emplearse reactivos suaves, normalmente soluciones no tamponadas de sales, para extraer el metal unido en forma cambiante ya que es la fracción que se considera efectiva en la absorción vegetal (McGrath, 1996; Sauvé *et al.*, 1997). Los llamados reactivos suaves incluyen ácidos diluidos, sales no tamponadas y agentes quelantes (Tabla 2.1). Las sales neutras normalmente extraen la fracción de cambio; los ácidos diluidos actúan sobre la fracción de cambio, carbonatos, óxidos de Mn y Fe y materia orgánica; los agentes quelantes extraen la fracción de cambio así como complejos de materia orgánica y el metal unido a los oxihidróxidos (Rauret, 1998). También se utilizan sales tamponadas y agentes complejantes, por su capacidad de formar compuestos solubles en agua muy estables, con una amplia gama de cationes divalentes.

Tabla 2.1: Reactivos utilizados en extracciones simples (Rauret, 1998)

Grupo	Tipo de reactivo
Extracción ácida	HNO ₃ , 0.43-2 mol l ⁻¹
	Agua regia
	HCl , 0.1-1 mol l ⁻¹
	CH ₃ COOH , 0.1 1 mol l ⁻¹
Agentes quelantes	Melich 1: HCl , 0.05 mol l ⁻¹ + H ₂ SO ₄ , 0.0125 1 mol l ⁻¹
	EDTA , 0.01-0.05 mol l ⁻¹ a diferentes pH
	DTPA , 0.005 mol l ⁻¹ + TEA , 0.1 1 mol l ⁻¹
	CaCl ₂ , 0.01 mol l ⁻¹
	CH ₃ COOH , 0.02 mol l ⁻¹ , NH ₄ F , 0.015 mol l ⁻¹ , HNO ₃ , 0.013 mol l ⁻¹ , EDTA , 0.001 mol l ⁻¹
Solución salina tamponada	NH ₄ -acetato, ácido acético a pH=7; 1 mol l ⁻¹
	NH ₄ acetato, ácido acético a pH=4.8; 1 mol l ⁻¹
Solución salina no tamponada	CaCl ₂ , 0.1 mol l ⁻¹ ; CaCl ₂ , 0.05 mol l ⁻¹ ; CaCl ₂ , 0.01 mol l ⁻¹
	NaNO ₃ , 0.1 mol l ⁻¹
	NH ₄ NO ₃ , 0.1 mol l ⁻¹
	AlCl ₃ , 0.3 mol l ⁻¹
	BaCl ₂ , 0.1 mol l ⁻¹

Sin embargo el mayor problema de este procedimiento de extracción simple, es la falta de consenso en el uso de reactivo, pues dependiendo de los autores y de las condiciones de la experimentación o estudio, se emplean muy diversos reactivos (Chen y Ma, 2001; Pueyo *et al.*, 2004; Meers *et al.*, 2007a). Algunos países han intentado establecer protocolos para el estudio del metal biodisponible (Tabla 2.2) e incluso organismos internacionales, como el BCR, han intentado establecer un protocolo de extracción (Quevauviller *et al.*, 1996; Quevauviller, 1998), pero no hay suficientes resultados acerca del empleo de estos reactivos cuando se aplican a diferentes tipos de suelos y diferentes metales, como para que pueda ser aceptado alguno de los métodos propuestos.

En las extracciones secuenciales, el número de extracciones y la elección del reactivo dependen del objetivo y de las características físico-químicas de la muestra, aunque casi todos los procedimientos de extracción secuencial separan: metal soluble en agua y medio ácido, metal intercambiable, fracción reducible o metal unido a óxidos de Fe y Mn, fracción oxidable o metal unido a materia orgánica y azufre, y metal residual o unido a los silicatos. Normalmente, los metales extraídos de las fracciones intercambiables y las solubles en ácidos, son las consideradas efectivas y potencialmente biodisponibles, mientras que las fracciones reducibles y oxidables son relativamente estables en condiciones normales del suelo.

Tabla 2.2: Reactivos utilizados por diferentes países para extracciones simples (Rauret, 1998)

	Método	
Alemania	1 ml l ⁻¹ NH ₄ NO ₃	Determinación de elementos traza móviles
Francia	0.01 mol l ⁻¹ Na ₂ - EDTA + 1 mol l ⁻¹ CH ₃ COONH ₄ 0.02 a pH=7 0.03 DTPA 0.005 mol l ⁻¹ + TEA 0.1 mol l ⁻¹ + 0.04 CaCl ₂ 0.01 mol l ⁻¹ a pH=7.3 0.02 mol l ⁻¹ EDTA + 0.5 mol l ⁻¹ CH ₃ COONH ₄ a pH=4.6	Valoración de Cu, Zn y Mn disponible para cuestiones de fertilización
Italia	DTPA 0.005 mol l ⁻¹ + TEA 0.1 mol l ⁻¹ +CaCl ₂ 0.01 mol l ⁻¹ a pH=7.3	Valoración de Cu, Zn, Fé y Mn en suelos ácidos
Holanda	CaCl ₂ 0.1 mol l ⁻¹	Disponibilidad y movilidad de metales pesados para evaluación de suelos contaminados
Suiza	NaNO ₃ 0.1 mol l ⁻¹	Determinación de metales solubles para evaluación de riesgo ecotoxicológico
Reino Unido	EDTA 0.05 mol l ⁻¹ a pH=4	Valoración de Cu disponible

Como el objetivo de las extracciones secuenciales es identificar las diferentes formas metálicas en los suelos mediante el fraccionamiento químico, los reactivos empleados en estos procedimientos de extracción, ya sea simple o secuencial, deberían ser suficientemente selectivos. Sin embargo, no se conocen reactivos de afinidad específica por las distintas especies metálicas, y esto ha originado que los procedimientos de extracción secuencial que se aplican estén descritos de acuerdo a los criterios de los investigadores y de las características experimentales, por lo que se han empleado multitud de procedimientos de extracción (Asami *et al.*, 1995; Pérez del Villar *et al.*, 2002; Tokahoglu *et al.*, 2003).

Los métodos de extracción secuencial presentan diferencias, tanto en las etapas de extracción como en el tipo de reactivos empleados. Sin embargo, hay bastante acuerdo en las técnicas de extracción para la fracción intercambiable y la asociada a carbonatos, y mayores diferencias en la extracción de las fases menos móviles, sobre todo en la que afecta a la materia orgánica, debido a que los reactivos extractantes no son claramente

selectivos (Rauret *et al.*, 1999; Maíz *et al.*, 2000; Pueyo *et al.*, 2003; Sahuquillo *et al.*, 2003) hasta tal punto, que incluso su cambio de orden en la secuencia de extracción puede dar resultados diferentes (Kim y McBride, 2006).

Las extracciones secuenciales vienen aplicándose desde hace más de 25 años, siendo la propuesta por Tessier en 1979 una de las más ampliamente utilizadas (Keller y Védy, 1994; Hawkins *et al.*, 1995; McGrath, 1996; Ma y Rao, 1997; Gálvez-Cloutier y Dubé, 1998; Stalikas *et al.*, 1999; Tack y Verloo, 1999; Illera *et al.*, 2000; Lacalle Pareja *et al.*, 2000; Maíz *et al.*, 2000; Minkina *et al.*, 2000; Plassard *et al.*, 2000; Cala y Kunimine, 2003; Cao *et al.*, 2003; Zwonitzer *et al.*, 2003; Lu *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2006; Mouni *et al.*, 2009). Sin embargo, y al igual que ocurre con la extracción simple, la falta de especificidad de los reactivos por las formas químicas o uniones específicas entre metales y suelos, y la necesidad de adaptar las extracciones a las condiciones de la experimentación, ha hecho que se hayan descrito multitud de procedimientos que se diferencian tanto en el tipo de reactivos empleados, como en el número de etapas o la secuencia de las mismas (Bhagwanani y Lett, 1993; González *et al.*, 1994; Canet *et al.*, 1998; Narwal y Singh, 1998; Ahnstrom y Parker, 1999; Schwarz *et al.*, 1999; Walter y Cuevas, 1999; Pichtel *et al.*, 2000; Barona *et al.*, 2001; Emmanuel y Erel, 2002; Krishnamurti y Naidu, 2003; Fendorf *et al.*, 2004; Renella *et al.*, 2004; Pérez González *et al.*, 2005; Remon *et al.*, 2005; Rajaie *et al.*, 2006).

Una extracción secuencial puede dividirse en las siguientes etapas (Tessier *et al.*, 1979; Filgueiras *et al.*, 2002; Hlavay *et al.*, 2004), según las fracciones obtenidas :

Fracción soluble en agua: La extracción con agua es la primera en realizarse y suele ser casi despreciable (incluso por debajo de los límites de detección). Esta fase la constituyen las especies solubles en agua, formadas por iones libres e iones complejados con materia orgánica y otros constituyentes, correspondiendo a la forma más móvil y disponible.

Fracción de cambio: Esta fracción incluye los metales retenidos por adsorción débil en la superficie sólida. Son los metales que pueden ser liberados por procesos de intercambio iónico. Cambios en la composición iónica, reacciones que influyan en sorción-desorción, o disminución del pH pueden causar la removilización de los metales de esta fracción. Los iones metálicos intercambiables son los que se liberan más rápidamente al medio ambiente, y en algunos estudios presentan buenas correlaciones con la absorción vegetal (Pichtel *et al.*, 2000; Remon *et al.*, 2005).

Los reactivos que se emplean en esta fase son sales de ácidos o bases fuertes, o ácidos o bases débiles a pH 7. Entre los reactivos más comunes están: MgCl₂ (1M), CaCl₂ (0.5M, 0.1M, 0.01M) CH₃COONH₄ (1M) y NH₄NO₃ (1M). Uno de los más empleados es el MgCl₂ (1M) que combina la fuerza del ión Mg²⁺ con la capacidad complejante del ión Cl⁻. Este reactivo además, no ataca la materia orgánica, los silicatos o los sulfuros, aunque se cree que puede llegar a disolver hasta un 3% de carbonatos liberando metales unidos a ellos

(Gleyzes *et al.*, 2002). La extracción con acetato amónico también ha sido empleada con frecuencia, aunque en principio cabría esperar una mayor efectividad de cambio de los cationes divalentes frente a los monovalentes. Por ejemplo, el NH_4^+ reemplaza los iones de los sitios de cambio entre capas de la vermiculita, siendo los complejos metálicos formados con los iones acetato, más estables que los formados con el ión cloro, en caso de utilizar MgCl_2 . Esto favorece el cambio y reduce la readsorción o precipitación de los metales extraídos (Gleyzes *et al.*, 2002).

Fracción soluble en ácido: Esta fracción es sensible a los cambios de pH y el metal se libera por disolución cuando el pH disminuye a 5. La fracción soluble en ácido suele contener los metales precipitados con carbonatos. La presencia de carbonatos en los suelos puede resultar importante por su capacidad de adsorber metales, cuando la materia orgánica y los óxidos de Fe-Mn son menos abundantes. Algunos de los reactivos empleados en esta fase son el CH_3COONa a pH 5 (1M) o el EDTA (0,05 M). Sin embargo estos reactivos no presentan una especificidad absoluta por los carbonatos, porque dependiendo de las características del suelo pueden no llegar a una disolución total de carbonatos, o pueden extraer también metal unido específicamente a la superficie de las arcillas, materia orgánica u oxihidróxidos de Fe (Tessier *et al.*, 1979; Gleyzes *et al.*, 2002; Sahuquillo *et al.*, 2003).

Fracción reducible: Los óxidos de Fe y Mn se pueden encontrar en grandes cantidades en algunos suelos y sedimentos, y se consideran los “sumideros” de metales pesados. Estos óxidos, que retienen los metales, se encuentran presentes como recubrimiento en las superficies minerales o como partículas. Pueden actuar sobre los metales por coprecipitación, adsorción, formación de complejos de superficie o intercambio iónico. Los reactivos empleados en esta fase son reactivos con alta capacidad de reducción y alta capacidad para atacar las formas cristalinas de los oxihidróxidos de Fe y Mn. La disolución de estos componentes se puede hacer en varias etapas, dependiendo de los reactivos empleados. Los más comunes son cloruro de hidroxilamina, ácido oxálico y ditionito sódico.

Fracción oxidable: Esta fracción corresponde al metal unido a la materia orgánica por complejación o bioacumulación. Los contaminantes metálicos asociados a la materia orgánica son muy estables y pueden permanecer en el medio por largos periodos de tiempo, pero también pueden ser liberados si la materia orgánica se descompone. La degradación de la materia orgánica en condiciones de oxidación, lleva a la liberación de los metales unidos a éste componente. Algunos métodos de extracción obtienen esta fracción antes de la fracción oxidada, antes de la fracción de carbonatos, o después de cualquiera de las dos anteriores. El reactivo más utilizado es H_2O_2 diluida en una solución de ácido nítrico, para prevenir la formación de hidróxidos de Fe a pH más altos. A pesar de ser uno de los reactivos más comunes carece de una especificidad absoluta, puesto que no llega a disolver la totalidad de la materia orgánica o puede llegar a disolver sulfuros (Gleyzes *et al.*, 2002).

Fracción residual: Esta fracción corresponde al metal presente en los minerales primarios y secundarios. Su liberación se obtiene tras una digestión con ácidos fuertes como HF, HClO₄, HCl y HNO₃.

Se han propuesto muchos esquemas de extracción que se diferencian en los reactivos empleados y en el número de extracciones aplicadas (Tessier *et al.*, 1979; Ure *et al.*, 1993; Rauret *et al.*, 1999; Sahuquillo *et al.*, 2002; Voegelin y Kretzschmar, 2003; Sánchez *et al.*, 2005). La amplia variedad de procedimientos impide que los resultados sean comparables. Por ello en 1987 la Comisión Europea lidera la iniciativa de proponer un procedimiento armonizado, que pudiera aplicarse a la extracción selectiva de los metales en los suelos y sedimentos, dando lugar a la extracción secuencial del BCR (Ure *et al.*, 1993)

El BCR (Ure *et al.*, 1993) definió un procedimiento de extracción secuencial de tres etapas en donde se diferencian: (i) fracción de cambio y unida a carbonatos; (ii) metales unidos a compuestos de Fe y Mn fácil y moderadamente reducibles; (iii) metales asociados a materia orgánica y sulfuros. Este procedimiento fue modificado posteriormente (Sahuquillo, 2002) tras pruebas entre laboratorios (Rauret *et al.*, 1999) y ha sido utilizado por muchos autores en estudios ambientales (Martín *et al.*, 1998; Singh *et al.*, 1998; Petit y Rucandio, 1999; Jiménez *et al.*, 2000; Fernández *et al.*, 2004; Sánchez *et al.*, 2005), de contaminación (Kaasalainen y Yli-Halla, 2003) y comparativamente con la Tessier (Hlavay *et al.*, 2004). Sin embargo y como ocurre con este tipo de técnicas, aunque se propuso para armonizar los procedimientos y poder comparar los resultados, algunos autores identifican limitaciones, como el hecho de que en el primer paso se sobreestima el metal móvil, pues se extrae el metal de cambio y el soluble en ácido, considerado potencialmente movilizable (Anderson *et al.*, 2000), o porque el acético no se considera un extractante adecuado para suelos carbonatados, porque disuelve carbonatos aunque no en su totalidad (Vidal *et al.*, 2005) y sin discriminar entre fracciones de carbonatos (Perez Sirvent, 1996; Renella *et al.*, 2004), o que en la fracción residual quede más metal que cuando se utiliza otro procedimiento, como el de Tessier (Tokahoglu *et al.*, 2003).

A pesar de todos los inconvenientes que presenta la poca selectividad (especificidad) de los reactivos utilizados en las extracciones secuenciales, se reconoce la utilidad de estos procedimientos para estudiar el reparto de los metales entre las diferentes fracciones del suelo, e identificar y valorar en qué reservorios del suelo se encuentran los metales, y qué parte de metal sería móvil o movilizable ante cambios en las condiciones físico-químicas del medio (pH, uso del suelo, etc) (Cabral y Lefevre, 1998; Rauret *et al.*, 1998; Anderson *et al.*, 2000; Hlavay *et al.*, 2004; Sánchez *et al.*, 2005; Cappuyns *et al.*, 2007). La interpretación de los resultados obtenidos en cada etapa de la extracción debe hacerse con las precauciones lógicas de saber la no especificidad absoluta de los reactivos por los componentes edáficos que se están disolviendo, por lo que ésta interpretación debe basarse prioritariamente en la acción del reactivo empleado, más que en la fracción edáfica atacada (Li *et al.*, 2001;

Gleyzes *et al.*, 2002; Hlavay *et al.*, 2004). Tampoco hay que olvidar que este tipo de estudios indica el tipo de uniones o reacciones que puedan darse entre el metal y los componentes edáficos, pero no aporta información sobre la cinética de las mismas (McLean *et al.*, 1992)

Método de Extracción Secuencial aplicado

En el presente trabajo se ha utilizado el procedimiento de extracción secuencial (Tessier *et al.*, 1979), representado en la Figura 2.4, en donde se diferencian las siguientes fracciones:

Fracción 1. Metales en forma soluble y de cambio: Determina los metales adsorbidos a componentes del suelo (arcillas, oxihidroxidos de hierro y manganeso, materia orgánica). El reactivo más común para los estudios de capacidad de intercambio es el acetato amónico a pH 7. Sin embargo, dado que este reactivo tiene la capacidad de atacar la fracción carbonatada (Fracción 2) se ha utilizado el cloruro magnésico 1M a pH 7.

Fracción 2. Metales unidos a carbonatos y/o extraíbles a pH 5: Determina el metal unido a carbonatos aunque puede extraer algo de metal de otras fracciones. El extractante empleado para disolver la fracción carbonatada es generalmente el acetato sódico tamponado a pH 5 (solución de Morgan) con ácido acético. Este ajuste de pH es muy importante, ya que valores más ácidos pueden provocar una disolución parcial de los óxidos de Fe y Mn (Fracción 3).

En esta etapa, si el suelo es rico en carbonatos puede no llegarse a la disolución total de estos. Gleyzes *et al.* (2002) indica que esta extracción es válida para suelos con contenidos bajos en carbonatos pero que cuando el contenido es alto (>16%) no se da una disolución completa de los carbonatos (en sedimentos), y puede llevar a sobreestimar el metal liberado en etapas posteriores. También se puede estar disolviendo metal no extraído en la etapa anterior y adsorbido en cargas dependientes de pH, unidos a arcillas, materia orgánica e hidróxidos de Fe.

Fracción 3. Metales unidos a óxidos de hierro y manganeso: Los óxidos de manganeso y de hierro pueden existir como nódulos, concreciones, cemento entre partículas o simplemente como recubrimiento de partículas. Estos óxidos son excelentes “atrapadores” de metales pesados aunque son inestables bajo condiciones reductoras.

En esta fracción se utiliza un extractante reductor que facilite el paso de óxidos a sus formas más solubles, liberando a la solución los metales asociados. El reactivo utilizado más comúnmente es el clorhidrato de hidroxilamina en ácido acético ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ al 25% en volumen en acético), en un tiempo adecuado de extracción que impida la posibilidad de atacar la fracción de metales pesados unida a materia orgánica y residual. Illera *et al.* (2000)

consideran que en esta fracción se puede estar extrayendo también aquellos metales unidos a carbonatos que no fueron disueltos en la fase anterior.

Fracción 4. Metales asociados a materia orgánica: En esta etapa se extraen los metales pesados unidos a la materia orgánica. El reactivo utilizado para la oxidación de la materia orgánica es el peróxido de hidrógeno,

Como con el H_2O_2 no se consigue realizar una completa oxidación de la materia orgánica, se suele adicionar al final del proceso ácido nítrico diluido. También suele emplearse al final del proceso una solución de acetato amónico como agente complejante para prevenir la adsorción de los metales pesados extraídos por otros componentes oxidados.

Fracción 5. Residual: Es la fracción que queda después de haber extraído las fracciones anteriores. La parte residual se compone de los metales que forman parte de la estructura de minerales primarios y secundarios. Estos metales tienen una liberación muy lenta debido a la forma en que se encuentran.

El procedimiento habitual de extracción es el de la digestión ácida con ácido fluorhídrico y ácido perclórico concentrados. Sin embargo en el procedimiento aplicado en este trabajo, esta fase se ha calculado hallando la diferencia entre el metal sorbido de la solución contaminante y la suma de las fracciones extraídas en todas las etapas de la extracción secuencial.

2.5. Análisis Estadístico

Para realizar el análisis de datos se aplican herramientas estadísticas que permitan trabajar con las distintas variables, con el objetivo de obtener una interpretación ambiental de los resultados del estudio (Jordan *et al.*, 1998; Kalähne *et al.*, 2000; Sena *et al.*, 2002; Shaw, 2003; Vega *et al.*, 2009b).

En el análisis univariante de las variables edáficas y de las variables de contaminación se utilizarán estadísticos descriptivos, con el fin de condensar la información y poder realizar el análisis de forma más simplificada a partir de valores de máximos, mínimos, medias y errores. Como primera aproximación al análisis multivariante se emplearán tests de correlaciones bivariadas para comprobar las relaciones entre variables edáficas y variables del estudio de contaminación. Para el análisis del conjunto de datos y de sus múltiples variables se aplican técnicas de análisis de conglomerados, con el objetivo de identificar conjuntos de muestras similares.

Se han utilizado los programas SPSS 11.5 y Statgraphics PLUS 5.0.

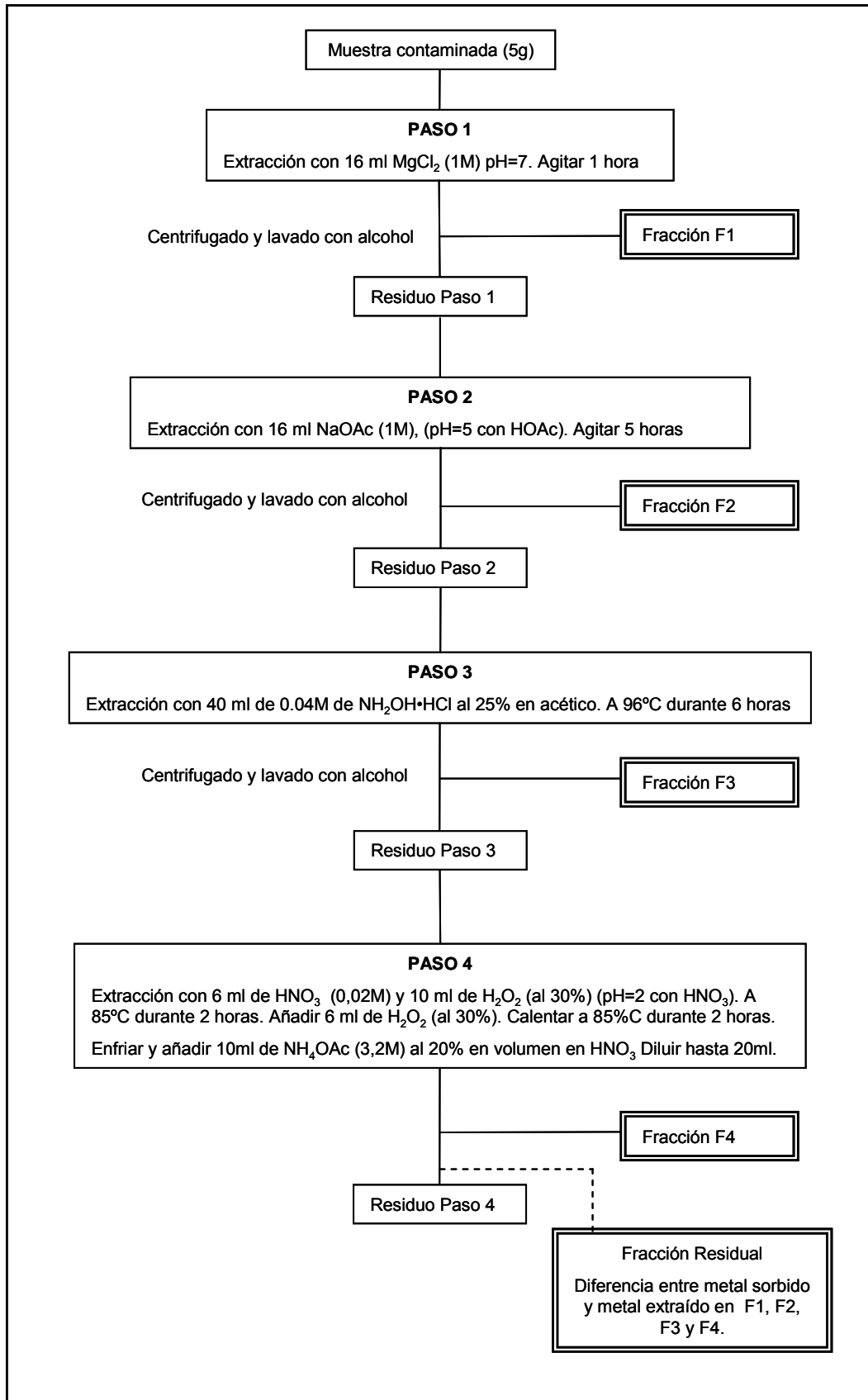


Figura 2.4: Esquema del procedimiento utilizado para la extracción secuencial de Pb y Cd

Capítulo 3

Características Edáficas

3. CARACTERÍSTICAS EDÁFICAS

Para la caracterización de las muestras de suelos del estudio, se han realizado las siguientes determinaciones: pH, textura, materia orgánica, carbonatos, caliza activa, óxidos de Fe y Mn, cationes de cambio, capacidad de intercambio iónico y saturación.

Objetivos del capítulo

- ✓ Conocer las características edáficas de muestras de suelos de la Comunidad Autónoma de Madrid sobre sustratos diferentes
- ✓ Agrupar las muestras de suelos de acuerdo al conjunto de sus características edáficas
- ✓ Identificar el nivel de similitud y diferencia entre los suelos del estudio de acuerdo a sus características edáficas

Se presentan los resultados de los análisis de los suelos según la característica analizada, iniciándose cada apartado con un breve resumen del papel de éste componente edáfico en la reacción del suelo y su interacción con los metales pesados. El análisis estadístico preliminar de datos se realiza a través de los descriptivos de medias, máximas y mínimas de los valores del conjunto de muestras y de los grupos independientes de muestras según pertenezcan a la zona Oeste o a la zona Este. Posteriormente, se han establecido correlaciones para ver qué características edáficas están relacionadas y se ha llevado a cabo un análisis jerárquico para agrupar las muestras más similares.

3.1. ANÁLISIS DE MUESTRAS

Se presentan los resultados de los análisis realizados de forma conjunta para todas las muestras, así como de forma independiente para dos grupos: 12 muestras de la zona Este y 12 muestras de la zona Oeste (Tabla I-2, Anexo I). Los datos de los análisis de cada componente por muestra de suelo se recogen en las Tablas I-1a y b del Anexo I.

Todas las muestras han sido tomadas en suelos de encinares, fuera del área de influencia directa de la encina y en superficies de pendiente mínima. Las muestras del Oeste se localizan en zonas de encinares, más o menos abiertos, sobre diferentes sustratos, granitos, esquistos y arcosas. En los perfiles muestreados se observa que varía el color, la textura parece similar y apenas hay presencia de elementos gruesos (Figura 3.1). Los primeros centímetros de los perfiles resultan homogéneos y presentan una capa de materia orgánica muy somera.

Las muestras del Este están situadas en zonas de manchas aisladas de encinas, rodeadas en su mayoría de cultivos de secano, y sobre sustrato calizo (Figura 3.1). Se observan diferencias en el color de los suelos, reflejando una diferente evolución. Hay suelos rojos, suelos cercanos a yesos y suelos claramente carbonatados. Los perfiles muestran elementos gruesos y homogeneidad en los primeros centímetros, con una fina capa de materia orgánica.

- pH

El pH, o reacción del suelo, influye en la estabilidad de los agregados del suelo, controla la disponibilidad de nutrientes para las plantas y los microorganismos del suelo, determina la naturaleza de las formas del metal en solución y, por tanto, el ciclo de los contaminantes afectando a su movilización, inmovilización y degradación en el suelo (Lindsay, 1979; Brady, 1986; McBride, 1994; Badawy *et al.* 2002; Jozefaciuk *et al.* 2002; Sauvé *et al.* 1997).

El pH del suelo, junto con el potencial redox, son las variables principales de los procesos geoquímicos como el intercambio iónico, la disolución/precipitación, la reducción/oxidación y las reacciones de complejación de elementos del suelo como los metales pesados. Un aumento de pH aumenta la sorción de metal debido a que se generan sedes de unión pH-dependientes en los coloides, se reduce la competición con los iones H⁺ y se produce un cambio en el estado de hidrólisis de los iones en disolución. Muchos metales pesados se vuelven más solubles en condiciones ácidas y tienden a desorberse o disolverse conforme descende el pH (Schwarz *et al.*, 1999). Por el contrario, al aumentar el pH se adsorben o precipitan hasta un cierto límite a partir del cual podría volver a darse una solubilización (Salomons y Stigliani, 1995).

El pH (H₂O) de las muestras presenta una media de 6,9, con un rango de variación entre 5,5 y 8,4 lo que indica que son suelos que van de fuertemente ácidos a moderadamente básicos (USDA, 1971). Cuando se analizan los pH dependiendo de la localización Oeste o Este, los rangos varían (Figura 3.2). En el Oeste los suelos tienen un pH medio de 5,9 y un rango entre 5,5 y 6,7 (de fuertemente ácidos a suelos neutros).

Los suelos del Este presentan una media de pH de 7,9 con un rango entre 7,6 y 8,4 (de medianamente a moderadamente básicos). Al realizar el test de t-Student se obtiene que la diferencia de la media de las muestras de ambas zonas son altamente significativas ($P \leq 0,001$).



Perfil 5 (Chapinería)



Perfil 117 (Nuevo Baztán)



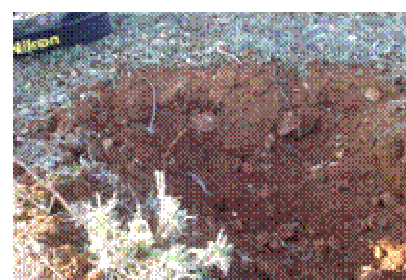
Perfil 37 (Villamanta)



Perfil 121 (Ambite)



Perfil 47 (San Martín de Valdeiglesias)



Perfil 133 (Carabaña)



Perfil 51 (San Martín de Valdeiglesias)



Perfil 105 (Carabaña)



Perfil 52 (Pelayos de la Presa)



Perfil 103 (Perales de Tajuña)

Figura 3.1: Imágenes de suelos muestreados en la zona Oeste (derecha de la figura) y zona Este (izquierda de la figura) de la Comunidad Autónoma de Madrid

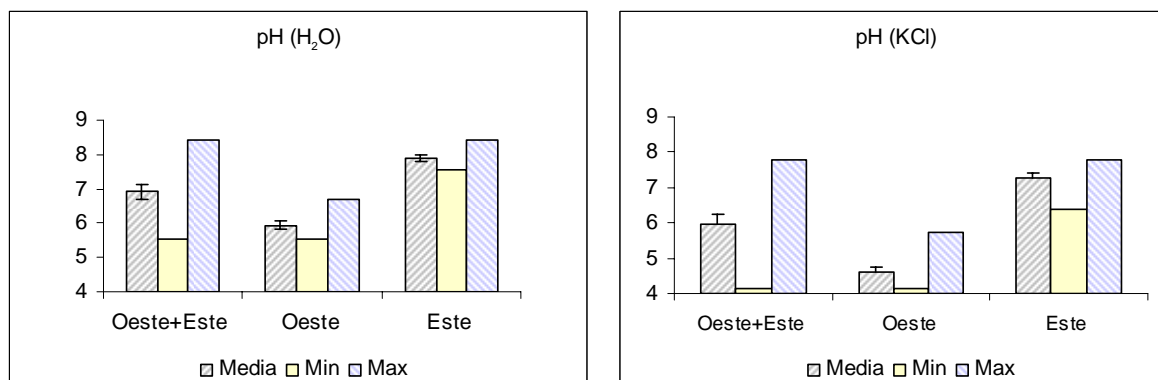


Figura 3.2: Máximas, mínimas y medias de pH (H₂O) y pH (KCl)

El pH (KCl) del conjunto de las 24 muestras presenta una media de 6,0, con un rango de variación entre 4,2 y 7,8. La zona Oeste tiene suelos con un pH medio de 4,6 y un rango entre 4,2 y 5,7. Mientras que los suelos de la zona Este presentan una media de pH de 7,3 con un rango entre 6,4 y 7,8. Al igual que ocurriría con el pH en agua, la diferencia de medias entre ambos grupos es altamente significativa (t -Student, $P \leq 0,001$).

Si se representan los datos de pH(H₂O) frente a los pH(KCl) de forma individual, se observa (Figura 3.3) que se diferencian dos grupos de suelos, acorde con su localización Este y Oeste, y que hay muestras de ambos grupos (105, 5, 37 y 54) con pH intermedios.

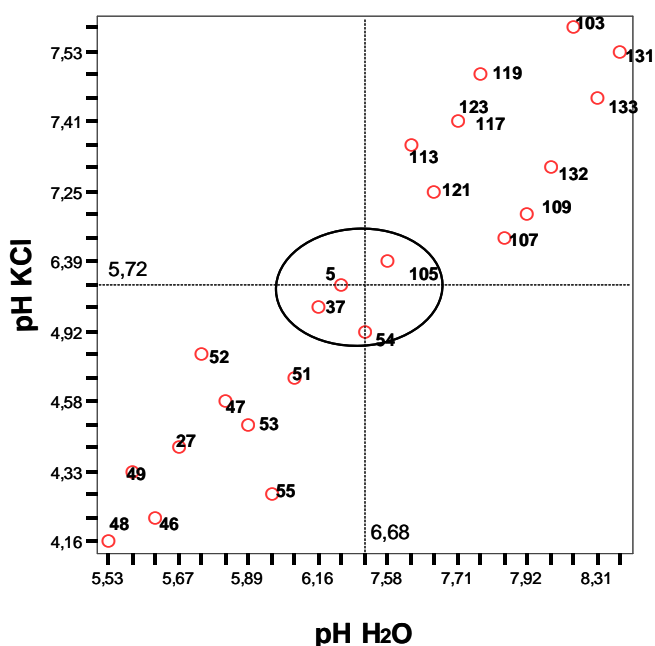


Figura 3.3: Valores de pH (H₂O) y pH (KCl) por muestras de suelo

En ambas zonas los valores de pH son superiores a los que indican Martínez y Motto (2000) por debajo de los cuales aumentaría la solubilidad del Pb: en zonas ácidas a pH inferior a 5.2 y en zonas calcáreas a pH inferior a 6.0.

- Textura

Conocer la granulometría del suelo permite justificar parte de sus propiedades fisicoquímicas (consistencia, aireación, hidromorfía, capacidad de cambio, etc), la vulnerabilidad a la erosión (partículas finas forman agregados más estables que las partículas gruesas que son de fácil arrastre) o a la contaminación (la presencia de arcilla otorga al suelo gran poder de amortiguación ante la contaminación por su capacidad de fijar e inmovilizar contaminantes) (Serrano *et al.*, 2005). La textura es una de las propiedades del suelo más estable y difícil de modificar por actuaciones antrópicas, lo que hace que sea una característica relevante a la hora de valorar la capacidad del suelo para amortiguar la toxicidad de contaminantes (Brady, 1996).

El análisis textural permite conocer los contenidos de las diferentes fracciones granulométricas que constituyen el suelo. La arena otorga al suelo gran porosidad y favorece la aireación, no siendo capaz de retener ni el agua, ni los iones disueltos en ella por lo que la proporción de metales pesados en suelos con texturas gruesas suele ser bajo (Moreno *et al.*, 1993). El limo confiere al suelo una menor permeabilidad y aireación que la arena, pero no tiene carácter coloidal y no forma agregados estructurales, además de tener baja capacidad para retener el agua y los iones. La arcilla, constituida por coloides, en contraste con las fracciones anteriores, tiene baja permeabilidad y alta capacidad de retener iones del sistema suelo-agua debido a su microporosidad y alta capacidad de intercambio iónico, quedando fijados los metales en sus posiciones de cambio o interlaminares (Bradl, 2004; Yong *et al.*, 1990). La capacidad de sorción de las arcillas viene determinada no solo por la cantidad de arcilla presente sino también por la composición mineralógica de la misma (Appel y Ma, 2002).

En el análisis de los datos granulométricos de las muestras los valores medios de arcilla, limo y arena, difieren en función de que el análisis se realice de forma conjunta para las 24 muestras o de forma separada para los dos grupos de muestras (Tabla 3.1).

Tabla 3.1: Porcentajes medios de contenidos en arena, limo y arcilla

(%)		Oeste+Este	Zona Oeste	Zona Este
Arcilla		20	6	33
Limo		10	7	13
Arena		70	87	54
Arena	Fina	30	26	35
	Gruesa	40	61	19

Los suelos de la zona Oeste presentan un elevado porcentaje en arena y muy bajos los valores de arcilla y limo. Sin embargo los suelos de la zona Este presentan un porcentaje medio de arena y un mayor porcentaje de arcilla. Ambos grupos presentan un conjunto homogéneo de muestras, si bien la muestra 103 (zona Este) tiene una textura mas similar a la de los suelos del Oeste (Figura 3.4) y la muestra 107 difiere ligeramente en su composición del resto de las muestras de su zona. Al aplicar el test de Student se obtiene que las diferencias entre las medias de ambas zonas son altamente significativas ($P \leq 0,001$) para la arena, la fracción gruesa de la arena, el limo y la arcilla; y significativas ($P \leq 0,05$) para la fracción fina de la arena.

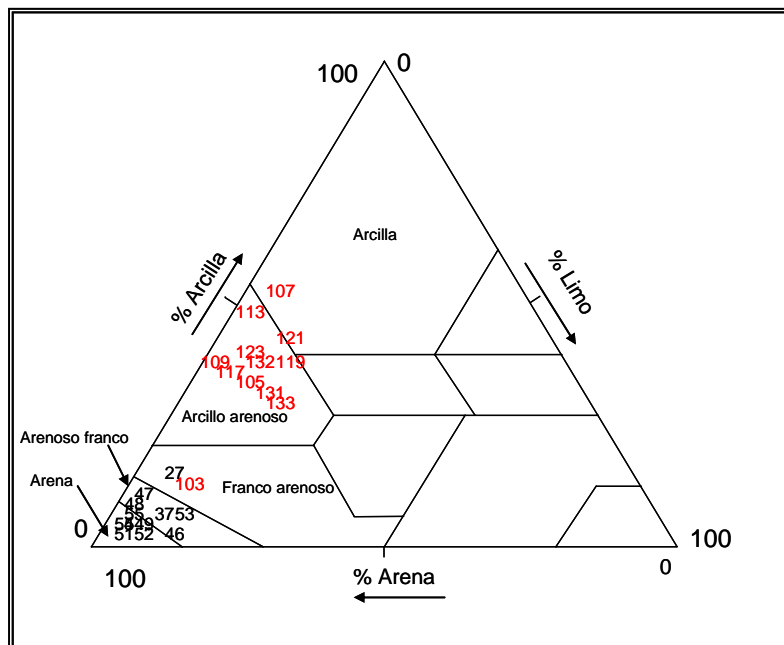


Figura 3.4: Triángulo de textura (USDA, 1995)

En relación con la fracción arena, la arena gruesa predomina en los suelos de la zona Oeste (3/4 partes del total de la fracción), mientras que la arena fina es la predominante en los suelos de la zona Este (2/3 del total de la fracción).

Las medias de los valores de las fracciones granulométricas indican que los suelos de la zona Este tienen una clase textural de tipo franco-arcillo-arenosa, mientras que las muestras de la zona Oeste son de tipo arenoso.

- Arcillas

Los suelos de la zona Oeste presentan contenidos en arcilla de un 6%, cuya composición mineralógica en función del material original es la siguiente:

En los suelos sobre cuarcitas:

Mica-ilita >> Caolinita > Interestratificados > Clorita

Cuarzo >> Feldespatos

En los suelos sobre granitos se han identificado tres asociaciones:

(i) Vermiculita >> Mica-ilita, Interestratificados, Caolinita

Cristobalita > Cuarzo > Feldespatos, Óxidos

(ii) Mica-ilita >> Caolinita >> Vermiculita

Cuarzo > Feldespatos, Cristobalita

(iii) Mica-ilita > Vermiculita, Caolinita

Cristobalita >> Cuarzo, Feldespatos, Óxidos

En los suelos sobre esquistos:

Mica-ilita >> Caolinita > Vermiculita, Interestratificados

Cuarzo, Cristobalita >> Óxidos, Feldespatos

Los suelos de la zona Este presentan un contenido medio de arcilla del 33%, identificándose dos asociaciones de minerales según la presencia o no, de esmectita y yeso.

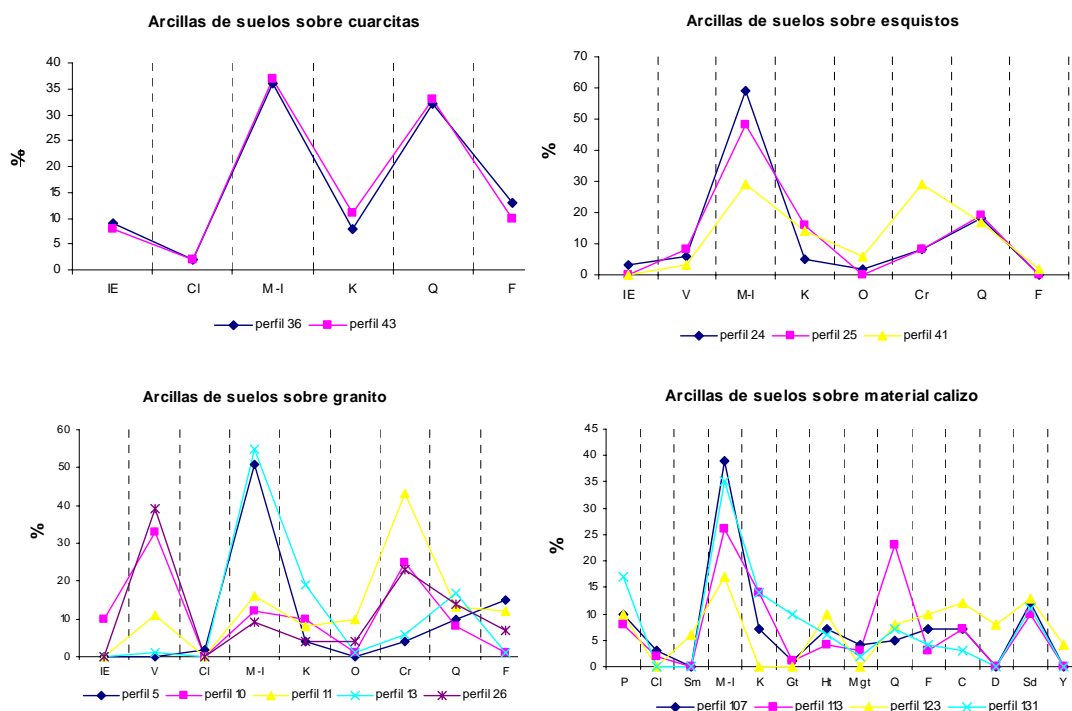
(i) Mica-ilita > Paligorskita, > Esmectita

Óxidos > Siderita, Calcita, Dolomita, Cuarzo, Feldespatos > Yeso

(ii) Mica-ilita >> Paligorskita, Caolinita, > Clorita

Óxidos > Siderita, Cuarzo, Calcita, Feldespatos

A partir de las intensidades de las reflexiones en los difractogramas (Kahlee *et al.*, 2002), se han establecido las composiciones mineralógicas semicuantitativas de las muestras (Figura 3.5).



I-E interestratificados; M-I mica-ilita; Sm esmectita; V vermiculita; Cl clorita; K caolinita; P paligorskita; Q cuarzo; Cr cristobalita; F feldespatos; O óxidos; C calcita; D dolomita; Sd siderita; Ht hematites; Gt goethita; Mgt magemita, magnetita; Y yeso

Figura 3.5: Estimación de la composición mineralógica de la fracción arcilla en suelos, en función de su material original

- Materia Orgánica

La materia orgánica, mezcla heterogénea de sustancias orgánicas que se presentan de forma natural en el suelo (Porta *et al.*, 1994), es la parte no viva de la fracción orgánica del suelo (Yaron y Prost, 1996). Aunque representa una pequeña proporción de la fase sólida, tiene un papel fundamental en las características físicas y químicas de los suelos. La materia orgánica es responsable de la formación de complejos con los iones y, por tanto, reduce la pérdida de micronutrientes y la toxicidad potencial de los iones en el suelo (Minkina *et al.*, 2000; Fendorf *et al.*, 2004; Bur *et al.*, 2010). Sin embargo, cuando los metales se unen a moléculas orgánicas de bajo peso molecular, no necesariamente de origen húmico, pueden formar complejos solubles favoreciendo su movilización, evitando que sean adsorbidos.

Las muestras estudiadas presentan una media de 3,5 % de materia orgánica, y según su localización, varía del 2,5% para los suelos de la zona Oeste al 4,3% para los de la zona Este, siendo el rango de variación muy amplio en ambos casos (Figura 3.7). El test t-Student da unas diferencias significativas entre los contenidos medios de ambas zonas ($P < 0,05$)

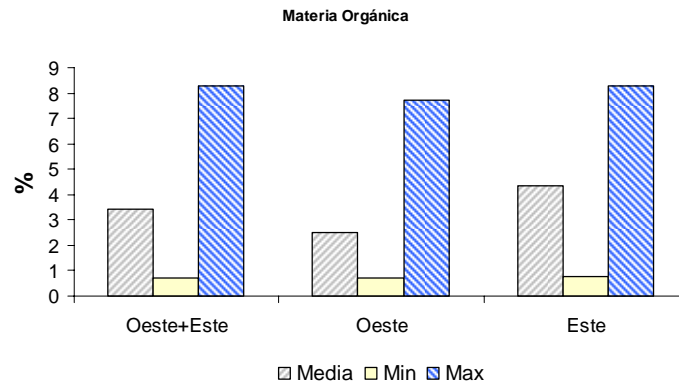


Figura 3.7: Máximos, mínimos y medias de los porcentajes de materia orgánica

En la zona Oeste hay ocho muestras con contenidos inferiores al 2% y dos que superan el 4% (49 y 52) (Figura 3.8). En el Este la mayoría de las muestras tienen un contenido que varía entre el 2 y el 6%. Sólo la muestra 119 presenta un contenido inferior al 1% en contraste con las muestras 107 y 123 que presentan contenidos superiores al 6%.

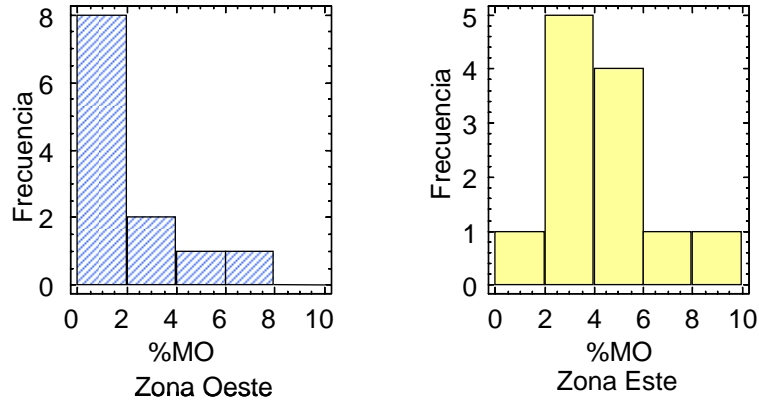


Figura 3.8: Histogramas del contenido de materia orgánica

- Carbonatos y Caliza Activa

Los carbonatos se pueden encontrar en el suelo como (i) caliza activa (fracción de carbonato de tamaño inferior a 50µm), que constituye la reserva inmediata de carbonatos en el suelo, y como (ii) caliza inactiva (fragmentos gruesos de carbonatos, nódulos de caliza, recristalizaciones, etc.). La presencia de caliza activa provoca un aumento de pH, y con sólo un 1% se puede elevar el pH por encima de la neutralidad, pudiendo influir en la precipitación de metales pesados. Los carbonatos influyen en la solubilidad de los metales

de forma directa a través de las interacciones metal-superficie, y de forma indirecta a través del efecto del pH (Martínez y Motto, 2000). En términos generales se puede decir que a mayor contenido en carbonatos hay mayor inmovilización de metales y menor transporte hacia capas inferiores del suelo (Dorrnsoro *et al.*, 2002). El Cd presenta una clara tendencia a quedar adsorbido por los carbonatos, comprobándose que cuando se eliminan estos carbonatos del suelo, la capacidad de sorción disminuye, aunque no de forma tan acusada como cuando se trata del Cu o del Zn (Madrid y Díaz Barrientos, 1992).

Solo en la zona Este hay carbonatos, siendo su contenido medio de 27,64% y 7,25% de caliza activa (Tabla 3.2).

Tabla 3.2: Contenidos en carbonatos y caliza activa. Zona Este

	N	Min	Max	Media	Error
Carbonatos	12	0,00	63,4	27,6	6,5
Caliza activa	12	0,00	24,4	7,3	2,6

El contenido en carbonatos y en caliza activa varía notablemente entre las muestras. De las 12 muestras de suelos, hay tres muestras descarbonatadas (105,107 y 109), dos con contenidos medios de carbonatos, y el resto con contenidos altos o muy altos (Figura 3.9).

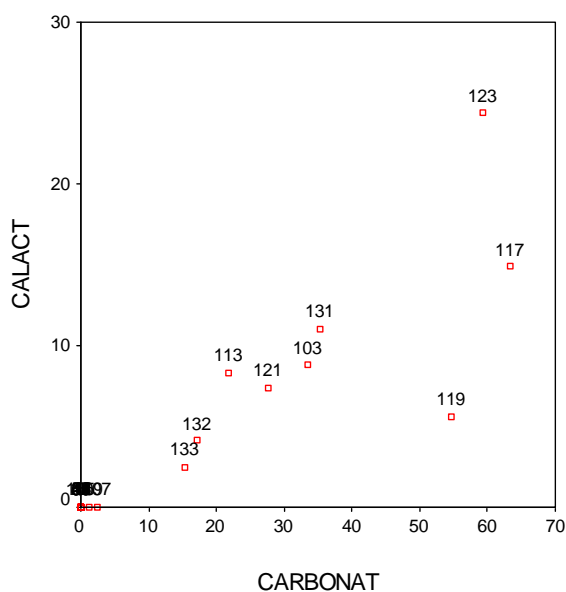


Figura 3.9: Contenidos en carbonatos y caliza activa de las muestras de la zona Este

- Óxidos de Fe y Mn

La presencia de óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos cristalinos y amorfos de Fe y Mn juega un papel importante en la retención de metales, ya que tienen una alta capacidad de fijación y por tanto de inmovilización de estos elementos (Cappuyns, 2006; Spark, 1995). El mecanismo principal por el que se unen los metales es mediante adsorción específica, fuertemente dependiente del pH (Bruemmer, 1988). Los oxihidróxidos disponen de posiciones de superficie para la quimiosorción de los metales pesados, esta capacidad de sorción se distingue de la CIC, fundamentalmente, en que hay tendencia a la irreversibilidad del proceso, o al menos a una tasa de desorción menor que la tasa de sorción. Las uniones metal-oxihidróxidos por quimisorción son más estables y se producen de forma más lenta (Covelo *et al.*, 2007a, b). El Mn se presenta en el suelo con tres niveles de oxidación (2+,3+ o 4+), sólo la forma reducida es soluble y abundante a pH inferior a 6. Con valores superiores a 7, la forma estable del Mn es la del carbonato.

Se ha determinado el contenido en óxidos de hierro y de manganeso, tanto de sus formas cristalinas (extraídas con citrato-bicarbonato-ditionito) como amorfas (extraídas con oxálico-oxalato) (Tabla 3.3).

Tabla 3.3: Contenido en óxidos de Fe y de Mn (‰)

	Oeste+Este				Zona Oeste				Zona Este			
	Min	Max	Med	Error	Min	Max	Media	Error	Min	Max	Media	Error
Fe amorfo	0,2	1,3	0,8	0,1	0,34	1,4	0,9	0,1	0,22	1,36	0,8	0,09
Fe cristalino	0,9	23,1	6,4	1,2	0,96	9,4	4,1	0,84	1,62	23,2	8,8	1,98
Mn amorfo	0,0	0,6	0,14	0,0	0,05	0,3	0,13	0,02	0,06	0,63	0,25	0,05
Mn cristalino	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,02	0,01	0,0	0,02	0,07	0,04	0,01

El contenido en Fe amorfo es similar para ambas zonas, confirmado por la no existencia de diferencias significativas entre las medias cuando se aplica el test de Student. En contraste, el Fe cristalino aparece con el doble de contenido en la zona Este, confirmando la diferencia significativa con la prueba t-Student ($P < 0,5$). En la Figura 3.10 se representan los contenidos en Fe amorfo y cristalino de todas las muestras y se puede observar que no hay relación entre ambas formas, y que el contenido en Fe cristalino es inferior a 1 para los suelos de la zona Oeste, mientras que el contenido para la zona Este es más elevado, aunque presenta cuatro muestras con contenidos similares a los de la zona Oeste. Las muestra 117 y 27 son las que presentan menor contenido en óxidos de Fe, frente a la 107 que es la que más Fe presenta.

La saturación en bases del complejo de cambio indica el porcentaje de bases de cambio (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) respecto a capacidad total de cambio (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , H^+), por lo que el grado de saturación se estima en función de la CIC y la suma de bases de cambio.

Tabla 3.4: Capacidad de Intercambio Catiónico ($\text{cmol}_+ \text{kg}^{-1}$) y Saturación en bases (%)

	Oeste+Este			Zona Oeste			Zona Este		
	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med
CIC ($\text{cmol}_+ \text{kg}^{-1}$)	5	36	18	5	19	9	16	36	26
Saturación (%)	37	100	77	37	75	53	100	100	100

Se observa que, tanto la CIC como el grado de saturación son más altos en la zona Este coincidiendo con un mayor contenido en carbonatos, bases de cambio, materia orgánica, arcilla y óxidos de Fe y Mn (Tabla 3.4 y Figura 3.11).

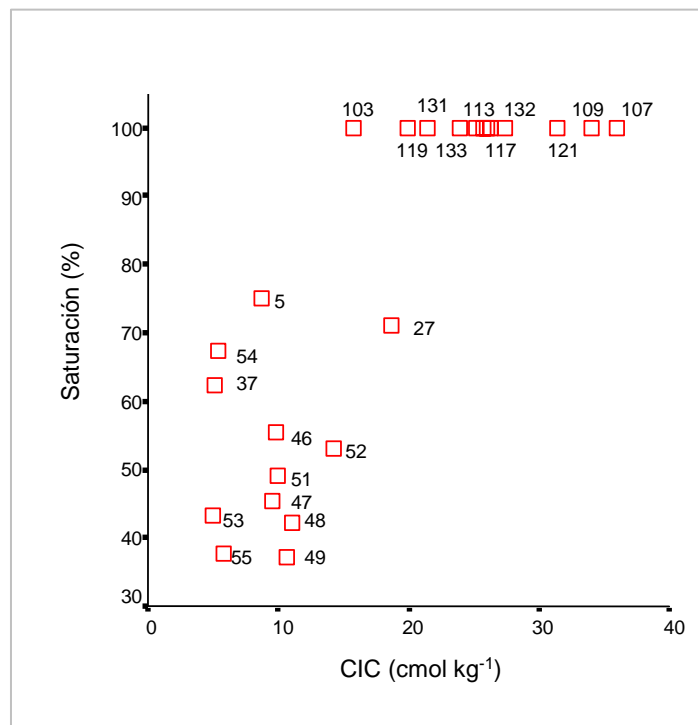


Figura 3.11: Valores de CIC y Saturación de las muestras

- Cationes de cambio

Los cationes o bases de cambio proceden de la meteorización del material original, de la mineralización de la materia orgánica y de aportes externos (Porta, 1994). La presencia de los cationes de cambio no solo es importante porque suponen una reserva de nutrientes, sino también porque pueden determinar la capacidad del suelo como depurador natural, al participar en la retención de elementos contaminantes por intercambio en la interfase sólido-líquido (Christensen, 1987a,b; Porta *et al.*, 1994), o determinar la actividad de otros componentes del suelo, como el carbono orgánico disuelto, en la retención de metales (Römken *et al.*, 1996).

Tabla 3.5: Contenido en cationes de cambio (cmol.kg⁻¹)

	Oeste+Este			Oeste			Este		
	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med
Na	0,06	0,90	0,42	0,07	0,51	0,25	0,07	0,90	0,60
K	0,13	1,53	0,62	0,13	0,90	0,30	0,25	1,53	0,95
Mg	0,31	3,84	1,07	0,31	3,38	0,93	0,34	3,84	1,22
Ca	1,47	32,8	13,51	1,47	9,42	3,68	14,5	32,8	23,3

Los resultados de los contenidos en Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ y K⁺ (Tabla 3.5) reflejan que los suelos de la zona Este presentan mayor contenido medio de todos los cationes y la relación lineal que existe entre cationes alcalinos y alcalino-térreos (Figura 3.12). Al realizar el test de t-Student se confirman las diferencias significativas de medias entre zonas para Ca²⁺, Na⁺ y K⁺, no siendo significativa la diferencia entre medias para Mg²⁺.

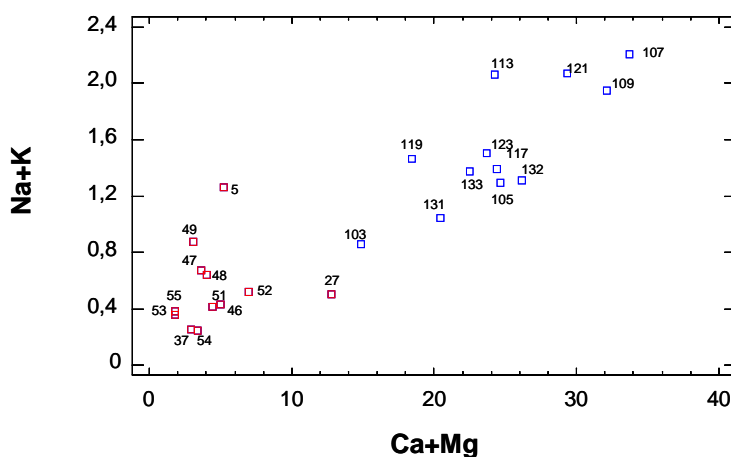


Figura 3.12: Cationes de Cambio de las muestra

3.2. RELACIÓN ENTRE PARÁMETROS EDÁFICOS

El análisis de resultados se realiza mediante herramientas estadísticas que condensen la información y puedan facilitar una interpretación ambiental del comportamiento de los suelos. En el análisis estadístico se han utilizado los programas SPSS 11.5 y Statgraphics PLUS 5.0.

Para ver las posibles interrelaciones de los parámetros edáficos, se ha realizado un análisis de correlaciones. El tratamiento estadístico se ha llevado a cabo sobre el conjunto total de valores de las muestras de la zona Oeste y de la zona Este y sobre los subconjuntos de muestras de cada zona, para las características analizadas: pH(H₂O), pH(KCl), arena, limo, arcilla, materia orgánica, CIC, Ca, Na, K, Mg, carbonatos, caliza activa, y oxihidróxidos de Fe y Mn amorfos y cristalinos.

Hay que destacar que al realizar el análisis de correlaciones para el conjunto de las muestras y para los dos grupos de muestras en los que dividimos dicho conjunto, se observa que, cuando se aplica a la totalidad de las muestras, aparece mayor número de correlaciones significativas que cuando se aplica a las muestras de una u otra zona. Esto podría ser debido a que cuando el estudio de correlaciones se realiza para las zonas independientemente, las muestras presentan mayor homogeneidad entre sí, y el rango de variación de las características edáficas puede no ser suficiente como para que aparezcan correlaciones significativas.

- Correlaciones zona Oeste + zona Este

En el análisis de correlaciones de los parámetros edáficos del conjunto de muestras aparece gran número de correlaciones significativas (Tabla I-3 del Anexo I).

El pH (H₂O) presenta correlaciones positivas con el pH(KCl) ($r=0,969^{**}$), limo ($r=0,608^{**}$) y arcilla ($r=0,792^{**}$), K ($r=0,703^{**}$), CIC ($r=0,750^{**}$) y saturación ($r=0,933^{**}$), y Fe cristalino ($r=0,467^*$) y Mn cristalino ($r=0,731^{**}$) y amorfo ($r=0,408^*$). Presenta correlación negativa con la fracción arena ($r=-0,806^{**}$).

A los valores de pH en agua contribuye la saturación en bases. La capacidad de cambio incrementa por aumento de cargas variables a medida que se eleva el pH, lo que explica la correlación altamente significativa y positiva entre estos parámetros. La correlación positiva entre pH y fracción limo y arcilla se explica por la naturaleza de estas fracciones, capaces de retener e intercambiar bases. Esto a su vez da lugar a la correlación negativa con la fracción arena. Las correlaciones positivas entre pH y Fe cristalino, y Mn amorfo y cristalino, pueden indicar que estos elementos estén asociados a la fracción fina.

El pH(KCl) presenta las mismas correlaciones significativas que el pH(H₂O) excepto con los óxidos de Fe y óxidos Mn amorfo. Además, presenta correlación positiva y significativa con materia orgánica ($r=0,426^*$) que se podría explicar porque a este pH contribuye parte de la acidez de cambio y puede reflejar las cargas variables de la materia orgánica.

La arena tiene correlaciones negativas con aquellos parámetros que presentan correlaciones positivas con las fracciones finas del suelo: pH, materia orgánica, limo, arcilla, Na, K, Ca, suma de cationes, saturación, CIC, Fe cristalino y Mn cristalino y amorfo.

Hay correlación significativa y positiva entre limo y arcilla ($r=0,617^{**}$). Las correlaciones significativas y positivas de limo y arcilla con los parámetros edáficos relacionados con la CIC, son consecuencia de que ambas fracciones son de la misma naturaleza.

El carbono orgánico tiene correlaciones positivas con arcilla ($r=0,503^*$), Fe cristalino ($r=0,420^*$), Mn cristalino ($r=0,580^{**}$) y Mn amorfo ($r=0,518^{**}$), con los que forma complejos organo-minerales, y con la CIC($r=0,617^{**}$) debido a que la fracción orgánica es responsable de esta propiedad junto con la arcilla.

La CIC tiene correlación positiva con carbono, arcilla, óxidos de Mn y óxidos de Fe cristalino. Los óxidos de Fe cristalino y los óxidos de Mn amorfo y cristalino están correlacionados entre sí. Los óxidos de Fe cristalino, y de Mn amorfos y cristalinos, presentan correlaciones significativas positivas con materia orgánica y arcilla, fracciones a las que están asociados.

- *Correlaciones zona Oeste*

En las muestras sobre sustrato ácido (Zona Oeste) aparecen menos correlaciones significativas entre sus características edáficas que cuando se correlacionan conjuntamente la totalidad de las muestras (Tabla I-4 del Anexo I).

El pH(H₂O) solo presenta correlación positiva con el pH(KCl). El pH(KCl) da idea del grado de saturación en bases, confirmado por la correlación significativa positiva entre estos parámetros ($r= 0,683^*$).

La arcilla presenta correlaciones positivas y significativas con Mg²⁺ ($r=0,674^*$) y Ca²⁺ ($r=0,588^*$). Siendo estos dos cationes los fundamentales en la CIC, con coeficientes de correlación positivos y muy significativos ($r= 0,809^{**}$ y $r= 0,908^{**}$ respectivamente). La fracción arcilla intervendría en la CIC aunque el valor de la correlación no sea significativo ($r=0,554$).

La correlación significativa y positiva entre carbono orgánico y arena fina ($r=0,632^*$) y la ausencia de correlación con la arcilla indica que el componente orgánico en estos suelos está asociado a esta fracción arena, dando lugar a una estructura débil. Los valores del

coeficiente de correlación entre carbono orgánico y Mn cristalino ($r=0,536$), aunque no son significativos, dan idea de cierta asociación entre los dos parámetros, a su vez asociados a la arena fina.

Los óxidos de Fe y Mn amorfos están asociados entre si, existiendo correlación significativa y positiva ($r=0,588^*$). Hay correlación significativa y positiva entre óxidos de Fe y Mn cristalinos ($r=0,682^*$) que se asociarían a la fracción arena, fundamentalmente los de hierro ($r=0,686^*$), mientras que los de Mn estarían distribuidos en la arena y en la materia orgánica.

- *Correlaciones zona Este*

Al igual que en la zona Oeste, el número de correlaciones significativas disminuye cuando se analizan los datos de la zona Este por separado (Tabla I-5 del Anexo I).

El pH (KCl) presenta correlación significativa y positiva con carbonatos ($r=0,611^*$) reflejando el grado de saturación del suelo.

La arcilla se correlaciona significativa y positivamente con el K de cambio lo que confirma la naturaleza de tipo ílítico de los minerales que constituyen esta fracción, la cual contribuye a la CIC ($r=0,797^{**}$) conjuntamente con la materia orgánica.

La fracción arena tiene correlaciones negativas con K, suma de cationes y CIC, características asociadas a la arcilla.

A la capacidad de intercambio iónico contribuyen, además de materia orgánica y arcilla, los óxidos de Fe y Mn amorfos y cristalinos, fundamentalmente los óxidos de Fe amorfos que presentan correlación significativa y positiva con esta propiedad ($r=0,631^*$).

El carbono orgánico tiene correlación significativa y positiva con el Ca ($r=0,776^{**}$) pudiendo indicar que el humus en estos suelos está saturado en calcio, y que es un contribuyente fundamental en la CIC ($r=0,736^{**}$).

En esta zona hay carbonatos, existiendo correlaciones significativas positivas entre carbonatos y pH (KCl), limo y caliza activa. La correlación significativa con limo ($r=0,580^*$) indicaría la naturaleza carbonatada de esta fracción. Hay correlación significativa negativa de carbonatos con óxidos de Fe y Mn en sus formas amorfas y cristalinas, y con el Ca de cambio. La correlación negativa entre carbonatos y Ca de cambio posiblemente es debido a que en suelos descarbonatados la cantidad de Ca de cambio es superior a la de los suelos carbonatados.

Los óxidos de Fe y Mn se correlacionan entre si tanto las formas amorfas como cristalinas.

- *Agrupación jerárquica*

La exposición de los resultados de propiedades y parámetros edáficos se ha realizado atendiendo a los obtenidos por zonas (Oeste y Este) y a los resultados del conjunto de muestras (Este+Oeste). El criterio seguido ha sido la localización geográfica, puesto que la distancia entre las zonas de muestreo marca claras diferencias entre los sustratos sobre los que se localizan los suelos.

Además de la diferenciación de grupos por su localización, los parámetros edáficos para la totalidad de las muestras permite someter a dichos datos a una clasificación jerárquica, que permita analizar la existencia de diferencias edáficas entre las muestras. Al realizar el análisis de clasificación de muestras por conglomerados jerárquicos (método de “nearest neighbor”) de todos los parámetros presentados en éste capítulo (excepto arena fina y arena gruesa) se confirma la diferenciación de muestras por su localización geográfica (Figura 3.13).

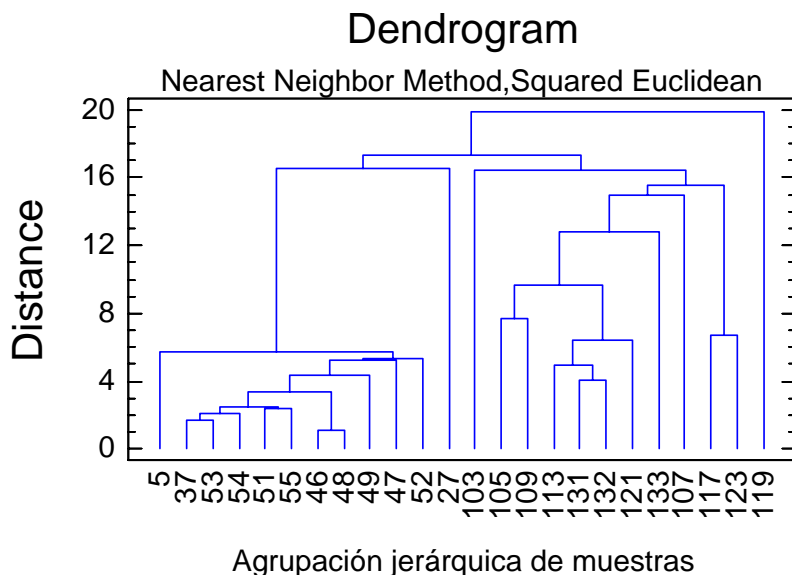


Figura 3.13: Dendrograma

Las muestras aparecen agrupadas según pertenezcan al Este o al Oeste. Las muestras del Oeste presentan una mayor similitud como demuestra las menores distancias entre grupos. La muestra 27, menos arenosa, se diferencia del grupo del Oeste al igual que ocurre con la muestra 5, pH más básico, y ambas con mayor saturación que el resto.

Del conjunto de muestras del Este, la 105, 107 y 109 están descarboxatadas y sin embargo no constituyen un grupo claro en esta agrupación jerárquica. Mientras que las muestras 105 y 109 sí se encuentran agrupadas y en uno de los extremos del grupo oriental, la muestra 107 está localizada entre otras muestras de esta zona debido posiblemente a que es mucho más arcillosa, tiene mayor contenido en materia orgánica, mayores contenidos en óxidos de

Fe y de Mn y el más alto contenido en cationes. La muestra 119 es la más diferente del grupo oriental, posiblemente porque sus características reflejan su cercanía a sustratos de yesos.

Si se atiende a las características edáficas analizadas por zonas se puede concluir:

pH: Los suelos de la zona Este se diferencian claramente de los de la zona Oeste por sus valores de pH. En el Este son de carácter básico y en el Oeste de carácter moderadamente ácido. Factor que se tendrá en cuenta en la experimentación realizada ya que en ambas zonas los pH son superiores a los que indican Martínez y Motto (2000) por debajo de los cuales aumenta la solubilidad del Pb.

Textura: Las medias de los valores de las fracciones granulométricas indican que los suelos de la zona Este presentan una clase textural media de tipo franco-arcillo-arenoso, mientras que las muestras de la zona Oeste son de tipo arenoso.

Materia Orgánica: Las muestras del Este presentan un porcentaje mayor de materia orgánica que las del Oeste, con valores medios de 4,3 y 2,5% respectivamente.

Óxidos de Fe: El contenido en Fe amorfo es similar para ambas zonas confirmado con la falta de diferencias significativas entre sus medias, 0,09% en zona Oeste y 0,08% en zona Este. En contraste, el Fe cristalino aparece con el doble de contenido en la zona Este (0,41% en zona Oeste y 0,88 en zona Este).

Óxidos de Mn: Los valores de Mn amorfo son bajos para ambas zonas y presentan diferencias significativas entre sus medias (0,01 y 0,03 % para la zona Oeste y Este respectivamente). Las diferencias de los valores de las medias del Mn cristalino son altamente significativas entre las dos zonas de estudio, siendo más bajos en la zona Oeste.

CIC y Saturación: Se observa que tanto la capacidad de cambio como la saturación son más altas en la zona Este, coincidiendo con un mayor contenido en arcilla, materia orgánica, óxidos de Fe y Mn y bases de cambio.

Carbonatos: Las muestras del Oeste no presentan carbonatos. El contenido en carbonatos y en caliza activa varía notablemente entre las muestras del Este. A excepción de tres que están descarbonatadas (105,107 y 109), el contenido medio de carbonatos es de 27,6% (15,4-63,4%) y el contenido medio de caliza activa es de 7,3% (2,5-24,4%). La muestra 119 presenta mucho carbonato y poca caliza activa. La muestra 117 es la que tiene más carbonato y un contenido medio de caliza activa; mientras que la muestra 123 presenta mucho carbonato y mucha caliza activa. Las muestras 132 y 133 son las que menos carbonato tienen (<20). El resto de muestras presentan una relación lineal entre el contenido en carbonatos y el contenido en caliza activa.

Atendiendo al análisis de la clasificación jerárquica de las muestras se confirma la diferenciación de muestras por su localización geográfica, ya que aparecen agrupadas según pertenezcan al Este o al Oeste. Las muestras del Oeste presentan una mayor similitud como demuestra las menores distancias entre grupos. En el Este las muestras son más heterogéneas, si bien las muestras descarboxiladas no presentan un conjunto independiente del resto.

Capítulo 4

Contaminación con Plomo

4. CONTAMINACIÓN CON PLOMO

En este capítulo se presentan los resultados del estudio del comportamiento de dos grupos de suelos de la Comunidad de Madrid, ante el aporte de Pb a distintas concentraciones.

Objetivos del capítulo

- ✓ Conocer la capacidad de sorción de los suelos para las distintas concentraciones de Pb añadido
- ✓ Conocer la distribución entre las fracciones del suelo del Pb sorbido e identificar las características edáficas determinan la sorción y el reparto del Pb añadido en los suelos
- ✓ Comparar la respuesta a la sorción y a la desorción, a distintas concentraciones de Pb añadido
- ✓ Identificar semejanzas y diferencias de comportamiento en la sorción y la desorción de los dos grupos de suelos estudiados

En un primer apartado se resumen las características físico-químicas del Pb, fuentes, destinos y efectos, así como su distribución en el perfil de los suelos, y la problemática ambiental que genera este elemento en el medio.

A continuación se presenta el estudio de contaminación llevado a cabo. El estudio se ha realizado atendiendo a la respuesta de los dos grupos de suelos identificados, ante su contaminación con siete niveles diferentes de Pb añadido. Se analiza la sorción de Pb según la concentración de metal añadido y el tipo de suelo, y los resultados de la distribución del Pb entre las fracciones edáficas (de acuerdo a la extracción secuencial aplicada de Tessier *et al.*, 1979) para las distintas contaminaciones. Se estudia con mayor detalle la primera fracción de la extracción secuencial por ser considerada la más lábil en la desorción, y por tanto la fracción susceptible de generar daño. El último apartado recoge la discusión del capítulo.

El análisis de resultados se realiza, de forma global considerando la totalidad de las muestras sin distinguir su localización geográfica, y de forma singular para cada una de las zonas de muestreo.

4.1. PLOMO: CARACTERÍSTICAS Y COMPORTAMIENTO

El plomo pertenece al grupo IV-A de la tabla periódica y tiene un peso atómico de 207,19. En su forma elemental el Pb es denso ($11,3 \text{ pg cm}^{-3}$). Tiene dos estados de oxidación de II y IV (formas estables), cuatro isótopos estables (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb), y dos formas radioactivas (^{210}Pb y ^{212}Pb). La forma química en que se suele encontrar en el medio ambiente es como Pb^{2+} . Entre los compuestos de Pb hay compuestos solubles (nitratos), compuestos poco solubles en agua (cloruro y bromuro) y compuestos casi insolubles (carbonato e hidróxido).

El plomo es un contaminante altamente extendido por estar estrechamente ligado a actividades humanas de carácter industrial, energético y de transporte (Sanchidrián y Mariño, 1979, 1980; Moreno *et al.*, 1994; Jensen, 1997; Blaser *et al.*, 2000; Pichtel *et al.*, 2000; Figueira *et al.*, 2002; Lin, 2002; Zhang 2003; Shparyk y Parpan, 2004; Yongming *et al.*, 2006; Micó *et al.*, 2007). Llega al suelo procedente de fuentes diversas como la minería, fundiciones, aplicaciones de lodos y tráfico (Andrade *et al.*, 1985; Olendrynski *et al.*, 1995; Díez Ortíz, 2006; Sierra *et al.* 2007). Su principal vía de transporte es la atmosférica por lo que le convierte en un contaminante altamente extendido (Olendrynski *et al.*, 1995; EMEP 2003; Avila y Rodrigo, 2004; Steinneset *et al.*, 2005). También ha sido utilizado en cultivos arbóreos para prevenir las plagas de insectos (arsenato de plomo, PbHAsO_4), aunque estos productos actualmente han sido sustituidos por pesticidas orgánicos. Sólo en aquellos lugares en donde los asentamientos humanos son recientes y el contenido en plomo procede únicamente de la roca madre, no se detecta contaminación por este elemento (Nowack *et al.*, 2001).

Tabla 4.1: Emisiones de Pb por sectores de actividad (MMA, 2006)

Emisión por sectores de actividad	
Sectores a nivel de grupo	kg Pb
TOTAL SECTORES	270.885
01 Combustión en la producción y transformación de energía	7.862
02 Plantas de combustión no industrial	1.052
03 Plantas de combustión industrial	150.178
04 Procesos industriales sin combustión	78.423
05 Extracción y distribución de combustibles fósiles y energía geotérmica	-
06 Uso de disolventes y otros productos	-
07 Transporte por carretera	30.856
08 Otros modos de transporte y maquinaria móvil	182
09 Tratamiento y eliminación de residuos	2.333
10 Agricultura	-
11 Otras fuentes y sumideros (naturaleza)	-

La industria del automóvil, hasta el año 92, y el sector de la construcción han sido dos de las fuentes contaminantes de Pb más importantes llegando a emplear cerca del 60% del Pb consumido. En la industria del automóvil el Pb se utilizaba tanto para la construcción de piezas, como para aditivo de las gasolinas. La cantidad añadida a las gasolinas variaba entre 0,4 g L⁻¹ y 0,6 g L⁻¹, aunque a partir del 92 con el uso de catalizadores se comenzó a imponer el uso de gasolina sin plomo, viéndose reflejada esta sustitución en la reducción de las emisiones de Pb (Tabla 4.2) (Yanai *et al.*, 2004; MMA, 2006; Pacyna *et al.*, 2007). Industrialmente los óxidos de plomo y el tetraetilo de plomo, son los compuestos de Pb más importantes. En el sector de la construcción, el Pb se utiliza como componente de muchos elementos como tuberías, cerámicas, pinturas, etc (Melamed *et al.*, 2003). El uso de lodos como fertilizantes en las tierras de cultivo es otra de las fuentes de contaminación por Pb, ya que éstos suelen contener grandes cantidades de metales pesados (Baveye *et al.* 1999; PÉris Mendoza, 2006).

Tabla 4.2: Emisiones de Pb (MMA, 2006)

	1990	1995	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Unidades: kilogramos								
Cu	172.966	197.126	275.771	282.662	295.329	302.536	297.157	319.514
Ni	268.674	323.573	300.056	308.980	329.682	282.537	273.911	276.018
Zn	456.096	485.467	678.518	695.676	707.880	716.251	729.047	740.057
Pb	2.786.397	965.261	625.305	407.749	274.409	270.849	267.099	272.335
Cd	24.900	21.928	19.727	19.828	20.406	18.982	18.397	18.371
Hg	14.391	14.481	12.469	12.559	13.167	11.966	11.905	11.695
As	16.403	16.762	20.671	20.012	21.481	20.070	17.923	19.791
Cr	34.134	37.229	40.038	41.230	43.640	40.300	40.590	43.020
Se	60.089	72.615	93.473	99.620	104.804	104.154	103.087	103.881

El plomo emitido al medio ambiente tiene en el suelo uno de los principales receptores de este contaminante, pero además se le considera uno de los sumideros más importante por su alta capacidad para retener este metal. La retención de Pb por el suelo supone un freno inmediato a la contaminación de la vegetación y del agua subterránea. Sin embargo, esta capacidad es limitada y un aporte de contaminante incontrolado podría superar dicha capacidad y convertir en tóxico al medio edáfico y, por tanto, pasar de ser un sumidero a ser fuente de contaminación de otros compartimentos del sistema como los seres vivos, o las aguas subterráneas (Bourg y Loch, 1995; Meule-Smidt, 1995; Schulin *et al.* 1995; Davies *et al.* 2003). También una modificación de las características físico-químicas del medio, como por ejemplo por lluvia ácida, podría movilizar al metal sorbido en ese suelo (Lacatusu *et al.*, 1999). Por todo ello, es importante conocer tanto la capacidad amortiguadora del suelo, como qué procesos están involucrados en la inmovilización y movilización del metal.

El Pb es uno de los metales menos móviles en el suelo (Andrade *et al.*, 1985; Asami *et al.*, 1995; Marsh y Siccama, 1997; Chicharro Martín *et al.*, 1998; Teutsch *et al.*, 2001; Watmough y Hutchinson, 2004; Steinnes *et al.*, 2005) por lo que presenta un alto riesgo de acumulación (Bergbäck y Carisson, 1995). Una vez que entra en el medio edáfico, establece uniones muy estables con sus componentes (Echeverría *et al.*, 1998; Appel y Ma, 2002), de tal forma que el lixiviado de un 10% de su concentración total, puede tardar en producirse más de 200 años (Dörr y Münnich, 1991). La alta insolubilidad del Pb adsorbido o precipitado, hizo que no se le considerase un contaminante peligroso, sin embargo la presencia de Pb en las raíces y su correlación con el contenido total en suelo, cambió la percepción del riesgo por contaminación con este metal (Balsberg, 1989). Además, su larga permanencia en el suelo le hace ser un tóxico potencial durante mucho tiempo (Cook y Hendershot, 1996).

La acumulación de Pb en la superficie edáfica genera alteraciones en la actividad biológica de los suelos inhibiendo procesos microbianos (Baath, 1989; Lacatusu *et al.*, 1999) y acumulándose en la microflora, flora (Balsberg y Hagemeyer, 1989; Outridge y Noller, 1991; Yelpatyevsky *et al.*, 1995; Qian *et al.*, 1996; Barona y Romero, 1997; Brown *et al.*, 2004; Gillet y Ponge, 2002) y fauna edáfica (Bengtsson, 1989). Altas concentraciones de Pb soluble en el suelo puede provocar una absorción radicular de éste elemento (Andrade *et al.*, 1985; Ma *et al.*, 2003) y una posible toxicidad en herbívoros (Palacios *et al.*, 2002). Como el Pb no es un elemento esencial para el metabolismo de las plantas, una concentración en ellas superior a 5 ppm indicaría una contaminación de las mismas, habiéndose detectado efectos a concentraciones superiores a 30 mg kg⁻¹ en la parte aérea de las plantas (Barceló y Poschenrieder, 1992). La contaminación de Pb en la biota está influida por las características edáficas, ya que altos valores de pH, CIC, contenidos en materia orgánica o arcillas disminuyen el metal disponible para la vegetación (Salomons y Stigliani, 1995; Hermle *et al.*, 2006).

Los efectos del plomo en el hombre son conocidos desde la antigüedad, pues su maleabilidad y ductilidad le hacía ser uno de los metales más empleado. La intoxicación por plomo se recoge en textos egipcios (4000 a.C.), y la primera descripción de Hipócrates del cólico saturnino data del año 460 a.C. (Gil Hernández, 2005). El plomo puede causar diferentes efectos dependiendo de la dosis y la ruta de exposición. Es un metal neurotóxico, que puede generar otros efectos como aumento de la presión sanguínea, daños renales, anemias o alteraciones en el crecimiento (Oliver 1997; MSyC, 1999; WHO, 2007). Con objeto de prevenir efectos nocivos, las legislaciones establecen límites de concentración de plomo tanto en agua potable (25 µg L⁻¹, R.D. 140/2003) como en suelos (50 mg kg⁻¹ para suelos con pH menor de 7 y 300 mg kg⁻¹ para suelos con pH mayor de 7) o lodos de depuradora (750 mg kg⁻¹ para suelos con pH menor de 7 y 1200 mg kg⁻¹ para suelos con pH mayor de 7, B.O.E. 1310/1990). Al igual que se establecen límites en suelos en función de su uso (IHOBE, 2002a), se fijan límites biológicos para los profesionalmente expuestos al Pb (INSHT, 2001).

4.1.1. Origen y distribución del Pb

El plomo es un elemento traza (< 0.1 %) de rocas y suelos. El contenido de Pb en rocas varía dependiendo de la naturaleza de la misma y aumenta en proporción al contenido en Si. La similitud entre los radios iónicos de Pb^{+2} (1,32Å) y K^+ (1,33Å), frecuente en los silicatos, justifica que se produzca un reemplazamiento del K por Pb en las redes de silicatos, lo que produce un incremento de Pb en las rocas ígneas, de ultrabásicas a ácidas. Además, el Pb en su forma divalente, puede reemplazar en la estructura mineral al Sr, Ba e incluso al Ca y Na (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Esto hace que minerales como el feldespato potásico y rocas como las pizarras, sean grandes acumuladores de Pb (Tabla 4.3). Respecto a los minerales, existen más de 200 tipos de minerales que contienen Pb, aunque no son muy comunes. Los más conocidos, por su interés comercial, son galena (PbS), cerusita ($PbCO_3$) y anglesita ($PbSO_4$).

Tabla 4.3: Contenido en Pb de diferentes materiales litológicos (Davies, 1990)

Roca	Pb (ppm)
Basalto	6
Granito	18
Esquistos y arcillas	20
Pizarras	30
Calizas	9
Arenas	12

El plomo se acumula de forma natural en los horizontes superficiales de los suelos y hay poca evidencia de que se pierda por lixiviado (Wang y Benoit, 1997), aunque dependiendo de la forma en que llegue al suelo puede resultar más fácilmente extraíble (Esser, 1996). Se ha demostrado que normalmente el Pb queda en la capa superior, independientemente del tipo de suelo (Lin, 2002), posiblemente por la estabilidad de los complejos orgánicos que se forman (Schulin *et al.*, 1995; Sauvé *et al.*, 2000a; Strawn, 2000), aunque es algo más móvil en suelos ácidos (Kocalkowski *et al.*, 1999). De hecho, el contenido medio en suelos orgánicos es tres veces superior que en suelos minerales. En los suelos minerales el Pb no decrece con la profundidad de forma tan evidente, debido a que la concentración en estos suelos es muy baja.

La concentración de Pb en suelos contaminados varía de unos suelos a otros según su tipología pero, fundamentalmente, por el tipo de fuente contaminante. En suelos cercanos a carreteras se han llegado a medir desde 20 a 2000 $mg\ kg^{-1}$ (Rodríguez y Mariño, 1980; Sanchidrián y Mariño, 1980; Barona *et al.*, 2001), en suelos cercanos a industrias desde 300 a 60000 $mg\ kg^{-1}$ (Chicharro Martín *et al.*, 1998; Lin, 2002; Cala y Kuminime, 2003; Zwonitzer *et al.*, 2003; Remon *et al.*, 2005; Tariq *et al.*, 2006; WHO, 2007; Lamb *et al.*,

2009), concentraciones de 650-1572 mg kg⁻¹ de plomo en suelos afectados por vertidos mineros (Walker *et al.*, 2003; Mbila y Thompson, 2004) e incluso 4000-8300 mg kg⁻¹ en campos de tiro (Rooney *et al.*, 1999).

4.1.2. Comportamiento en suelos

En función de las condiciones del medio, el plomo se puede presentar con dos estados de oxidación: con valencia +2 o +4, siendo el ión Pb²⁺ el más estable en el medioambiente. La especiación del plomo en la solución del suelo y los distintos procesos o transformaciones químicas que puede sufrir, vienen determinados por las características físico-químicas del sistema, como son el pH, potencial redox, presencia de otros iones y su concentración, temperatura, etc. Puede encontrarse disuelto en la solución del suelo, adsorbido específicamente o por intercambio, formando iones complejos o quelatos con la materia orgánica, y precipitado y/o coprecipitado en óxidos de Fe y Mn y carbonatos. Los componentes y propiedades del suelo son los que rigen el proceso de sorción y determinan la disponibilidad del Pb y su transferencia (McBride, 1994; Salomons y Stigliani, 1995; Yaron y Prost, 1996).

Los óxidos de hierro, materia orgánica y arcilla presentan elevada capacidad para la adsorción de Pb (Gerritse y Van Driel, 1984; Dong *et al.*, 2000; Martínez y McBride, 2001; Bradl, 2004; Covelo *et al.*, 2008). Violante *et al.*, (2003) comprobaron que el Pb era uno de los metales que más afinidad presentaba por los óxidos de Fe y que esta afinidad aumentaba cuanto mayor era el contenido en estos componentes. Por otro lado, Sauvé *et al.* (2000b), observaron que la fase más cristalina de los óxidos, por su menor área superficial y menor capacidad de adsorción, incrementaba la actividad de Pb²⁺ en solución. Asimismo, el aumento de pH incrementa la precipitación de Pb y la adsorción de metal en componentes con carga variable (óxidos de hierro, materia orgánica, minerales 1:1).

La arcilla es otro de los componentes que actúan en la sorción del Pb. En suelos tipo Alfisol, la sorción de plomo es el resultado de una reacción de cambio iónico en la fracción arcilla, con desplazamiento de cationes en cantidad equivalente a la de Pb sorbido, estableciéndose uniones específicas fuertes arcilla-metal (Ponizovsky y Tsadilas, 2003). Pero la capacidad de sorción de la arcilla varía en función del tipo de minerales de arcilla presentes, siendo mayor con esmectitas que con caolinita o illita (Serrano *et al.*, 2005).

La forma en que se encuentre el Pb en la solución también puede variar según varíe el pH (Figura 4.1). Conforme aumenta el pH el Pb²⁺ comienza a hidrolizarse formando distintos hidrox-compuestos. Así, el Pb(OH)₂ presenta concentraciones importantes a pH por encima de 9, mientras que PbOH⁺ predomina en el rango de pH entre 6 y 10.

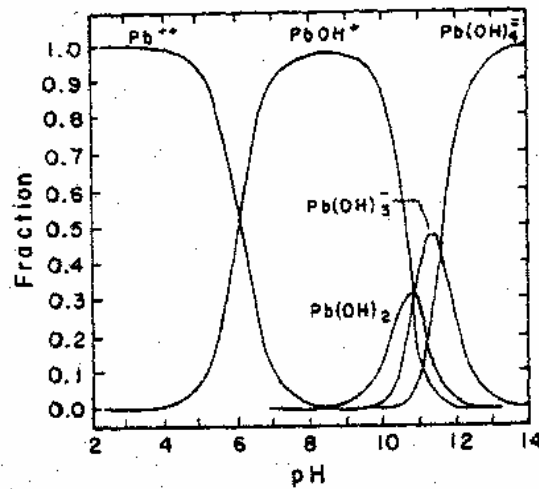


Figura 4.1.: Especiación del Pb en función del pH (Adriano, 1986).

El plomo puede formar distintas fases minerales como óxidos, hidróxidos, fosfatos, carbonatos, silicatos y sulfuros. Este tipo de reacciones viene dada por las condiciones físico-químicas presentes en el suelo: pH, Eh, temperatura, presión, concentraciones de iones en solución, etc. Un pH alto del suelo precipitaría el Pb como hidróxido, fosfato, o carbonato, o favorecería la formación de complejos organometálicos. Un aumento en la acidez aumentaría la solubilidad pero esta movilización sería más lenta que la acumulación en la capa orgánica de los suelos (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Mouni *et al.* (2009) observan una estrecha relación entre la solubilidad del Pb en suelos contaminados, el pH y la concentración del metal. Igualmente, Sauv e *et al.* (1997) comprueban que a pH cercano a la neutralidad la solubilidad aumenta fuertemente cuando el contenido total en suelo es mayor de $1000 \text{ mg Pb kg}^{-1}$, mientras que a pH cercano a 5,5 esta solubilidad aumenta con concentraciones de sólo $200 \text{ mg Pb kg}^{-1}$. Asimismo comprueba que el Pb^{+2} soluble se encuentra en concentraciones más bajas (10^{-10} a 10^{-11} M) a pH altos (pH de 7-8) que a pH inferiores a 7 (Pb^{+2} entre 10^{-6} a 10^{-8} M). Igualmente, Echeverría *et al.* (2005) comprobaron que a pH entre 2,5 y 6,1 la cantidad de Pb retenido (por illitas) aumenta conforme aumenta la concentración de iones Pb^{2+} y el pH. Sipos *et al.* (2008) indicaron que las condiciones alcalinas que confiere la presencia de carbonatos en los suelos favorece la precipitación de Pb en los procesos de sorción.

Sorción y desorción de Pb

La reacción de sorción de Pb con los componentes edáficos es espontánea y endotérmica. Cuando la concentración es muy baja, el metal queda adsorbido específicamente, pero si la concentración aumenta (90 mg L^{-1}) el metal se asocia, además, a superficies con baja energía y elevada constante de disociación o queda precipitado (Adhikari y Singh, 2003).

El pH juega un papel importante en los procesos de sorción. Se considera uno de los factores más relevantes, ya que la sorción aumenta fuertemente hasta valores de pH cercanos y/o superiores a 6 (Puls *et al.*, 1991; Lee *et al.*, 1998) en donde llega a alcanzarse una sorción cercana al 100% (Sipos *et al.*, 2005). Un aumento de pH reduce la solubilidad del Pb porque aumenta la afinidad de los óxidos de Fe, la materia orgánica y otras superficies de sorción. Pero igualmente, un aumento de pH aumenta la hidrólisis del Pb y aumenta la solubilidad de la materia orgánica, favoreciendo una mayor concentración de Pb disuelto (Sauvé *et al.*, 1998, 2000b). Por tanto, al aumentar el pH, la cantidad de Pb en solución está influida por los dos procesos: el aumento de las posiciones de carga variable, que disminuye el metal disuelto, y la disolución de la materia orgánica, que favorece el paso de Pb a la solución.

Se pueden describir los procesos de adsorción de plomo, para un amplio rango de concentraciones, mediante isothermas de Langmuir y Freundlich (Elkhatib *et al.*, 1991; Sauvé *et al.*, 2000a), aunque el tipo de isoterma puede variar según se trate de concentraciones bajas (tipo L) o concentraciones altas (tipo S) (Sipos *et al.*, 2005). El pH y la capacidad de intercambio catiónico son las propiedades del suelo fundamentalmente implicadas en la adsorción de Pb (Adriano, 1986); por ello, la materia orgánica y arcilla son los constituyentes principales que contribuyen a la inmovilización del plomo, más que la precipitación como carbonatos o la adsorción por óxidos de Mn, Fe y Al. En ciertos casos, el plomo se encuentra fijado a estos últimos, principalmente, a óxidos de Mn, lo que puede implicar una adsorción específica o la formación de un mineral específico de Mn y Pb (Dong *et al.*, 2000). Appel y Ma (2002) indican que la razón de la estabilidad de estas uniones pudiera deberse a la formación de complejos de superficie de esfera interna, que justificarían la eficacia y fuerza de la unión del Pb a los componentes edáficos.

El humus del suelo, especialmente los ácidos húmicos de alto peso molecular, contribuye a la inmovilización del plomo mediante la formación de enlaces coordinados por pares de electrones libres, o por procesos de intercambio iónico entre el plomo y los iones H^+ de la materia orgánica. Sin embargo, cuando los metales se unen a moléculas orgánicas pequeñas son más móviles (Bergbäck y Carlsson, 1995) y más fácilmente biodisponibles (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). En este caso, la formación de complejos húmico-metálicos que facilitan la (bio)disponibilidad temporal del metal, también previenen su rápida transformación en especies insolubles (Halim *et al.*, 2003) y debe tenerse en cuenta cuando se aplican técnicas de biorremediación en suelos contaminados. En definitiva, la materia orgánica puede aumentar o disminuir la solubilidad del Pb dependiendo de su

grado de polimerización y de las condiciones del suelo (pH, CIC, presencia de otros cationes, etc) (Sauvé *et al.*, 2000b).

Las posiciones de sorción de la materia orgánica para el Pb son altamente específicas (Adriano, 1986) generando uniones muy estables (Marsh y Siccama, 1997) que pueden verse reforzadas cuando el pH está cercano o es mayor que 5 (Gerritse y Van Driel, 1984; Schulin *et al.*, 1995). Esto podría explicar que se dé una reacción de sorción rápida inicial entre el Pb y la materia orgánica, y que la desorción sea más lenta que la sorción (Strawn y Sparks, 2000). Por ello la materia orgánica es uno de los componentes edáficos considerado de "rápida reacción" con el Pb y, por tanto, una de las características fundamentales en la sorción de este metal, sobre todo, en tiempos cortos de contacto (Lee *et al.* 1998).

En términos generales se puede decir que la presencia de materia orgánica reduce el Pb en solución y el Pb en forma cambiante. Un mayor tiempo de contacto no aumenta significativamente la sorción (Strawn y Sparks, 2000) aunque podría favorecer el poder formar complejos insolubles con sustancias húmicas, en contraste con el Cd o Zn que se unen con mayor facilidad a moléculas orgánicas de bajo peso molecular, con reacciones fundamentalmente de cambio y más móviles. Borůvka y Drábek (2004) comprobaron que en suelos contaminados el Pb se unía en mayor cantidad (y de forma proporcional al nivel de contaminación) a los ácidos fúlvicos, siendo menor su unión a los ácidos húmicos (posiblemente por la poca cantidad de puntos de unión específica de estos ácidos) que a su vez presentaban correlación negativa con el pH. Donisa *et al.*, (2003) comprueban también que el Pb presentaba mayor afinidad también por los ácidos fúlvicos. Covelo *et al.* (2008) confirmaron la gran afinidad del Pb por la materia orgánica tanto a bajos como altos niveles de contaminación así como en presencia de otros cationes metálicos. Según Karschl *et al.* (2002), en suelos calcáreos, la adición de lodos de depuradora incrementa el contenido en materia orgánica disuelta, pero no aumenta la movilidad del Pb ni del Cd. Mientras que Tipping *et al.* (2003) observan que en suelos ácidos hay más metal en solución unido a la materia orgánica disuelta cuando mayor es el contenido total de metal.

Es indudable la importancia de la materia orgánica en la dinámica de los metales (Rodríguez Sanchidrián *et al.* 1987; Jordan *et al.*, 1997; Yanai *et al.*, 2004; Sipos *et al.*, 2005; Akerblom, 2006; Vega *et al.*, 2006) por su afinidad a formar complejos, pero la actividad de éste componente puede verse condicionada por otras características del medio como la presencia de calcio. Cuando la mayoría del metal está unido a la materia orgánica en solución, cualquier factor que influya en la solubilidad de la materia orgánica influirá en la solubilidad del metal. El calcio, y otros cationes, podrían competir con el Pb por las posiciones de sorción del suelo aumentando el Pb en solución (Sauvé *et al.*, 2000a). También una modificación en el pH afectará la disolución de la materia orgánica, que aumentará con incremento del pH (Sauvé *et al.*, 1998; Yin *et al.*, 2002).

La arcilla es otro de los componentes del suelo que presenta alta afinidad por el Pb por su elevada superficie específica y por los grupos funcionales presentes (Yong *et al.*, 1990; Mimides y Perraki, 2000). A pesar de que presenta menor “reactividad” que la materia orgánica y los oxihidróxidos de Fe, su mayor proporción frente a éstos componentes en la mayoría de los suelos, hace que sea una de las características a tener en cuenta en los estudios de sorción y desorción de plomo. La capacidad de sorción de las arcillas varía en función de su composición mineralógica, siendo mayor en presencia de esmectitas que de illita o caolinita (Kabata-Pendias y Pendias, 1992; Serrano *et al.*, 2005). Park y Shin (2006) confirman que la montmorillonita es una de las arcillas de mayor eficiencia en la sorción de Pb, tanto por su gran superficie específica como por su alta capacidad de cambio, mientras que en la illita el Pb compite con K en posiciones de sorción.

Los carbonatos son otro de los componentes que influyen en la inmovilidad del Pb ya que dificultan la extracción del metal (Stalikas *et al.*, 1999; García *et al.*, 2000; Barona *et al.*, 2001) porque proporcionan al medio edáfico un mayor pH o por la interacción metal-carbonatos (Elkhatib *et al.*, 1991; Plassard *et al.*, 2000; Godelitsas *et al.*, 2003; Sipos *et al.*, 2005, 2008; Al-Degs *et al.*, 2006), y aunque por la similitud del radio iónico del Pb^{2+} y Ca^{2+} pudiera sustituirle en la calcita, esta reacción no se confirma en los estudios de Al-Degs *et al.* (2006). Además, la presencia de carbonatos confiere al suelo una alta capacidad tampón, y cuanto más difícil sea variar el pH, menor relevancia tendrá el posible proceso de precipitación de Pb (Cabral y Lefevbre, 1998; Dorronsoro *et al.*, 2002).

Los óxidos de Fe y Mn también juegan un papel importante en la sorción del Pb por la alta afinidad entre ellos (Spark *et al.*, 1995; Dong *et al.*, 2000; Sauvé *et al.*, 2000a,c; Violante *et al.*, 2003; Park y Shin, 2006). La capacidad de sorción de los óxidos puede variar dependiendo de su cristalinidad, superficie específica, tamaño de partícula, y su riqueza en el medio (Violante *et al.*, 2003). Mench (1998) confirma esta afinidad al observar en su estudio de remediación de suelos, la disminución de plomo reactivo en las fracciones edáficas y en las raíces de los pastos cuando se añadían óxidos de Mn. Aunque otros muchos estudios confirman la afinidad del Pb por los óxidos de Fe y Mn, no hay que olvidar que la mayoría de ellos se realizan con óxidos sintéticos, que tienen mayor afinidad por el Pb que los óxidos naturales presentes en el suelo (Sauvé *et al.*, 2000a; Negra *et al.*, 2005; Sonmez y Pierzynski, 2005).

Además de la naturaleza del suelo, influye en la distribución del Pb el tiempo de contacto entre el contaminante y los componentes edáficos. Asami *et al.* (1995) comprueban que, en suelos contaminados por actividades industriales a lo largo de años, la mayoría del Pb se presenta en la fracción residual, y unido a la materia orgánica. Esto podría darse por la mayor riqueza en materia orgánica en estos suelos de carácter ácido, pero también podría estar influyendo el largo tiempo transcurrido desde la contaminación, que permitiría la unión del Pb en posiciones mucho más estables, para lo que se requiere mayor tiempo de

contacto (Fendorf *et al.*, 2004), o la forma en que se añade el Pb contaminante, ya que en la experimentación en laboratorio es en forma de sal soluble.

Maíz *et al.* (2000) cuando trabajan con suelos de carácter básico, con presencia de carbonatos, y contaminados por actividades industriales, obtienen el mayor porcentaje de metal en la fracción residual aplicando el método de extracción de Tessier *et al.* (1979). Estas diferencias podrían explicarse, igual que en el caso anterior, por la diferencia entre los tipos de contaminación que se produce a lo largo de años, por lo que los metales pueden acceder a posiciones más estables que a las que accederían en contaminaciones puntuales y altas, como ocurre en la experimentación en el laboratorio. Otros autores (Ma y Uren, 1998; Lu *et al.*, 2005; Park y Shin 2006) confirman igualmente, la variación en el reparto de Pb añadido con el paso del tiempo (hasta 60 días), indicando que se produce una rápida distribución inicial y otra posterior, más lenta, con transformación o transferencia a formas más estables (unido a óxidos, carbonatos, materia orgánica y fracción residual). Lee *et al.* (1998) igualmente observan diferencias en la distribución de Pb cuando las contaminaciones tienen distintas “edades”. En contaminaciones en condiciones de laboratorio, el metal queda unido a los componentes de “reacción inmediata” como puede ser la que produce la superficie de la materia orgánica. Sin embargo, en suelos contaminados por actividades humanas, con una mayor “edad” de contaminación, el metal se encuentra unido a componentes del suelo de reacción más lenta, como los óxidos. Jalali y Khanlari (2008) comprueban que también en suelos calcáreos se produce el efecto del tiempo de contacto en la distribución de metales entre las distintas fases del suelo, indicando que el metal más débilmente asociado (fracción de cambio) disminuye con el tiempo con un aumento del metal asociado a otras fracciones con uniones más fuertes. Estos autores contaminan las muestras con 500 mg kg^{-1} de Pb y observan una drástica reducción de Pb en la fracción más lábil entre 3 horas, 1 día y 3 días de contacto. Lu *et al.* (2005) observan que la redistribución se da en mayor medida en los suelos básicos, siendo menor y más lenta en suelos ácidos y Lamb *et al.* (2009) comprueban los elevados contenidos (hasta 12000 mg kg^{-1} de Pb) en suelos básicos (pH 7,7-8,0) contaminados por actividades industriales desarrolladas durante años.

Por tanto, son muchos los factores que determinan la movilidad y/o inmovilidad del Pb en el suelo y su comportamiento vendrá determinado, entre otras causas, por el contenido del suelo en componentes edáficos, la afinidad entre estos componentes y el plomo, el tiempo de contacto entre suelo y metal, la cantidad de metal presente y la posible competitividad por presencia de otros elementos, e incluso por temperatura (Elkhatib *et al.*, 1991; Stalikas *et al.*, 1999; Hernández *et al.*, 2003; Fendorf *et al.*, 2004; Sonmez y Pierzynski, 2005; Vega *et al.*, 2006). Por ello, es importante identificar qué componentes edáficos son los responsables del control de la solubilidad del Pb en el suelo y las condiciones bajo las cuales el Pb está más establemente retenido o puede llegar a moverse.

4.2. SORCIÓN DE PLOMO

El estudio de sorción en los suelos se ha realizado contaminando las muestras con concentraciones de plomo de: 500, 1000, 2000, 4000, 5000, 6000 y 7000 mg de Pb por kg de suelo. Los resultados individuales de cada muestra se presentan en la Tabla II-1 del Anexo II. La Tabla 4.4 reúne los resultados de las sorciones medias de las siete contaminaciones con Pb. Se puede observar el contraste entre ambas zonas conforme aumenta el nivel de contaminante añadido. A bajas concentraciones de Pb todos los suelos tienen igual comportamiento, pero a partir de la contaminación Pb200 comienza a reflejarse una menor capacidad de sorción de los suelos del Oeste.

Tabla 4.4: Valores medios de sorción de Pb por nivel de contaminación y zonas de muestreo (mg kg⁻¹)

Contaminación	Pb añadido(mg/kg)	Oeste		Este	
		Sorción	Error	Sorción	Error
Pb50	500	500	0	500	0
Pb100	1.000	998	0,9	1.000	0,0
Pb200	2.000	1.933	29,1	2.000	0,0
Pb400	4.000	3.382	186,0	4.000	0,0
Pb500	5.000	3.690	212,9	4.998	0,1
Pb600	6.000	4.326	294,1	5.998	0,8
Pb700	7.000	4.679	390,6	6.998	0,7

Si se analizan los resultados de las contaminaciones (Figura 4.2), se observa que las muestras de la zona Este sorben el 100% del Pb añadido independientemente de la cantidad añadida. Sin embargo, las muestras de la zona Oeste sorben el 100% del Pb añadido a las concentraciones más bajas (Pb50 y Pb100). A partir de este nivel (>Pb100) el porcentaje se va reduciendo conforme se aumenta la concentración de contaminante añadido. A Pb200 el valor medio de sorción es 96%; a Pb400 es de 82%; a Pb500, Pb600 y Pb700 es de 73%, 72% y 67% respectivamente. Aunque disminuye el porcentaje de sorción, la cantidad absoluta de Pb sorbido, sigue aumentando al aumentar la concentración de Pb en la solución contaminante.

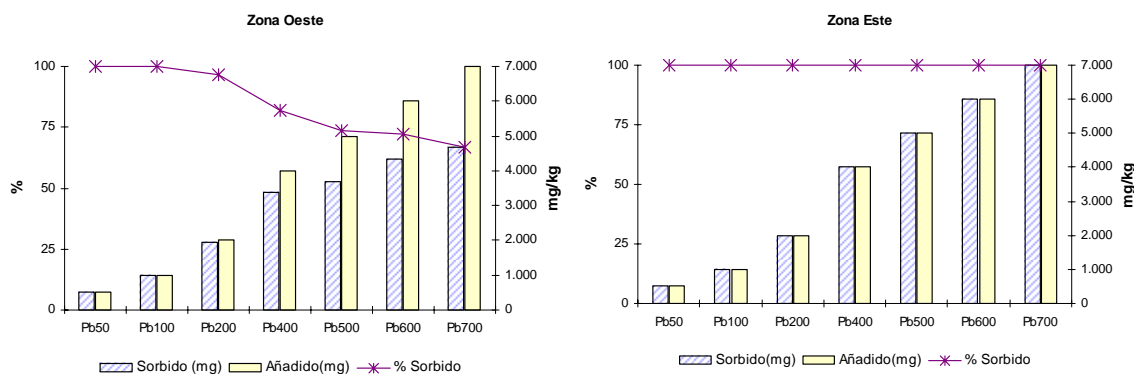


Figura 4.2: Pb sorbido por nivel de contaminación (valores absolutos y relativos)

Se ha realizado un análisis de la varianza (ANOVA) de una vía para determinar la similitud o diferencia entre los grupos formados por el conjunto de valores, según los distintos niveles de contaminación. Al comparar las medias de la sorción en la zona Oeste se observan dos grupos de comportamiento bien diferenciados (Figura 4.3). Los niveles de contaminación bajos presentan una sorción prácticamente completa (Pb50, Pb100 y Pb200). Por el contrario, a niveles de contaminación elevados (Pb500, Pb600 y Pb700) el porcentaje de sorción disminuye notablemente, presentando diferencias significativas con los tratamientos anteriores. El tratamiento Pb400 presenta un comportamiento intermedio y marca la diferencia de comportamientos. Esto podría estar indicando que a estos niveles de contaminación las sedes de sorción estarían ocupadas o que la alta concentración de Pb en el medio estaría dificultando el “acceso” a otras posiciones del suelo.

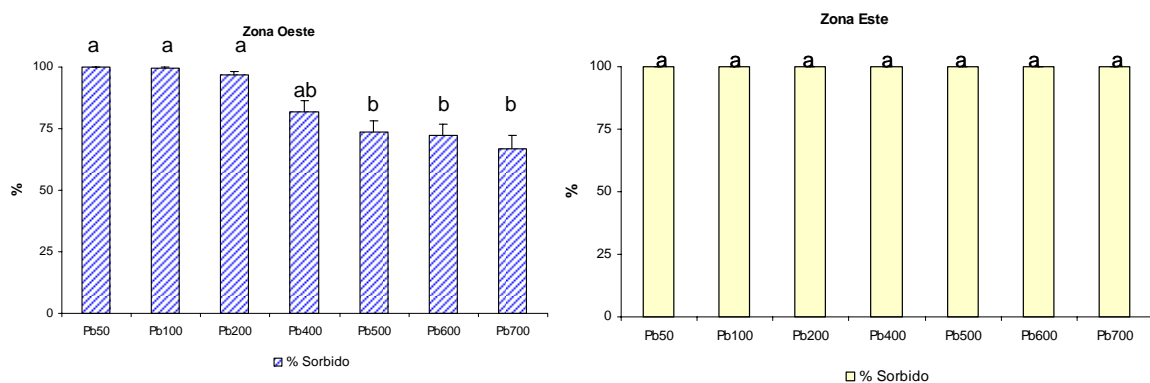


Figura 4.3: ANOVA realizada sobre la sorción de Pb por nivel de contaminación

En la zona Este la sorción es total para todos los niveles de contaminación sin diferenciarse el comportamiento a ninguno de los niveles de Pb añadido. En el estudio realizado por Sipos (2005) la sorción de metal por suelos carbonatados es del 100% hasta una concentración de 500 mg L^{-1} , y a partir de esta concentración la capacidad de sus suelos se satura y comienza a disminuir la sorción. En el presente estudio, las muestras no reflejan haber llegado a saturarse, ya que no se observa una disminución significativa en la sorción de este metal, ni siquiera para la concentración más elevada de contaminación (Pb700).

- Dendrogramas

Con el objeto de analizar las semejanzas de comportamiento de los suelos frente a la sorción, se ha sometido al conjunto de datos a un análisis de conglomerados, para así disponer de una agrupación jerárquica de las muestras que permita evaluar la similitud o diferencia entre ellas. Los dendrogramas resultantes según el nivel de contaminación se presentan en la Figura 4.4.

Como se puede observar, las muestras de la zona Este forman un grupo homogéneo entre sí, independientemente del nivel de contaminación empleado, que hace pensar que existe alguna característica común a todas las muestras que induce este comportamiento similar.

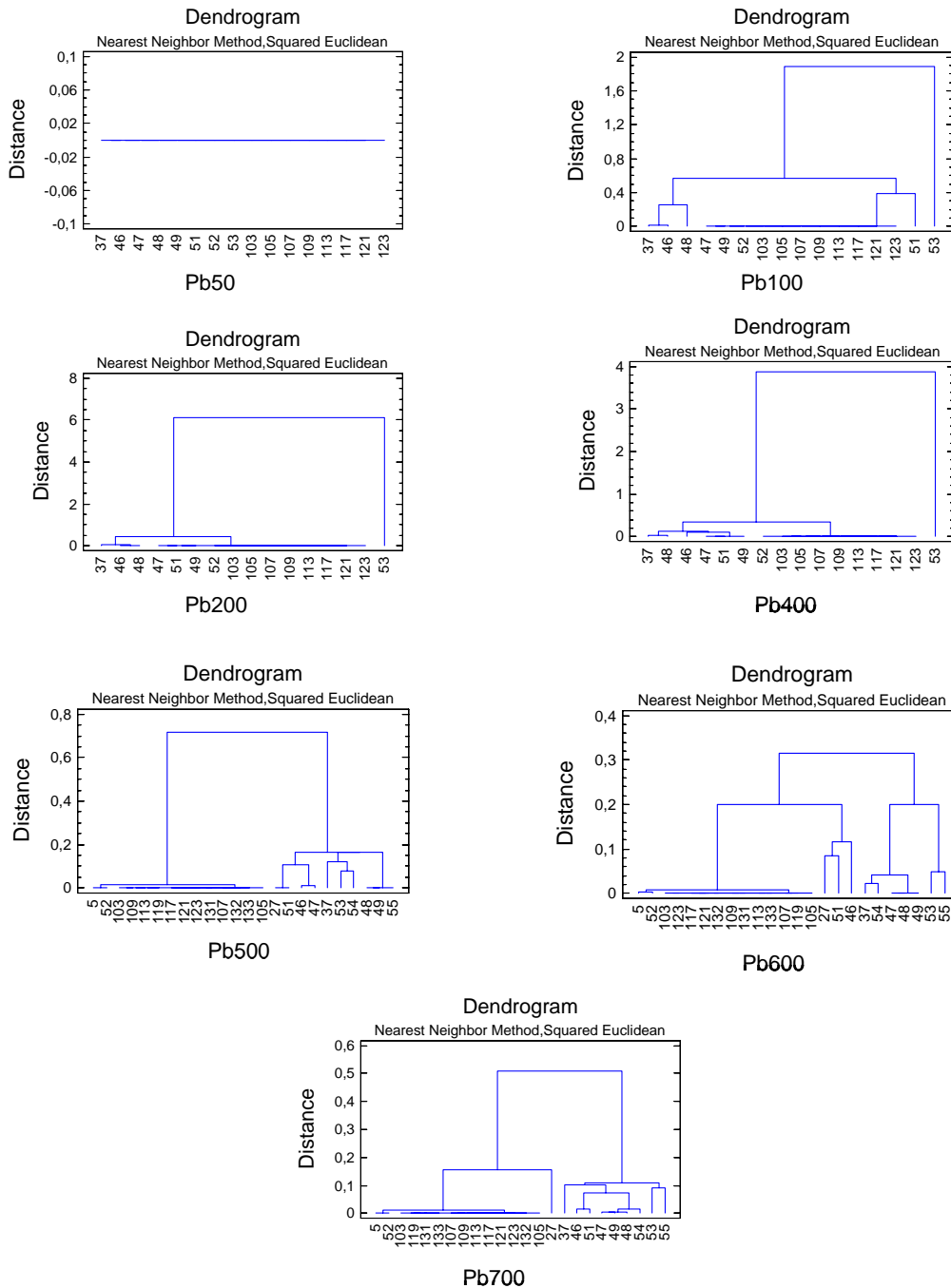


Figura 4.4: Dendrogramas de sorción de Pb por nivel de contaminación

Las muestras de la zona Oeste aparecen agrupadas entre sí pero formando subgrupos que varían, y aumentan en número, conforme aumenta el nivel de contaminación. Esto indica un comportamiento semejante cuando las concentraciones son bajas porque no se han

saturado las sedes de sorción. Sin embargo, conforme aumenta la concentración de contaminante y las sedes de sorción se saturan, son las características de cada suelo, y su riqueza en componentes, las que condicionan la respuesta en la sorción de Pb y marcan la diferencia de comportamiento entre muestras.

De la zona Oeste, la muestra 53 se diferencia del conjunto de las muestras hasta la contaminación Pb400, a partir de la cual pasa a formar parte de los subgrupos de muestras. Cabe destacar que las muestras del Oeste 5 y 52 aparecen conjuntamente con las de la zona Este para todas las contaminaciones, lo que indica una similitud en su comportamiento.

Los resultados del análisis de conglomerados confirman la diferencia de comportamiento entre muestras, identificándose dos grupos que coinciden con su localización geográfica (zona Este y zona Oeste) y con los grupos identificados en el análisis de características edáficas.

- *Isotermas de sorción*

Al trabajar individualmente con los datos de sorción de cada muestra, se ha podido elaborar su isoterma en función del metal sorbido a cada nivel de contaminación. En las Figuras 4.5 y 4.6 se representan estas isotermas atendiendo a los dos grupos de muestras. Se observa claramente la gran diferencia de comportamiento de los dos grupos de suelos, ya que los del Este, de carácter básico, tienen una isoterma de máxima pendiente y los del Oeste sólo presentan máxima pendiente en su isoterma a concentraciones bajas. Numerosos autores observan la gran afinidad por el Pb de suelos con carbonatos y pH más elevados, en contraste con suelos más arenosos o sin carbonatos (Elkhatib *et al.*, 1991; Plassard *et al.*, 2000; Al-Degs *et al.*, 2006).

En la zona Oeste (Figura 4.5), para dos de las muestras (5 y 52) la isoterma es de tipo H, con una gran pendiente que indicaría una alta afinidad del adsorbente por el adsorbato. El resto de las muestras presentan una isoterma de tipo L, con una pendiente inicial fuerte pero que disminuye a concentraciones más altas. La muestra 53 es la que presenta una pendiente inferior al resto de las muestras. Estas diferencias de comportamiento confirman las diferencias que destacaban los análisis de dendrogramas. A nivel de características edáficas, la muestra 52 tiene mucho más materia orgánica, Ca de cambio, CIC y saturación algo más alta, mientras que la muestra 53 presenta poca materia orgánica y casi la mínima CIC del conjunto de muestras.

A partir de la contaminación Pb100, en la zona Oeste comienza a diferenciarse el comportamiento entre muestras, reflejando que, hasta contaminaciones equivalentes a Pb100, los suelos tienen capacidad para sorber la totalidad del Pb añadido y, por tanto, de amortiguar los efectos del contaminante. En las contaminaciones superiores a Pb100 se observa que los suelos dejan de actuar de forma similar y comienzan a diferenciarse. Los

resultados coinciden con los observados por Sauv e *et al.* (1997) al comprobar que en suelos con pH cercanos a la neutralidad, la solubilidad aumenta cuando el contenido total de Pb es mayor de 1000 mg kg⁻¹. La disminución de la pendiente de la isoterma, desde Pb100, indica el inicio de la perdida de capacidad de sorción de los suelos coincidiendo con Hooda y Alooway (1998) y Covelo *et al.* (2007a,b). Para la mayoría de las muestras, a partir de Pb400 se inicia la variación asintótica de la isoterma indicando una saturación de las sedes de sorción para el Pb añadido. A concentraciones superiores a Pb400 no se produce un aumento significativo en la sorción de Pb añadido, quedando el excedente en la solución.

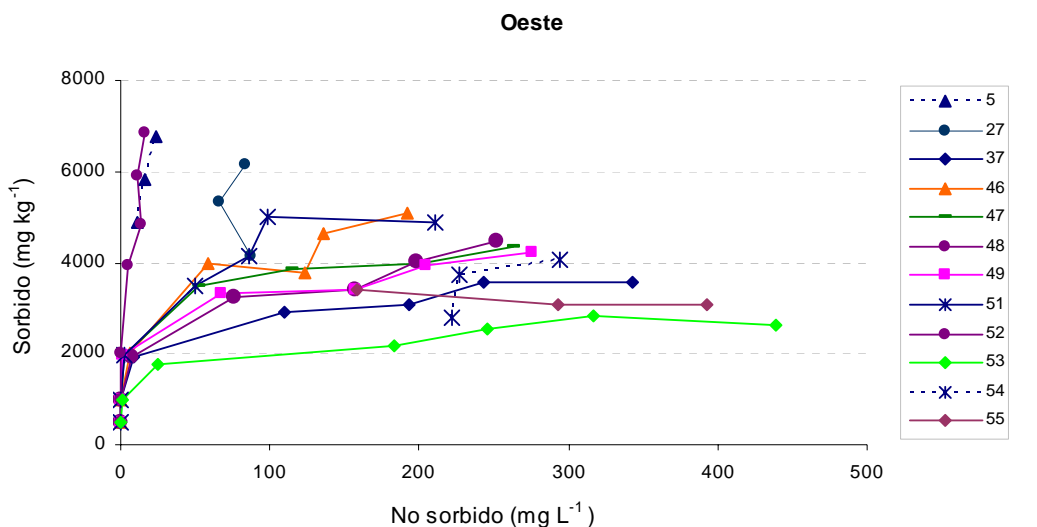


Figura 4.5 Isotermas de sorci n⁴. Muestras de la zona Oeste

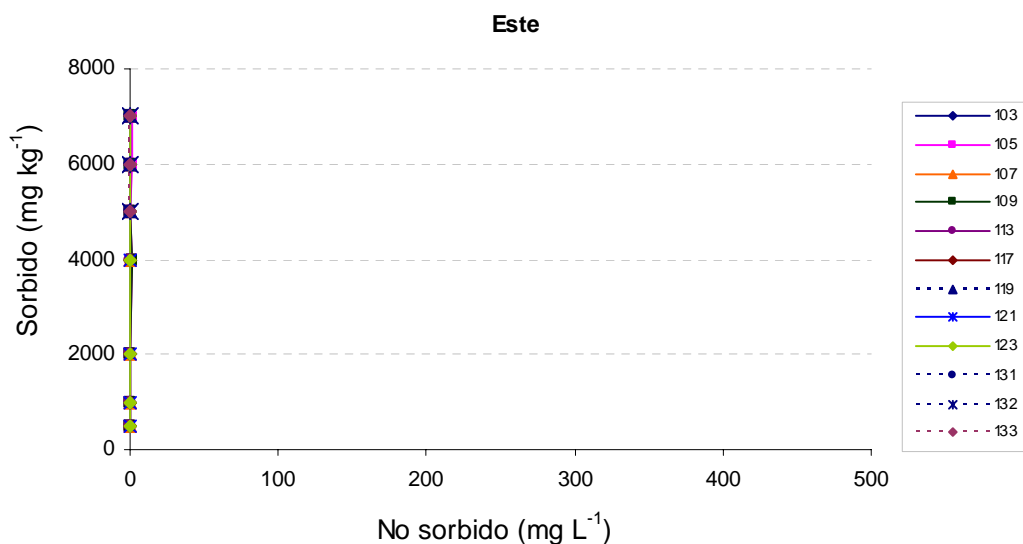


Figura 4.6: Isotermas de sorción. Muestras de la zona Este

⁴ Los puntos correspondientes a una misma muestra est n unidos por una línea para facilitar la interpretación de la figura

En la zona Este (Figura 4.6) la totalidad de las muestras presentan una pendiente máxima para cualquier nivel de contaminación, reflejando la gran afinidad suelo-Pb y que estos niveles de contaminación no saturan la capacidad de sorción de estos suelos. El carácter básico de esta zona, y la presencia de carbonatos, serán la causa de la eficacia de estos suelos para inmovilizar el Pb (Elkhatib *et al.*, 1991; Stalikas *et al.*, 1999; García *et al.*, 2000; Plassard *et al.*, 2000; Barona *et al.*, 2001; Godelitsas *et al.*, 2003; Sipos *et al.*, 2005, 2008; Al-Degs *et al.*, 2006).

- *Coefficientes de reparto*

Una forma de analizar la afinidad del metal por el suelo es mediante el coeficiente de reparto o Kd (USEPA 1999), que refleja la relación entre el metal sorbido y el metal en la solución, y se representa mediante la isoterma de sorción. Los coeficientes de reparto varían según el tipo de suelo y el nivel de contaminación (Tabla 4.5). Los suelos del Este presentan una sorción total por el Pb añadido a cualquiera de las concentraciones por lo que las Kd no se calculan, mientras que los suelos del Oeste presentan diferentes coeficientes de reparto según el nivel de contaminación.

Tabla 4.5: Coeficientes de reparto de Pb (Kd) por muestras (Id) y nivel de contaminación en la zona Oeste (a: la sorción es total y el valor de Kd es mayor de 25000)

Id	Kd Pb50	Kd Pb100	Kd Pb200	Kd Pb400	Kd Pb500	Kd Pb600	Kd Pb700
5					429	360	282
27					47	81	74
37	a	3473	210	26	16	15	10
46	a	3193	311	68	30	34	27
47	a	a	965	67	33	20	17
48	a	2385	255	43	22	20	18
49	a	a	1754	50	22	19	15
51	a	7653	1019	70	48	51	23
52	a	a	12336	859	341	546	408
53	a	1409	69	12	10	9	6
54					12	16	14
55					22	11	8

Si se analizan los resultados según el nivel de contaminación, se aprecia una alta afinidad suelo-Pb a concentraciones bajas de contaminación (Pb50) como indica el alto valor de Kd. Conforme se aumenta el nivel de contaminación, Kd disminuye: de forma drástica a Pb100 y a Pb200, y alcanzando los valores más bajos a Pb400. A partir de éste último nivel de contaminación los valores de Kd disminuyen ligeramente. Esto indicaría que a concentraciones bajas, el Pb añadido establece uniones con los componentes edáficos con

facilidad, posiblemente por haber suficientes posiciones de sorción para esta concentración de metal, coincidiendo con Shaheen (2009). Sin embargo, conforme se aumenta la concentración de contaminante los sitios de sorción se van saturando, como refleja la disminución de los valores de K_d . A partir de la contaminación Pb400, los suelos comenzarían a estar cerca de alcanzar su capacidad máxima de sorción de Pb.

En la Figura 4.7 se representa la dinámica de los coeficientes de reparto conforme se aumenta el nivel de contaminante añadido para cada suelo de la zona Oeste. Todos los suelos siguen una pauta de afinidad similar conforme se varía el nivel de Pb añadido, aunque cuantitativamente varíen entre ellos. Las muestras 52 y 5 reflejan una mayor afinidad por el Pb y la 53 la menor afinidad del conjunto de muestras del Oeste.

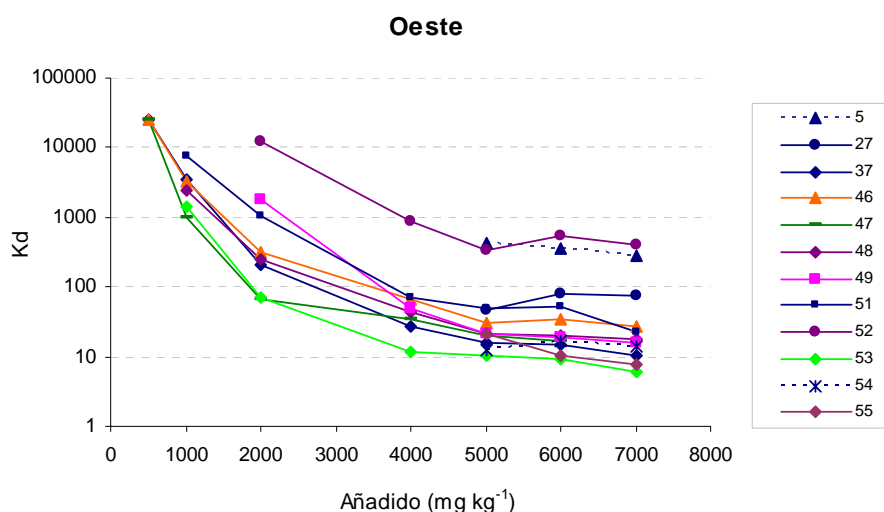


Figura 4.7: Coeficientes de sorción (K_d) según nivel de Pb añadido (zona Oeste)

- Relaciones entre Pb sorbido y parámetros edáficos

Para deducir qué características o componentes edáficos están participando en la respuesta de los suelos a la sorción del metal añadido, se aplica un análisis de correlaciones entre el Pb sorbido y los parámetros edáficos determinados. Las correlaciones se realizan tanto sobre el conjunto de las muestras como sobre los subconjuntos del Este y del Oeste por separado.

Del análisis de correlaciones sobre el conjunto de las muestras (Oeste+Este) (Tabla 4.6) no pudieron calcularse los coeficientes para la contaminación más baja (Pb50) porque se sorbe la totalidad de lo añadido en todas las muestras. A partir de esta contaminación,

comienzan a aparecer correlaciones significativas, siendo más numerosas y con un nivel de significación más alto, conforme se aumenta el nivel de contaminación.

Tabla 4.6: Correlaciones entre sorción de Pb y características edáficas (Oeste+Este)

SORCIÓN	Zona Oeste + Zona Este						
	Pb 50	Pb 100	Pb 200	Pb 400	Pb 500	Pb 600	Pb 700
pH H ₂ O	.(a)	,555(*)	0,492	,633(**)	,744(**)	,731(**)	,739(**)
pH KCl	.(a)	,582(*)	,518(*)	,656(**)	,808(***)	,792(***)	,802(***)
Materia Orgánica	.(a)	,513(*)	0,426	,510(*)	,528(**)	,508(*)	,512(*)
Arena Gruesa	.(a)	-0,418	-0,367	-,513(*)	-,695(***)	-,667(***)	-,680(***)
Arena Fina	.(a)	0,276	0,241	0,359	,412(*)	0,366	0,364
Limo	.(a)	0,035	0,022	0,138	,451(*)	,449(*)	,463(*)
Arcilla	.(a)	0,487	0,43	,556(*)	,715(**)	,699(**)	,717(**)
Arena	.(a)	-0,422	-0,371	-,506(*)	-,702(***)	-,688(***)	-,707(***)
Na	.(a)	,598(*)	,572(*)	,657(**)	,508(*)	,481(*)	,497(*)
K	.(a)	0,477	0,432	,522(*)	,687(***)	,660(***)	,671(***)
Mg	.(a)	0,3	0,409	0,48	0,301	0,372	0,379
Ca	.(a)	0,576(*)	0,538(*)	,670(**)	,786(***)	,780(***)	,793(***)
Σ cationes	.(a)	0,578(*)	0,543(*)	,673(**)	,800(***)	,797(***)	,811(***)
CIC	.(a)	,614(*)	,594(*)	,710(**)	,799(***)	,798(***)	,811(***)
Saturación	.(a)	,562(*)	,524(*)	,670(**)	,814(***)	,844(***)	,858(***)
Fe amorfo	.(a)	-0,06	-0,02	-0,089	-0,119	-0,158	-0,156
Fe cristalino	.(a)	0,38	0,36	0,408	,417(*)	0,367	0,357
Mn amorfo	.(a)	0,496	0,42	0,436	0,394	0,355	0,359
Mn cristalino	.(a)	,564(*)	,517(*)	,616(*)	,657(***)	,618(**)	,623(**)

***: La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral)

** : La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral)

* : La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral)

a: No se puede calcular porque al menos una variable es constante

El pH(H₂O) presenta correlación significativa y positiva a distintas concentraciones de contaminante y aumenta su significación a concentraciones más altas. El pH por una parte determina las cargas variables de los coloides del suelo, como materia orgánica, arcilla y óxidos, y por otra parte influye en la solubilidad de los elementos. Se confirma la relevancia del pH en la sorción del Pb, aumentando esta conforme aumenta el pH de estos suelos (rango pH: 5,5-8,4).

Con la materia orgánica existen correlaciones significativas, aunque el grado de significación no es elevado, en casi todas las contaminaciones, por lo que se puede concluir que participa en la retención del Pb, independientemente del nivel de contaminación, pero que no es un parámetro determinante. La materia orgánica es uno de los componentes de "rápida reacción" con el Pb, y estaría sorbiendo metal en forma cambiante o formando complejos más o menos estables (Gerritse y Van Driel, 1984; Schulin *et al.*, 1995; Sauvé *et al.*, 2000b; Halim *et al.*, 2003).

Con la arcilla las correlaciones son más significativas al aumentar la concentración de Pb añadido. Es otro de los componentes a los que se asocia el Pb, fundamentalmente a concentraciones superiores de Pb400, siendo la sorción, en estos casos, en forma de cambio. La correlación muy significativa y positiva entre K y arcilla ($r=0,831^{**}$) indicaría que parte del Pb podría estar ocupando posiciones específicas sustituyendo al K interlaminar de los minerales de tipo illítico, debido a la semejanza de radios iónicos de los dos elementos.

El limo presenta correlación significativa con las contaminaciones más altas. Es posible que los minerales del limo puedan ser similares a los de la arcilla porque ambas fracciones presentan comportamientos similares (existe correlación significativa entre limo y arcilla, $r=0,617^{**}$).

La arena total (fracción complementaria de la arcilla y el limo en el análisis granulométrico) presenta correlaciones significativas y negativas con el Pb sorbido, lo que indica que no es un componente al que se asocie este elemento.

La influencia de la CIC en la sorción de Pb queda patente por las correlaciones fuertemente significativas y positivas, aumentando la significación al incrementar la concentración de Pb a partir de Pb400. Esto comprobaría que el Pb sorbido estaría retenido en posiciones de cambio, fundamentalmente, que no se llegan a saturar para las contaminaciones empleadas. La CIC se correlaciona con pH, materia orgánica, arcilla, cationes cambiables (Ca, Na y K) y óxidos de Fe y Mn, excepto Fe amorfo.

Ca^{2+} de cambio, suma de cationes y saturación, influyen de igual modo en la sorción, incrementando el valor de los coeficientes de correlación a medida que aumenta la contaminación de Pb, sobre todo a partir de Pb400

La presencia de carbonatos y caliza activa en suelos influye en el Pb sorbido a concentraciones superiores a Pb400. El Pb quedaría asociado o bien en superficie, sustituyendo al Ca, o formando coprecipitados.

Las correlaciones con el Mn cristalino aumentan su significación a contaminaciones más elevadas de modo semejante a las de la fracción arcilla. Esto puede ser debido a que el Mn cristalino esté asociado a la arcilla (arcilla-Mn cristalino, $r=0,799^{**}$) y sea el óxido el que actúa en la sorción.

Las correlaciones significativas y positivas que aparecen al relacionar las características edáficas con la sorción de Pb añadido, confirman la participación en este proceso del pH, materia orgánica, arcilla, complejo de cambio y óxidos de Mn cristalino, para los rangos en los que se encuentran los valores de estas características en el conjunto de suelos.

Cuando el análisis de correlaciones se realiza sobre las muestras de la zona Oeste y Este (Tabla II-5 del Anexo II) por separado se observa que:

En la zona Este apenas aparecen correlaciones significativas. Para la sorción en las contaminaciones de Pb50, Pb100 Pb200 y Pb400, ni siquiera pueden realizarse las correlaciones porque se retiene casi la totalidad del metal añadido. En las contaminaciones superiores aparece alguna correlación, pero no permite explicar la influencia de ningún parámetro en la sorción del metal en estos suelos básicos.

En la zona Oeste aparecen correlaciones significativas para las contaminaciones Pb100, Pb200, Pb400, que son negativas entre sorción y limo, y positivas con arena total hasta la concentración Pb400. El plomo estaría asociado a fracción arena, cuya influencia en el proceso deja de ser significativa a partir de Pb400. Las correlaciones entre esta fracción y el limo son negativas ($r=-0,699^{**}$). Existe correlación positiva entre Pb sorbido y Ca^{2+} , suma de cationes y CIC, aumentando el nivel de significación con la concentración de Pb añadido (Pb400, Pb500, Pb600 y Pb700), consecuencia de que el metal ocupa más posiciones de cambio a medida que incrementa su concentración. Las correlaciones significativas con el Mn amorfo para Pb100 desaparecen para contaminaciones superiores, siendo los valores altos, aunque no significativos, hasta Pb400. También existen correlaciones significativas y positivas con el Mn cristalino, disminuyendo su significación conforme aumenta la concentración de metal añadido. A bajas concentraciones las uniones de Pb con los óxidos de Mn son específicas, como indicarían las correlaciones significativas, y cuando aumenta el Pb, se asocia al complejo de cambio por uniones no específicas.

Las correlaciones significativas que aparecen cuando se separan las muestras en grupos no son concluyentes si bien podrían indicar que en la zona ácida, ante contaminaciones altas, ni arcilla ni materia orgánica influyen de forma independiente y decisiva en la sorción, sino que lo hacen fundamentalmente mediante la capacidad de cambio de los complejos que forman. La correlación materia orgánica-Pb sorbido no llega a ser significativa, pero los valores de r son superiores a los que presenta el Pb con arcilla. En contaminaciones bajas, hasta Pb400, el Pb estaría asociado a la arena, que posiblemente esté recubierta por óxidos de Mn. En la zona Este, básica, la sorción total de Pb a cualquier nivel de contaminación empleado, sugiere que debe existir alguna característica, cuyo valor alcancen todas las muestras, que condiciona el comportamiento homogéneo de las mismas y que las diferencia del comportamiento de las muestras del Oeste. El pH podría ser este factor, pues los rangos de pH de ambas zonas no son coincidentes y en la zona Este todas las muestras presentan pH superior a 7. El comportamiento descrito coincide con el observado por Puls *et al.* (1991) y Lee *et al.* (1998) cuando describen un aumento fuerte de sorción hasta valores cercanos y/o superiores a 6, y con el descrito por Sipos *et al.* (2005) cuando comprueban que por encima de pH 6 la sorción es cercana al 100%.

4.3. Extracción Secuencial de Plomo sorbido

Para cualquier análisis de riesgo ambiental es importante conocer la forma en que se encuentra el metal, pero es complicado identificar todas las formas y/o especies contaminantes que conformen el total de la concentración del metal en ese medio. Una manera de identificar las diferentes formas metálicas en los suelos es mediante el fraccionamiento químico. Las técnicas de fraccionamiento se basan en la solubilización de los metales y/o de los componentes edáficos a los que están asociados (carbonatos, óxidos, materia orgánica y matriz silicatada), aplicando reactivos con capacidad de extracción progresiva que actúan en función de su afinidad por las diferentes fracciones, disolviéndolas y liberando el metal asociado. Son los llamados procedimientos de extracción secuencial.

Sin embargo, los reactivos empleados en los procedimientos de extracción no resultan suficientemente selectivos para las distintas especies metálicas. Esto ha originado que los procedimientos de extracción secuencial que se aplican estén descritos de acuerdo a los criterios de los investigadores y a las características experimentales, por lo que se han propuesto numerosos procedimientos de extracción.

En el presente estudio se ha aplicado el procedimiento de extracción secuencial descrito por Tessier *et al.* (1997), en donde a nivel operativo se diferencian las siguientes fracciones:

Fracción 1 (F1): Se considera que se obtiene el metal que se encuentra en forma soluble y de cambio, es decir, que en cierto modo correspondería al metal adsorbido en las posiciones de cambio de las arcillas, oxihidroxidos de hierro y manganeso, y materia orgánica.

Fracción 2 (F2): En esta fracción se obtendría el metal soluble a pH 5 y unido a carbonatos.

Fracción 3 (F3): Representa, fundamentalmente, el Pb unido a óxidos de hierro y manganeso.

Fracción 4 (F4): En esta etapa se extraería el Pb asociado a la materia orgánica.

Fracción residual (R): La fracción de metal que queda después de haber extraído las fracciones anteriores.

Los metales extraídos de las fracciones intercambiables y las solubles en ácidos son las consideradas efectivas y potencialmente biodisponibles, mientras que las fracciones reducibles y oxidables son relativamente estables en condiciones normales del suelo.

En este apartado se presentan los resultados del Pb extraído en las fracciones F1, F2, F3 y F4 aplicadas a las contaminaciones Pb50, Pb100, Pb200 y Pb400. Para los niveles más

altos de contaminación (Pb500, Pb600 y Pb700) se ha extraído el Pb únicamente de la primera fracción (F1). Los resultados obtenidos en la extracción de la F1 se analizan con mayor detalle por considerar que es en ésta fracción donde se encuentra el metal más disponible y por tanto más susceptible de causar efectos adversos en el medio. Los resultados individuales de cada muestra, y agrupados por zonas, de las distintas fases de la extracción secuencial se presentan en el Anexo II (Tablas II-2 y II-3).

4.3.1 Fracción extraída con $MgCl_2$ a pH 7 (F1)

En esta fracción se obtiene el Pb retenido con menor fuerza por el suelo. La fracción extraída en esta etapa se considera como una de las más lábiles. Se emplea como reactivo una solución de $MgCl_2$, que combina la fuerza del ión Mg^{2+} con la capacidad complejante del Cl^- . Gleyzes *et al.* (2002), indican que este reactivo extrae fundamentalmente el Pb en posiciones de cambio pero que puede que disuelva levemente el Pb unido a carbonatos, aunque en cantidad inferior al 3%.

La Figura 4.8 representa los porcentajes medios extraídos en esta fracción para los dos grupos de suelos. Se puede ver claramente que el porcentaje extraído en la zona Oeste es elevado (por encima del 50% en todos los casos) mientras que en la zona Este sólo se acerca al 25% para las contaminaciones más altas, confirmando que en suelos básicos, el Pb de esta fracción es minoritario frente al total extraído (Cabral y Lefevbre, 1998; Walter y Cuevas, 1999; Veeresh *et al.* 2003).

Los subconjuntos homogéneos diferenciados mediante el análisis de varianzas (ANOVA) muestran que en la zona Oeste no hay diferencias en la extracción F1 que dependan del nivel de contaminación. Sin embargo, en la zona Este, existe una tendencia al aumento progresivo de Pb en esta fracción conforme aumenta el Pb añadido.

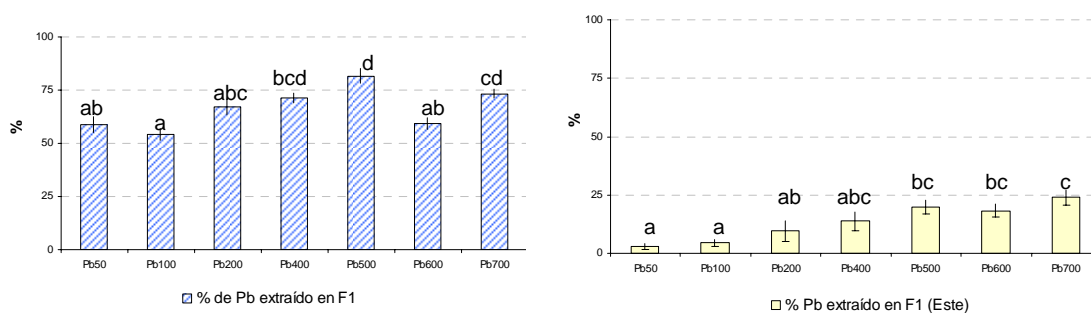


Figura 4.8: Porcentajes medios extraídos con $MgCl_2$ en la fracción F1

- Dendrogramas

Si sobre el conjunto de los datos de la extracción con $MgCl_2$ de todas las muestras, aplicamos un cluster para su agrupación jerárquica según el nivel de contaminación, obtenemos los dendrogramas que aparecen en la Figura 4.9.

Como se puede observar, la mayor parte de la varianza se presenta, entre las muestras de la zona Este y Oeste, en los tratamientos de menor Pb añadido. Conforme aumenta el Pb añadido comienzan a tener peso, en las diferencias en el comportamiento, las diferencias entre muestras.

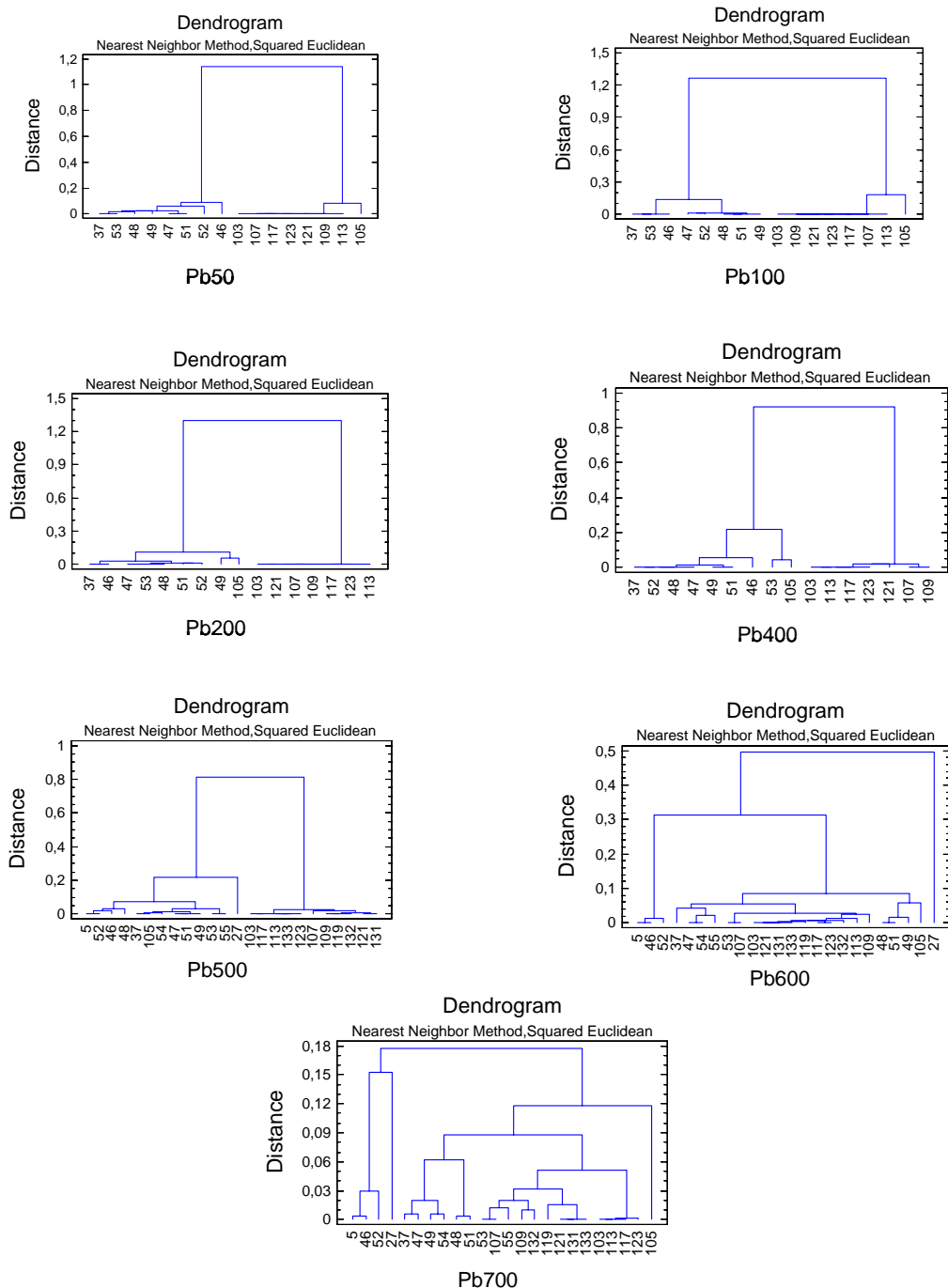


Figura 4.9: Dendrogramas de la fracción F1 (Pb extraído con $MgCl_2$)

Las muestras de la zona Este forman un grupo homogéneo entre sí independientemente del nivel de contaminación. Sólo la muestra 105 se separa del grupo a partir de la contaminación Pb200. Las muestras de la zona Oeste aparecen agrupadas entre sí, pero formando distintos subgrupos hasta el nivel de contaminación Pb500. En las contaminaciones más elevadas (Pb600 y Pb700) aparece un mayor número de agrupaciones entremezclándose las muestras de ambas zonas.

Cabe destacar que las muestras 5 y 52 que aparecían conjuntamente con las muestras de la zona Este en las sorciones, “pierden” esta diferenciación y es la muestra 105 la que varía su comportamiento.

- *Desorción por extracción con $MgCl_2$*

Al trabajar individualmente con los datos de la fracción F1, se ha podido elaborar su gráfica de desorción en función del metal sorbido frente al extraído en F1, con $MgCl_2$, para cada nivel de contaminación (Figura 4.10 y Figura 4.11).

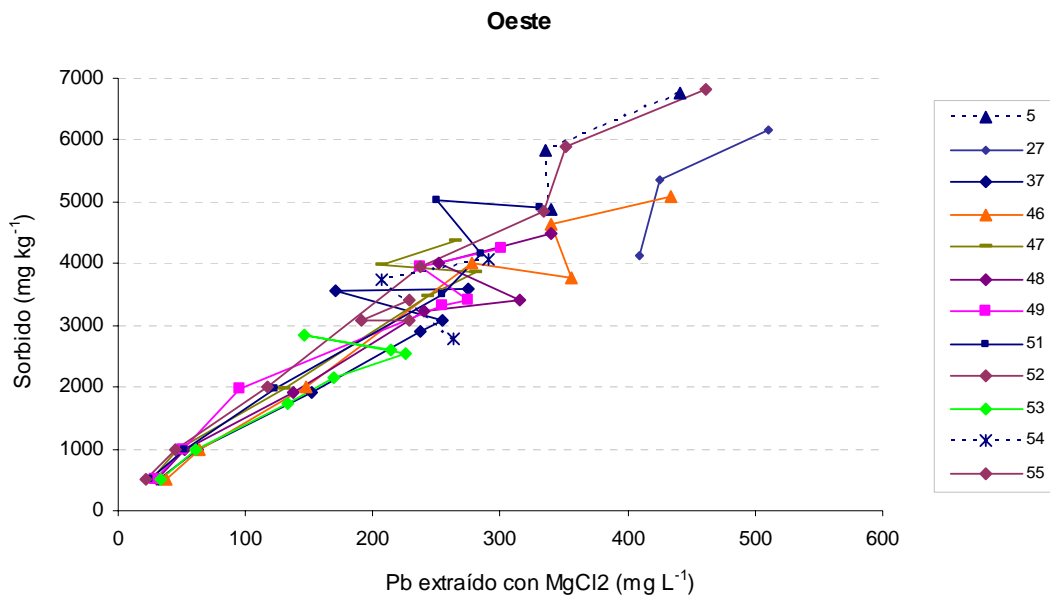


Figura 4.10: Desorción de Pb con $MgCl_2$ (muestras zona Oeste)

En la zona Oeste, la desorción sigue un comportamiento parecido para casi todas las muestras, diferenciándose más para las contaminaciones más elevadas. Se observa que existe proporcionalidad entre la fracción extraída con $MgCl_2$ y la cantidad de Pb sorbido.

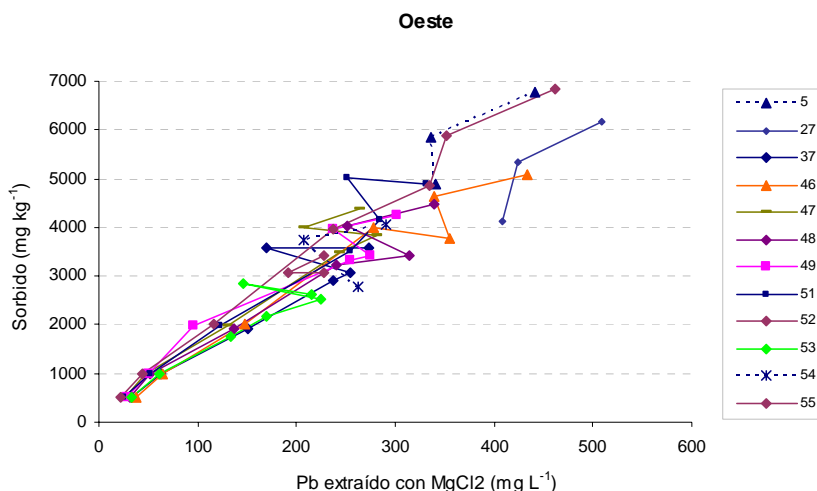


Figura 4.11: Desorción de Pb con $MgCl_2$ (muestras de la zona Este)

En la zona Este, el comportamiento es muy homogéneo para todas las muestras. Hay que resaltar que, frente al 100% de sorción de Pb en todas las contaminaciones y muestras, apenas se desorbe Pb en F1 a los niveles más bajos (Pb50 y Pb100), y a partir del nivel Pb200 se inicia una ligera desorción que aumenta de forma proporcional a la cantidad de Pb sorbido en el suelo, aunque con mayor pendiente que en los suelos del Oeste, indicando una mayor eficacia en la retención del Pb. La muestra 105 presenta un comportamiento diferente al resto de muestras al desorber mayor cantidad de Pb en esta fracción de la extracción secuencial, posiblemente por su menor contenido en materia orgánica.

- Factor de retención de Pb

Una forma de analizar la influencia del nivel de contaminación en la eficacia con la que el metal está unido a los componentes del suelo, es mediante factores que relacionen el Pb añadido y/o sorbido frente al Pb extraído (Covelo *et al.*, 2007c,d; Vega *et al.*, 2010). En este estudio se estima un factor, Fr , que relaciona el metal sorbido frente al metal extraído en F1 como indicativo de la eficacia de la retención o capacidad para amortiguar los efectos que se podrían originar por liberación del Pb sorbido en el suelo contaminado.

Los suelos del Oeste (Tabla 4.7) presentan unos valores Fr muy bajos independientemente del nivel de contaminación, indicando que, para cualquiera de las contaminaciones, la proporción de Pb susceptible de ser liberado es alta. Hay que destacar que, aunque para las contaminaciones más bajas (hasta Pb200/Pb400) los coeficientes de reparto, Kd , indican una alta sorción del Pb añadido, el factor de retención, Fr , es igual para todas las concentraciones, reflejando que hay posibilidad de liberación de metal incluso a bajas concentraciones.

Tabla 4.7: Factores de retención de Pb (Fr) por muestras (Id) y nivel de contaminación

Factores de retención							
Id	Pb 50	Pb 100	Pb 200	Pb 400	Pb 500	Pb 600	Pb 700
Zona Oeste							
5					14	17	15
27					10	13	12
37	15	16	13	12	12	21	13
46	13	16	14	14	11	14	12
47	19	21	15	14	14	19	17
48	16	19	14	14	11	16	13
49	18	20	21	13	12	17	14
51	20	19	16	14	15	20	15
52	23	22	17	17	15	17	15
53	15	16	13	13	11	19	12
54					11	18	14
55					15	16	13

Factores de retención							
Id	Pb 50	Pb 100	Pb 200	Pb 400	Pb 500	Pb 600	Pb 700
Zona Este							
103	517	317	180	128	69	67	61
105	92	67	24	21	20	22	18
107	504	269	158	55	41	43	33
109	573	324	165	60	48	48	38
113	963	526	301	126	82	97	61
117	493	386	200	133	73	81	62
119					50	61	44
121	451	326	173	77	54	71	49
123	482	330	221	105	85	78	64
131					55	69	49
132					47	56	36
133					83	65	48

Los suelos del Este tienen valores *Fr* mayores para las concentraciones más bajas que indican que el metal sorbido está retenido con mayor eficacia que cuando el suelo está contaminado con mayor cantidad de plomo. A bajas concentraciones el Pb estaría unido a los componentes del suelo por mecanismos de adsorción específica, y conforme aumenta el nivel de contaminación, y estas posiciones se van saturando, el Pb iría ocupando posiciones con uniones más lábiles.

- Relaciones entre Pb extraído con MgCl₂ y características edáficas

Se han establecido los coeficientes de correlación entre el Pb extraído con MgCl₂ y las características edáficas para poder explicar el comportamiento de los suelos. Como se observa en la Tabla II-6 del Anexo II, cuando se trabaja con las muestras de ambas zonas, aparecen gran cantidad de correlaciones altamente significativas para la extracción con MgCl₂ a todos los niveles de contaminación con Pb.

Las correlaciones significativas y negativas entre el Pb extraído con MgCl₂ y materia orgánica, arcilla y óxidos de Mn cristalino, indican que el metal no se extrae posiblemente porque se encuentre formando complejos, con estos componentes, insolubles para este reactivo. Únicamente pasaría a la solución el Pb asociado muy débilmente a los minerales de la fracción arena (correlaciones significativas y positivas).

Con pH, se observan correlaciones significativas y negativas que indicarían que a mayor pH disminuye la cantidad de Pb extraído en F1 debido a la influencia de este factor en la solubilidad del metal. Las correlaciones con materia orgánica son también negativas y significativas hasta Pb500 por la formación de complejos estables, y con las contaminaciones más elevadas se pierde la correlación, debido posiblemente al exceso de contaminante frente a los grupos activos de la materia orgánica.

La arcilla presenta correlaciones negativas y significativas con Pb extraído. Esto es debido a que el metal quedaría, fundamentalmente, en posiciones específicas en los minerales de arcilla. Con la arena la correlación es positiva debido al carácter complementario de esta fracción frente a la arcilla, aunque también podría indicar que el Pb quedará asociado muy débilmente a minerales de esta fracción en superficie.

Con CIC hay correlaciones significativas y negativas con el Pb desorbido en esta fracción para cualquier nivel de contaminación, aunque disminuye la significación para las contaminaciones más altas (Pb600 y Pb700). Los componentes fundamentales que intervienen en esta propiedad son la materia orgánica y la arcilla, ambos retienen Pb, o bien formando complejos estables o en posiciones específicas. A elevadas concentraciones, una vez saturadas las posiciones específicas, habrá metal que quedará en posiciones de cambio disminuyendo los coeficientes de correlación.

Con los óxidos cristalinos de Mn las correlaciones son también significativas y negativas y disminuyen conforme aumenta el nivel de contaminación, lo que indica que no se extrae Pb asociado a estos óxidos, sino que queda retenido en superficie, en los poros o bien ocluido en la estructura cristalina de los óxidos (Wang, 2002).

Cuando se establecen correlaciones para las dos zonas por separado apenas aparecen correlaciones significativas (Tabla II-7 del Anexo II).

En la zona Oeste existen correlaciones significativas y negativas de Pb extraído en F1 con K para las contaminaciones más bajas (50, 100 y 200), posiblemente porque el Pb pueda estar compitiendo y desplazando al K de posiciones difícilmente cambiables en los minerales de arcilla, dada la semejanza entre sus radios iónicos. A concentraciones superiores a Pb200 se pierde la significación en la correlación.

Con la capacidad de intercambio las correlaciones son positivas y significativas a niveles superiores a Pb400 indicando que a mayor CIC mayor Pb extraído para contaminaciones elevadas ya que, una vez saturadas las posiciones específicas, el elemento ocuparía las posiciones de cambio (Shaheen, 2009). A bajas concentraciones los coeficientes de correlación son negativos.

Se observa que es a Pb400 cuando el comportamiento de las muestras varía, influyendo CIC, suma de cationes y Mn cristalino, además de la materia orgánica y fracción limo. El reactivo utilizado no extrae el Pb unido a materia orgánica ni a óxidos de Mn cristalino hasta la concentración de Pb400. Esto sugiere que a bajas concentraciones el metal se asocia, fundamentalmente, a estos componentes formando complejos estables o en posiciones específicas, y no en posiciones de cambio, corroborado con los valores del factor de retención *Fr*. A partir de la concentración de Pb400 el Pb extraído presenta correlaciones muy significativas y positivas con CIC y cationes de cambio.

En la zona Este apenas hay correlaciones significativas, posiblemente por la homogeneidad en el comportamiento como muestran los dendrogramas. Hay correlación negativa y significativa para todas las contaminaciones con el pH en KCl que podría indicar que a mayor pH menor Pb extraído en esta fracción, posiblemente porque precipite al aumenta el pH y el nivel de contaminación.

La presencia de carbonatos y caliza activa actúa inmovilizando el Pb, existiendo correlaciones negativas y poco significativas entre estos componentes y el Pb extraído en F1, aumentando la significación para concentraciones de contaminante más elevadas. A pesar de la importancia de la existencia de carbonatos en la retención del plomo (Cabral 1998; Jalali 2008) puede que sean el alto pH y la concentración de Pb las dos características que más estén influyendo en ésta retención.

4.3.2 Fracción de Pb extraída con NaOAc a pH 5 (F2)

En esta etapa de la extracción secuencial se utiliza NaOAc a pH 5 y se obtiene el metal unido a la fracción carbonatada y a otros componentes edáficos. Esta fracción suele extraer los metales que han precipitado o precipitan con carbonatos que se solubilizan al pH empleado. Sin embargo, como no hay una especificidad absoluta del reactivo empleado frente a los carbonatos, puede no llegarse a la disolución total de los mismos y/o que se extraiga parte del metal unido específicamente a la superficie de las arcillas, materia orgánica u oxihidróxidos de Fe (Gleyzes *et al.*, 2002; Sahuquillo *et al.*, 2003).

Se ha determinado esta fracción para las contaminaciones Pb50, Pb100, Pb200 y Pb400. En la zona Oeste, se extrae alrededor de un 20% del Pb añadido a las muestras y, ante la ausencia de carbonatos, el Pb extraído corresponde al unido con más fuerza que el cambiante, a coloides del suelo (Figura 4.12). En la zona Este se extrae el doble del porcentaje que en la zona Oeste, obteniendo el Pb unido a la fracción carbonatos y también el que pudiera estar retenido en forma difícilmente cambiante y no extraído a pH 7 en la fracción F1.

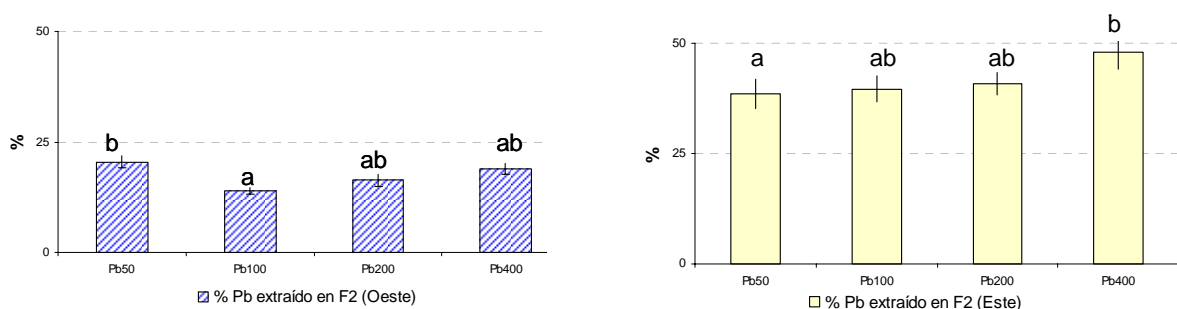


Figura 4.12: Porcentajes medios extraídos con NaOAc a pH5 en la fracción F2

El metal desorbido en los suelos de la zona Oeste no presentan diferencias que respondan al aumento en la concentración de Pb añadido, tal y como muestra el ANOVA realizado. Sin embargo, los porcentajes de desorción de los suelos de la zona Este si presentan un aumento progresivo con el aumento de Pb añadido, detectándose diferencias significativas entre los tratamientos Pb50 y Pb400.

- Relaciones entre Pb extraído con NaOAc a pH5 y características edáficas

Cuando se establecen las correlaciones en el conjunto de muestras de las dos zonas se observa que hay gran cantidad de correlaciones significativas. En todas las contaminaciones aparecen correlaciones significativas y positivas con el pH, CIC, arcilla, saturación, lo que confirma que el reactivo actúa extrayendo Pb asociado a la arcilla y el coprecipitado con carbonatos (Cabral y Lefevbre, 1998; Godelitsas *et al.*, 2003). Las contaminaciones de 200 y 400 además presentan correlación con el Mn cristalino.

Para las muestras de la zona Oeste apenas hay correlaciones significativas, siendo mayor el número de correlaciones significativas para la contaminación Pb400. A cualquier contaminación aparecen altas correlaciones con Mn y Fe cristalino que podría confirmar la extracción del Pb unido a óxidos cuando el medio no es carbonatado. Además, existen correlaciones positivas de Pb400 con CIC y cationes de cambio. Los altos valores de correlación con K indicaría que el Pb podría estar sustituyendo al K en posiciones de cambio en los minerales de arcilla.

En los suelos de la zona Este, la fracción F2 es la mayoritaria de la extracción secuencial. Existen correlaciones elevadas y positivas entre el Pb extraído y carbonatos y pH(KCl) consecuencia de la afinidad del reactivo por las fracciones carbonatadas. Hay correlaciones muy significativas, y negativas, entre el Pb extraído y CIC, arcilla y óxidos de Fe y Mn para las contaminaciones Pb50 y Pb100, que reflejan que el metal no está unido a dichos componentes por estar asociado específicamente a la fracción carbonatada. A contaminaciones más elevadas se pierde la significación de esta correlación negativa reflejando que el metal queda, además de en posiciones específicas, en posiciones de cambio unidas no específicamente.

4.3.3 Fracción de Pb extraída con NH₂OH-HCl (F3)

Los óxidos de Fe y Mn se consideran los sumideros de los metales pesados por su alta capacidad para capturarlos. Se encuentran presentes como recubrimientos en las superficies minerales o en forma de partículas, y pueden actuar por mecanismos de coprecipitación, adsorción, formación de complejos de superficie o intercambio iónico. Para obtener el Pb asociado a óxidos de Fe y Mn se usa cloruro de hidroxilamonio, reactivo con alta capacidad de reducción y alta capacidad para atacar las formas cristalinas de los

oxihidróxidos. Sin embargo, no es un reactivo completamente específico para los óxidos de Fe y se podría extraer Pb asociado a materia orgánica (Dong, 2000), en forma de complejos lábiles (Tessier *et al.*, 1979).

La fracción de Pb extraída en esta etapa es inferior al 13% en la zona Oeste e inferior al 39% en la Este (Figura 4.13), donde esta fracción junto con la F2 representan la mayoría del Pb sorbido. Estos datos confirman la afinidad del Pb por los óxidos del suelo (Ma y Uren, 1998) y aunque el porcentaje varía dependiendo del tipo de suelo, la estabilidad de estas uniones confiere a la fracción F3 un valor añadido en el análisis de riesgos.

Los subconjuntos homogéneos, identificados mediante ANOVA, no presentan diferencias que respondan al aumento de la concentración de Pb añadido. Las diferencias observadas podrían deberse a los errores analíticos que son comunes en las extracciones secuenciales.

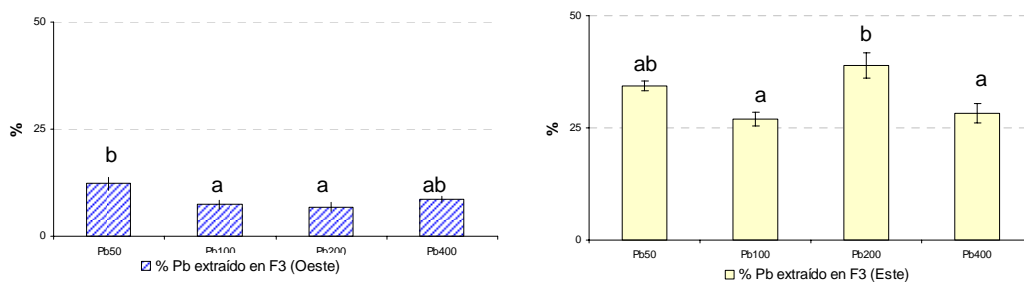


Figura 4.13: Porcentajes medios de Pb extraídos con $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en la fracción F3

- Relación entre el Pb extraído con $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ y las características edáficas

Cuando se aplica el análisis de correlaciones al conjunto de muestras aparecen correlaciones significativas con la gran mayoría de las características edáficas, y sólo el Fe amorfo y el Mg de cambio carecen de correlación significativa con la fracción de plomo extraída con cloruro de hidroxilamonio.

En esta fracción se extrae Pb unido a óxidos de Mn cristalino a cualquier concentración añadida, y el unido a óxidos de Fe cristalino y Mn amorfo, con correlaciones más significativas a concentraciones Pb50 y Pb100. Las correlaciones positivas y altamente significativas, para todos los niveles de contaminación, entre el Pb extraído en F3 y óxidos de Mn cristalino, fracción arcilla y materia orgánica, indicarían que el Pb estaría asociado a complejos formados por estos componentes. Las altas correlaciones entre el Pb extraído en esta fracción y CIC pondría de manifiesto la capacidad del reactivo para extraer el Pb cambiante, aunque más fuertemente retenido, que el extraído en F1.

En la Zona Oeste existen pocas correlaciones significativas entre Pb extraído en esta fracción y parámetros edáficos. Las correlaciones indicarían que se extrae Pb asociado a óxidos de Mn, fundamentalmente cristalinos, pero también el Pb que pudiera estar en competencia con K en el complejo adsorbente, y el Pb asociado a materia orgánica.

En la zona Este el mayor número de correlaciones significativas a bajas concentraciones de contaminante podría explicarse porque a dichas concentraciones el Pb tiende a ocupar posiciones más específicas. Cuando se aumenta la concentración de Pb añadido, este metal pasa a ocupar posiciones cada vez menos específicas, perdiendo la correlación. Las altas correlaciones entre Pb extraído y óxidos, arcilla y materia orgánica serían consecuencia de que el metal contaminante, a Pb50 y Pb100, estaría asociado a complejos arcillo-húmicos. Las correlaciones positivas y significativas con la CIC, y parámetros asociados, indicaría que el metal extraído estaría asociado en forma difícilmente cambiante, no extraído en F1. A contaminaciones de Pb200 y Pb400 no aparecen correlaciones significativas, posiblemente porque la cantidad de metal excede la capacidad de complejación de los óxidos presentes en estos suelos.

4.3.4 Fracción extraída con HNO₃+H₂O₂ (F4)

La materia orgánica presente en el suelo, organismos vivos (restos orgánicos, humus, revestimientos de partículas minerales, etc.) puede bioacumular metales o formar complejos con ellos. En esta etapa se extrae el Pb liberado de los complejos materia orgánica-plomo tras oxidar el componente orgánico con los reactivos extractantes.

El metal extraído en esta fracción en la zona Oeste apenas alcanza el 2% mientras que en la zona Este es del 10% aproximadamente (Figura 4.14). Para ambas zonas, esta fracción es la que menos Pb extrae de toda la extracción secuencial.

Al aplicar el análisis de varianzas, las diferencias significativas entre tratamientos no mostraron en la zona Oeste ninguna tendencia que responda al nivel de contaminación. En la zona Este no se observaron diferencias significativas entre tratamientos.

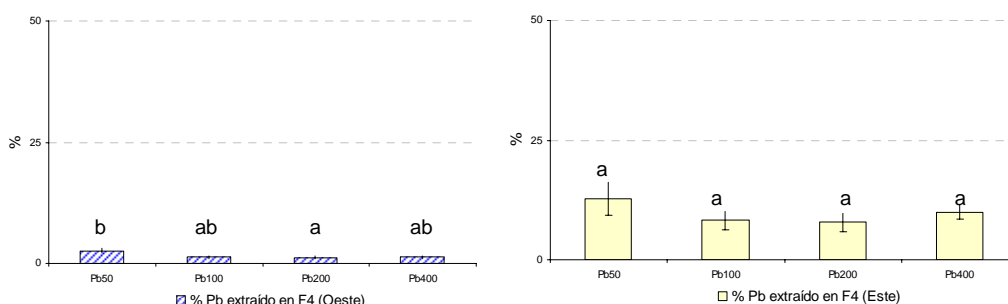


Figura 4.14: Porcentajes medios de Pb extraídos con HNO₃+H₂O₂ en la fracción F4

- Relación entre Pb extraído en F4 y características edáficas

Cuando se hace el análisis con el conjunto de muestras de ambas zonas, del mismo modo que en la extracción anterior, vuelven a aparecer correlaciones significativas en todos los niveles de contaminación y todas las características edáficas determinadas en el estudio, excepto limo y Mg. Las correlaciones positivas y muy significativas con arcilla indican que este componente estaría formando complejos arcillo-húmicos que retendrían el Pb. Sólo aparecen correlaciones altamente significativas y negativas con la arena para todas las contaminaciones, reflejando la complementariedad entre los componentes arena y arcilla.

En las muestras de la zona Oeste aparecen correlaciones con materia orgánica, complejo de cambio, y óxidos de Mn y Fe cristalinos. En esta zona, en que la arcilla está en bajas proporciones, todo indica que el metal está unido específicamente a la materia orgánica formando complejos muy estables coincidiendo con los resultados de Boluda (1988).

En la zona Este no aparecen correlaciones significativas entre Pb extraído y materia orgánica para ningún nivel de contaminación, posiblemente porque el Pb estuviera adsorbido débilmente en complejos arcillo-húmicos y se hubiera extraído en F3 (coeficientes positivos y significativos entre Pb extraído en F3 y materia orgánica y arcilla). En esta zona las correlaciones significativas aparecen en todos los niveles de contaminación para las siguientes características: carbonatos y caliza activa, con correlaciones negativas, y complejo de cambio y óxidos cristalinos y amorfos de Fe y Mn, con correlaciones positivas. Las correlaciones significativas y negativas entre el Pb extraído y carbonatos y caliza activa pudiera deberse a la insolubilización de complejos materia orgánica-Pb por parte del carbonato cálcico. Las correlaciones significativas positivas que aparecen con el Pb extraído en F4, para cualquier nivel de contaminación, con óxidos y capacidad de intercambio pudiera ser consecuencia de que, al estar los complejos orgánicos insolubles por el carbonato, el Pb estuviera asociado a Fe y Mn en forma cambiante.

4.3.4 Fracción residual

La fracción residual, diferencia entre el Pb añadido y la suma del total obtenido en las cuatro etapas de la extracción secuencial, es similar para ambas zonas en las contaminaciones en donde se sorbe la totalidad del Pb añadido, 9% en Pb50 y 21% en Pb100, y se reduce en al 8% en el Oeste y al 3% en el Este para la contaminación Pb200.

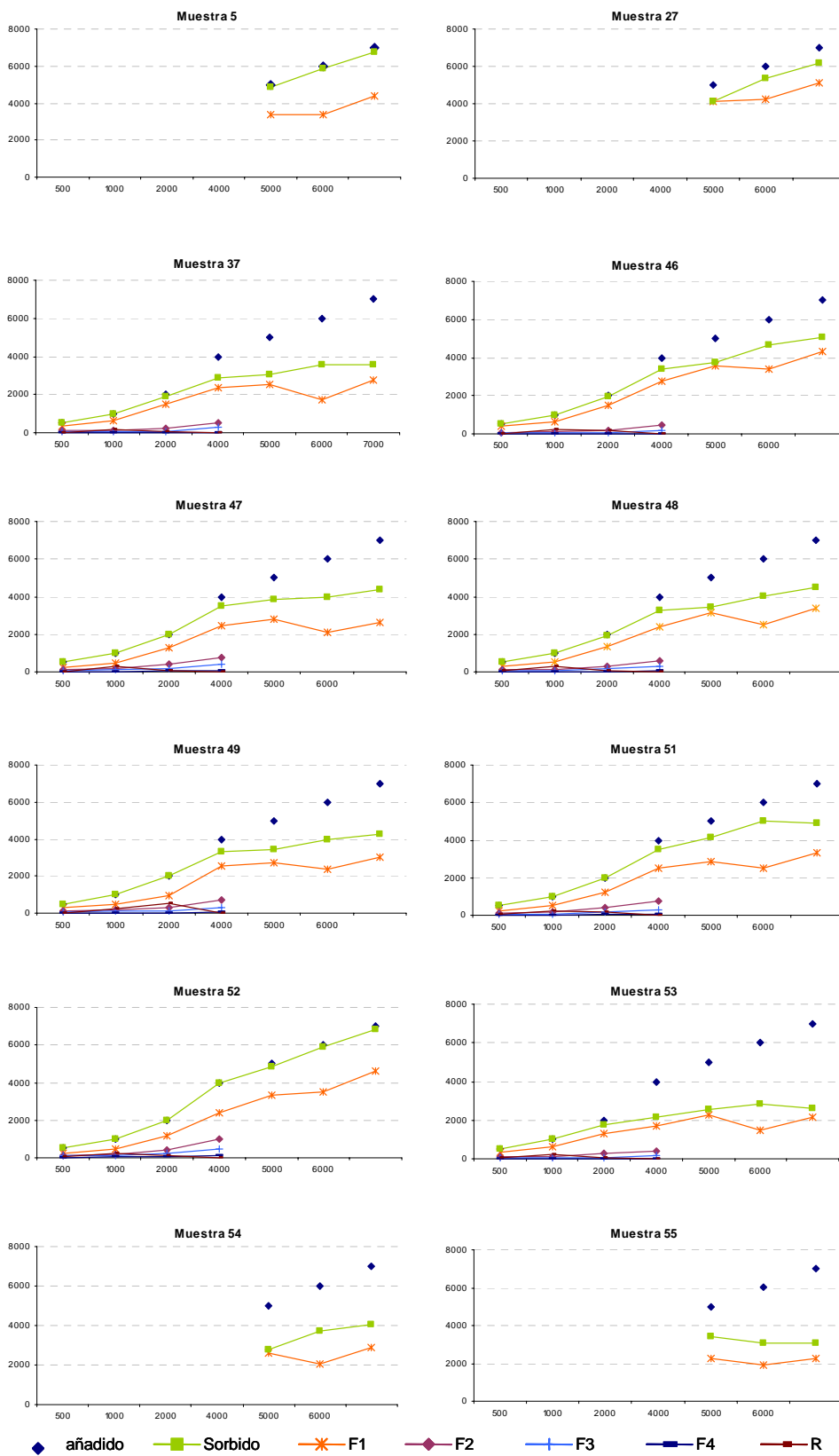


Figura 4.15: Distribución del Pb (mg kg^{-1}) extraído en las fracciones de la extracción secuencial. Muestras de la zona Oeste.

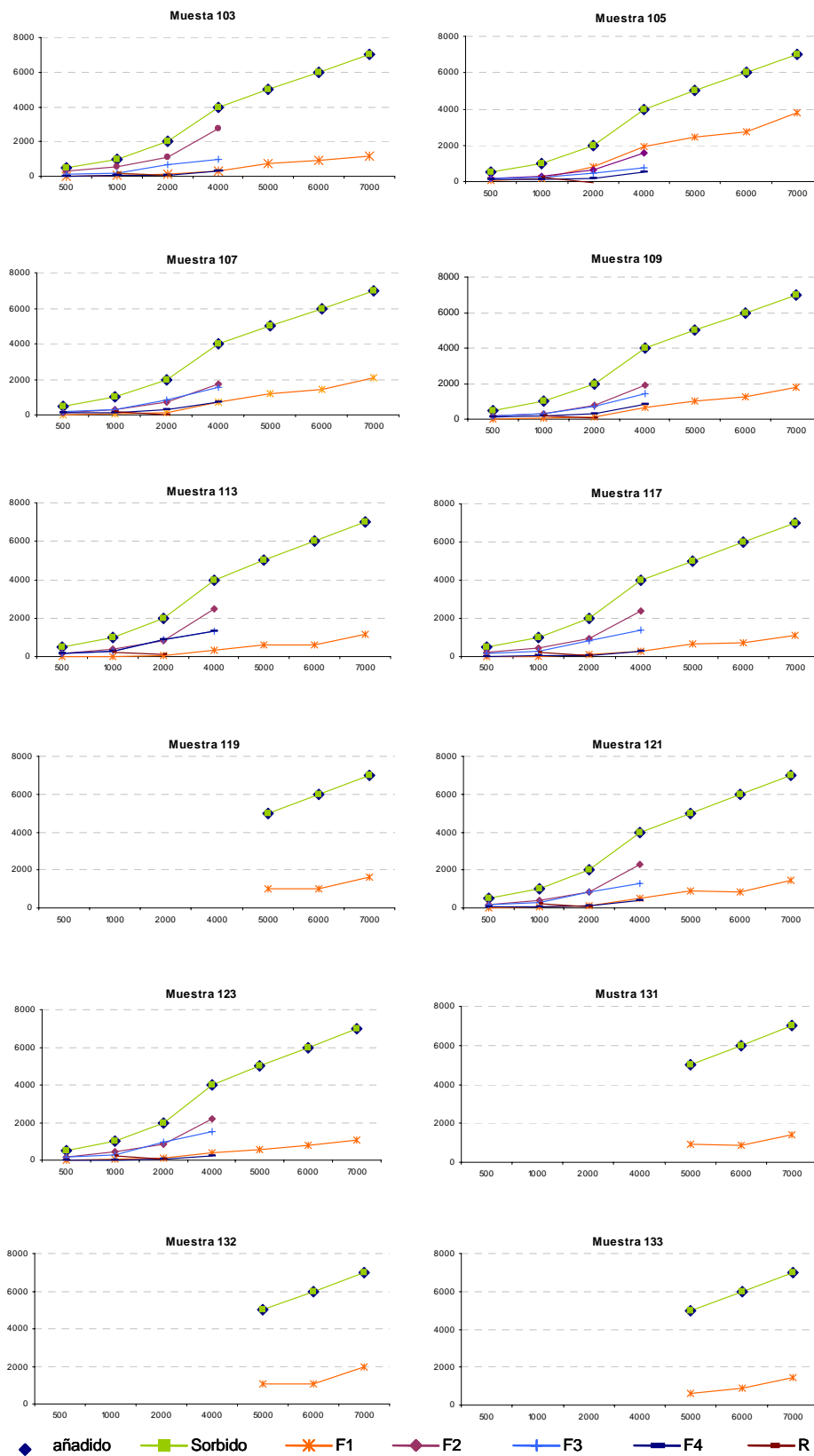


Figura 4.16: Distribución del Pb (mg kg⁻¹) extraído en las fracciones de la extracción secuencial. Muestras de la zona Este.

4.3.5 Distribución de Pb añadido entre las fracciones edáficas

Los resultados de distribución de plomo entre las fracciones extraídas secuencialmente vuelven a confirmar el diferente comportamiento de ambos grupos de suelos frente a la contaminación (Tabla 4.8 y Figura 1.17). Los porcentajes de Pb extraído en las diferentes etapas se distribuyen mayoritariamente entre F1 y F2 en los suelos del Oeste, y entre F2 y F3 en los suelos del Este, reflejando la abundancia de metal en posiciones lábiles en los suelos del Oeste y la eficacia de los carbonatos para sorber Pb en los suelos del Este.

Tabla 4.8: Distribución de Pb entre las fracciones de la extracción secuencial (% extraído)

	Zona Oeste	Zona Este
Pb50	F1 (59) > F2 (21) > F3 (12) > F4 (3)	F2 (39) > F3 (34) > F4 (13) > F1 (3)
Pb100	F1 (54) > F2 (14) > F3 (7) > F4 (1)	F2 (40) > F3 (27) > F4 (8) > F1 (4)
Pb200	F1 (67) > F2 (16) > F3 (7) > F4 (1)	F2 (41) > F3 (39) > F1 (9) > F4 (8)
Pb400	F1 (71) > F2 (19) > F3 (9) > F4 (1)	F2 (48) > F3 (28) > F1 (14) > F4 (10)

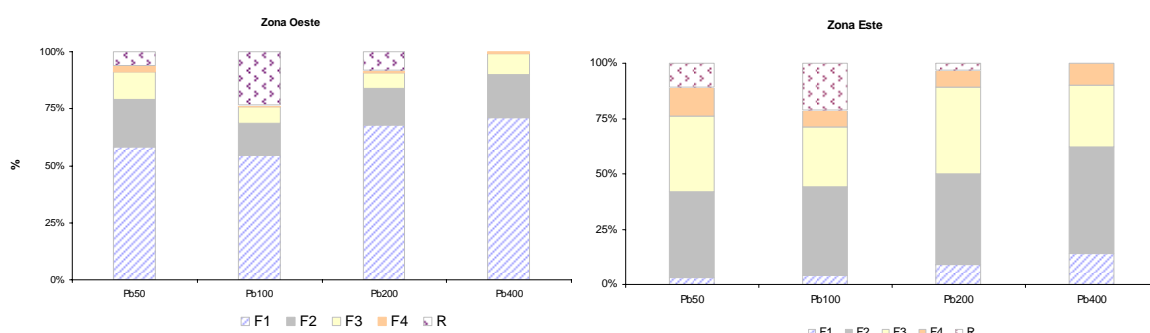


Tabla 4.17: Distribución de Pb entre las fracciones de la extracción secuencial

El Pb obtenido en las cuatro fracciones de la extracción secuencial varía significativamente entre ambos grupos, para todas las concentraciones de Pb añadido (Figura 4.18). En la zona Oeste el mayor porcentaje del Pb añadido (>50%) se localiza en la fracción F1. En la zona Este, más del 50 % del Pb sorbido se extrae en las fracciones F2 y F3, independientemente del nivel de contaminación. En esta zona, la fracción más lábil (F1) resulta minoritaria para las contaminaciones más bajas (Pb50 y Pb100), e incrementa su porcentaje ligeramente cuando aumenta el nivel de contaminación a Pb200 y Pb400, reflejando que a contaminaciones superiores a Pb100 las posiciones específicas se encuentran saturadas.

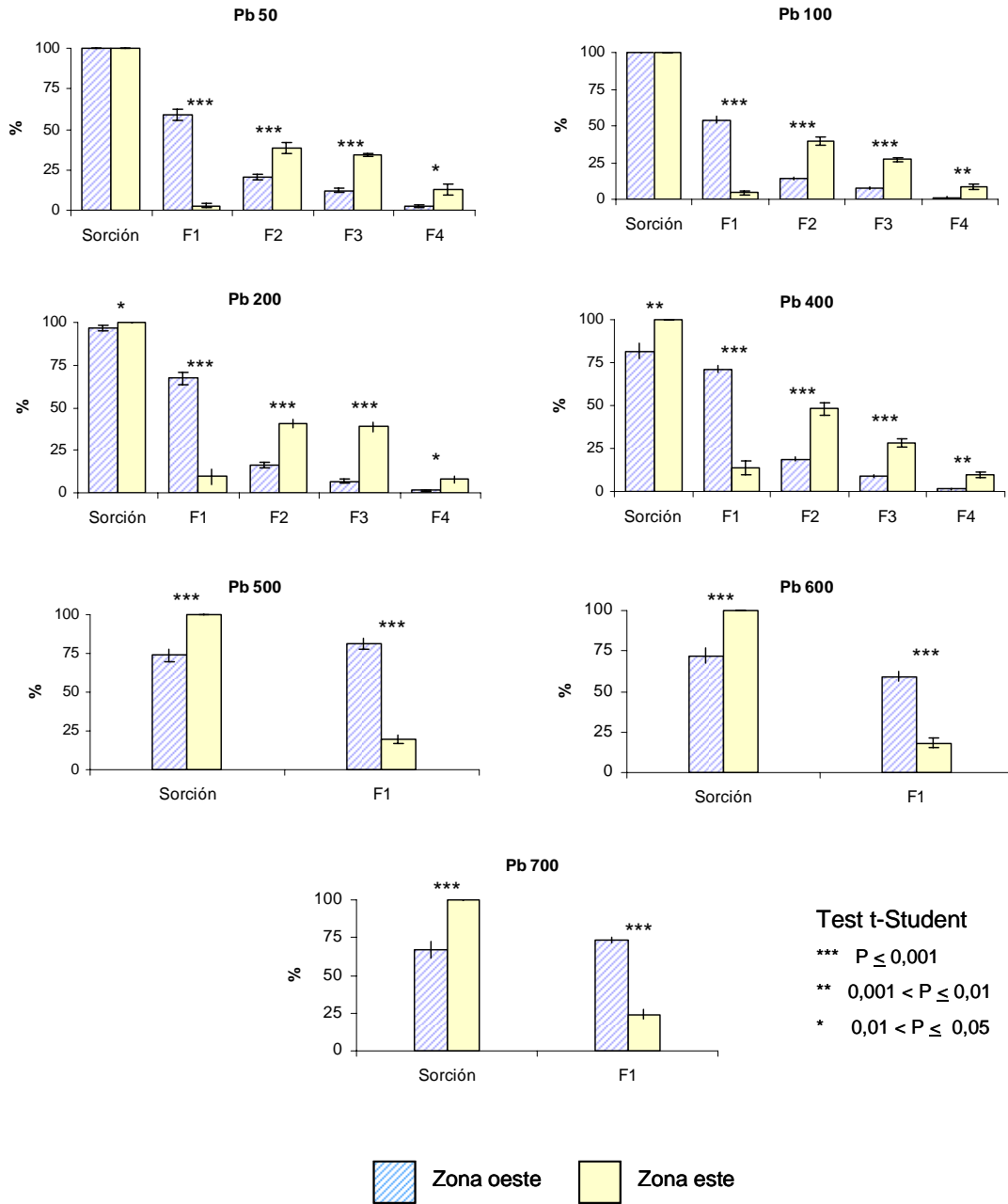


Figura 4.18: Fracciones de Pb obtenidas de la Extracción Secuencial, por nivel de contaminación

El reparto entre fracciones obtenido en este estudio coincide con el que obtienen Cabral y Lefevbre (1998) cuando estudian la retención de Pb y Cu en dos suelos de pH 4,5 y de pH 7,5. En el suelo básico obtienen mucho Pb asociado a carbonatos (que correspondería a lo extraído en F2) lo que podría indicar que el Pb ocupa, en primer lugar, posiciones específicas en la fracción de carbonatos. En el suelo ácido el Pb se queda fundamentalmente en posiciones de cambio (correspondería fundamentalmente a lo extraído en F1). Igualmente se coincide con Veeresh *et al.* (2003) que extraen la mayor cantidad de Pb en la fracción más lábil (F1) en suelos de pH 5, mientras que en suelos alcalinos es la fracción inorgánica la que retiene mayor cantidad de Pb en posiciones específicas. Teutsch *et al.* (2001) confirman la mayor concentración de Pb en la fracción carbonatada y la menor concentración en la fracción orgánica.

El hecho de que en los suelos del Oeste gran parte del plomo añadido se extraiga en la fracción más lábil llevaría a concluir que estos suelos presentarían un mayor riesgo de movilizar el metal sorbido ya que lo retienen con menor fuerza que los suelos del Este. En esta última zona se movilizaría el metal sorbido en aquellos casos en donde se produjera una disminución del pH del medio.

4.4 Consideraciones sobre la normativa ambiental

Existen diferentes marcos legislativos en donde se trata la protección de los suelos y de la salud frente a la contaminación de plomo (ver Capítulo 1). En términos generales, la normativa legal de protección de suelos frente a la contaminación de Pb se puede agrupar en dos categorías: (i) normativa que fija concentraciones máximas de Pb total en suelos, y (ii) normativa que fija máximos aportes de Pb bien por uso de lodos en suelos agrícolas o bien por entradas por contaminación atmosférica. En estas normativas se establecen valores de concentración de Pb para la protección de los suelos y de la salud con el objetivo de asegurar la calidad y la no toxicidad del medio. Estos valores son en su mayoría de carácter genérico y están indicados para contenidos totales de metal.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este estudio, se comprueba la diferente respuesta de los suelos ácidos y básicos frente a una entrada de Pb. La sorción de Pb varía dependiendo del tipo de suelos pero también de la concentración del contaminante. Si se aplican estos resultados al estudio de efectos se podría resumir que, en zonas ácidas los suelos son capaces de retener hasta 1000 mg kg de Pb añadido por lo que amortiguarían los riesgos generados por la contaminación. A partir de 1000 mg kg⁻¹ y hasta 2000 mg kg⁻¹ en estos suelos ácidos se perdería la capacidad de amortiguación total de la contaminación porque, como indican los resultados, comenzaría a detectarse Pb en solución. A partir de 2000 mg kg⁻¹ la concentración de Pb en la solución aumentaría significativamente aumentando por consiguiente el Pb disponible y por tanto el riesgo de efectos. En los

suelos básicos, sin embargo, se produce una sorción o inmovilización total del Pb aportado por lo que la solución del suelo no presenta concentraciones de Pb susceptibles de producir efectos. Esta respuesta se produce en estos suelos a cualquier nivel de contaminación.

Comparando estos resultados con los valores que establece la legislación de lodos se podría decir que, en principio resulta razonable diferenciar entre las capacidades de sorción de suelos ácidos y básicos ya que como muestran los resultados del presente estudio la capacidad de sorción de suelos básicos es mucho más alta que la de suelos ácidos. A nivel de valores, el establecido de 50 mg kg^{-1} para suelos ácidos, está muy por debajo del valor determinado en el estudio como máxima sorción de Pb para los suelos "ácidos". El valor establecido de 300 mg kg^{-1} para suelos básicos también se encuentra muy por debajo de la capacidad máxima de sorción de los suelos "básicos" del estudio ya que estos presentan una capacidad muy elevada de sorción de Pb.

Por tanto, a bajas concentraciones (entre las que se mueve la legislación) la diferenciación por pH (al menos en el rango de pH de los suelos del estudio) no aporta un criterio claro para la identificación de riesgos, al menos a corto plazo porque, de acuerdo a los resultados, se sorbe la totalidad del metal añadido.

Se puede decir que los valores legales son bastante conservadores y establecen unos niveles seguro de Pb en suelo, en lo referente a la capacidad de sorción de estos suelos. El valor umbral de pH 7 para diferenciar grupos de suelo y establecer diferentes valores de concentración parece adecuado en el caso del Pb, sobre todo para altas concentraciones. A bajas concentraciones, como las establecidas por la legislación, y de acuerdo a los resultados del estudio, el Pb es sorbido por los suelos independientemente del pH de los mismos.

Para la prevención de efectos a medio y/o largo plazo conviene no quedarse sólo en el análisis de metal total, y analizar la cantidad de Pb unido a las fracciones consideradas más lábiles. De este modo, y sin olvidar el corto tiempo de contacto entre el Pb añadido y las muestras de suelos de este estudio, se puede decir que los suelos de carácter básico con contenidos totales inferiores a 500 mg kg^{-1} no llegarían a liberar a la solución más de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$, sin embargo, los suelos ácidos podrían liberar hasta 30 mg L^{-1} . Aunque ambos valores superarían los límites admitidos para el agua potable, a nivel de ecosistemas las concentraciones de Pb estarían por debajo de los valores empíricos "tóxicos" recogidos en Baath (1989).

Por tanto, la prevención de posibles efectos a medio/largo plazo si justifican el interés de diferenciar, al menos con el pH, la concentración de Pb admisible dependiendo del tipo de suelo, ya que ante una misma concentración de Pb, los suelos ácidos podrían disponer, potencialmente, de mayor cantidad de metal en la solución susceptible de generar efectos. Sin embargo, los límites deberían revisarse y establecerse no sólo de acuerdo a una

concentración total sino considerando además la proporción de metal unido en posiciones más lábiles.

En el marco pre-legislativo internacional de las cargas críticas estimadas a partir del cálculo con el modelo en estado estacionario definido en el Convenio de Ginebra (Slootweg *et al.*, 2005), se observa que la zona de la cornisa cantábrica presenta valores superiores a $20 \text{ g ha}^{-1}\text{año}^{-1}$, y el resto de la península valores entre 10 y $20 \text{ g ha}^{-1}\text{año}^{-1}$. Estos valores de cargas críticas reflejarían que, según el modelo, la zona norte tiene mayor capacidad para amortiguar, los efectos producidos por la contaminación por Pb, que el resto de la península y que esta zona norte, por tanto, es menos susceptible de generar daños. Sin embargo, los suelos de la zona norte tienen un carácter más ácido que el resto de suelos de la zona centro y sur peninsular y, de acuerdo a los resultados de este estudio, estos suelos serían más susceptibles a liberar Pb a la solución del suelo y generar daños. En contraste con estos suelos, los suelos del centro y sur peninsular tienen un carácter básico que les otorga una alta capacidad de sorción y una alta eficacia en la retención del Pb por lo que serían menos vulnerables a generar efectos por contaminación con Pb. Por tanto, se puede concluir que los valores de cargas estimados no reflejan la capacidad de respuesta de los suelos a amortiguar los efectos de una contaminación por Pb y que el modelo no resulta adecuado para establecer valores ambientales de cargas críticas, en base a los cuales se tengan que tomar decisiones de control de emisiones. Regular el depósito atmosférico de Pb de acuerdo a estos valores, de tal forma que no se superasen las cargas críticas, posiblemente llevaría a decisiones ilógicas pues, ante un mismo depósito atmosférico y de acuerdo a los valores de cargas críticas del Convenio de Ginebra, los suelos de carácter básico reflejarían un mayor riesgo. Sin embargo, son estos mismos suelos básicos los que presentan una capacidad muy alta para sorber el Pb y también para mantenerlo inmovilizado con relativa estabilidad. Hay que tener en cuenta, además, que la aplicación de un modelo en estado estacionario no resulta adecuado para la estimación de cargas críticas para suelos con alta capacidad de retención debido a que, por un lado, el estado estacionario en estos suelos tardaría mas tiempo en alcanzarse que el marco temporal en el que se legisla, y por otro lado, porque antes de alcanzarse el estado estacionario, estos suelos habrían retenido y estarían reteniendo cantidades de Pb superiores a las admitidas por la legislación. Los suelos con altas capacidad de sorción requieren, por tanto, el desarrollo de modelos de carácter dinámico que reflejen la sorción-desorción del Pb y estimen la cantidad de metal retenido, así como los tiempos en alcanzar las concentraciones establecidas por la legislación (Posch y de Vries, 2009).

Capítulo 5

Contaminación con Cadmio

5. CONTAMINACIÓN CON CADMIO

En este capítulo se presentan los resultados del estudio del comportamiento de suelos de la Comunidad de Madrid ante el aporte de Cd a distintas concentraciones.

Objetivos del capítulo

- ✓ Conocer la capacidad de sorción de los suelos ante distintas concentraciones de Cd añadido.
- ✓ Conocer la distribución del Cd sorbido entre las fracciones del suelo e identificar las características edáficas que determinando la sorción y el reparto del metal añadido en los suelos.
- ✓ Comparar la respuesta de los suelos a la sorción y a la desorción a distintas concentraciones de Cd añadido.
- ✓ Identificar semejanzas y diferencias de comportamiento en la sorción y la desorción de los grupos de suelos estudiados.

La primera parte de este capítulo resume las características físico-químicas del Cd, sus fuentes, destinos y efectos, así como su distribución en el suelo y la problemática ambiental asociada a la presencia de Cd en el medio.

La segunda parte del capítulo presenta el estudio de la respuesta de los suelos seleccionados ante la contaminación con Cd. El estudio de contaminación se ha realizado atendiendo a distintos niveles de contaminante añadido y a la respuesta de suelos seleccionados al Oeste y al Este de la Comunidad de Madrid. En un primer apartado se analiza la sorción del metal según la concentración de Cd añadida y el tipo de suelo. El siguiente apartado presenta los resultados de la distribución del Cd entre las fracciones edáficas, de acuerdo a la extracción secuencial de Tessier *et al.* (1979), para las distintas contaminaciones, dedicando un apartado específico para tratar la fracción considerada más susceptible a la desorción, correspondiente a la fracción obtenida en la primera etapa de la extracción secuencial (fracción F1). La razón de analizar con mas detalle sorción y desorción en F1, es porque mientras que la sorción permite valorar la capacidad de los suelos de retener el metal añadido, la desorción indica, en cierto modo, el riesgo potencial del contaminante, puesto que un alto porcentaje de metal en ésta fracción refleja uniones relativamente débiles entre el metal y los componentes del suelo, confiriendo al medio un mayor efecto tóxico.

5.1. CADMIO: CARACTERÍSTICAS Y COMPORTAMIENTO

El Cd pertenece al grupo II-b de la tabla periódica, con peso atómico de 112,40, radio iónico de 0,97Å y ocho isótopos estables (Adriano, 1986). Es un metal relativamente raro, ocupando el puesto 67 en la abundancia de elementos y en compuestos estables (el más común es el CdS), y es casi siempre divalente (Alloway, 1990). Puede encontrarse asociado a compuestos de cinc, como la esfalerita (ZnS) o en minerales propios como la blenda de cadmio (CdS) o la otavita (CdCO₃). Puede formar hidróxidos e iones complejos, como con amoníaco, Cd(NH₃)₆⁴⁺, o cianuro, Cd(CN)₄²⁻. No tiene una función biológica esencial y es altamente tóxico para plantas y animales.

Las concentraciones de Cd en suelos no contaminados son normalmente bajas, pero al ser un metal relativamente móvil, fácilmente transferible y disponible, su comportamiento en los suelos contaminados representa una preocupación importante (Sánchez-Camazano *et al.*, 1998). El Cd presenta un tiempo de residencia en suelos que varía entre 15 y 1100 años (Kabata-Pendias y Pendias, 1992), por lo que supone claramente un problema tanto a corto como a largo plazo, y hace necesario prevenir o minimizar la contaminación por este metal.

La contaminación medioambiental por Cd se ha incrementado intensamente en las últimas décadas como resultado de su creciente consumo en la industria (Jensen, 1997; Pichtel *et al.*, 2000; Shparyk y Parpan, 2004; Tariq *et al.*, 2006) y su emisión a la atmósfera (Olendrynski *et al.*, 1995; Avila y Rodrigo, 2004). Esta contaminación es una consecuencia inevitable de la minería (Smolders *et al.*, 1999), la industria del metal y de los desechos de las mismas. Se utiliza Cd en la industria galvanotécnica como catalizador, en la fabricación de electrodos negativos de baterías de Níquel-Cadmio, en fotografía, pinturas y vidrio, en recubrimiento de cobre, hierro y acero por sus propiedades anticorrosivas, en soldaduras de cañerías, en los fertilizantes de fosfatos e incluso se encuentra en el tabaco de los cigarrillos. A diferencia del Pb, Cu y Hg, utilizados durante siglos, el Cd sólo se ha utilizado ampliamente a partir del siglo pasado: más de la mitad de todo el metal utilizado en la industria se ha producido en los últimos 30 años y ha llegado a generar la contaminación de suelos con concentraciones de Cd superiores a 370 mg kg⁻¹ (Zwonitzer *et al.*, 2003; Cappuyens *et al.*, 2007). La contaminación por Cd además se ha producido, aún antes de ser utilizado comercialmente, debido a su presencia como impureza en una amplia gama de materiales como en los fertilizantes fosfáticos, cuyo uso continuado ha provocado un incremento significativo en contenidos de Cd de los suelos agrícolas. Igualmente, la utilización de lodos de depuradora urbana como fertilizantes ha originado un incremento de Cd en suelos de cultivo (Canet *et al.*, 1998).

En España apenas han variado las emisiones de este metal al medio ambiente (Tablas 5.1a y 5.1b) estando alrededor de 19 t año⁻¹, siendo las principales fuentes emisoras las instalaciones de combustión, refinerías e industrias químicas, agroalimentarias y ganaderas (MMA, 2006).

Tabla 5.1a: Emisiones de metales pesados (MMA, 2006)

	1990	1995	2000	2001	2002	2003	2004	2005
	Unidades: kilogramos							
Cu	172.966	197.126	275.771	282.662	295.329	302.536	297.157	319.514
Ni	268.674	323.573	300.056	308.980	329.682	282.537	273.911	276.018
Zn	456.096	485.467	678.518	695.676	707.880	716.251	729.047	740.057
Pb	2.786.397	965.261	625.305	407.749	274.409	270.849	267.099	272.335
Cd	24.900	21.928	19.727	19.828	20.406	18.982	18.397	18.371
Hg	14.391	14.481	12.469	12.559	13.167	11.966	11.905	11.695
As	16.403	16.762	20.671	20.012	21.481	20.070	17.923	19.791
Cr	34.134	37.229	40.038	41.230	43.640	40.300	40.590	43.020
Se	60.089	72.615	93.473	99.620	104.804	104.154	103.087	103.881

Tabla 5.1b: Emisiones de Cd por sectores de actividad. Año 2006 (MMA, 2006)

Sectores emisores	Cd (kg)
Combustión en producción de energía	4244
Plantas de combustión no industrial	186
Plantas de combustión industrial	8077
Procesos industriales sin combustión	4450
Transporte por carretera	360
Otros transportes	85
Tratamiento y eliminación de residuos	137

La biodisponibilidad del cadmio, y por tanto su toxicidad en suelo, varía según el tipo de suelo, las especies de Cd presentes, el tiempo de contacto suelo-contaminante, la fuente emisora de Cd, la presencia de otros metales, los organismos presentes en el medio y otros factores ambientales (Lamersdorf *et al.*, 1991; Hagemeyer y Schäfer, 1995; Ekvall y Greger, 2003; Vig *et al.*, 2003; Bur *et al.*, 2010). El Cd es un metal móvil en los suelos, aunque son las características edáficas las que pueden determinar, fundamentalmente, su mayor o menor movilidad y biodisponibilidad. Es relativamente móvil en suelos con pH entre 4,5 y 5,5 mientras que en suelos alcalinos es menos móvil (Hermle *et al.*, 2006). Se ha observado un mayor contenido de Cd en biota cuando los suelos tienen menor pH, bajo contenido en materia orgánica y en arcilla y bajos valores de CIC (Jensen y Bro-Rasmussen, 1992; Salomons, 1995). En la biodisponibilidad, también influye la presencia de otros metales, como el Cu, Ni, Co, Zn o Pb, porque compiten más eficazmente que el Cd por las sedes de sorción (Christensen, 1987a,b; Gao *et al.*, 1997). Cuanto mayor tiempo de contacto hay entre el metal y el suelo puede también aumentar su fijación y modificarse el perfil de desorción del Cd (Smolders *et al.*, 1999; Lu *et al.*, 2005; Mustafa *et al.*, 2006).

El cadmio es un metal sin función biológica y puede ser tóxico a niveles relativamente bajos (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Este metal es responsable de modificar la composición de las poblaciones microbianas en el suelo y, por ello, de reducir la descomposición de la materia orgánica (Nursita, 2006). Se puede acumular en plantas (Christensen, 1984; Outridge y Noller, 1991; Barceló y Poschenrieder, 1992; Hagemeyer y Schäfer, 1995;

Mench, 1998; Nigam *et al.*, 2000; Ekvall y Greger, 2003; Adams *et al.*, 2004; Hermle *et al.*, 2006) y en la fauna edáfica (González *et al.*, 1994; Liao *et al.*, 2005) o animales superiores a través de pastos (Kirkham, 2006) o aguas contaminadas (Madany *et al.*, 1996).

El Cd es un metal tóxico para seres humanos, y su absorción constituye un riesgo porque provoca afecciones renales, alteraciones óseas (por sustitución de calcio en los huesos) y fallos en el sistema reproductor. La vía de exposición, no laboral, en humanos es la ingesta de alimentos o aguas contaminadas. En los años 70 se detectó en Japón la primera intoxicación masiva. El Cd entró en la cadena alimentaria por contaminación de las plantaciones de arroz provocando una enfermedad denominada Itai-itai caracterizada por provocar problemas renales severos y deformaciones óseas muy dolorosas (Oliver, 1997). La contaminación se produjo al transformarse el cadmio, de CdS (insoluble) a Cd²⁺ (más fácilmente asimilable) al desecarse los suelos y pasar de las condiciones reductoras de los suelos encharcados de los arrozales a condiciones más oxidantes (Hernando y López, 2007).

El uso de fertilizantes y lodos en las tierras de cultivo genera que algunos alimentos, sobre todo cereales, contengan trazas de este metal y, por ello, la Comunidad Europea establece niveles admisibles de ingestión para prevenir efectos nocivos. En alimentos, los contenidos admisibles en cadmio varían de 0,05 mg de Cd kg⁻¹ en peso fresco de carne de vacuno u hortalizas, a 1mg de Cd kg⁻¹ en aves de corral o moluscos (CE, 466/2001). En agua potable los límites admisibles de Cd son de 5 µg l⁻¹ (B.O.E., 226/1990). En suelos con pH inferior a 7 el valor aceptable de Cd es de 1 mg kg⁻¹ y, a pH mayor de 7, de 3 mg kg⁻¹, mientras que en lodos de depuradora para uso agrario el límite es de 20 mg kg⁻¹ para suelos con pH menor de 7, y de 40 mg kg⁻¹ para suelos de pH mayor de 7 (B.O.E., 1310/1990).

5.1.1. Origen y distribución del Cd

La concentración media de Cd en la corteza terrestre se estima en 0,1 mg kg⁻¹ y está estrechamente asociado al Zn en su geoquímica. Ambos elementos tienen estructuras iónicas y electronegatividades similares y son fuertemente calcófilos aunque el Cd tiene una mayor movilidad que Zn en medios ácidos (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). La relación media Zn:Cd para todos los tipos de rocas es de aproximadamente 500:1, con intervalos entre 27:1 y 7000:1.

Las rocas sedimentarias muestran un rango de concentraciones de Cd más amplio que otros tipos de rocas. Las fosforitas (fosfatos de Ca sedimentarios) y los esquistos negros marinos también contienen concentraciones anormalmente altas de algunos otros metales pesados además del Cd. Ambos tipos de rocas se forman, bajo condiciones anaeróbicas, a partir de sedimentos ricos en materia orgánica que contienen los metales pesados como sulfuros y complejos orgánicos.

Tabla 5.2 Concentraciones de Cd en rocas y minerales (mg kg^{-1} o %, según se indica) (Alloway, 1990).

Roca madre	Rango	Medio
Rocas ígneas		
Riolitas	0,03-0,57	0,23
Granitos	0,01-1,60	0,20
Basaltos	0,01-0,60	0,13
Rocas metamórficas		
Gneises	0,007-0,26	0,04
Esquistos	0,005-0,87	0,02
Rocas sedimentarias		
Pizarras y arcillas	0,017-11	-
Pizarras negras	0,30-219	-
Arenisca y conglomerados	0,019-0,4	-
Carbonatos	0,007-12	0,065
Fosforitas	<10-980	-
Carbón	0,1-300	
Petróleo bruto	0,01-2,1	
Minerales sulfuros		
Esfalerita (ZnS)	0,2-0,4 (< 5%)	
Galena (PbS)	< 0,5 %	
Tetraedrita-tennantita (Cu.Zn)(Sb.As)S	< 0,24 %	
Metacinnabrio (HgS)	< 11,7 %	

En suelos no contaminados y no cultivados, la concentración de Cd está regulada en gran parte por la cantidad de Cd en la roca madre. En general, se puede esperar que la mayor parte de los suelos contenga menos de 1 mg kg^{-1} (Micó *et al.*, 2007), excepto aquellos desarrollados sobre rocas con contenidos de Cd anómalamente altos (Tabla 5.2), o contaminados a partir de fuentes puntuales llegándose a detectar valores de 40 mg kg^{-1} (Jensen y Bro-Rasmussen, 1992), 302 mg kg^{-1} (Lamb *et al.*, 2009) e incluso valores superiores, en bosques contaminados (Vig *et al.*, 2003).

El Cd procedente de fuentes antrópicas es ambientalmente menos estable que el de origen natural, y su destino depende, fundamentalmente, de su dinámica de retención y movilidad en el perfil edáfico. El cadmio puede estar retenido en los suelos a través de reacciones de adsorción o de precipitación. La adsorción puede darse por procesos específicos y no específicos, mientras que la precipitación será el proceso predominante en donde haya presencia de aniones (S^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- y PO_4^{3-}) y altas concentraciones de metal (Naidu *et al.*, 1997).

5.1.2. Comportamiento en suelos

La disponibilidad biogeoquímica de Cd en suelos está relacionada con los procesos de distribución (intercambio y precipitación/disolución) entre las fases sólidas del suelo y la solución, así como con el proceso de especiación dentro de la solución del suelo. Los parámetros edáficos como pH, CIC, contenido en materia orgánica y en arcilla influyen en la especiación de este metal, pero no son suficientes para conocer la disponibilidad del Cd.

La presencia de Cd^{2+} en el suelo está en función de la composición de la solución del suelo y de la especiación total del Cd (Jensen y Bro-Rasmussen, 1992). La solubilidad de los compuestos de Cd (a 25°C) disminuye según se trate de cloruro (1400 g L^{-1}), sulfato (750 g L^{-1}), óxido (5 mg L^{-1}), sulfuro ($1,3 \text{ mg L}^{-1}$) o carbonatos e hidróxidos (prácticamente insolubles). Como formas solubles en la solución del suelo pueden aparecer: Cd^{2+} y $CdOH^+$ a pH alto; y $CdSO_4$ y $CdCl^+$ a pH bajo. Las formas de baja solubilidad son $Cd_3(PO_4)_2$, CdS , $Cd(OH)_2$ y $CdCO_3$, que aumentan su solubilización al disminuir el pH. Los cálculos de la estabilidad de Cd en el suelo muestran que el $CdCO_3$ (otavita) es el principal mineral de Cd que controla la actividad de Cd^{2+} en la solución del suelo (Lindsay, 1979). La presencia de fosfatos puede influir disminuyendo la sorción del Cd tanto en suelos ácidos como calcáreos (Lee y Doolittle, 2002). El Cd se presenta en la naturaleza principalmente como Cd^{2+} (aq) tal y como muestra el diagrama Eh/pH (Figura 5.1).

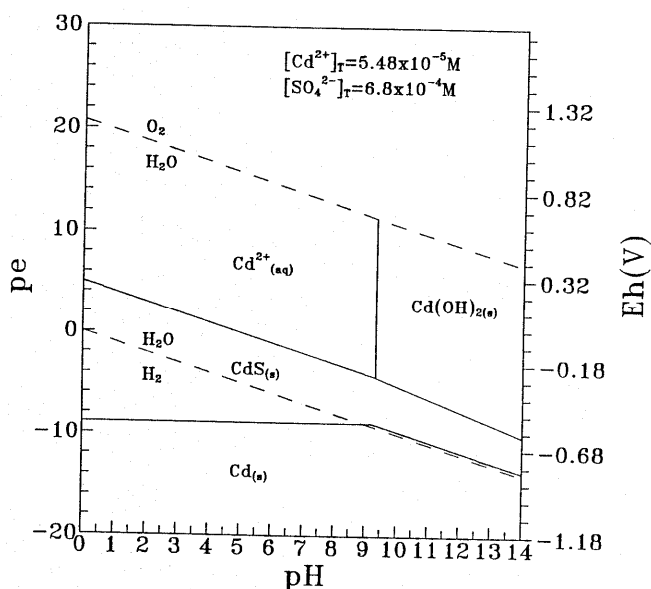


Figura 5.1: Diagrama Eh-pH para Cd (Chuan, 1996).

La solubilidad del Cd está determinada en gran medida por el pH. En el intervalo entre 4 y 7,7 (Christensen, 1984; Kabata-Pendias y Pendias, 1992), la capacidad de sorción puede incrementarse hasta tres veces al aumentar una unidad el pH. El hecho de que la sorción del Cd sea pH dependiente, sugiere que las sedes de carga variable de los coloides del suelo tienen un papel destacado en la sorción del metal. En suelos ácidos se ha comprobado la importancia de la materia orgánica y los sesquióxidos en la solubilidad del Cd, mientras que en suelos alcalinos es la precipitación del Cd la que determina el equilibrio del sistema (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

El efecto competitivo del ion Cd^{2+} y otros metales divalentes es otro determinante de la disponibilidad geoquímica del Cd en el suelo. Los iones divalentes pueden competir con Cd^{2+} para ocupar posiciones en la materia orgánica del suelo (Christensen, 1989a), viéndose el Cd desfavorecido por su menor afinidad por las sedes de unión en los compuestos orgánicos frente a metales como el Pb, Cr o Cu (Covelo *et al.*, 2008). Asimismo, la presencia de calcio puede llegar a disminuir la sorción de Cd por competencia Ca/Cd por las posiciones de cambio (Christensen, 1984; Temminghoff *et al.*, 1995; Escrig y Morell, 1998), aunque también puede darse la sustitución isomórfica de Ca^{2+} por Cd^{2+} en la calcita (Ahnstrom y Parker, 1999).

La disponibilidad del Cd en la solución del suelo también está significativamente influida por numerosas reacciones de complejación que reducen la cantidad de Cd biológicamente activo (Cd^{2+}). Pueden ser fundamentales los equilibrios de complejación con ligandos inorgánicos tales como el cloruro o el sulfato cuya presencia puede crear con el Cd complejos solubles relativamente estables. Especialmente los complejos formados en presencia de Cl^- , complejos cloro-Cd, pueden disminuir la adsorción de este metal (Sparks, 1995; Naidu *et al.*, 1997) haciendo que aumente su fitodisponibilidad (Kirkham, 2006). Con una disminución en el pH, la influencia del Cl^- aumenta: una concentración de Cl^- de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5 puede causar una disminución de la adsorción de Cd entre un 50 % y un 70 %. También una elevada concentración de sulfatos disminuye la adsorción del Cd debido a la formación de CdSO_4 , siendo la influencia del sulfato, sin embargo, menor que la del cloruro debido a las diferencias en la solubilidad de estas sales.

La interacción de Cd con Zn es de especial interés ya que, como son químicamente similares, desde su liberación a partir de las fases sólidas del suelo existe la interacción entre ellos. Ambos metales compiten por las sedes de sorción (Wilkins *et al.*, 1998), y la presencia de Zn en el medio afecta a la sorción del Cd (Estévez *et al.*, 1998) y su distribución en las fracciones edáficas, pudiendo llegar a ser el coeficiente de reparto del Cd de 2 a 14 veces menor en presencia de Zn en un suelo de pH 5,5 (Christensen, 1987b).

Sorción y desorción de Cd

El cadmio, relativamente móvil en los suelos (Keller y Védy, 1994; Persicani, 1995), además de poder transferirse a capas más profundas (Bergbäck y Carlsson, 1995), está más disponible para las plantas que otros muchos metales pesados (Maíz *et al.*, 2000; Gomes *et al.*, 2001). La selectividad de diversos adsorbentes del suelo frente a metales es inferior para el Cd que para Cu o Pb (Ramos *et al.*, 1994; Echeverría *et al.*, 1998; Appel y Ma, 2002; Lafuente *et al.*, 2009). Se han realizado muchos estudios para analizar la sorción del Cd por componentes específicos, como oxihidróxidos de Fe (Bruemmer *et al.*, 1988; Hettiarachchi *et al.*, 2003; Tack *et al.*, 2006), arcillas (Shirvani *et al.*, 2007), o materia orgánica (Livens, 1991; Hettiarachchi *et al.*, 2003), desarrollándose modelos a los que se han ajustado los datos experimentales (Kinniburgh, 1986; Voegelin y Kretzschmar, 2003b). Aunque este tipo de estudios ayudan a entender la reacción del suelo frente al Cd, no llegan a explicar ni valorar claramente la interacción suelo-contaminante (Böttcher, 1997) debido a que en el medio edáfico son muchos los componentes que interactúan con el Cd, produciéndose reacciones que no sólo dependen del contenido, naturaleza y proporción de los componentes edáficos de cada suelo, sino de la concentración del contaminante, el tiempo de contacto y presencia de otros elementos (Sauvé *et al.*, 2000b,c).

El comportamiento del Cd en el suelo bajo condiciones aeróbicas está dirigido por procesos de adsorción (no específica y específica) y desorción. Estos procesos dependen de la cantidad total de Cd, pH y el contenido en materia orgánico e inorgánico en los suelos. El Cd es más móvil en los suelos ácidos y un aumento en el valor del pH, produce un aumento en la adsorción de Cd al mismo tiempo que disminuye su solubilidad (Schwarz *et al.*, 1999; Choi, 2006).

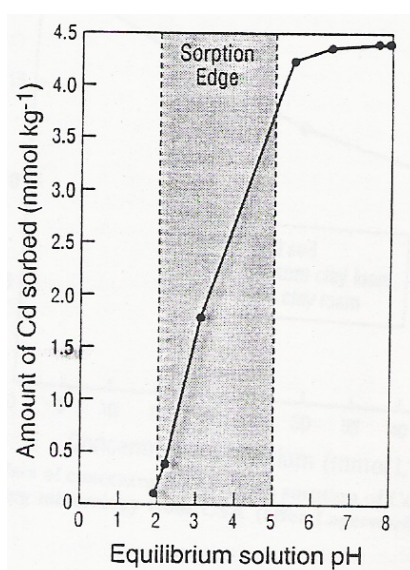


Figura 5.2: Efecto del pH del suelo en la sorción de Cd (Naidu *et al.*, 1997)

Naidu *et al.* (1997) comprueban que a un valor de pH de alrededor de 7, se da la concentración de Cd más baja en la solución y aumenta rápidamente con un pH por debajo de 6,5-6 (Figura 5.2). Filius *et al.* (1998) detectan una reducción en la sorción incluso con descensos en el pH de 0,3 unidades.

Kabata-Pendias y Pendias (1992) indican que la mayor parte de Cd en suelos está en forma adsorbida, incrementándose su presencia en solución con el aumento de Cd total añadido aunque el pH no se haya alterado. Christensen (1984) comprueba que en el rango de pH entre 7,7 y 4, la sorción de Cd en suelo disminuye conforme lo hace el pH. Mc Bride *et al.* (1997) y Bergkvist *et al.* (1989) confirman el notable aumento de Cd en solución cuando el pH es inferior 4,5. Römken y Salomons (1998) observan correlaciones significativas entre el Cd en solución y pH, en suelos con valores por debajo de 5,5, disminuyendo las correlaciones para valores superiores.

En suelos con reacción alcalina-neutra, la adsorción específica de Cd y otros metales pesados es alta, pero si disminuye el pH por debajo de 6,5, aumenta la adsorción no específica, por lo que el Cd queda en forma cambiante y disponible para las plantas. En la Figura 5.3 se pone de manifiesto que con una disolución de 0.1M CaCl₂, el porcentaje del Cd total que se extrae disminuye exponencialmente al aumentar el pH. Coincide con los resultados de Tran *et al.* (2002) que observa que el coeficiente de reparto es mayor a pH 6,5. Sin embargo Hooda y Alloway (1998) no obtienen significación sobre el papel del pH en la sorción de Cd en suelos que presentan marcadas diferencias en su pH. Indican que podría ser debido a que la sorción estuviera determinada por la acción conjunta de varios componentes edáficos, como materia orgánica, textura y capacidad de cambio, y no sólo por una única característica edáfica como el pH.

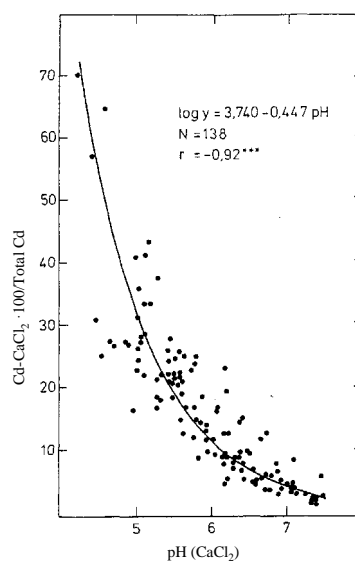


Figura 5.3. Cadmio extraído por CaCl₂ (Cd - CaCl₂) respecto al cadmio total en relación al pH de suelos con propiedades diversas. (Total de Cd 0.1 - 6.2 mg/kg; pH(CaCl₂) 4.2 - 7.5; C_{org.} 0.5 - 8.6 %; arcilla 3 - 41 %) (Schachtschabel *et al.*, 1989).

Schulte y Besse (1994) estudian la sorción del Cd en función de la superficie específica de los componentes del suelo, considerando que es fundamental en el proceso la proporción en arcillas y la naturaleza de los minerales que las componen. De tal forma que cuanto menor sea el contenido en arcillas, y menor la proporción en minerales 2:1, mayor será la influencia de la materia orgánica y de los oxihidróxidos en la superficie específica.

Sánchez-Martín y Sánchez Camazano (1993) comprueban que los suelos con mayor contenido en arcillas y en materia orgánica presentan mayor capacidad de sorción. Sin embargo, no obtienen correlaciones significativas entre estos componentes edáficos y la sorción de Cd, lo que les lleva a indicar, coincidiendo con Kirkham (2006), que puede que sea también la naturaleza de estos componentes lo que condicione dicha sorción. Nigam *et al.* (2000) indican que en suelos arenosos la complejación del Cd con materia orgánica disuelta es mayor porque, al no estar sorbido a otras fracciones del suelo, está más disponible en la solución, volviéndose a confirmar la interacción entre los componentes.

Con los oxihidróxidos de Fe y Mn la sorción de Cd, y otros metales pesados, es pH-dependiente (Zaman *et al.*, 2009). Se produce una primera reacción, rápida, de unión en la superficie de intercambio, y con mayor tiempo de contacto, se puede producir un segundo proceso, más lento, de difusión de los metales en el retículo de los óxidos (Bruemmer *et al.*, 1988; Cappuyns y Swennen, 2006). Los metales pesados pueden quedar adsorbidos en los oxihidróxidos en forma tan estable, que es un proceso casi irreversible (Naidu *et al.*, 1997; Covelo *et al.*, 2007a).

El papel de las arcillas en la sorción del Cd es similar al de los óxidos e hidróxidos: el proceso es pH dependiente. Hay una relación cualitativa entre la formación MOH^+ y el pH en el que se da la sorción; la sorción tiene lugar en distintas etapas, rápidas y lentas, y produce dos tipos de especies sorbidas, las que se desorben fácilmente y las que son difíciles de desorber (Spark *et al.*, 1995). Dependiendo del tipo de arcilla el mecanismo de sorción podrá variar, al igual que la afinidad por uno u otro metal, siendo la illita el mineral que menor afinidad presenta por el Cd (Salmasi y Tavassoli, 2005). Para Serrano *et al.* (2005), la presencia de esmectita es más efectiva en la sorción de Cd que la de illita y caolinita. La sorción de metales en arcillas se hace mediante la formación de complejos de superficie de esfera interna y de esfera externa (Wahba y Zaghloul, 2007). Spark *et al.* (1995) indican que en la caolinita el Cd se sorbe en una primera etapa de forma rápida, posiblemente en las escasas sedes de carga negativa permanente, y en una segunda etapa sobre las superficies de carga variable. Un mayor tiempo de contacto entre el Cd y la arcilla favorece una menor desorción debido a que el Cd se redistribuye en los poros de la estructura mineral y/o se favorece la precipitación superficial (Shirvani *et al.*, 2007). En calcita, tamaño arcilla, se produce precipitación de CdCO_3 cuando la concentración de Cd es alta, mientras que a bajas concentraciones se forma una "solución sólida" en la superficie del carbonato cálcico, existiendo un equilibrio entre CaCO_3 y CdCO_3 (Wahba y Zaghloul, 2007).

La materia orgánica es otro componente del suelo que actúa activamente en la sorción del Cd, y esta actividad viene definida no solo por la cantidad en la que se encuentra en el medio edáfico (Boekhold *et al.*, 1991) sino también y de forma determinante, por su composición (Lee *et al.*, 1996; Borůvka y Drábek, 2004). Las sustancias húmicas en fase sólida tales como los ácidos fúlvicos adsorben los metales mediante la formación de quelatos. En los suelos forestales la acumulación de Cd es principalmente en los horizontes O y A ricos en carbono (Sauvé *et al.*, 2003). Los ligandos orgánicos de bajo peso molecular, no necesariamente húmicos en origen, pueden formar complejos solubles con metales y evitar que éstos sean adsorbidos o precipitados, estando en formas más fácilmente asimilables por las plantas (Nigam *et al.*, 2000; Halim *et al.*, 2003). Shirvani *et al.* (2007) indica que la adición de ácidos orgánicos de bajo peso molecular, a sistemas con arcilla, inducen mayor desorción de Cd y mayor velocidad de desorción. Los mecanismos posiblemente sean la formación de complejos solubles entre los ligandos orgánicos aniónicos y el Cd, o la competencia directa entre los ligandos con los iones Cd por las sedes de superficie. Narwal y Singh (1998) confirman la interacción del Cd con la materia orgánica, aunque observan la poca eficacia de ésta en la sorción, por lo que le atribuyen un papel secundario en la inmovilización del Cd.

Los carbonatos también influyen en la sorción del Cd (Rodríguez y Cala, 1987; Boluda *et al.*, 1988b; Ramos *et al.*, 1994; Zwonitzer *et al.*, 2003; Janaki-Raman *et al.*, 2007; Gandois *et al.*, 2010), de forma indirecta porque la presencia de carbonatos va asociada con un pH alto, y de forma directa por la acción propia de los carbonatos. No está claro de qué forma actúan los carbonatos pero sí que su eliminación del medio disminuye la afinidad entre el suelo y el Cd aunque no de forma tan eficaz como ocurre con el Cu o el Zn. En suelos carbonatados, bajas concentraciones de Cd liberan Ca y Mg procedente del complejo de cambio por lo que cabe pensar que a bajas concentraciones de Cd se producen procesos de quimisorción del metal en la calcita, posiblemente por la similitud entre los radios iónicos del Ca^{2+} (0,1nm) y el Cd^{2+} (0,095nm) (Papadopoulos y Rowell, 1988; Stalikas *et al.*, 1999; Thakur *et al.*, 2006). Sin embargo, concentraciones más altas de Cd no producen mayor liberación de Ca y Mg, como ocurre con el Cu o el Zn (Madrid y Díaz-Barrientos, 1992), y podrían tener lugar otros procesos diferentes a la quimisorción como la precipitación (Papadopoulos y Rowell, 1988). Renella *et al.* (2004) comprueban que a concentraciones inferiores a 10 mg kg^{-1} el Cd se sorbe a los componentes del suelo, sobre todo a carbonatos coincidiendo con Sánchez-Camazano *et al.* (1998) que también confirman la correlación entre Cd y carbonatos a bajas concentraciones. Por encima de 10 mg kg^{-1} comienza a aparecer fracción residual por lo que se podría pensar que se produce una precipitación del metal (Renella *et al.*, 2004). La naturaleza carbonatada de los suelos, además de otorgarles eficacia en la retención del Cd, da lugar a una retención rápida y estable (Boluda, 1988a; Lafuente *et al.*, 2008): mayor tiempo de contacto no aumenta la sorción (Rajaie *et al.*, 2006), pero puede favorecer la formación de uniones más estables y, por tanto, reducir la desorción (Renella *et al.*, 2004; Lu *et al.*, 2005).

Sin embargo el efecto del tiempo de contacto puede ser diferente en función del pH del suelo (Tye *et al.*, 2003). Si el suelo es ácido, el efecto tiempo apenas modificará la sorción, mientras que si es básico, una sorción inicial baja puede aumentar con el tiempo y, en las mismas condiciones de basicidad, una sorción alta aumentará pero en menor proporción que el caso anterior (Kirkham, 2006). Aunque el tiempo puede facilitar una unión más estable entre el Cd y los componentes edáficos Jalali y Khanlari (2008) comprueban que a pesar de la “edad” de la contaminación, en los suelos básicos sigue predominando la fracción de cambio.

Por tanto, la movilidad del Cd y su transporte en el suelo vienen determinados por las características edáficas y por el contenido de Cd en la solución. Anderson y Christensen (1988) indican que a bajas concentraciones de contaminante, el suelo dispone de suficientes sedes de unión como para que sea el pH la característica que condicione la sorción y desorción del Cd. A concentraciones más altas, será la proporción y naturaleza de las características las que determinen la movilidad del metal. En términos generales se puede decir que el pH tiene un papel relevante en la movilidad del Cd, ya que esta será más alta en un suelo ácido que en un suelo básico, pudiendo haber mayor contenido en solución en un suelo ácido aunque el contenido total de metal en el suelo fuera menor que el que pudiera haber en un suelo básico (Andersen *et al.*, 2002).

También hay que tener en cuenta en la movilidad del Cd la presencia de ligandos orgánicos e inorgánicos en la solución del suelo, capaces de formar complejos con el metal. Así, la existencia de materia orgánica disuelta que forme complejos con el Cd facilitará su transporte en la solución, y la presencia de iones Cl⁻ y su complejación con el Cd, no solo permitirá el transporte sino que facilitará su absorción por las plantas (Naidu *et al.*, 1997).

Aunque existen numerosos estudios sobre sorción de Cd, son pocos los que hay sobre desorción, teniendo en cuenta que ambos procesos son importantes en la evaluación del riesgo. Aunque la desorción podría considerarse lo contrario a la sorción, el comportamiento de un suelo en la sorción no suele coincidir con su comportamiento en la desorción (Tran *et al.*, 2002; Covelo *et al.*, 2008). Los procesos de desorción están regulados por numerosos factores, como la cantidad inicial de metal sorbido, componentes edáficos responsables de la sorción, presencia y tipo de cationes, variaciones en el pH y temperatura (Bruemmer *et al.*, 1988; Adhikari y Singh, 2003; Fendorf *et al.*, 2004).

La desorción del Cd depende en gran medida del componente al que esté asociado y la fuerza de unión establecida entre ambos. Pero las uniones entre el Cd y los componentes edáficos varían con el tiempo, porque el Cd forma uniones más estables cuanto mayor es el tiempo de contacto, sobre todo en suelos básicos. Así, al igual que ocurre con el Pb, el Cd presenta menor movilidad y menor (bio)disponibilidad cuanto mayor sea la “edad” o tiempo de residencia de la contaminación (Filius *et al.*, 1998; Vig *et al.*, 2003; Kirkham, 2006; Mustafa *et al.*, 2006; Shirvani *et al.*, 2007; Lamb *et al.*, 2009), siendo este efecto menor en suelos ácidos (Kirkham, 2006). Un mayor tiempo de contacto afecta a los procesos lentos de

difusión hacia los microporos minerales, movimiento hacia sedes con menor velocidad de desorción (uniones más estables) como ocurre en hidróxidos de Fe (Bruemmer *et al.*, 1988; Zaman *et al.*, 2009) e incorporación a la fase sólida por procesos de recristalización o reacciones de precipitación (Shirvani *et al.*, 2007), y explicaría por qué no se desorbe la totalidad del metal sorbido por contaminación (Filius *et al.*, 1998; Wilkins *et al.*, 1998). En la desorción, también influye el pH (Sukreeyapongse *et al.*, 2002), pudiendo llegar a reducirse hasta un 38% cuando se produce un aumento de pH de 5,5 a 6 (Mustafa *et al.*, 2006).

En resumen, el Cd es un metal más móvil que otros metales debido a la debilidad de las uniones que establece con los componentes del suelo (Covelo *et al.*, 2004). Por esta baja afinidad puede resultar más susceptible de ser movilizado ante cambios en el medio (como por ejemplo una acidificación) (Voegelin *et al.*, 2003a) y por tanto ser transferido con cierta facilidad a la vegetación. Sin embargo en suelos con alto pH y/o presencia de carbonatos, el metal queda retenido con cierta estabilidad por lo que puede resultar menos tóxico que en suelos más ácidos (Renella *et al.*, 2004). Hay autores que confirman la importancia del pH en la sorción del Cd (Gerritse y Van Driel, 1984; Bolton y Evans, 1996; Kirkham, 2006) observando un aumento fuerte en la sorción hasta un pH de 6 y una mayor absorción vegetal cuando el pH es inferior a 6 (Moral *et al.*, 2002). Sin embargo Covelo *et al.* (2007c) en sus trabajos con suelos, con pH entre 4 y 6,6, no obtiene ninguna correlación entre pH y sorción de Cd, por lo que cabría pensar que habría otras características que estarían protagonizando los mecanismos de sorción en estos suelos. Otros autores consideran que además es importante el papel del Ca y la materia orgánica (Sauvé *et al.*, 2003). También es relevante el contenido total de Cd en el suelo, ya que los componentes edáficos responsables de la sorción de Cd a bajas concentraciones, no son necesariamente los mismos que actúan a altas concentraciones (Christensen, 1989a,b). El tiempo de contacto también es un factor importante, pues aunque la sorción se produce de una forma relativamente rápida, un mayor tiempo o “edad de la contaminación” facilita el acceso del Cd a posiciones más internas, y por tanto más estables, pudiendo reducir la desorción del metal hasta en un 5% (Shirvani *et al.*, 2007).

5.2. SORCIÓN DE CADMIO

Las 24 muestras de suelos han sido contaminadas con cinco concentraciones diferentes de Cd siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 2 de Materiales y Métodos. Los resultados de la sorción de Cd añadido a las concentraciones de 100, 200, 400, 800 y 1000 mg kg⁻¹, para cada muestra, se presentan en las Tablas II-1 y II-2 del Anexo III, diferenciando los resultados entre zona Este y zona Oeste. La Tabla 5.3 reúne los resultados de las medias de sorción para las cinco contaminaciones de Cd para las dos zonas de estudio

Tabla 5.3: Valores medios de sorción (mg kg⁻¹) de Cd por nivel de contaminación y zonas de muestreo

Contaminación	Cd añadido	Oeste		Este	
		Sorción	Error	Sorción	Error
Cd10	100	100	0,00	100	0,00
Cd20	200	199	0,15	200	0,01
Cd40	400	388	2,65	400	0,00
Cd80	800	758	9,70	800	0,03
Cd100	1000	883	20,95	999	0,28

Cuando la concentración de Cd añadido es inferior a la contaminación Cd80, se produce una sorción total del metal añadido sin diferenciarse comportamiento entre zonas. A partir de esta concentración el comportamiento de las muestras es diferente, según tengan o no carácter calizo, aunque siguen dando unos porcentajes de sorción elevados (>75%) (Figura 5.4).

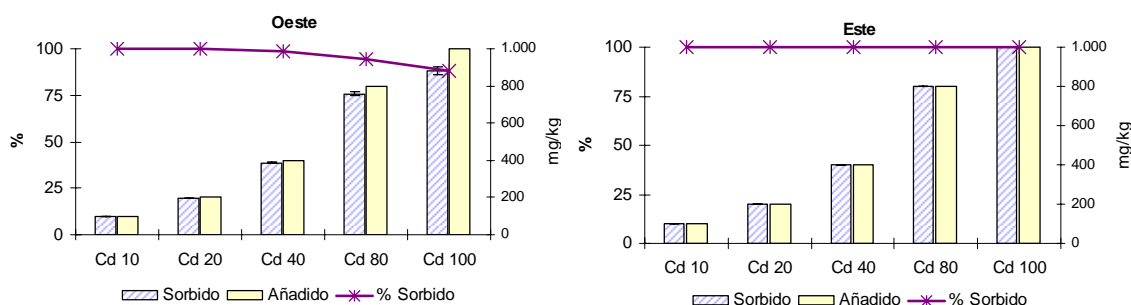


Figura 5.4: Cd sorbido por nivel de contaminación (valores absolutos, mg kg⁻¹ y relativos)

Las muestras del Este presentan unas medias de sorción de Cd añadido del 100% independientemente de la cantidad que se añada. Coincide con los resultados de Estañ *et al.* (1984) cuyos suelos calizos presentan una sorción total hasta contaminaciones de 100 mg L⁻¹. En la zona Oeste, las muestras sorben el 100% para las contaminaciones de Cd10 y

Cd20, comenzando a disminuir este porcentaje conforme aumenta el nivel de contaminación. Sin embargo, la cantidad absoluta de Cd sorbido sigue aumentando al aumentar la concentración de Cd en la solución contaminante coincidiendo con otros autores (Bolton y Evans, 1996; Jalali y Moharrami, 2007).

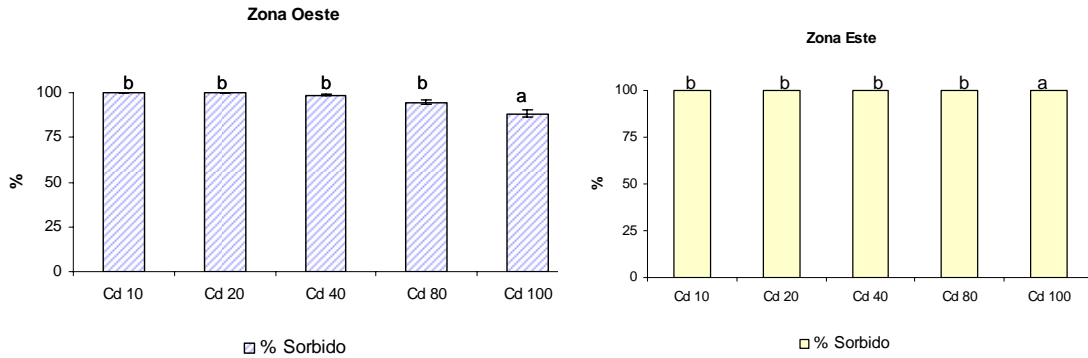


Figura 5.5: ANOVA¹ realizada sobre la sorción de Cd por nivel de contaminación

La diferencia de respuesta a la sorción de los suelos de la zona Oeste se confirma con el análisis de varianza (ANOVA) por el que se obtienen dos subconjuntos (Figura 5.5) según la concentración del Cd añadido se Cd10, Cd20, Cd40 y Cd80 o la más alta Cd100. Contrasta con las muestras de la zona Este, que presentan una sorción total para todos los niveles de contaminación excepto para la contaminación más elevada (Cd100), en la que aunque se sorbe casi el 100%, esta disminución en la sorción diferencia su comportamiento de las contaminaciones a menores concentraciones.

Dendrogramas

Como punto inicial del análisis comparativo del comportamiento individual de cada muestra, para cada nivel de contaminación, se aplica un cluster para su ordenación jerárquica (Figura 5.6). Se observa que la mayor parte de la varianza diferencia entre las zonas Oeste y Este, y que la muestra 53 (zona Oeste) tiene un comportamiento diferente al resto. En la zona Oeste se forman subgrupos pequeños y variables en función del nivel de contaminación. En la zona Este se mantiene la agrupación para cualquier nivel de contaminación volviendo a reflejar un comportamiento similar para todas las muestras independientemente del nivel de Cd añadido. El análisis cluster indicaría, por tanto, una homogeneidad en el comportamiento de los suelos del Este y una heterogeneidad en la respuesta de los del Oeste a la contaminación con Cd.

¹ Letras iguales significan que no hay diferencias significativas entre tratamientos. Letras diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos.

Sin embargo, cuando se realizó el mismo tipo de análisis para ver las similitudes entre muestras, en función de sus propiedades y características edáficas (Capítulo 3), se observó que las muestras de Este reflejaban mayor heterogeneidad que las muestras del Oeste. Esto podría estar indicando que en el Este podría haber alguna característica, que tuvieran todas las muestras, que fuese la que condicionase su mismo comportamiento en la sorción del Cd, mientras que en el Oeste no habría ninguna característica que individualmente condicionara esta sorción, ya que ésta sería resultado de la participación de varias de las propiedades y características edáficas de las muestras.

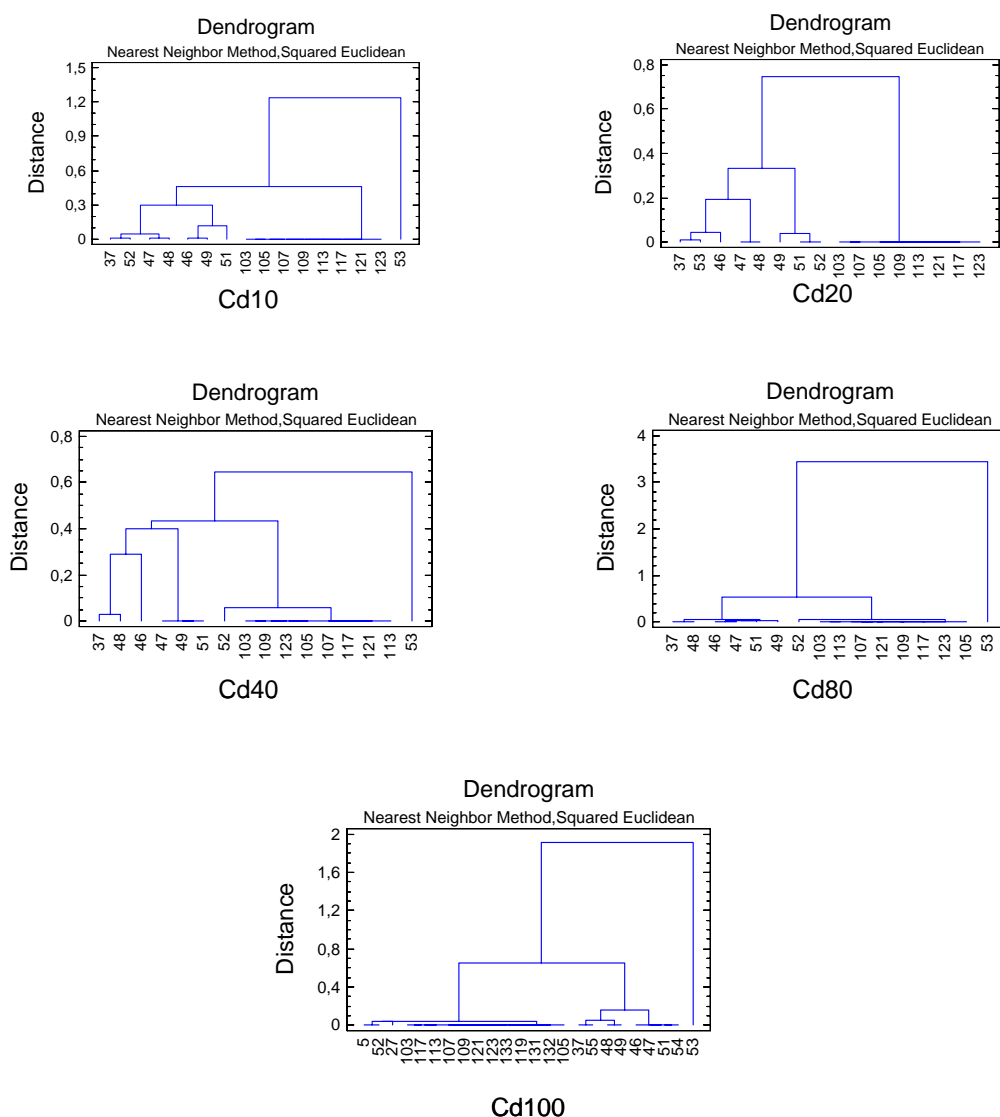


Figura 5.6: Dendrogramas de sorción de Cd por nivel de contaminación

Isotermas de sorción

Para estudiar la sorción del Cd añadido y la capacidad de los suelos para sorberlo, se ha procedido a analizar la relación entre el metal sorbido y el metal en solución, para cada nivel de contaminación, mediante las isotermas determinadas para cada muestra (Figura 5.7).

En la zona Oeste la isoterma es del tipo L, con una pendiente máxima inicial (Cd10 y Cd20) que disminuye ligeramente a Cd40 y Cd80, y de forma acusada entre la contaminación Cd80 y Cd100. Puede interpretarse como que a bajas concentraciones de Cd, el suelo dispone de suficientes sitios de sorción para retener la totalidad del metal añadido. A niveles superiores a Cd20, y hasta Cd80, los suelos muestran cierta saturación de las posiciones de sorción, comenzando a aparecer Cd en solución. Entre Cd80 y Cd100 se observa un incremento de Cd en solución, reflejando la saturación del suelo para sorber más metal.

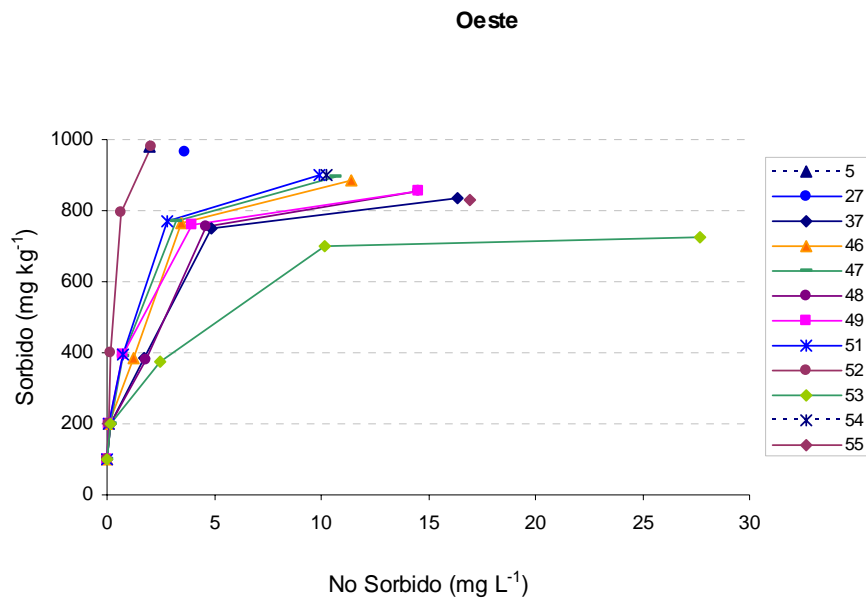


Figura 5.7: Isotermas de sorción² de Cd. Muestras de la zona Oeste

La muestra 53 presenta una menor pendiente comparada con el resto, en contraste con la muestra 52 que presenta la mayor pendiente, reflejando mayor afinidad entre adsorbente y adsorbato. Al analizar dichas características se observa que la muestra 53 es la que menor contenido en materia orgánica y menor CIC presenta. La muestra 52 tiene mayor contenido en materia orgánica y Ca de cambio por lo que la sorción, a partir de Cd80, se podría deber principalmente a procesos de intercambio iónico o formación de complejos.

² Los puntos correspondientes a una misma muestra están unidos por una línea para facilitar la interpretación de la figura

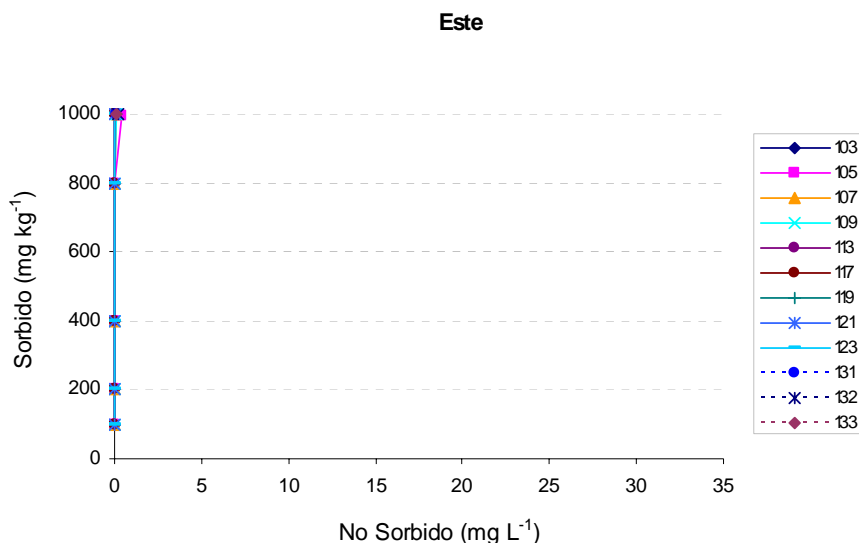


Figura 5.8 Isotermas de sorción de Cd. Muestras de la zona Este

En la zona Este, las muestras presentan una pendiente máxima en la isoterma de sorción, reflejando una elevada afinidad del adsorbente por el adsorbato (Figura 5.8). A partir de la contaminación Cd80 la pendiente varía mínimamente, pero esta concentración todavía no se alcanza la saturación del suelo. La muestra 105 presenta una sorción ligeramente inferior, coincidiendo con el menor pH de las muestras de esta zona. Estos resultados confirman la mayor afinidad de los suelos del Este por el Cd frente a los suelos del Oeste de carácter más ácido coincidiendo con Morera *et al.* (2001), con una capacidad limitada de sorción, que varía dependiendo del nivel de Cd añadido (Covelo *et al.*, 2007b).

Coefficientes de reparto

Para analizar la afinidad entre el metal y el suelo se han calculado los coeficientes de reparto (K_d) entre el metal sorbido y el metal en la solución. Este coeficiente puede ser usado para caracterizar la retención y movilidad del metal en el suelo y su valor dependerá de las características del medio (Sauvé *et al.*, 2000b,c) y las concentraciones del contaminante. Un coeficiente bajo indicará que la mayoría del metal del sistema está en la solución y por tanto está disponible para el transporte, procesos químicos o absorción vegetal (Morera *et al.*, 2001), mientras que un K_d alto indicará una baja movilidad y una mayor retención del metal por el suelo. Sin embargo, hay que tener precaución a la hora de analizar los valores de K_d obtenidos experimentalmente en laboratorio, porque no hay que olvidar que se añaden sales solubles de Cd y normalmente no se somete a la muestra a largos tiempos de contacto (Degryse *et al.*, 2003). La Tabla 5.4 y la Figura 5.9 (a y b) presentan los valores de estos coeficientes y su variación en función del metal añadido para cada muestra de suelo.

Tabla 5.4: Coeficientes de reparto (Kd) de Cd por muestras (Id) y nivel de contaminación (a: sorción total; -: no considerado)

Id	Cd10	Cd20	Cd40	Cd80	Cd100
5	-	-	-	-	491
27	-	-	-	-	264
37	56455	1423	225	154	51
46	29402	1683	306	223	78
47	79104	1149	521	240	83
48	90982	1175	207	163	59
49	31133	3185	528	193	59
51	37641	2613	532	277	91
52	62490	2500	1930	1185	472
53	19254	1501	151	68	26
54	-	-	-	-	88
55	-	-	-	-	49

Id	Cd10	Cd20	Cd40	Cd80	Cd100
103	a	43677	92583	166657	33536
105	a	124021	74064	24990	2665
107	a	40702	148138	136602	17847
109	a	124021	92583	119948	16109
113	a	311516	185175	158062	46632
117	a	155270	148138	244190	33536
119	-	-	-	-	8323
121	a	207351	148138	136602	21226
123	a	103189	92583	503451	22635
131	-	-	-	-	7466
132	-	-	-	-	5888
133	-	-	-	-	11922

Sobre el conjunto de valores, se observa una alta variación en el valor de Kd dependiendo del tipo de suelo y de la concentración de la contaminación coincidiendo con Holm *et al.* (2003). En el Oeste, los coeficientes son muy altos para las contaminaciones más bajas reflejando una gran afinidad entre el Cd y estos suelos. Sin embargo los coeficientes disminuyen, con similar pendiente, conforme va aumentando la concentración añadida hasta la contaminación Cd40. A partir de esta contaminación sigue disminuyendo el valor de Kd pero con menor pendiente hasta la contaminación Cd100, reflejando menor afinidad suelo/contaminante. La muestra 52 presenta los coeficientes más altos del grupo, indicando mayor afinidad por el contaminante, aunque sus coeficientes disminuyen de forma similar al resto de muestras conforme se aumenta el nivel de contaminación.

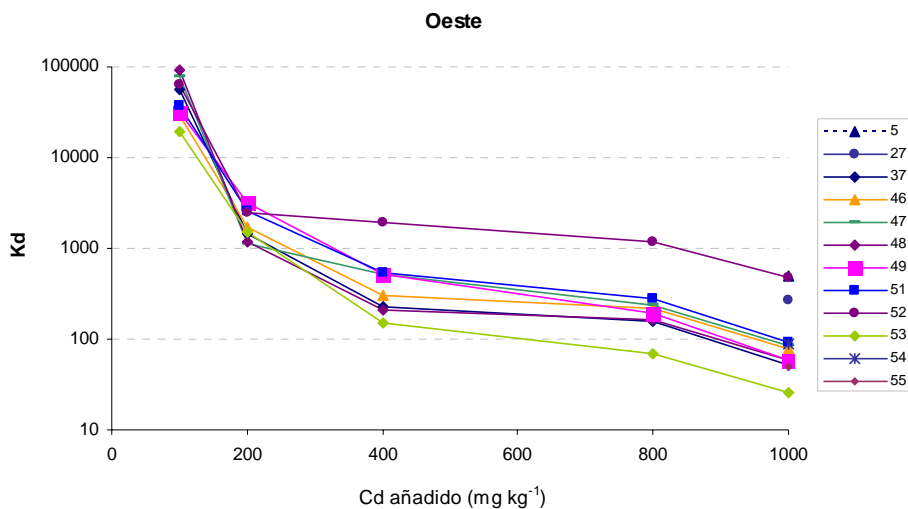


Figura 5.9a: Coeficientes Kd según nivel de Cd añadido. Zona Oeste

En el Este, para la contaminación más baja (Cd10) no se halla Kd porque la sorción del Cd es total. Para el resto de contaminaciones los valores Kd son elevadísimos para todas las muestras, si bien se observa una pequeña disminución de estos valores conforme aumenta la concentración añadida. Los coeficientes mantienen su pendiente hasta la contaminación Cd80, a partir de la cual hay una pérdida de afinidad suelo-metal como demuestra la fuerte caída del valor de los coeficientes. Las muestras presentan un comportamiento similar exceptuando la 105 que refleja una menor capacidad de sorción que el resto. La pérdida de pendiente para la contaminación Cd100 coincide con los resultados de Estañ *et al.* (1984).

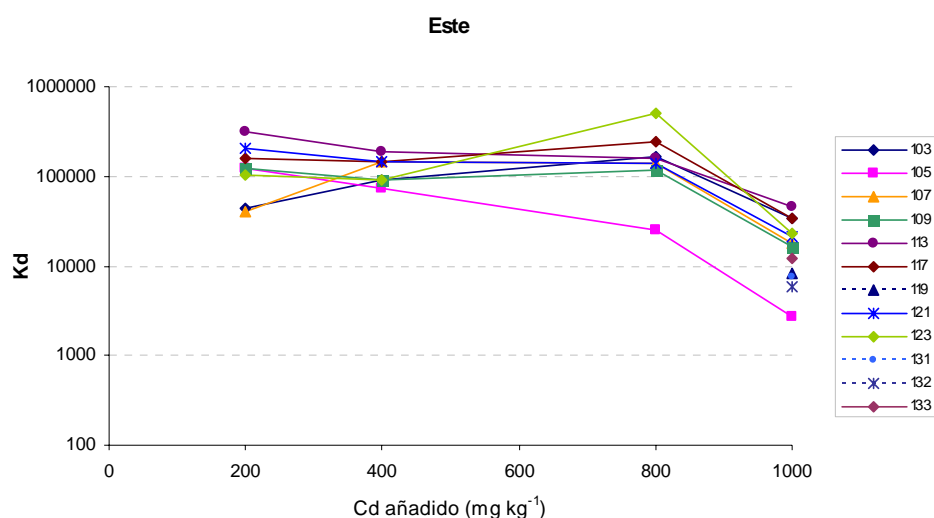


Figura 5.9b: Coeficientes Kd según nivel de Cd añadido. Zona Este

Por niveles de contaminación, los altos valores de Kd para Cd10 indican una alta afinidad suelo-metal independientemente del tipo de suelo. Por encima de esta contaminación comienza a perderse esta afinidad de forma diferenciada entre los suelos de la zona Oeste y los suelos de la zona Este, reflejando el efecto del aumento de la concentración del metal en la pérdida de afinidad entre suelo y Cd (Shaheen, 2009).

Relaciones entre Cd sorbido y parámetros edáficos

Para completar el estudio del proceso de sorción se ha realizado un análisis de correlaciones entre los datos de sorción y las características y parámetros edáficos, con el objetivo de identificar relaciones estadísticamente significativas que puedan explicar el comportamiento diferenciado entre muestras y entre niveles de contaminación, y evidencien qué características contribuyen y participan en la sorción de Cd.

Existe un gran número de correlaciones significativas entre Cd sorbido y parámetros edáficos cuando se trabaja con la totalidad de las muestras (Oeste + Este) (Tabla 5.5a). Sin embargo, cuando se analizan las muestras por separado el número de correlaciones significativas disminuye notablemente (Tablas 5.5b y 5.5c).

Sobre el total de las muestras, en el análisis de correlaciones entre el Cd sorbido y los parámetros edáficos se observa:

Con el pH las correlaciones son muy significativas y positivas a cualquier nivel de contaminación como consecuencia de que el incremento de pH puede influir, en parte disociando cargas variables negativas de los minerales de la arcilla y materia orgánica y, en parte, precipitando el elemento (Christensen, 1984; Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Existe correlación positiva y muy significativa entre el Cd sorbido y arcilla para todos los niveles de contaminación, y con menor significación entre Cd sorbido y materia orgánica (a partir de Cd20), parámetro que influye menos en la sorción de Cd.

Existen correlaciones muy significativas y positivas entre el Cd sorbido y CIC. En esta propiedad influye fundamentalmente arcilla y materia orgánica, determinando la sorción de este metal, principalmente en forma cambiante (Filius *et al.*, 1998; Covelo *et al.*, 2008).

Tabla 5.5a: Correlaciones entre características edáficas y sorción de Cd (Oeste + Este)

SORCIÓN	Zona Oeste + Zona Este				
	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80	Cd 100
pH(H ₂ O)	,788(***)	,878(***)	,750(**)	,729(**)	,746(***)
pH(KCl)	,806(***)	,878(***)	,765(**)	,749(**)	,790(***)
Materia Orgánica	0,417	,594(*)	,599(*)	,531(*)	,445(*)
Arena Gruesa	-,654(**)	-,769(***)	-,626(**)	-,612(*)	-,628(**)
Arena Fina	0,376	,537(*)	0,446	0,427	0,309
Limo	0,336	0,459	0,223	0,24	0,399
Arcilla	,712(**)	,758(**)	,658(**)	,641(**)	,689(***)
Arena	-,689(**)	-,760(**)	-,614(*)	-,604(*)	-,667(***)
Na	,749(**)	,783(***)	,731(**)	,704(**)	,455(*)
K	,597(*)	,674(**)	,604(*)	,576(*)	,653(**)
Mg	0,433	0,413	0,439	,534(*)	0,366
Ca	0,494	0,372	,769(*)	,849(**)	,743(**)
Suma cationes	0,494	0,345	,760(*)	,865(**)	,728(**)
CIC	,777(***)	,834(***)	,785(***)	,777(***)	,782(***)
Saturación	,818(***)	,877(***)	,763(**)	,776(***)	,853(***)
Fe amorfo	-0,146	-0,389	-0,17	-0,147	-0,197
Fe cristalino	0,392	0,355	0,439	0,416	0,388
Mn amorfo	0,402	0,366	0,476	0,421	0,365
Mn cristalino	,647(**)	,666(**)	,688(**)	,664(**)	,614(**)

***: La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral).

** : La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* : La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

La saturación, Na, K y Ca de cambio influyen positivamente en la sorción de Cd, como reflejan las correlaciones significativas obtenidas. Destaca la influencia de la saturación en bases sobre la sorción de Cd, siendo muy elevada su significación para todas las contaminaciones.

Las correlaciones altamente significativas y positivas con los óxidos de Mn cristalino reflejan que actúan en la sorción de Cd para cualquier rango de contaminación. No aparecen correlaciones significativas con los óxidos de Fe ni con los óxidos de Mn amorfo.

Al realizar el análisis de correlaciones agrupando las muestras por zonas, se puede observar que en la zona Oeste (Tabla 5.5b) no existen correlaciones significativas entre Cd sorbido a concentraciones bajas (Cd10 y Cd20) y parámetros edáficos, posiblemente porque la cantidad de Cd añadido no satura la totalidad de la posiciones específicas de sorción.

Tabla 5.5b: Correlaciones entre características edáficas y sorción de Cd (Oeste)

Sorción	Zona Oeste				
	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80	Cd 100
pH(H ₂ O)	-0,011	0,011	-0,051	-0,09	0,151
pH(KCl)	0,246	0,052	0,153	0,15	0,4
Mat Org	0,087	0,594	0,554	0,397	0,263
Arena Gruesa	0,313	0,011	0,268	0,258	0,328
Arena Fina	-0,219	0,405	0,187	0,143	-0,19
Limo	-0,456	-0,228	-,814(*)	-0,685	-,605(*)
Arcilla	0,082	-0,702	-0,306	-0,323	0,062
Arena	0,269	0,594	,761(*)	0,68	0,272
Na	0,185	-0,055	0,227	0,17	0,082
K	0,24	0,502	0,684	0,439	0,537
Mg	0,242	0,061	0,285	0,552	0,542
Ca	0,494	0,372	,769(*)	,849(**)	,743(**)
Suma cationes	0,494	0,345	,760(*)	,865(**)	,728(**)
CIC	0,486	0,368	,768(*)	,801(*)	,648(*)
Saturación	0,214	-0,063	0,041	0,261	,609(*)
Carbonatos					
Caliza activa					
Fe amorfo	0,464	-0,429	0,309	0,359	-0,16
Fe cristalino	0,386	0,111	0,611	0,523	0,286
Mn amorfo	0,375	0,126	0,698	0,491	0,216
Mn cristalino	0,454	0,204	,862(**)	,760(*)	0,393

***: La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral).

** : La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

*: La correlación es significante al nivel 0,05 (bilateral).

Con la contaminación Cd40 hay correlaciones significativas y positivas entre el Cd sorbido y CIC, cationes de cambio y Ca²⁺, indicando que las posiciones de cambio son las sedes de sorción del metal. En las contaminaciones más altas (Cd80 y Cd100), estas correlaciones aumentan su significación y, para Cd100 también aparece correlación significativa y positiva con la saturación. Cuanto mayor es la concentración de metal en la solución contaminante,

las sedes de sorción se van ocupando, y se manifiesta la afinidad del metal por determinados componentes del suelo (Anderson y Christensen, 1988) apareciendo correlaciones significativas entre ellos.

En la zona Este no hay correlaciones para la contaminación más baja porque se sorbe la totalidad del metal añadido. En el resto de contaminaciones las correlaciones no son significativas entre el Cd sorbido y los parámetros edáficos a excepción de las encontradas con el pH determinado en KCl para las contaminaciones Cd80 y Cd100.

Tabla 5.5c: Correlaciones entre características edáficas y sorción de Cd (Este)

Sorción	Zona Este				
	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80	Cd 100
pH(H ₂ O)	.(a)	-0,629	-0,254	0,248	0,013
pH(KCl)	.(a)	-0,13	0,323	,844(**)	,704(*)
Mat Org	.(a)	-0,292	0,384	0,525	0,443
Arena Gruesa	.(a)	-0,469	-0,068	0,339	0,294
Arena Fina	.(a)	0,343	-0,506	-0,575	-0,42
Limo	.(a)	,732(*)	0,17	0,146	-0,019
Arcilla	.(a)	0,084	0,562	-0,035	0,006
Arena	.(a)	-0,376	-0,565	-0,03	0,004
Na	.(a)	0,122	-0,464	-0,434	0,023
K	.(a)	0,189	,715(*)	0,338	0,312
Mg	.(a)	0,506	-0,073	-0,332	-0,186
Ca	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)
Suma cationes	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)
CIC	.(a)	0,123	0,316	0,019	0,068
Saturación	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)
Carbonatos	.(a)	0,192	0,213	0,549	0,389
Caliza activa	.(a)	0,214	0,098	0,521	0,404
Fe amorfo	.(a)	-0,293	-0,139	-0,317	-0,134
Fe cristalino	.(a)	-0,35	0,229	-0,163	-0,093
Mn amorfo	.(a)	-0,367	0,205	-0,178	-0,022
Mn cristalino	.(a)	-0,39	0,259	-0,072	0,005

***: La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral).

** : La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

*: La correlación es significante al nivel 0,05 (bilateral).

El gran número de correlaciones significativas que aparece entre parámetros edáficos y los valores de sorción de la totalidad de las muestras del estudio permiten confirmar que son muchas las características que estarían participando en el proceso de sorción del Cd añadido, a cualquier nivel de contaminación. Las correlaciones significativas reflejan una mayor sorción cuanto mayor es el pH, la CIC y la saturación, y cuanto mayor es el contenido en materia orgánica, arcilla, Na, K, carbonatos u óxidos de Mn, coincidiendo con muchos autores (Gerritse y Van Driel, 1984; Sánchez-Martín y Sánchez Camazano, 1993; Schulte y Besse, 1994; Bolton y Evans, 1996; Moral *et al.*, 2002; Sauvé *et al.*, 2003; Kirkham, 2006). Sin embargo cuando se realizan las correlaciones para los dos grupos de muestras por separado, desaparecen casi todos los valores significativos. Esto indica o bien que las características no tienen un rango suficiente como para justificar un aumento o disminución

de la sorción de Cd, o bien que habría alguna característica, con un valor crítico que alcanzan todas las muestras, que condicionaría la sorción del metal.

5.3. Extracción Secuencial de Cadmio sorbido

Se ha aplicado el procedimiento de extracción secuencial descrito por Tessier *et al.* (1979), en donde se diferencian las siguientes fracciones:

Fracción 1 (F1) extraída con $MgCl_2$ a pH 7: Se obtiene el metal que se encuentra en forma soluble y de cambio (adsorbido en las posiciones de cambio de arcillas, oxihidroxidos de hierro y manganeso y materia orgánica).

Fracción 2 (F2) extraída con NaOAc a pH 5: Se obtiene el metal unido a carbonatos y/o soluble a pH 5.

Fracción 3 (F3) extraída con $NH_2OH \cdot HCl$: En esta fracción se estarían disolviendo los óxidos de hierro y manganeso, liberándose el Cd unido a ellos.

Fracción 4 (F4) extraída con $HNO_3 + H_2O_2$: Se extraería el Cd asociado a la materia orgánica.

Fracción residual (R): Esta fracción corresponde al metal no extraído en las fracciones anteriores.

La fracción F1, para las distintas contaminaciones, se analiza con mayor detalle por considerar que en esta fracción se encuentra el metal más debilmente adsorbido, y por tanto más susceptible de causar efectos adversos en el medio.

5.3.1 Fracción extraída con $MgCl_2$ a pH 7 (F1)

Los porcentajes medios extraídos en esta fracción son parecidos para los dos grupos de suelos (Figura 5.10), siendo ligeramente superiores en la zona Oeste (Tabla III-3a,b del Anexo III). En ambas zonas los valores medios absolutos de extracción de Cd en F1 aumentan conforme aumenta el nivel de contaminación hasta Cd80, cuyo valor medio coincide con el extraído en el siguiente nivel de contaminación Cd100.

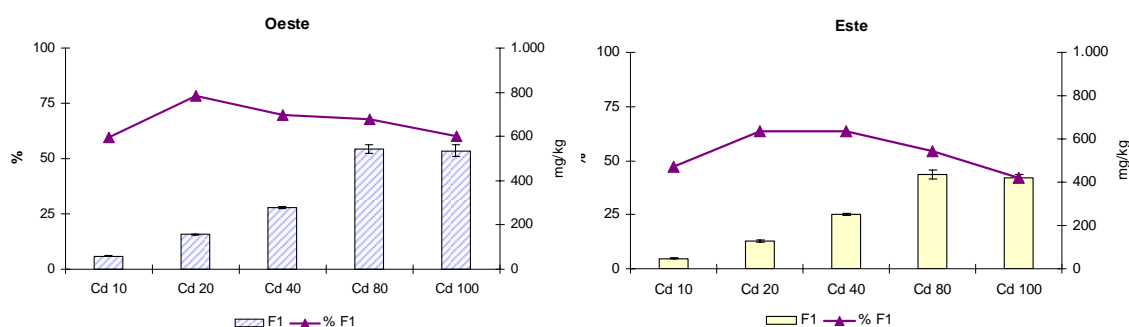
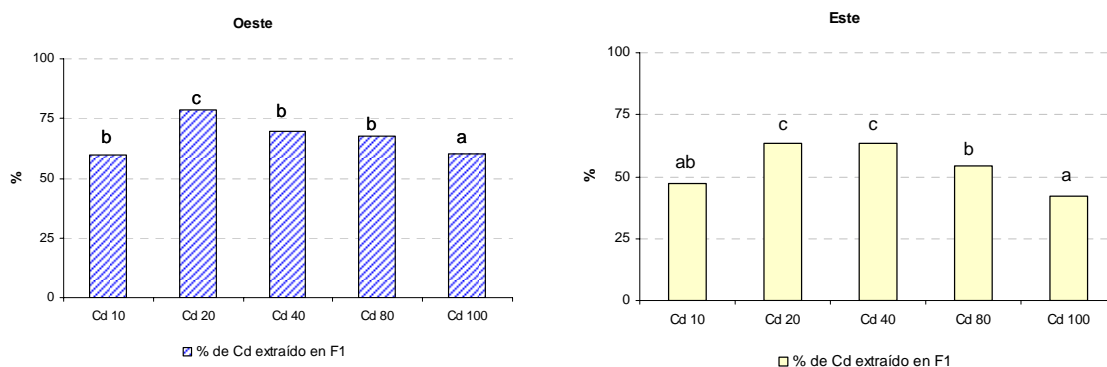


Figura 5.10: Cd extraído en F1 por nivel de contaminación (valores absolutos, $mg\ kg^{-1}$, y relativos, %)

En la zona Oeste, los porcentajes extraídos aumentan entre los tratamientos Cd10 y Cd20, disminuyendo a continuación para contaminaciones más altas. Sin embargo, en valores absolutos, se observa que en el Oeste va aumentando la cantidad extraída conforme se aumenta el nivel de contaminación hasta Cd80/Cd100. Para las contaminaciones Cd80 y Cd100, se mantiene la media del Cd extraído en F1, que podría estar indicando que estas contaminaciones habrían saturado las posiciones de sorción, fundamentalmente de cambio.

El análisis de ANOVA (Figura 5.11) para los porcentajes de extracción, muestran diferencias entre los tratamientos Cd10 y Cd20. Sin embargo, estas diferencias se pierden para la contaminación Cd40. En esta zona, la contaminación más alta se diferencia del resto de contaminaciones, presentando el porcentaje más bajo de extracción.

En el Este el porcentaje medio extraído también aumenta de Cd10 a Cd20/Cd40, a partir de los cuales comienza a disminuir. A nivel de valores absolutos la cantidad de Cd extraído en general aumenta con la concentración de Cd añadido. En el análisis de ANOVA realizado para las muestras de esta zona Este, se detectan diferencias significativas entre tratamientos, aunque los porcentajes extraídos varían ligeramente de unos a otros. Esta zona se vuelve a diferenciar la contaminación más alta, presentando el porcentaje más bajo de extracción.



5.11: Porcentajes medios extraídos con MgCl₂ en la fracción F1

Dendrogramas

En un primer análisis comparativo del comportamiento de las muestras, frente a la acción del extractante en la primera etapa (F1) de la extracción secuencial, se ha aplicado un cluster para su agrupación jerárquica según el nivel de contaminación.

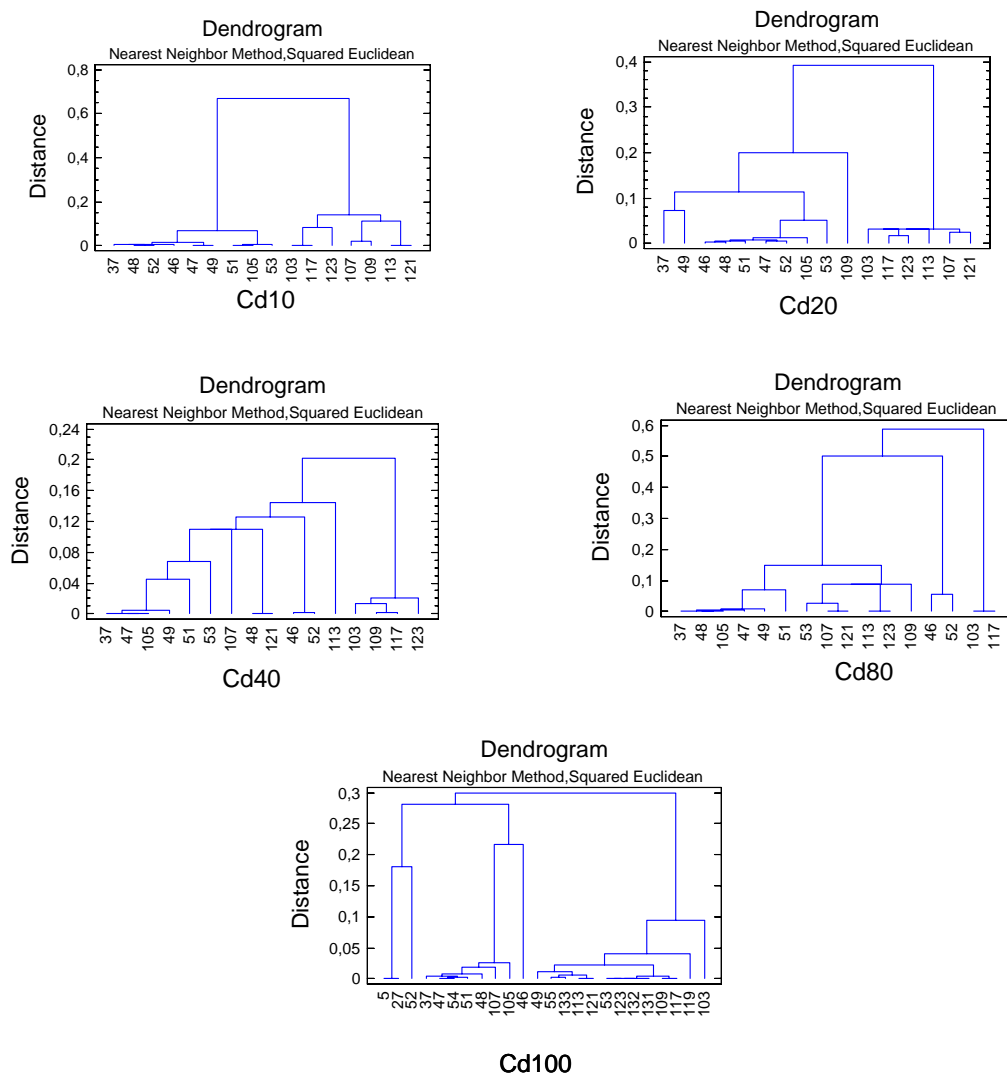


Figura 5.12: Dendrogramas de la fracción F1 (Cd extraído con $MgCl_2$)

Los resultados muestran dos grupos de comportamiento que coinciden, en general, con su localización Este y Oeste para las contaminaciones más bajas (Figura 5.12). En contaminaciones superiores se produce mayor variabilidad en el comportamiento de las muestras, y dejan de diferenciarse claramente ambos grupos.

Desorción de Cd por extracción con $MgCl_2$

Se ha elaborado la isoterma del Cd extraído con $MgCl_2$, para cada muestra y cada nivel de contaminación, con el fin de analizar si existe una pauta específica de desorción del Cd sorbido. En el análisis de resultados se vuelve a distinguir entre los grupos, Este y Oeste, siguiendo con la comparativa entre zonas, básica y ácida, para identificar si existe un comportamiento diferencial entre grupos.

En la zona Oeste, el comportamiento de la desorción es parecido para casi todas las muestras (Figura 5.13a). En las contaminaciones más bajas (Cd10, Cd20 y Cd40), la desorción es similar entre muestras, y proporcional al metal sorbido. A Cd80 y Cd100 se observa una mayor amplitud en el rango de extracción. A Cd100 disminuye el metal extraído

en relación con Cd80, pudiendo deberse a la aparición de formas insolubles para estas concentraciones.

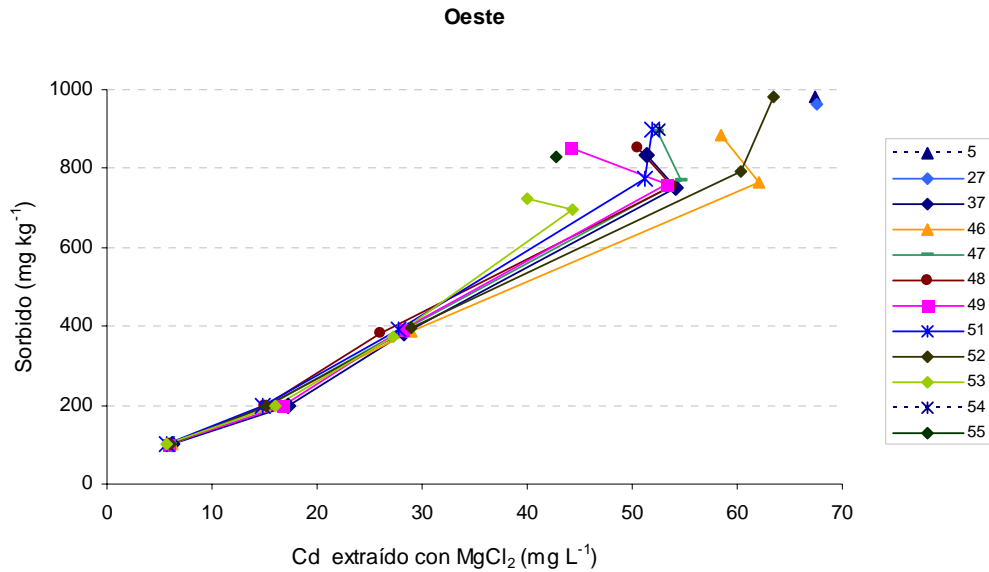


Figura 5.13a Desorción de Cd con MgCl_2 . Muestras zona Oeste

En la zona Este el comportamiento de las muestras es similar entre ellas (Figura 5.13b). La extracción aumenta conforme mayor es la cantidad de Cd sorbido, aunque con distinta pendiente y diferenciándose las contaminaciones bajas (Cd10, Cd20 y Cd40) de las altas (Cd80 y Cd100). En las contaminaciones Cd80 y Cd100 se pone de manifiesto una dispersión en el comportamiento de desorción entre muestras, observándose que la cantidad de Cd desorbido prácticamente es igual para ambos niveles de contaminación, que podría explicarse por la aparición de formas insolubles a estas concentraciones de metal contaminante.

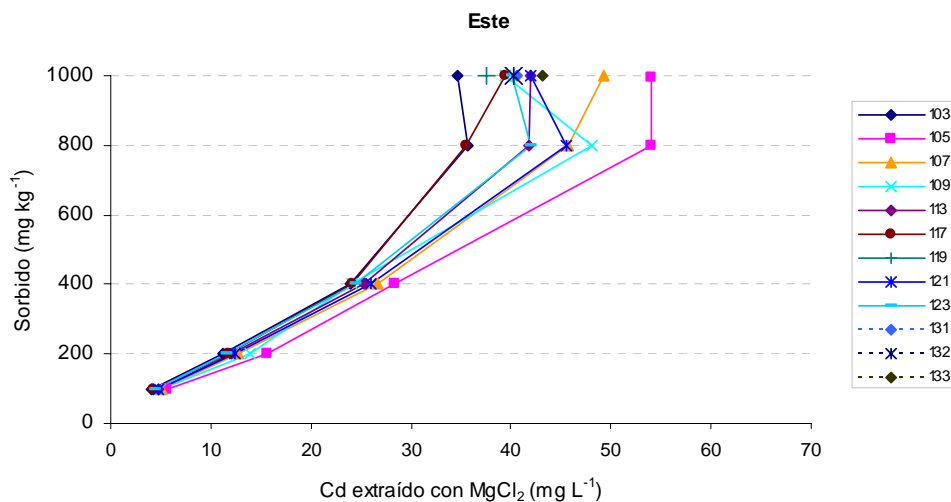


Figura 5.13b Desorción de Cd con MgCl_2 . Muestras zona Este

Comparando la desorción entre zonas, se observa que para las contaminaciones Cd10, Cd20, Cd40 y Cd80 el comportamiento es semejante, aunque la retención resulta algo más eficaz en los suelos del Este. Para contaminaciones entre Cd80, el incremento de sorción coincide con mayor desorción, y en ambas zonas se observa dispersión en la respuesta a la extracción de Cd de las muestras, reflejando una mayor actividad de las características edáficas en la sorción del metal en la zona Este frente a la Oeste. En ambas zonas el porcentaje de desorción es alto a cualquier nivel de contaminación coincidiendo con Shaheen (2009).

Factor de retención de Cd

Al igual que se ha determinado el factor Kd para analizar la capacidad de sorción de las muestras, se puede determinar un factor similar (*Fr*) que relacione el metal extraído con MgCl₂, frente al sorbido por contaminación. El metal extraído en esta etapa sería el que en primer lugar podría originar efectos nocivos en los ecosistemas, de manera que cuanto menor fuera la extracción, mayor sería la capacidad del suelo para amortiguar los efectos nocivos del aporte de Cd. Este factor, *Fr*, podría dar una idea de la estabilidad y fuerza de la unión entre el Cd y los componentes del suelo y equivaldría a los factores que emplean Sastre *et al.* (2007), Vega *et al.* (2009a y 2010) y, Vidal *et al.* (2009), entre otros, para analizar la desorción y/o retención de los suelos.

Utilizando MgCl₂ como extractante, y teniendo en cuenta que la contaminación se realizó durante un periodo de contacto Cd-suelo de 24 horas, en las muestras de la zona Oeste se observa que los factores *Fr* estimados son iguales independientemente del nivel de contaminación y del tipo de muestra (Tabla 5.6). Indicaría que el metal añadido, y para los tiempos de contacto aplicados, se libera en cantidad proporcional a la cantidad sorbida.

Tabla 5.6: Factores de retención de Cd por muestra (Id) y nivel de contaminación

Zona Oeste						Zona Este					
Id	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80	Cd 100	Id	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80	Cd 100
5					15	103	24	18	17	22	29
27					14	105	18	13	14	15	18
37	16	12	14	14	16	107	20	16	15	17	20
46	16	13	13	12	15	109	20	14	17	17	25
47	17	13	14	14	17	113	21	16	16	19	24
48	16	13	15	14	17	117	24	17	17	23	25
49	17	12	14	14	19	119					27
51	18	13	14	15	17	121	21	16	15	18	24
52	17	13	14	13	15	123	23	17	16	19	25
53	17	12	14	16	18	131					25
54					17	132					25
55					19	133					23

En la zona Este tampoco se observa diferencia en los valores de factores, ni entre muestras ni entre niveles de contaminación. La desorción se produce de forma proporcional al Cd sorbido, para los tiempos aplicados de 24 horas, como reflejan los valores similares de los factores.

Los resultados muestran que, hasta la concentración Cd80, no hay un comportamiento marcadamente diferenciado en la desorción de Cd entre los suelos de Este y Oeste, a pesar de las grandes diferencias edáficas entre ambas zonas. Por tanto, el poder de amortiguación de los suelos frente a los efectos de la contaminación por Cd, es bajo y semejante en ambas zonas, ya que todos los suelos podrían ceder gran cantidad del Cd retenido en posiciones de cambio a otros compartimentos del ecosistema. Al no aparecer diferencias significativas entre zonas, cabe pensar que hay algún factor, común a ambos grupos de suelos pero independiente de las características edáficas, que condiciona la sorción, pudiendo ser que lo que estuviera influyendo en esta débil sorción fueran unos tiempos de contacto insuficientes y la naturaleza del metal contaminante. A Cd100, en ambas zonas, aunque se sigue reteniendo mayor cantidad de Cd, no aumenta la cantidad de metal extraído, posiblemente por la aparición de formas insolubles.

Relaciones entre Cd extraído con $MgCl_2$ y características edáficas

Se han determinado los coeficientes de correlación entre cantidades extraídas en F1 y parámetros edáficos con el objetivo de identificar aquellas características que estuvieran actuando en el proceso de sorción/desorción.

Cuando se trabaja con las muestras de ambas zonas, aparecen correlaciones negativas con los pH y Cd extraído para todas las contaminaciones (Tabla III-6 del Anexo III), indicando que un pH alto dificulta la desorción de Cd (Mustafa *et al.*, 2006). Con CIC aparecen correlaciones significativas negativas con el Cd extraído sólo hasta la contaminación Cd40. El Cd estará ocupando posiciones específicas de difícil desorción a concentraciones de Cd añadido bajas y, cuando se fuerza la contaminación, se pierde la correlación porque se saturan estas posiciones específicas. Se observa correlaciones negativas y significativas hasta Cd100 con saturación, aunque los valores de r van disminuyendo.

En la zona Oeste sólo aparecen correlaciones significativas y positivas (Tabla III-7, Anexo) para las contaminaciones altas y relacionadas con posiciones de cambio (CIC, suma de cationes, Ca) que indicaría que el Cd a concentraciones bajas ocuparía posiciones específicas, y a concentraciones Cd80 y superiores estaría, además, en las de cambio, aunque no aparecen correlaciones ni con la arcilla ni con la materia orgánica. Esto podría reflejar que no sólo es la cantidad de cualquiera de los dos componentes la responsable del comportamiento de la muestra en su extracción, sino más bien el tipo de arcilla o el tipo de materia orgánica (Sánchez-Martín y Sánchez-Camazano, 1993), y/o bien el grado de asociación que se establece entre ellos por formación de complejos.

En la zona Este hay correlaciones significativas y negativas con los carbonatos y la caliza activa, y no aparecen correlaciones entre el Cd extraído y complejo de cambio (Tabla III-7, Anexo III). Indica que existen uniones Cd-suelo más estables con carbonatos, además de las que se establecen en posiciones cambiables.

5.3.2 Fracción de Cd extraída con NaOAc a pH 5 (F2)

En esta etapa de la extracción secuencial se obtiene el metal unido a componentes edáficos, solubles en NaOAc a pH 5, fundamentalmente el metal asociado a carbonatos. Sin embargo, al no haber una especificidad absoluta del reactivo por los carbonatos puede no llegarse a una disolución total de los mismos y, por otra parte, se puede estar extrayendo parte del metal unido específicamente a la superficie de las arcillas, materia orgánica u oxihidróxidos de Fe (Gleyzes *et al.*, 2002; Sahuquillo *et al.*, 2003) de manera que se puede obtener una parte relevante de metal en esta fracción, aún en suelos no carbonatados.

El porcentaje extraído en esta fracción es mucho más bajo en la zona Oeste, no llegando a alcanzar el 5% del Cd sorbido (Figura 5.14). Al no haber carbonatos en esta zona se podría estar dando una disolución parcial de óxidos de Fe y Mn, como indica Tessier *et al.* (1979), y de metales asociados a otros componentes del suelo como confirman otros autores (Cala *et al.*, 1992; Gleyzes *et al.*, 2002; Sahuquillo *et al.*, 2003). En la zona Este se supera el 10% de extracción de Cd a todos los niveles de contaminación. Se observa un incremento del porcentaje extraído hasta la contaminación Cd40 descendiendo a casi la mitad para el nivel Cd80. Al aplicar la ANOVA, en el Este se diferencian dos grupos, mientras que en el Oeste la diferenciación no es clara.

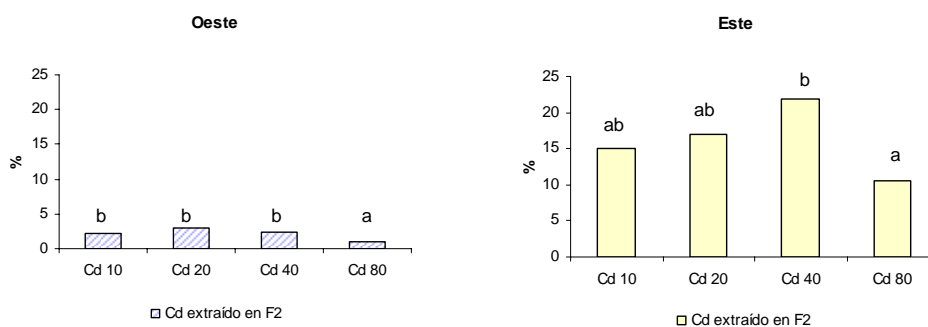


Figura 5.14: Porcentajes medios extraídos con NaOAc a pH5 en la fracción F2

- Relaciones entre Cd extraído con NaOAc a pH5 y características edáficas

Para el conjunto de las muestras, y considerando todos los niveles de contaminación, aparecen correlaciones muy significativas y positivas con pH y saturación, y con menor

significación con arcilla, limo y CIC (Tabla III-8, Anexo III). Hay correlaciones significativas y negativas con arena y Fe amorfo. Se observa una ligera pérdida de significación conforme aumenta el nivel de contaminación, en los parámetros relacionados con la capacidad de cambio, pudiendo indicar la saturación que se va produciendo en estas posiciones conforme se aumenta la cantidad de Cd añadido.

Cuando se analizan las correlaciones por zonas, se observa que en la zona Oeste (Tabla III-9, Anexo III) no aparecen correlaciones significativas para esta fracción F2. En el Este (Tabla III-10, Anexo III), para todas las contaminaciones aparecen correlaciones positivas y significativas con pH(KCl), carbonatos y la fracción gruesa de la arena, siendo negativa con la fracción fina, desapareciendo la significación con la arena total. Esto indica la función de los carbonatos en la retención del Cd, y la naturaleza carbonatada de la arena gruesa. Aparecen correlaciones significativas y negativas con Fe amorfo para Cd10, Cd40 y Cd80, y con Fe cristalino y Mn amorfo para la contaminación Cd80.

5.3.3 Fracción de Cd extraída con $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (F3)

En esta etapa se aplica un reactivo con alta capacidad de reducción de los oxihidróxidos de Fe y Mn fundamentalmente.

El porcentaje extraído de Cd sorbido en esta fracción es inferior al 5% en ambas zonas (Figura 5.15). En el Este se extrae Cd por igual para todas las contaminaciones y en mayor cantidad que en el Oeste, coincidiendo con su mayor contenido en óxidos de Fe y Mn. Al aplicar la ANOVA se observa que en el Este solo aparece un grupo, mientras que en el Oeste se diferencian tres grupos para las cuatro contaminaciones estudiadas.

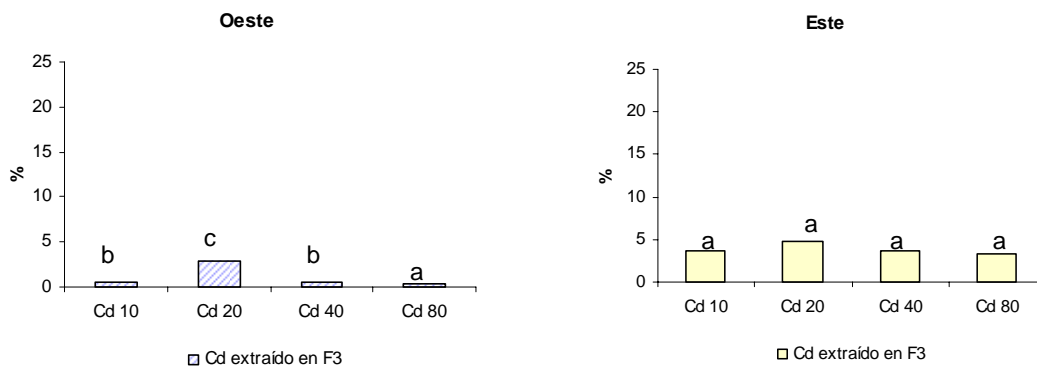


Figura 5.15: Porcentajes medios extraídos con $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en la fracción F3

- Relaciones entre Cd extraído con $NH_2OH \cdot HCl$ y características edáficas

Considerando la totalidad de las muestras, aparecen correlaciones significativas y positivas entre el Cd extraído en esta fracción y pH, materia orgánica, arcilla, CIC, Na, K y saturación. Hay correlación significativa y positiva con los óxidos cristalinos (Fe y Mn) y óxidos de Mn amorfo. Estas correlaciones indican que el Cd en F3 estaría asociado a complejos materia orgánica-oxihidróxidos, arcillas-oxihidróxidos y de tipo arcillo-húmicos.

En la zona Oeste no aparece ninguna correlación significativa que pueda explicar el papel de los componentes edáficos en esta desorción. En el Este aparecen correlaciones positivas con materia orgánica y CIC y correlaciones altas, aunque no significativas, con los óxidos de Fe y Mn. El Cd extraído podría estar asociado a la materia orgánica y a los oxihidróxidos de Fe y Mn, posiblemente formando complejos materia orgánica-oxihidróxidos. El extractante empleado altera estos complejos por reducción de los oxihidróxidos, extrayendo el Cd asociado en posiciones no específicas en la materia orgánica, como sugiere la correlación significativa y positiva con CIC.

5.3.4 Fracción de Cd extraída con $HNO_3+H_2O_2$ (F4)

En esta etapa se extrae el Cd liberado de los complejos con la materia orgánica-cadmio tras oxidar el componente orgánico con los reactivos empleados. Sin embargo, no se extrae nada en la zona Oeste, y apenas se extrae el 2% del Cd sorbido en el Este. La casi nula cantidad de metal extraído en esta fracción podría ser debido a que el poco tiempo de contacto entre el suelo y el contaminante no ha permitido la formación de uniones más estables entre la materia orgánica y el metal y éste se hubiera extraído en fases anteriores con la acción de extractantes no claramente específicos, que actúan sobre uniones suelo-metal más débiles (Tessier *et al.*, 1979; Sahuquillo *et al.*, 2003; Gleyzes *et al.*, 2002)

Relaciones entre Cd extraído con $HNO_3+H_2O_2$ y características edáficas

En el análisis de correlaciones realizado sobre las muestras del Este aparecen correlaciones significativas y positivas con CIC para todos los niveles de contaminación. Los coeficientes de correlación son positivos y elevados para materia orgánica y arcilla, reflejando de nuevo la asociación del Cd a complejos materia orgánica-arcilla que, oxidado por el extractante, deja al Cd asociado a la arcilla en posiciones de cambio.

5.3.5 Fracción residual del Cd sorbido

El Cd de esta fracción se ha estimado por diferencia entre el Cd sorbido y el extraído en las cuatro fracciones anteriores. Como se observa (Figura 5.16) el porcentaje de Cd residual tras las extracciones es bastante elevado, siendo ligeramente superior en el Oeste. Las

cantidades medias de Cd en la fracción residual son muy similares para las concentraciones Cd10 y Cd20 en ambas zonas. En la zona Oeste, el Cd residual aumenta conforme aumenta el nivel de contaminación a Cd40 y Cd80. En la zona Este las cantidades de Cd extraído son similares para las contaminaciones Cd10, Cd20 y Cd40 y aumenta significativamente a Cd80.

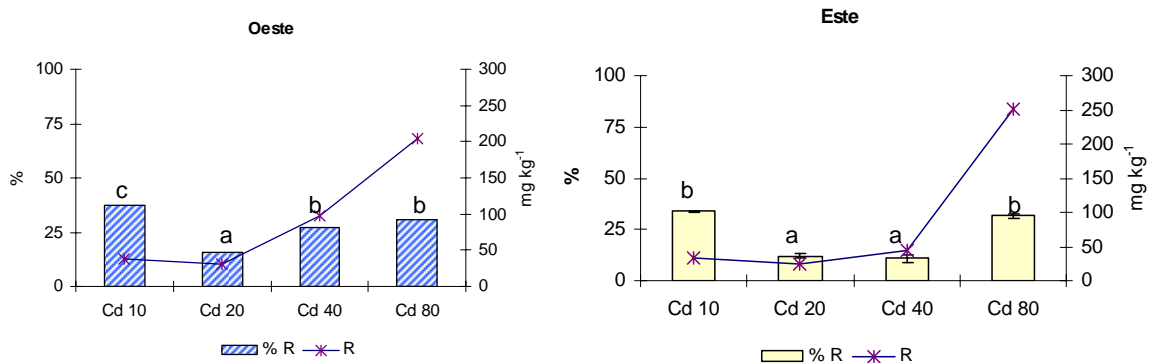


Figura 5.16: Contenidos medios de Cd en la fracción residual (valores absolutos, mg kg⁻¹, y relativos,%)

Otros autores también obtienen porcentajes significativos de Cd en esta fracción como Cala *et al.* (1992) trabajando con suelos agrícolas y a distintas concentraciones de contaminante (Renella *et al.*, 2004; Thakur *et al.*, 2006).

5.3.4 Distribución de Cd añadido entre las fracciones edáficas

El análisis conjunto del Cd obtenido en las distintas etapas de la extracción secuencial permite conocer en qué proporciones se distribuye el contaminante entre los componentes del suelo en cada nivel de contaminación, pero también permite analizar si dicho comportamiento varía en función de la cantidad de contaminante añadido al medio.

Al analizar la distribución de Cd entre fracciones edáficas para las distintas contaminaciones se observa (Tabla 5.7) que, en ambas zonas, el mayor contenido de Cd extraído se da en la fracción F1 coincidiendo con Asami *et al.* (1995) y Davidson *et al.* (1998), y que el porcentaje extraído en el Oeste es mayor que en el Este. El resultado confirma la unión débil del Cd a los componentes del suelo y por tanto alta movilidad (Kaasalainen e Yli-Halla, 2003), y una mayor afinidad en los suelos de pH más alto y mayor CIC (Fernández Covelo *et al.*, 2007; Vega *et al.*, 2009c). La fracción F1 es claramente mayoritaria aún considerando que podría estarse sobreestimando al emplear MgCl₂ en la extracción del Cd, debido a la afinidad del ión cloruro por este metal (Meers *et al.*, 2007).

Tabla 5.7: Distribución de Cd entre las fracciones de la extracción secuencial

	Zona Oeste	Zona Este
Cd10	F1 (60) > R (38) > F2 (2) > F3 (1) > F4 (0)	F1 (47) > R (34) > F2 (15) > F3 (4) > F4 (0)
Cd20	F1 (78) > R (16) > F2 (3) > F3 (2) > F4 (0)	F1 (63) > F2 (17) > R (12) > F3 (5) > F4 (3)
Cd40	F1 (70) > R (27) > F2 (2) > F3 (1) > F4 (0)	F1 (63) > F2 (22) > R (11) > F3 (4) > F4 (0)
Cd80	F1 (68) > R (31) > F2 (1) > F3 (0) > F4 (0)	F1 (54) > F2 (32) > R (11) > F3 (3) > F4 (0)

Ambas zonas presentan un importante porcentaje de Cd en la fracción residual coincidiendo con Veeresh *et al.* (2003) y Renella *et al.* (2004), demostrando que con contaminaciones de Cd superiores a 10 mg kg^{-1} posiblemente se esté dando una precipitación del metal que se manifiesta en la fracción residual. Ma y Rao (1997), aplicando la extracción secuencial de Tessier *et al.* (1979) a suelos contaminados, obtiene la mayor cantidad de metal en la fracción residual a concentraciones de Cd bajas, mientras que para mayores concentraciones, éste aparece distribuido principalmente entre la fracción de cambio (F1) y la residual. También Jalali y Khanlari (2008) confirman una mayor proporción de Cd en la fracción de cambio en suelos carbonatados, siendo relevante también el cadmio extraído en la fracción carbonatada.

Estos resultados contrastan con los obtenidos por Krishnamurty y Naidu (2003) cuando contaminan con Cd y analizan el reparto a los 10 días de la contaminación. Observan una distribución diferente entre suelos ácidos y básicos, siendo la fracción de cambio la más abundante, seguida de la unida a materia orgánica en los suelos ácidos, y en suelos básicos el Cd es más abundante en la fracción residual, seguida de la fracción en materia orgánica. En el caso del cadmio, al igual que ocurre con el plomo, un mayor tiempo de contacto entre el contaminante y el suelo modifica la distribución inicial del metal entre las fracciones del suelo. Esta nueva distribución se da entre las fracciones más estables (F2, F3 y F4) pero apenas hay disminución en el Cd unido a la fracción más móvil (F1), observándose además que la redistribución se produce en mayor medida en los suelos de carácter básico siendo más lenta y menor en suelos ácidos (Lu *et al.*, 2005).

Si la distribución del Cd se analiza por zonas, en el Oeste la mayoría del metal (alrededor del 60%) se extrae en F1 (Figura 5.19). La siguiente fracción con mayor cantidad de Cd es la fracción residual. Entre la fracción F1 y la R se reparte casi la totalidad del metal extraído, aunque es F1 la fracción mayoritaria. Estos suelos, por tanto, presentan un alto riesgo de generar daños, pues aunque parte del metal se encuentra en forma estable, cerca del 60% está en formas lábiles, susceptibles de pasar a otros compartimentos del ecosistema. En las fracciones F2, F3 y F4 apenas se extrae Cd. El metal que se extrae en F2 confirma que el reactivo empleado no sólo tiene capacidad de disolver el metal unido a carbonatos (Ahnstrom y Parker, 1999; Tessier *et al.*, 1979).

En la zona Este la mayor parte del Cd se extrae en la fracción F1 aunque en menor porcentaje que en el Oeste. Estos suelos, por tanto, presentan una mayor eficacia en la retención de Cd, pero sigue habiendo un porcentaje alto de Cd en formas lábiles. La siguiente fracción en mayor contenido en Cd es la F2, excepto para Cd10 que es la residual, confirmándose que la presencia de carbonatos confiere mayor eficacia a los suelos para retener el Cd. La fracción residual es la que, a continuación presenta mayor porcentaje de Cd, excepto para la contaminación más baja (Cd10). En la fracción F3 se extrae apenas un 5% del Cd sorbido y en F4 solo se obtiene un 3% para la contaminación Cd20.

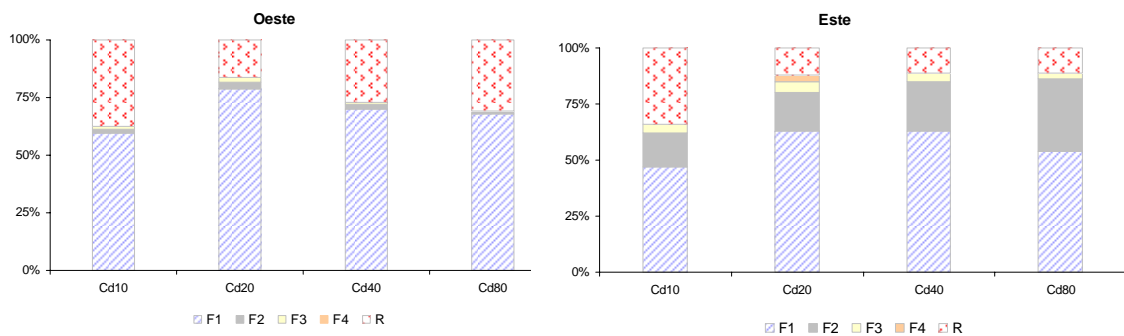


Figura 5.19: Distribución de Cd entre las fracciones de la extracción secuencial

Para todos los niveles de contaminación, y en las condiciones experimentales aplicadas, se retiene el 30-50% del Cd presente en el suelo entre las fracciones, F2 y R. Aunque estas fracciones podrían considerarse muy estables, el elevado porcentaje de Cd presente en la fracción más lábil (F1) hace que estos suelos del Este presenten, al igual que los suelos del Oeste, riesgo de generar efectos dañinos por la posible disponibilidad del Cd a contaminar otros compartimentos del ecosistema.

La Figura 5.20 resume el comportamiento de los suelos de las dos zonas de estudio respecto a la sorción, fracciones extraídas y fracción residual. Para las contaminaciones más bajas (Cd10 y Cd20) no se observan diferencias significativas, pero si existen diferencias significativas en las medias del Cd extraído en todas las fracciones. Para contaminaciones superiores se ponen de manifiesto diferencias en la sorción entre ambas zonas, que aumenta su significación a medida que se incrementa el nivel de contaminación. Se mantiene la diferencia significativa del reparto del Cd entre las fracciones extraídas. En todas las contaminaciones, la presencia de Cd en la fracción R, muy retenido o precipitado, indica que esta fracción no extraíble de Cd puede dificultar la descontaminación del medio.

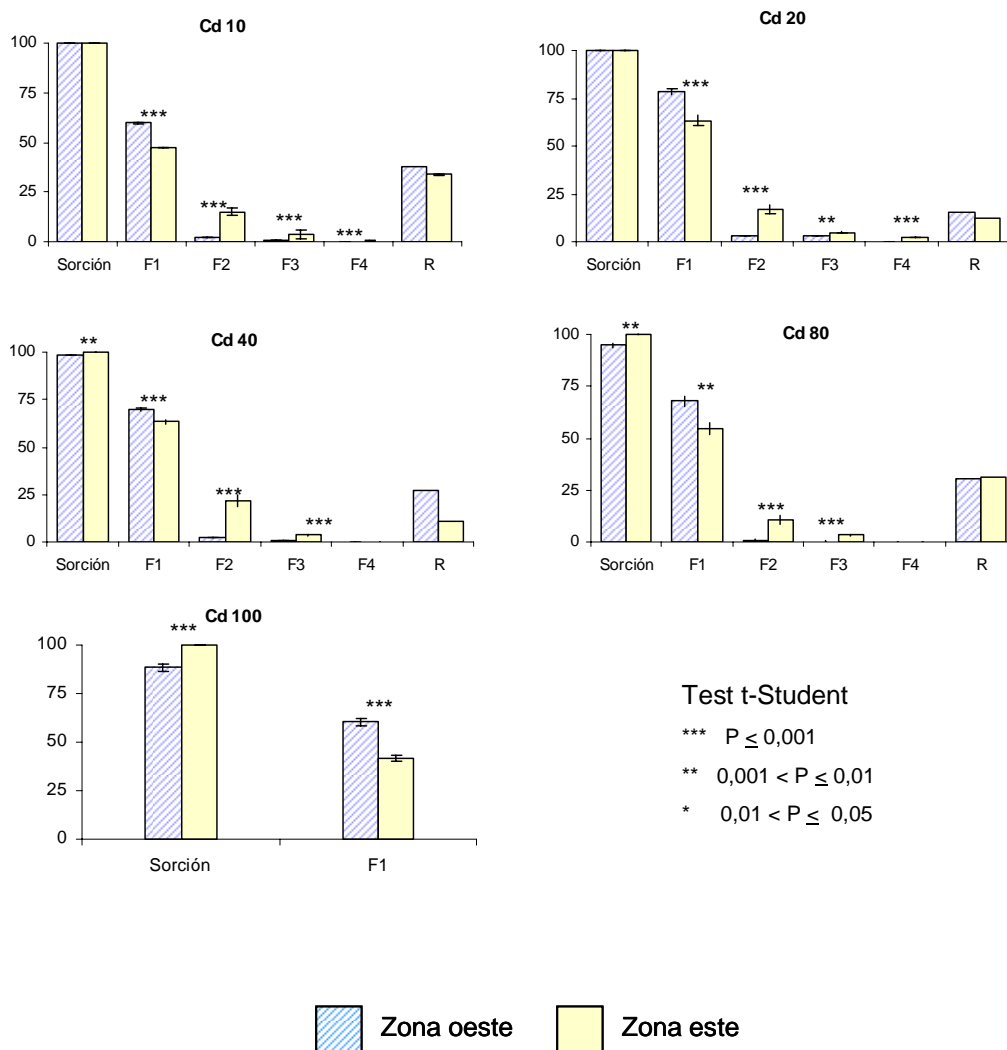


Figura 5.20. Fracciones de distribución de Cd por nivel de contaminación

Si se analizan los resultados de la extracción secuencial de forma individual para cada muestra (Figuras 5.21a y 5.21b), se comprueba que en la zona Oeste no se retiene todo el Cd añadido, siendo la cantidad no sorbida una posible fuente contaminante de aguas subterráneas. El Cd sorbido en estos suelos presenta su fracción mayoritaria en F1 seguida de la residual. La muestra 52 presenta la mayor eficacia en la sorción, pero también tiene la mayor desorción potencial (F1). La muestra 53 es la presenta menor desorción, coincidiendo con menor capacidad de sorción. A nivel de efectos por contaminación, la muestra 52 presentará mayor capacidad de amortiguar los efectos al ecosistema por ser capaz de inmovilizar mayor cantidad de Cd, sin embargo tendrá una capacidad potencial de generar efectos a corto/medio plazo por tener una gran parte del Cd retenido en posiciones lábiles.

La muestra 53 no es capaz de amortiguar la contaminación por Cd y transferirá el metal no sorbido a otros compartimentos del ecosistema. Casi la mitad del metal retenido, aunque en menor cantidad que en la muestra anterior, estará en posiciones lábiles y por tanto podría ser susceptible de desorberse y ser transferido a otros compartimentos del ecosistema. En ambas muestras coincide una mayor CIC para la muestra con mayor capacidad de sorción (52) y menor CIC para la que presenta menor capacidad de sorción (53).

En la zona Este se observa que todas las muestras son igual de eficaces en la sorción del Cd a cualquier nivel de contaminación y que todo el Cd añadido queda sorbido. La capacidad que muestran estos suelos para la sorción total del metal añadido les confiere una elevada capacidad de amortiguar la contaminación de aguas subterráneas, pues retienen la totalidad del metal en el sistema edáfico impidiendo su transporte a otros compartimentos del ecosistema. EL metal que queda retenido en estos suelos se reparte mayoritariamente entre las fracciones F1, R y F2. Cuanta mayor cantidad de Cd haya en F1 mayor vulnerabilidad presentará el suelo a generar daños por liberación del metal contaminante. Analizando el Cd obtenido en la fracción F2 se comprueba el papel de los carbonatos en la eficacia de la retención del metal contaminante. En los suelos carbonatados, a Cd40 la fracción F2 es superior a la fracción residual (R), de Cd40 a Cd80 el incremento de R es superior al incremento de F2, mientras que en los suelos descarbonatados (105, 107 y 109) la fracción F2 es mínima y sólo se observa incremento en la fracción R. Comparando con los suelos del Este se puede concluir que un mayor pH favorece una mayor sorción y que la presencia de carbonatos favorece la eficacia de dicha sorción al producir una precipitación de Cd e incrementar la fracción no extraíble.

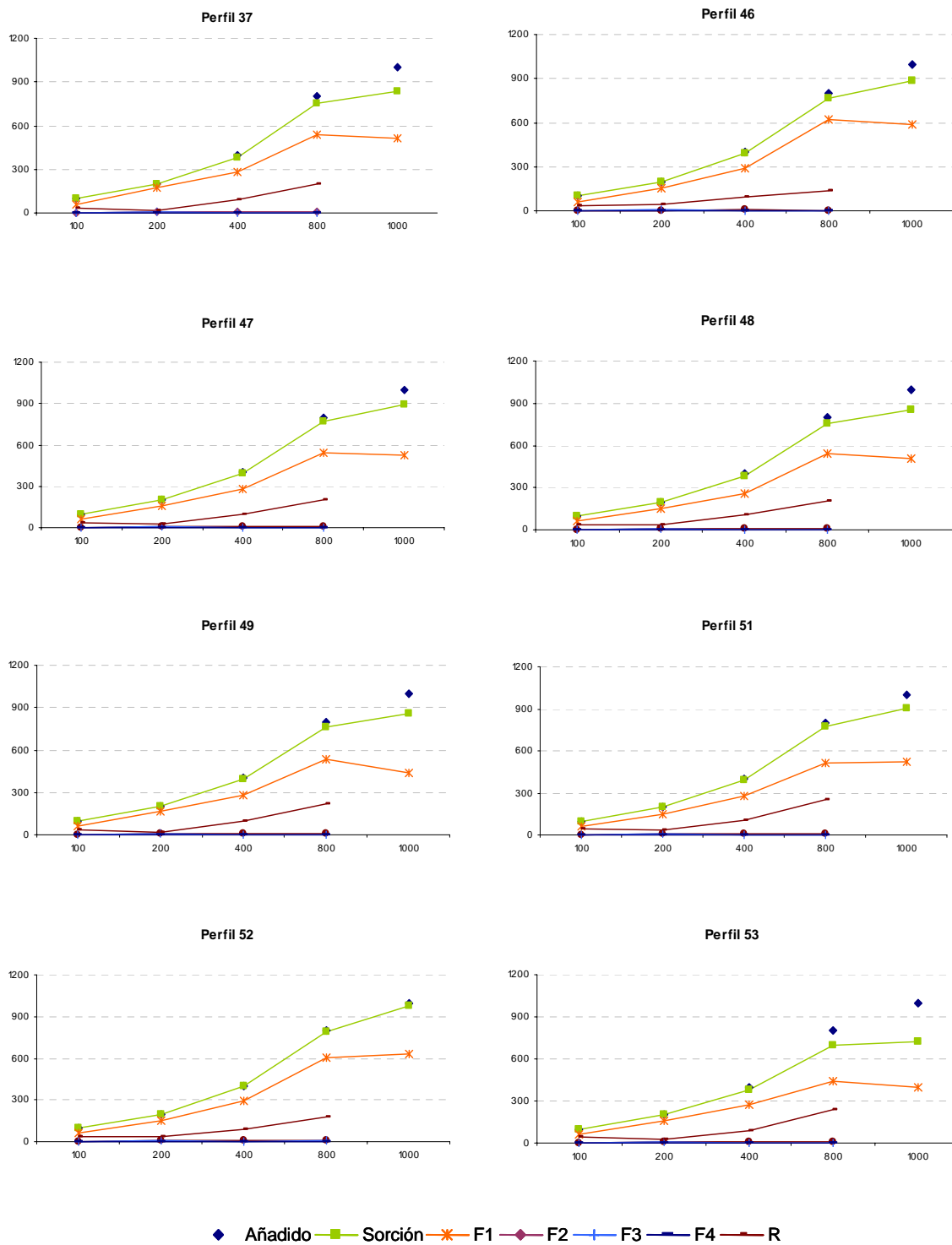


Figura 5.21a Distribución del Cd extraído en las fracciones de la extracción secuencial. Muestras de la zona Oeste (unidades: mg kg⁻¹)

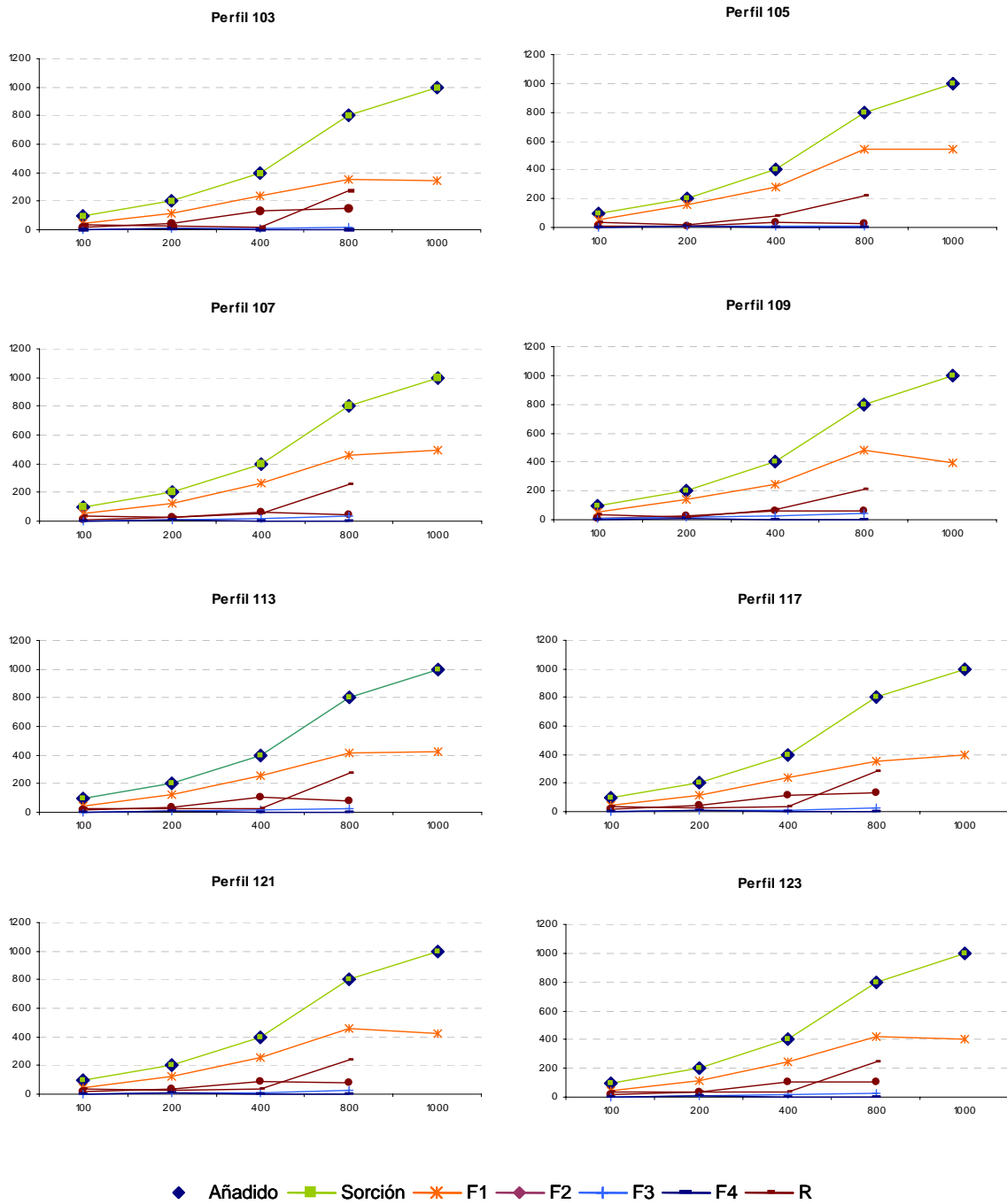


Figura 5.21b: Distribución del Cd extraído en las fracciones de la extracción secuencial. Muestras de la zona Este (unidades: mg kg⁻¹)

5. 4. Consideraciones sobre la normativa ambiental y el Cadmio

Existen diferentes marcos legislativos que consideran la protección de los suelos frente a metales pesados y establezcan valores de referencia de Cd en suelos para la protección humana y de los ecosistemas en su conjunto (ver Capítulo 1). La legislación existente es escasa, poco precisa y los valores que contiene hacen referencia a contenidos totales admisibles de Cd en suelo que varían según las legislaciones. En el caso de suelos agrícolas, la legislación española establece un contenido aceptable, según sea el pH del suelo superior o inferior a 7, de 3 o 1 mg kg⁻¹ (RD 1310/1999), y algunas Comunidades Autónomas establecen unos contenidos de Cd de 50 mg kg⁻¹ para los suelos de uso industrial (IHOBE, 2002). Estos valores son de carácter genérico y no consideran las peculiaridades de los suelos ni el comportamiento específico del metal. Así, los valores de referencia para suelos agrícolas distinguen entre suelos ácidos y básicos, pero los valores establecidos según el uso del suelo sólo diferencian entre tipo de uso, permitiendo mayor contenido al suelo industrial pero sin distinguir entre suelos por sus características edáficas.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este estudio, la cantidad de Cd indicada en la legislación española para los suelos agrícolas estaría sorbida en su totalidad tanto los suelos ácidos como en los básicos del estudio. Sin embargo como la intensidad y eficacia de la sorción si varía entre estos tipos de suelos, en el caso de los suelos agrícolas, el asignar distintos valores de concentración según el pH del suelo podría resultar adecuado ya que, en cierto modo, el aceptar menor concentración total de Cd en suelos ácidos puede prevenir de una mayor concentración de metal en el medio por la menor capacidad de amortiguación (o mayor posibilidad de desorción) de la contaminación en los suelos ácidos.

En el caso de los suelos de uso industrial la legislación establece valores máximos de contenido total de Cd entre 19 y 55 veces superior a la concentración aceptable en suelos agrícolas, sin distinguir entre el carácter ácido o básico de estos suelos. Al ser mayor la concentración aceptable de metal total en suelo estaría más justificado establecer distintos valores de metal dependiendo de las características edáficas, ya que de esta forma se estaría protegiendo a aquellos suelos que por sus condiciones más ácidas podrían liberar el metal sorbido más fácilmente y poner en riesgo, dentro de su área de influencia, compartimentos ambientales como la biota o los acuíferos, a corto y medio plazo.

Con respecto a las Cargas Críticas de Cd, estimadas a partir del modelo SMB-HM, se comprueba que los valores de máximo depósito admisible son bajos ya que se establecen con el objetivo de mantener las condiciones de concentración de metal en unas cantidades óptimas durante periodos largos de tiempo. La zona noroeste peninsular presenta los valores de cargas críticas más altos (> 15 g ha⁻¹ año⁻¹), mientras que el resto de los suelos peninsulares presentan unos valores de cargas críticas inferiores a 10 g ha⁻¹ año⁻¹. Estos valores de cargas estarían, por tanto, indicando una menor vulnerabilidad de los suelos del

noroeste, de carácter más ácido, a efectos por contaminación por Cd, y que sería en los suelos del resto de la península, de carácter más básico, en los que habría que reducir el depósito de Cd por riesgo de generar efectos.

Si se analizan estos valores de cargas críticas comparándolos con los resultados obtenidos en este estudio se concluye que los depósitos de Cd aceptables, o las cargas críticas calculadas, son suficientemente bajas como para que, de acuerdo a este estudio, no se espere daño ni en suelos ácidos ni en suelos básicos. Sin embargo, si se tiene en cuenta el factor tiempo, los suelos ácidos alcanzarían antes el estado estacionario que los suelos básicos. Por tanto, los suelos ácidos, estarían cediendo el metal a otros compartimentos del sistema en un plazo bastante inferior al de los suelos básicos. En los suelos básicos, la alta capacidad de sorción de los mismos generaría que la concentración de metal en estado estacionario superase los valores de concentración establecidos por ley y en consecuencia "legalmente" nunca se podría alcanzar este estado. Por consiguiente, el control del depósito de Cd en estos suelos se debería establecer en base a un valor de concentración aceptable y a la tasa de acumulación de Cd para el periodo de tiempo considerado (corto, medio o largo plazo).

Se puede concluir que los modelos de cargas críticas aplicados en el marco del Convenio de Ginebra no reflejan la mayor vulnerabilidad de los suelos ácidos, frente a los básicos, ante la contaminación de Cd y que, además, el criterio de estado estacionario no es aplicable a suelos con altas capacidades de retención como ocurre con los suelos básicos. Sería necesario aplicar modelos dinámicos que estimen la situación química del suelo en función del tiempo y de la entrada de metal en el medio edáfico (Posch y de Vries, 2009). Los valores actuales de cargas críticas no reflejan la capacidad de los suelos a sorber e inmovilizar el Cd, por lo que la toma de decisiones relativa al control de emisiones, basada en los valores de cargas críticas de Cd estimadas con los modelos actuales, podrían no resultar adecuados ni eficaces para la prevención de efectos en suelos o compartimentos adyacentes del ecosistema, como aguas o biota.

Capítulo 6

Capacidad de amortiguación

6. CAPACIDAD DE AMORTIGUACIÓN DE LOS SUELOS FRENTE A LA CONTAMINACIÓN POR PLOMO Y POR CADMIO

El estudio de la capacidad de amortiguación de los suelos frente a la contaminación se ha realizado analizando la interacción entre el metal contaminante y los componentes edáficos, tras añadir a las muestras de suelo distintas concentraciones de Pb y de Cd, en forma soluble. A las muestras de suelos, previamente tamizadas (fracción <2mm), se ha añadido una solución contaminante en relación 1:10, suelo:solución (Amacher *et al.*, 1986). Tras la contaminación, se ha centrifugado y extraído el líquido sobrenadante y se ha determinado la concentración de metal por absorción atómica (PHILIPS modelo PU9100X), obteniéndose así el contaminante no sorbido, existente en la solución, respecto al metal añadido. Posteriormente se han sometido las muestras contaminadas a una extracción química secuencial (Tessier, 1979) para estudiar la distribución de los metales entre las fracciones edáficas.

El análisis de los resultados se ha centrado, tanto en conocer la respuesta inmediata de los suelos a la contaminación mediante el estudio de la sorción del metal añadido, como en conocer la eficacia de dicha sorción mediante el estudio de la distribución del metal sorbido entre los componentes edáficos.

En este Capítulo 6 se reúnen los resultados de la experimentación con Plomo (Capítulo 4) y con Cadmio (Capítulo 5) con objeto de aplicarlos al análisis de la amortiguación edáfica de la contaminación por metales y al análisis comparativo de dicha respuesta en suelos de diferentes características.

Los suelos reaccionan de forma singular ante la contaminación, dependiendo de las interacciones que se generen entre el contaminante y los componentes edáficos. La naturaleza y eficacia de estas interacciones determinarán la capacidad y calidad de la propiedad ambiental de los suelos para actuar como filtro, al inmovilizar o sorber el metal contaminante y constituir una barrera protectora para aguas y biota. La reacción inicial de los suelos para sorber la totalidad del metal contaminante puede ser considerada como la capacidad de amortiguación del suelo, ya que se inmoviliza el metal por interacción con los componentes edáficos, y se evitan los efectos nocivos de la contaminación. La estabilidad de la unión metal-componente edáfico otorga capacidad a los suelos para seguir manteniendo inmovilizados los metales sorbidos y por tanto determina la eficacia de la reacción inicial de amortiguación de la contaminación. Ambos conceptos, capacidad de amortiguación y eficacia de la amortiguación, definirán la potencialidad de los suelos para actuar como sumideros de Pb y Cd, y/o como fuentes de estos contaminantes, a corto y a medio/largo plazo.

En escenarios de contaminación donde se produzca una sorción total de los metales contaminantes el medio edáfico es capaz de inmovilizar, en un principio, estos elementos y, por tanto, capaz de amortiguar los efectos de la contaminación. Sin embargo, los suelos no tienen una capacidad ilimitada de sorción, y una contaminación que supere su capacidad de amortiguación dejará metal libre transferible a aguas subterráneas, y disponible para la biota, que podría generar efectos tóxicos “inmediatos” en función de la concentración del contaminante no sorbido.

La amortiguación de la contaminación no siempre va asociada a una amortiguación eficaz, ya que el metal sorbido puede estar en la fracción de cambio y, al encontrarse en posiciones lábiles, es susceptible de ser liberado al medio, y transferido a aguas y biota, aumentando la vulnerabilidad del ecosistema frente a la contaminación. Por ello es necesario evaluar la eficacia de la amortiguación inicial mediante el estudio de las interacciones entre el metal y los componentes edáficos. Se ha empleado la extracción secuencial de Tessier *et al.*(1979) para identificar la distribución de las formas de los metales asociadas a los distintos componentes, centrándose el análisis en la fracción cambiante, F1, considerada menos estable por su facilidad para liberar metal.

Las muestras de suelo del estudio se han tomado en zonas de encinares, fuera del área directa de influencia de la encina, y sobre litologías variadas, localizadas al Sur-Oeste y Sur-Este de la Comunidad Autónoma de Madrid. El área de investigación del Este corresponde a la unidad de relieve de la depresión o fosa del Tajo, que comprende la cuenca sedimentaria de calizas, margas, yesos y otros materiales terciarios de origen lacustre. El área de investigación del Oeste se localiza en la cuenca del río Alberche, en la zona de rampa de la sierra de Guadarrama. La litología corresponde a granitos, en las zonas cercanas a la sierra, y a gneises, esquistos y arcosas conforme se avanza hacia el Este alejándose de la sierra. El conjunto de las muestras presentan unas características edáficas en un rango de variación suficiente como para permitir el estudio de las interacciones contaminante-componentes edáficos. Sin embargo, con objeto de identificar semejanzas y diferencias en el comportamiento de los suelos frente a la contaminación por Pb y Cd, el análisis de los resultados se ha realizado considerando tanto la totalidad de las muestras, como los subconjuntos de las mismas, según correspondan a las litologías más básicas (zona del Este) o más ácidas (zona del Oeste).

Los suelos de la zona Oeste presentan pH(H₂O) ácido (5,5-6,7) de acuerdo con la naturaleza de sus litologías (Tabla 6.1). La textura de los suelos está caracterizada por la fracción arena cuyo contenido medio es del 87%, otorgándoles gran porosidad, elevada permeabilidad y escaso grado de estructuración. En la fracción arcilla predominan las micacilitas, a veces asociadas a vermiculitas. Los suelos tienen bajo contenido en materia orgánica y en óxidos de Fe y Mn amorfos y cristalinos. Como consecuencia de la composición del complejo adsorbente, presentan una capacidad media de intercambio catiónico de 9 cmol_c kg⁻¹ y saturación media del 53%.

Tabla 6.1: Estadísticos descriptivos de las características edáficas

	Zona Oeste					Zona Este				
	N	Min	Max	Media	Error	N	Min	Max	Media	Error
pH (H ₂ O)	12	5,5	6,7	5,9	0,1	12	7,6	8,4	7,9	0,1
pH (KCl)	12	4,2	5,7	4,6	0,1	12	6,4	7,8	7,3	0,1
Materia orgánica	12	0,7	7,7	2,5	0,6	12	0,8	8,3	4,3	0,6
C orgánico	12	0,4	4,5	1,4	0,3	12	0,4	4,8	2,5	0,3
Arena gruesa	12	48,5	70,6	61,3	2	12	1,4	61	18,9	4,5
Arena fina	12	15,2	38,5	25,7	1,7	12	19,7	54,9	34,8	3,1
Limo	12	3,1	11,3	6,7	0,6	12	5,3	19,4	13,3	1,4
Arcilla	12	2	14,9	6,3	1	12	14,1	51,6	33	2,6
Arena	12	80,2	93,4	87	1,2	12	39,9	80,6	53,7	3
Na	12	0,1	0,5	0,2	0	12	0,1	0,9	0,6	0,1
K	12	0,1	0,9	0,3	0,1	12	0,3	1,5	1	0,1
Mg	12	0,3	3,4	0,9	0,2	12	0,3	3,8	1,2	0,3
Ca	12	1,5	9,4	3,7	0,6					
Suma cationes	12	2,2	13,3	5,2	0,9					
CIC	12	5	18,7	9,5	1,2	12	15,7	36	26,1	1,7
Saturación	12	37,2	74,9	53,3	3,8	12	100	100	100	0
Carbonatos	12	0	0	0	0	12	0	63,4	27,6	6,5
Caliza activa	12	0	0	0	0	12	0	24,4	7,3	2,1
Fe amorfo	12	0	0,1	0,1	0	12	0	0,1	0,1	0
Fe cristalino	12	0,1	0,9	0,4	0,1	12	0,2	2,3	0,9	0,2
Mn amorfo	12	0	0	0	0	12	0	0,1	0	0
Mn cristalino	12	0	0	0	0	12	0	0	0	0

(Unidades: Tabla I-1b Anexo I)

Los suelos de la zona Este presentan pH (H₂O) medio de 7,9 (7,6-8,4) (Tabla 6.1). Las texturas de los suelos son de tipo arcillo-arenoso con contenido medio en arcillas del 33%. En la fracción arcilla aparecen micas-ilitas, paligorskita y a veces presencia de esmectita. La proporción de materia orgánica es de 4,3% (0,7-8,3). Los suelos presentan una capacidad de intercambio catiónico media de 26 cmol_ckg⁻¹, encontrándose el complejo adsorbente con una saturación del 100%, y tienen mayor contenido de Fe cristalino, y Mn amorfo y cristalino que en la zona Oeste. Hay presencia de suelos descarbonatados, aunque la mayoría están carbonatados con un contenido medio del 28% en carbonatos y de 7% en caliza activa. La correlación significativa y positiva entre carbonatos y limo, y carbonatos y pH(KCl) indica que los carbonatos se encuentran mayoritariamente en la fracción limo y condicionan el pH en KCl.

6.1 RESPUESTA EDÁFICA ANTE LA CONTAMINACIÓN CON PLOMO

Las 24 muestras de suelos han sido contaminadas con siete concentraciones diferentes de Pb, equivalentes a 500, 1000, 2000, 4000, 5000, 6000 y 7000 mg kg⁻¹. Los resultados a los que se hace referencia en este apartado corresponden a los expuestos en el Capítulo 4.

6.1.1 Sorción de Plomo

El conjunto de suelos reacciona ante la contaminación con una sorción de Pb similar para las contaminaciones más bajas (Pb50 y Pb100), no presentándose diferencia de comportamiento entre muestras. A partir de los niveles de contaminación Pb100/Pb200 comienza a diferenciarse la respuesta entre suelos. La significación de las correlaciones entre parámetros edáficos y niveles de contaminación aumenta conforme aumenta la concentración de metal añadido, principalmente para pH, materia orgánica, arcilla, óxidos de Mn (cristalino), y CIC y parámetros relacionados, reflejando la participación de estos componentes en la sorción del Pb.

En el Oeste, la sorción de Pb aumenta al incrementar la cantidad de contaminante añadido, aunque el porcentaje medio de sorción disminuye (Tabla 6.2). A Pb50 se sorbe la totalidad del Pb añadido, presentando todas las muestras capacidad de amortiguación de esta contaminación. El metal queda sorbido fundamentalmente en posiciones específicas con gran afinidad suelo-metal, como reflejan los elevados valores de los coeficientes de reparto (Kd). Las muestras presentan un inicio de saturación de la capacidad de sorción y amortiguación a Pb200, con descenso del valor de Kd, identificándose un cambio de comportamiento a partir de Pb400, reflejado de nuevo por la disminución de los coeficientes de reparto. Las correlaciones entre sorción y CIC aumentan en significación en función de los niveles de contaminación, lo que podría indicar que a partir de Pb100 se van saturando las posiciones específicas comenzando a influir en la sorción de Pb el complejo de cambio. Para concentraciones mayores de Pb400, el metal aportado, tras saturar las posiciones específicas, pasaría fundamentalmente a ocupar posiciones de cambio, estando la sorción correlacionada positiva y significativamente con CIC y suma de cationes. En estos suelos, de carácter moderadamente ácido, la cantidad y naturaleza de los componentes y características edáficas son las que determinan, en su conjunto, la respuesta singular y diferenciada de cada suelo ante contaminaciones con Pb, no pudiéndose identificar una única característica como elemento condicionante de la respuesta en la inmovilización del metal.

Tabla 6.2: Porcentajes de sorción de Pb por nivel de contaminación y zona de estudio

Sorción (%)	N	Oeste			Este		
		Med	Max	Min	Med	Max	Min
Pb50	8	100	100	100	100	100	100
Pb100	8	99,8	100	99,3	100	100	100
Pb200	8	96,6	99,9	87,3	100	100	100
Pb400	8	81,8	98,9	54,9	100	100	100
Pb500	12	73,8	97,7	50,8	100	100	100
Pb600	12	72,1	98,2	47,2	100	100	100
Pb700	12	66,8	97,6	37,4	100	100	99,9

Los suelos del Este presentan capacidad de amortiguación para cualquier nivel de contaminación con Pb, sin llegar a saturarse su capacidad máxima de sorción (Tabla 6.2). En las contaminaciones Pb50, Pb100, Pb200 y Pb400 se sorbe la totalidad del metal añadido por lo que no pueden realizarse análisis estadístico de correlaciones que faciliten la identificación de los parámetros edáficos participantes en la sorción. En las contaminaciones Pb500, Pb600 y Pb700 algunos suelos comienzan a perder la capacidad de amortiguación total, aunque no llega a 5 mg kg^{-1} la cantidad máxima de Pb que queda no sorbida para la contaminación más alta (Pb700).

Existe un comportamiento homogéneo en la sorción de las muestras del Este, a pesar de la heterogeneidad que les confieren sus características edáficas (ver Capítulo 3). De ello puede deducirse que debe haber una característica común a todos estos suelos que origina una respuesta similar en la sorción y que, además, les diferencia de los suelos del Oeste.

El análisis de correlaciones entre los resultados de sorción y los parámetros edáficos para el conjunto de muestras (Este+Oeste), indica la posible participación en este proceso de muchas de las características, y no permite identificar una única que pudiera estar diferenciando el comportamiento entre grupos de suelos. Sin embargo, al analizar los resultados por zonas (Tabla 6.1), se observa que el pH es la única característica cuyos valores son diferentes entre las muestras de ambos grupos y podría ser el factor diferenciador de sus comportamientos, ya que el resto de parámetros se encuentran en unos intervalos que se yuxtaponen.

Si se analiza la relación entre sorción de metal y pH de suelos (Figura 6.1) se comprueba una diferencia de comportamiento entre zonas, Oeste y Este. En los suelos del Oeste, que no presentan correlaciones significativas entre pH y sorción, se puede concluir que la sorción de Pb no está condicionada únicamente por este factor, en este rango de pH.

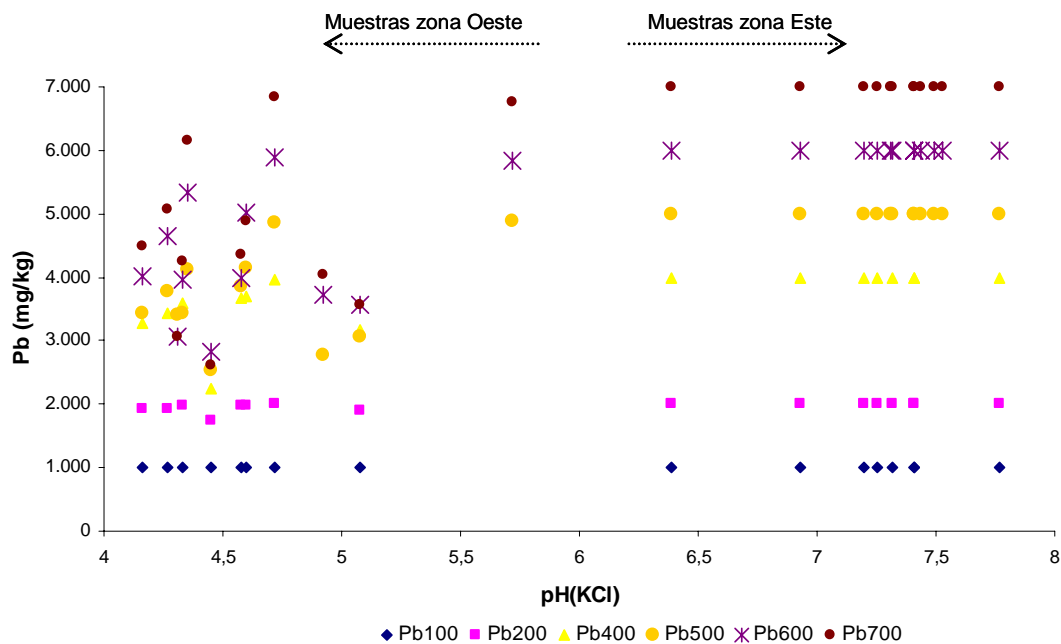


Figura 6.1: Relación entre Pb sorbido y pH(KCl)

Los suelos del Este, con pH(H₂O) entre 7,6 y 8,4 y pH (KCl) entre 6,4 y 7,8, presentan una sorción total de contaminante. Los pH determinados no presentan correlaciones significativas con la sorción de Pb y, el mostrar todos los suelos igual comportamiento, sugiere que el valor mínimo de pH podría estar marcando el umbral a partir del cual se produce la sorción total del metal contaminante. El valor mínimo de pH de estos suelos (6,4) y la mayor proporción de fracción coloidal, que favorece la aparición de cargas variables, justifican la sorción y capacidad de amortiguación total de estos suelos frente a la contaminación, y les diferencia del comportamiento de los suelos del Oeste.

6.1.2 Extracción secuencial del Plomo sorbido

Para evaluar la eficacia de la amortiguación, o estabilidad de la sorción, se ha estudiado la distribución del Pb sorbido, entre las fracciones edáficas para las contaminaciones Pb50, Pb100, Pb200 y Pb400, mediante extracción secuencial. Se consideran más estables las uniones que se establecen en el proceso de sorción conforme se avanza en las etapas de extracción, y por tanto a la fracción F1, fracción de cambio, como la más inestable. Para los niveles de contaminación más elevados (Pb500, Pb600 y Pb700) el análisis se ha centrado en el estudio de la fracción cambiante, F1.

Sobre el conjunto de las muestras se observa que la cantidad de Pb en la fracción cambiante es directamente proporcional al metal sorbido, aunque se diferencian claramente los comportamientos entre tipos de suelos al presentar los del Oeste una mayor tasa de Pb en la fracción de cambio, y por tanto una menor eficacia en la inmovilización del metal. En

conjunto, los suelos de naturaleza más arenosa son los que presentan mayor cantidad de Pb unido en posiciones lábiles, como confirma la correlación positiva y significativa entre Pb extraído en F1 y el contenido en fracción arena. En contrapunto, los suelos con mayor riqueza en materia orgánica, arcilla y óxidos de Mn cristalino, mantienen al contaminante sorbido con mayor eficacia (como demuestran las correlaciones altamente significativas y negativas) por la posible formación de complejos con estos componentes. Los valores de las correlaciones disminuyen su significación conforme se aumenta el nivel de contaminación reflejando una mayor diversificación en la distribución del contaminante.

Si se analiza la distribución del Pb sorbido entre los componentes edáficos en los suelos del Oeste (Tabla 6.3) se comprueba que la distribución del metal añadido tiene lugar fundamentalmente entre la fracción cambiante, F1, (54-71%) y la extraída con NaOAc a pH 5, F2, (14-21%). Las fracciones ligadas a óxidos, F3, y materia orgánica, F4, (10-15%) son minoritarias. En todas las contaminaciones la pauta de reparto del Pb contaminante entre las fracciones edáficas es la misma: $F1 > F2 > F3 > F4$.

Tabla 6.3: Porcentajes medios de Pb en la sorción y en las fracciones de la extracción secuencial. Zona Oeste

Oeste	Sorción (%)	Extracción Secuencial (%)			
		F1	F2	F3	F4
Pb50	100	59	21	12	3
Pb100	99,8	54	14	7	1
Pb200	96,6	67	16	7	1
Pb400	81,8	71	19	9	1
Pb500	73,8	82			
Pb600	72,1	59			
Pb700	66,8	73			

El Pb sorbido en los suelos del Este, de carácter básico, se reparte fundamentalmente entre la fracción F2 (39-48%) y F3 (27-39%) en todas las contaminaciones (Tabla 6.4). La fracción cambiante, F1, es minoritaria (3-4%) para las contaminaciones Pb50 y Pb100, y aumenta (9-14%) para las contaminaciones Pb200 y Pb400, como consecuencia de que a bajas concentraciones la mayoría del Pb añadido queda en posiciones específicas fundamentalmente. Se diferencian dos secuencias de distribución según correspondan a las contaminaciones Pb50 y Pb100 ($F2 > F3 > F4 > F1$) o a las contaminaciones Pb200 y Pb400 ($F2 > F3 > F1 > F4$).

Tabla 6.4: Porcentajes medios de Pb en la sorción y en las fracciones de la extracción secuencial. Zona Este

Este	Sorción (%)	Extracción Secuencial (%)			
		F1	F2	F3	F4
Pb50	100	3	38,5	34,3	12,7
Pb100	100	4,4	39,6	27	8,2
Pb200	100	9,5	40,8	38,9	7,8
Pb400	100	13,8	48	28,2	10
Pb500	100	19,7			
Pb600	100	18,2			
Pb700	100	24			

❖ *Fracción cambiante (F1)*

En los suelos del Oeste, la fracción cambiante de Pb supera el 54% del total sorbido independientemente del nivel de contaminación. La elevada tasa de extracción en esta fracción refleja la débil unión entre metal y complejo adsorbente.

En las correlaciones entre fracción cambiante y características edáficas se observa una variación en la pauta de comportamiento para contaminaciones superiores e inferiores a Pb400. En contaminaciones inferiores a Pb400 la correlación entre Pb de cambio y el complejo adsorbente es negativa y de poca significación reflejando que, a estas concentraciones, el contaminante ocupa fundamentalmente posiciones específicas. En las contaminaciones superiores a Pb400 aparece correlación positiva y de elevada significación con CIC y parámetros relacionados, consecuencia de la saturación de posiciones específicas y localización del Pb en posiciones de cambio cuando se contamina con elevadas concentraciones.

En el Este, la fracción cambiante de Pb aumenta ligeramente al incrementar el nivel de contaminación, Pb50, Pb100 y Pb200. A partir de Pb200 la fracción cambiante es mayor, respecto a contaminaciones inferiores. El Pb cambiante, o fácilmente disponible, a diferencia de lo que ocurre en el Oeste, no presenta correlación significativa con CIC ni con los parámetros relacionados. Esta fracción se correlaciona negativamente con pH(KCl), debido a su efecto en la precipitación del metal, aumentando la significación a medida que aumenta el nivel de contaminación. Se observa la misma influencia aunque con menor intensidad, de carbonatos y caliza activa en la solubilidad del Pb, y la correlación positiva significativa entre carbonatos y pH(KCl) estaría confirmando la participación de los carbonatos en la precipitación del Pb.

❖ *Fracción extraíble con NaOAc a pH 5 (F2)*

Con NaOAc a pH 5, ante la ausencia de carbonatos en los suelos del Oeste, se extrae parte del Pb asociado a óxidos de Fe y Mn, como confirman los coeficientes de correlación positivos y significativos entre el Pb de esta fracción y los oxihidróxidos de Fe y Mn.

En los suelos de la zona Este, es fundamental el Pb asociado a la fracción carbonatada, F2. Los valores de correlación positivos, elevados y significativos con pH(KCl) y carbonatos, para contaminaciones superiores a Pb50, confirman la unión específica que se establece entre metal y carbonatos. La correlación significativa y negativa entre esta fracción de Pb y CIC, arcilla y óxidos de Fe y Mn para Pb50 y Pb100, refleja que la presencia de estos componentes limita la extracción Pb en esta fracción. A contaminaciones más elevadas se pierde la significación de estas correlaciones por lo que el metal, además de en posiciones específicas, pudiera estar en posiciones de cambio unido no específicamente.

❖ *Fracción extraíble con $NH_2OH \cdot HCl$ (F3)*

El Pb extraído en la tercera etapa de la extracción secuencial, correspondería a una fracción unida con mayor fuerza a los componentes edáficos, y relativamente estable e inmóvil en el suelo. Se observan claras diferencias en el Pb extraído en ambas zonas, siendo fracción mayoritaria en los suelos del Este (32%) y minoritaria en los suelos del Oeste (8%).

El análisis de correlaciones muestra que, en el conjunto de suelos, en esta fracción se extrae Pb unido a óxidos de Mn cristalino a cualquier nivel de contaminación (Pb50 a Pb400) y el unido a óxidos de Fe cristalino y Mn amorfo en las contaminaciones Pb50 y Pb100. Las correlaciones positivas y altamente significativas con óxidos de Mn cristalino, fracción arcilla y materia orgánica indicarían que el Pb estaría unido en forma estable a complejos formados por estos componentes.

❖ *Fracción extraíble con $HNO_3 + H_2O_2$ (F4)*

La fracción extraída correspondería al Pb unido a la materia orgánica y liberado tras oxidar dicho componente. El Pb extraído en esta etapa apenas alcanza el 2% en el Oeste y el 10% en el Este y el porcentaje apenas varía entre tratamientos. Las correlaciones positivas y muy significativas con arcilla indican que este componente podría estar formando complejos arcillo-húmicos que retendrían el Pb. Sin embargo en el análisis de correlaciones por zonas, se observa que mientras que en la zona Oeste, la materia orgánica es un componente significativo en la extracción de Pb, en el Este tiene mayor relevancia el papel de los oxihidróxidos de Fe y Mn.

6.1.3 Capacidad y eficacia de la amortiguación de los suelos ante la contaminación con Plomo

En este estudio se considera a la capacidad de amortiguación de un suelo frente a la contaminación con Pb, como la cantidad de Pb que el suelo es capaz de sorber sin que quede metal libre en el medio; mientras que la eficacia de la amortiguación de la contaminación se ha considerado a la capacidad del suelo para mantener sorbido el metal.

Los suelos del Oeste presentan una capacidad de amortiguación de la contaminación con Pb hasta niveles de 1000 mg kg^{-1} , puesto que a estas concentraciones sorben la totalidad del metal añadido. Por encima de esta concentración la respuesta de los suelos es singular y varía en función de las características edáficas que afectan al complejo de cambio. A contaminaciones de 2000 mg kg^{-1} , sigue aumentando la cantidad de metal sorbido, pero se observa una saturación de la capacidad de amortiguación porque queda libre parte del metal contaminante. En contaminaciones de 4000 mg kg^{-1} , además de haberse superado la capacidad de amortiguación de estos suelos, se observa que comienza a saturarse su capacidad de sorción, pues para contaminaciones superiores apenas se retiene mayor cantidad de metal.

Por lo tanto, los suelos del Oeste, en contaminaciones de hasta 1000 mg kg^{-1} , actúan como eficaces sumideros solo para el 46% del Pb sorbido y podría ser fuente de contaminación para el 54% de Pb restante. Con contaminaciones superiores a 1000 mg kg^{-1} , el porcentaje de sorción disminuye conforme aumenta el nivel de contaminación, sorbiendo el 82%, en contaminaciones de 4000 mg kg^{-1} , y el 67% en contaminaciones de 7000 mg kg^{-1} , quedando metal libre, y por tanto generando riesgo de toxicidad a corto plazo para el ecosistema.

Si se analizan los resultados desde el punto de vista de la eficacia, se observa que del Pb sorbido, tras 24 horas de contacto suelo-metal, más de la mitad se encuentra en posiciones de cambio unido débilmente a los componentes del suelo. La posibilidad de que el metal cambiante sea transferido fácilmente a otros compartimentos del ecosistema, hace que la eficacia de estos suelos frente a la amortiguación de la contaminación sea baja, dejando al ecosistema vulnerable ante la contaminación a medio/largo plazo.

Los suelos del Este presentan una capacidad de amortiguación de la contaminación muy elevada ya que sorben la totalidad del Pb añadido a cualquier nivel de contaminación (hasta 7000 mg kg^{-1}). El idéntico comportamiento de los suelos lleva a concluir que hay alguna característica común a todos ellos, y que les diferencia de los suelos del Oeste, que causa esta respuesta, pudiendo ser el pH, que en todos ellos es superior a 7. Sin embargo, la eficacia de la amortiguación varía dependiendo de la concentración de Pb aportado. Hasta 1000 mg kg^{-1} los suelos resultan eficaces en la inmovilización del 100% del metal sorbido. A niveles de contaminación superiores la eficacia de la amortiguación disminuye, pues queda en posiciones lábiles desde el 10% del metal sorbido en la contaminación Pb200, al 24% en la contaminación Pb700, y por tanto pueden suponer una fuente potencial de contaminación.

La presencia de carbonatos confiere mayor eficacia a la amortiguación, ya que se reduce la cantidad de Pb en posiciones lábiles. La presencia de oxihidróxidos de Fe y Mn también otorga capacidad de sorción y estabilidad a las uniones con el metal. El mayor riesgo que presentan estos suelos es debido a su capacidad de sorción, pues pueden llegar a acumular metal contaminante en grandes cantidades, que podría liberarse por cambios en el pH o en las condiciones redox, generando efectos nocivos sobre el medio ambiente.

6.2 RESPUESTA EDÁFICA ANTE LA CONTAMINACIÓN CON CADMIO

Las 24 muestras de suelos han sido contaminadas con cinco concentraciones diferentes de Cd, equivalentes a concentraciones de 100, 200, 400, 800 y 1000 mg de Cd por kg de suelo. Los resultados a los que se hace referencia en este apartado corresponden a los expuestos en el Capítulo 5.

6.2.1 Sorción de Cadmio

Ante la contaminación de los suelos con Cadmio, se observa una sorción total en ambas zonas para las contaminaciones más bajas, Cd10 y Cd20 (Tabla 6.5). En contaminaciones superiores, se comienza a diferenciar el comportamiento de los suelos comprobándose una sorción total en los suelos más básicos y una disminución de dicha sorción en los suelos más ácidos, que sorben el 88% del metal añadido en la contaminación Cd100. El análisis conjunto de los resultados de sorción muestra un gran número de correlaciones significativas entre parámetros edáficos y valores de sorción, confirmando que son muchas las características que participan en el proceso, a cualquier nivel de contaminación. Las correlaciones positivas y significativas indican una mayor sorción cuanto mayor es el pH, CIC y saturación, y cuanto mayor es el contenido en materia orgánica, arcilla, Na, K y óxidos de Mn cristalino. Sin embargo, el análisis por grupos de suelos, apenas da correlaciones significativas. Esto indica posiblemente que no hay una única característica edáfica que, de forma clara, esté condicionando la sorción del Cd.

En el Oeste, a bajas concentraciones (Cd10 y Cd20) la totalidad del metal añadido queda sorbido con alta afinidad suelo-metal, ocupando posiciones específicas, como reflejan los elevados valores de los coeficientes de reparto. A Cd40 y conforme aumenta el nivel de contaminación, el metal ocupa, además posiciones de cambio y disminuye la afinidad Cd-suelo, con inferiores valores de Kd. Aparecen correlaciones positivas con CIC y parámetros relacionados, cuyos niveles de significación aumentan con el nivel de contaminación. Se observa que comienza a saturarse la capacidad de amortiguación para Cd a concentraciones añadidas entre Cd20 y Cd40. La isoterma de sorción, de tipo L, muestra una disminución fuerte de la pendiente entre Cd80 y Cd100, pudiendo indicar que a estos niveles de contaminación se alcanza la saturación del suelo para sorber más metal.

Conforme aumenta el nivel de contaminación existe mayor diferencia en la respuesta de los suelos, pero no se identifica ningún factor edáfico que condicione dicho comportamiento, por lo se puede concluir que es el conjunto de características, en cantidad y naturaleza, lo que condiciona la sorción del Cd.

Tabla 6.5: Porcentajes de sorción de Cd por nivel de contaminación y zona de estudio

Sorción Cd (%)	N	Oeste			Este		
		Med	Max	Min	Med	Max	Min
Cd10	8	100	100	100	100	100	100
Cd20	8	100	100	100	100	100	100
Cd40	8	98	100	97	100	100	100
Cd80	8	95	99	87	100	100	100
Cd100	12	88	98	72	100	100	100

En el Este, los suelos presentan capacidad de amortiguación a cualquier nivel de contaminación del estudio, existiendo gran afinidad entre el suelo y el Cd sorbido, como se deduce de la isoterma de sorción y los elevados valores de Kd. La ausencia de correlaciones significativas con los parámetros edáficos indicaría que, bien las características edáficas de estos suelos no tienen un rango de variabilidad suficiente como para justificar una variación en la sorción, o bien que hay alguna característica edáfica con un valor crítico que alcanzan todas las muestras y que condiciona la sorción del metal. El pH podría ser el factor que estuviera condicionando el diferente comportamiento en ambas zonas. La representación de Cd sorbido por los suelos frente al pH (Figura 6.2) confirma la diferencia de comportamiento entre zonas. Los suelos del Este, con pH (KCl) superior a 6,4 (pH (H₂O) superior a 7), amortiguan la totalidad de la contaminación, pudiendo ser este valor de pH el umbral a partir del cual no queda metal libre. Todos los suelos del Este presentan elevada capacidad de amortiguación de la contaminación con Cd hasta 1000 mg kg⁻¹.

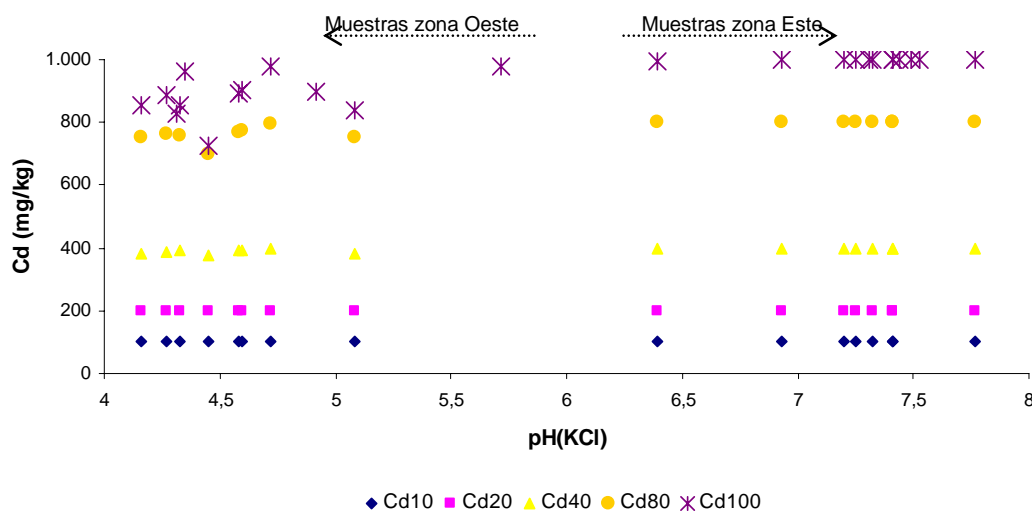


Figura 6.2: Relación entre Cd sorbido y pH(KCl)

6.2.2 Extracción secuencial del Cadmio sorbido

Para analizar la estabilidad de la sorción, se ha estudiado la distribución del Cd sorbido entre las fracciones edáficas para las contaminaciones Cd10, Cd20, Cd40 y Cd80, mediante extracción secuencial. En la extracción secuencial, se considera que la fracción es más estable conforme se avanza en la etapa de extracción ya que de manera sucesiva se van aplicando en cada etapa extractantes más fuertes. La primera fracción extraída, F1, sería la fracción de cambio y la considerada con uniones más débiles.

Los resultados de la extracción secuencial muestran que, en el conjunto de las muestras, el Cd se encuentra mayoritariamente en la fracción cambiante, independientemente de la naturaleza de los suelos, y con uniones inestables como muestran los bajos y semejantes factores de retención (Fr) a cualquier nivel de contaminación. Las proporciones de Cd extraído unido a oxihidróxidos de Fe y Mn y a materia orgánica son minoritarias y, sin embargo, en la fracción residual queda Cd en cantidades superiores al 12%.

En el Oeste, con suelos de naturaleza moderadamente ácida, la distribución del Cd asociado a los componentes edáficos presenta un comportamiento semejante para todas las contaminaciones, siendo la fracción cambiante claramente mayoritaria (60-78%) (Tabla 6.6). Apenas se extrae Cd asociado a óxidos de Fe y Mn y materia orgánica, pero la fracción residual es muy abundante en cualquiera de las contaminaciones, y ligeramente superior en la contaminación más baja (Cd10). La secuencia de extracción de Cd en la zona Oeste es la misma en todas las contaminaciones: F1>R>F2>F3>F4.

Tabla 6.6: Porcentajes medios de Cd en la sorción y en las fracciones de la extracción secuencial. Zona Oeste.

Oeste	Sorción (%)	Extracción Secuencial (%)				
		F1	F2	F3	F4	R
Cd10	100	60	2	0,6	0	38
Cd20	100	78	3	2,9	0	16
Cd40	98	70	2,3	0,6	0	27
Cd80	95	68	1,1	0,3	0	31
Cd100	88	60				

El Cd sorbido en los suelos del Este, de carácter básico, se distribuye fundamentalmente entre las fracciones de cambio y la asociada a carbonatos (Tabla 6.7). Al igual que en la zona Oeste, el Cd en la fracción residual es abundante, siendo ligeramente superior en la concentración más baja. En términos generales la secuencia de distribución del Cd es F1>F2>R>F3>F4, aunque para la contaminación más baja la fracción residual es superior a la asociada a carbonatos.

Tabla 6.7: Porcentajes medios de Cd en la sorción y en las fracciones de la extracción secuencial. Zona Este.

Este	Sorción (%)	Extracción Secuencial (%)				
		F1	F2	F3	F4	R
Cd10	100	47	15	4	0	34
Cd20	100	63	17	5	3	12
Cd40	100	63	22	4	0	11
Cd80	100	54	11	3	0	32
Cd100	100	42				

Al comparar la distribución del Cd entre ambas zonas, se observa que en el Oeste el metal sorbido queda distribuido fundamentalmente en la fracción de cambio y la residual, mientras que en la zona Este se reduce la fracción de cambio, se incrementa la fracción F2, y la residual se mantiene casi igual.

❖ *Fracción cambiante (F1)*

En el conjunto de muestras se comprueba que la fracción de cambio, F1, es mayoritaria en todas las contaminaciones, con un rango de extracción que varía entre el 42% y el 78%. Las correlaciones entre el Cd extraído y las características edáficas, indican que hay más Cd cambiante en suelos con menor pH, menor contenido en arcilla y menor capacidad de cambio; y que estas características van perdiendo significación conforme se aumenta el nivel de contaminación.

En la zona Oeste, la fracción cambiante del Cd sorbido es mayoritaria en todas las contaminaciones y aumenta conforme aumenta la contaminación hasta el nivel Cd80. La cantidad de Cd extraíble disminuye a partir de este nivel, lo que podría indicar saturación de las posiciones de sorción y una posible precipitación del elemento. Hay correlación positiva y significativa entre el Cd cambiante y CIC, y los parámetros relacionados, para las contaminaciones Cd80 y Cd100. En las contaminaciones inferiores (Cd10, Cd20 y Cd40) estas correlaciones no aparecen debido, probablemente, a que en estos menores niveles de contaminación el Cd ocupa posiciones difícilmente cambiables. La escasa presencia de correlaciones significativas entre características edáficas y Cd cambiante, podría indicar que los rangos en los que se encuentran estas características no generan interacciones significativas con el metal.

Las muestras de la zona Este presentan un comportamiento similar entre ellas, con mayor cantidad de Cd cambiante conforme se aumenta el nivel de contaminación hasta Cd80, donde se obtiene la misma cantidad de Cd de cambio que en Cd100. Las correlaciones negativas y significativas con carbonatos y caliza activa indican que el Cd no estaría en ellos en forma cambiante o fácilmente extraíble, sino en forma de coprecipitados.

La pauta de comportamiento de los suelos es similar dentro de cada nivel de contaminación, con unos porcentajes en Cd cambiabile muy altos y una posible saturación del sistema para las contaminaciones Cd80 y Cd100. La presencia de carbonatos, y posiblemente el pH básico, diferencia la cantidad de Cd cambiabile en ambas zonas, haciendo que los suelos del Este presenten menos Cd cambiabile (alrededor de un 15% menos) que los suelos de carácter ácido del Oeste.

❖ *Fracción extraíble con NaOAc a pH 5 (F2)*

El análisis del Cd extraído en esta fracción muestra una clara diferencia de comportamiento entre suelos ácidos y básicos. La ausencia de carbonatos en los suelos de la zona Oeste justifica que el porcentaje de Cd extraído en esta fracción sea muy bajo, alrededor del 2% del Cd sorbido. Los suelos del Este presentan un porcentaje medio de Cd extraído del 15% y se confirma la clara interacción entre Cd y carbonatos, como demuestra la correlación significativa y positiva entre el Cd extraído y contenido en carbonatos y pH (KCl). En los suelos descarbonatados de esta zona se obtiene en F2 mucha menor cantidad de Cd que en los carbonatados, pero aún así se llega a extraer más del doble que en los suelos ácidos del Oeste, posiblemente por su mayor pH.

❖ *Fracción extraída con $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (F3)*

La fracción extraída en esta etapa correspondería a una fracción de Cd unida más fuertemente a los componentes edáficos y, por tanto, más eficazmente retenido. Sin embargo, el Cd obtenido en esta etapa es mínimo para el conjunto de suelos. Las correlaciones altamente significativas y positivas con los oxihidróxidos de Fe cristalino y Mn amorfo y cristalino, confirman la participación de estos componentes en la sorción del Cd, pero el bajo porcentaje de Cd extraído en esta fracción refleja la escasa influencia de estos componentes en la sorción eficaz del Cd, para tiempos de contacto de 24 horas.

❖ *Fracción extraída con $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ (F4)*

El porcentaje de Cd extraído en esta fracción es muy escaso, y aunque el poco metal extraído genera correlaciones significativas con bastantes características edáficas, éstas apenas influyen en la sorción eficaz del Cd en las condiciones experimentales aplicadas.

❖ *Fracción Residual*

La fracción residual es relevante en la sorción del Cd, y su porcentaje aumenta al aumentar el nivel de contaminación. En los suelos ácidos del Oeste, donde la secuencia es $\text{F1}>\text{R}>\text{F2}>\text{F3}>\text{F4}$, es una fracción mayoritaria (16-38%), y en la que se encuentra el Cd que no ha sido sorbido en forma cambiabile. En los suelos básicos del Este, con secuencia de extracción $\text{F1}>\text{F2}>\text{R}>\text{F3}>\text{F4}$, su porcentaje varía entre el 11% y el 34%.

6.2.3 Capacidad y eficacia de la amortiguación de los suelos ante la contaminación con Cadmio

Los estudios de contaminación reflejan que la respuesta de los suelos a la contaminación con Cd varía dependiendo del tipo de suelo, tanto a nivel de capacidad de amortiguación como de eficacia. Mientras que la capacidad de amortiguación varía entre zonas para las contaminaciones más elevadas, la eficacia de la amortiguación responde a patrones de comportamiento relativamente similares en ambas zonas.

Los suelos del Oeste tienen una capacidad limitada de amortiguación, y sorben e inmovilizan la totalidad del Cd contaminante hasta niveles de 200 mg kg^{-1} , aunque actúan como sumideros eficaces sólo para el 22% del Cd contaminante, quedando el 78% restante en forma cambiante como posible fuente contaminante. Para concentraciones de 400 mg kg^{-1} , los suelos siguen manteniendo una alta capacidad de sorción, pero comienza a saturarse la capacidad de amortiguación. Entre 400 y 800 mg kg^{-1} de contaminación, los suelos inmovilizan Cd pero dejan libre cantidades suficientes como para generar riesgo de daño. A partir de 800 mg kg^{-1} el riesgo se incrementa porque la capacidad de sorción de estos suelos se satura, quedando libre mayor cantidad de Cd contaminante, susceptible de pasar a otros compartimentos del ecosistema.

La eficacia de la amortiguación de la contaminación en la zona Oeste es muy reducida ya que para cualquier nivel de contaminación más del 60% del Cd sorbido se encuentra en posiciones lábiles.

Los suelos del Este, por su carácter básico, presentan capacidad de amortiguación de la contaminación por Cd hasta niveles de 1000 mg kg^{-1} . Sin embargo, un 50% del Cd sorbido se encuentra en posiciones fácilmente disponibles, y susceptible de ser transferido a otros compartimentos del ecosistema, por lo que la eficacia de la amortiguación de estos suelos sería únicamente del 50% de la contaminación, apreciándose una eficacia algo mayor en suelos carbonatados.

6.3 ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA CAPACIDAD DE AMORTIGUACIÓN DE LOS SUELOS ANTE CONTAMINACIONES CON PLOMO Y CON CADMIO

A lo largo de este estudio se ha analizado el comportamiento de los suelos frente a la contaminación con Pb y con Cd, comprobándose que la respuesta varía dependiendo del tipo de suelo, metal contaminante y nivel de contaminación, y que una amortiguación inicial total de la contaminación no siempre conlleva una inmovilización eficaz del metal contaminante. Así, el medio edáfico, que en un principio pueda actuar como eficaz sumidero de contaminantes si inmoviliza todo el metal entrante, puede convertirse en fuente de contaminantes si las condiciones del medio varían y se libera el metal más lábilmemente unido

al suelo. Por ello, para el análisis de riesgos a medio/largo plazo, debe tenerse en cuenta el tipo de interacción entre el metal y los componentes edáficos y la estabilidad de las uniones establecidas para la prevención de posibles efectos sobre los ecosistemas y salud humana.

Los resultados de este estudio muestran que, dependiendo del tipo de metal, Pb o Cd, varían los componentes y características edáficas implicadas en la interacción suelo-metal. Cuando se trabaja con el conjunto de muestras, y se dispone de un rango de variación de valores de las características edáficas suficientemente amplio, se identifican claramente los componentes edáficos participantes en la reacción con el metal contaminante. Sin embargo, cuando el estudio se focaliza en el análisis de la respuesta de los suelos distribuidos por zonas, y se reduce el rango de variación de los valores de los componentes edáficos, se pierde la significación de la participación de dichos componentes en la inmovilización del metal contaminante. Este hecho permite concluir que son varios los componentes que influyen en la reacción y que ninguno de ellos se encuentra en cantidad suficiente como para adquirir el protagonismo en la inmovilización del contaminante.

Sólo el pH aparece como posible factor diferenciador del comportamiento inicial de los suelos de las zonas Oeste y Este. En la zona Este, básica, el pH desencadena una reacción uniforme frente a la contaminación otorgando a todos estos suelos la máxima capacidad de amortiguación.

En la zona Oeste, ácida, el pH no alcanza un valor suficiente como para desencadenar una elevada sorción. Al no observarse correlaciones significativas entre sorción y pH (a pesar de que el rango varía entre 5,5 y 6,7) se puede concluir que el pH no es un factor que por sí solo pueda explicar el comportamiento de estos suelos, y que es el conjunto de sus características edáficas las que determinan la respuesta ante la contaminación con Cd.

6.3.1 Amortiguación de contaminaciones por Pb y por Cd

La capacidad que presentan los suelos para amortiguar la contaminación varía dependiendo del tipo de metal y el nivel de contaminación. Todos los suelos del estudio presentan una capacidad de amortiguación total para contaminaciones de 1000 mg kg^{-1} de Pb y 200 mg kg^{-1} de Cd, añadidas en forma soluble (Figura 6.3). Para estos niveles de contaminación, la eficacia de la amortiguación ante la contaminación con Pb se limita al 46% (460 mg kg^{-1} de Pb en posiciones no cambiables) en el Oeste, zona de pH ácido y suelos arenosos con escasa materia orgánica y baja capacidad de cambio. En el Este, zona de pH superior a 7, con presencia de carbonatos y mayor contenido en materia orgánica y oxihidróxidos de Fe y Mn, la eficacia de la amortiguación alcanza el 96% de la contaminación inicial (equivalente a 960 mg kg^{-1}). En contaminaciones con Cd, la eficacia del proceso de amortiguación se limita al 25% (50 mg kg^{-1}) en el Oeste y al 65% (130 mg kg^{-1}) en el Este reflejando un menor

contraste entre zonas, respecto al Pb, como consecuencia de la menor influencia de las características edáficas en el proceso de amortiguación.

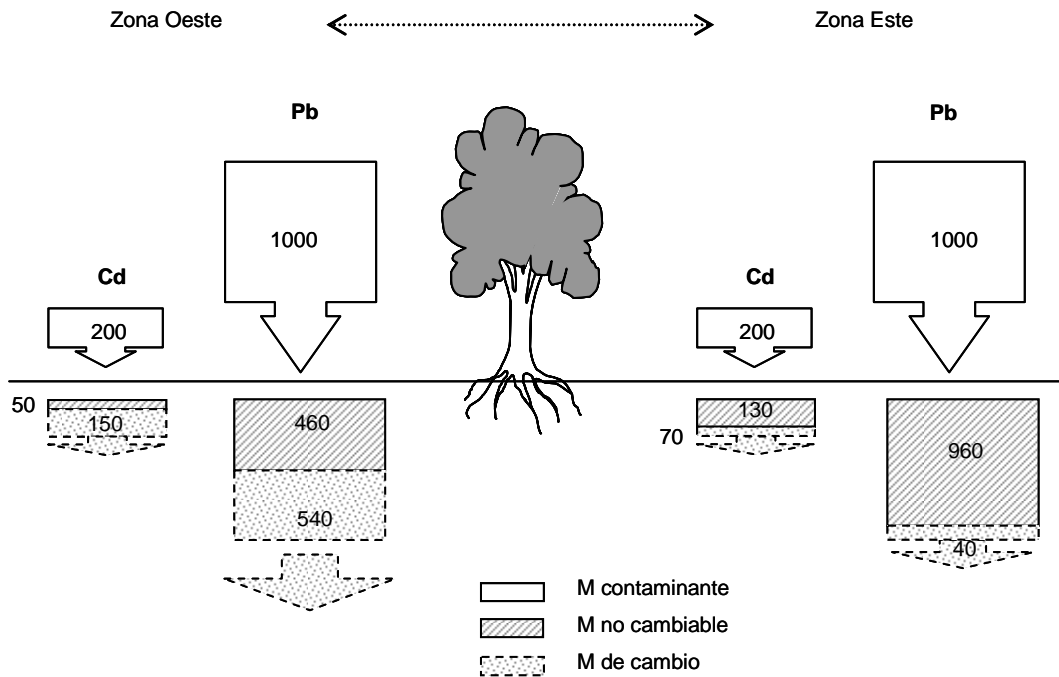


Figura 6.3: Amortiguación de la contaminación por Pb (1000 mg kg^{-1}) y por Cd (200 mg kg^{-1})

Es decir, los suelos, independientemente de la zona donde se localicen, son capaces de amortiguar totalmente una contaminación de Pb de 1000 mg kg^{-1} o de Cd de 200 mg kg^{-1} , inmovilizando la totalidad de metal añadido y amortiguando los efectos a corto plazo. Sin embargo, a medio/largo plazo, los suelos básicos mantienen su capacidad de inmovilizar el Pb mientras que los suelos ácidos pueden potencialmente llegar a liberar hasta el 54% del metal sorbido. Con el Cd ambos grupos de suelos mantienen cantidades elevadas de metal en posiciones lábiles (150 mg kg^{-1} en el Oeste y 70 mg kg^{-1} en el Este), susceptibles de ser liberadas y transferidas a otros compartimentos del ecosistema generando daños a medio/largo plazo.

Aunque con las concentraciones anteriormente indicadas se alcanza el máximo de la capacidad de amortiguación para los suelos ácidos, los suelos del Este, por su carácter básico, superan esta capacidad pudiendo llegar a amortiguar hasta 7000 mg kg^{-1} de Pb y 1000 mg kg^{-1} de Cd. Para estos niveles de contaminación aumenta el metal disponible a 1680 mg kg^{-1} (24%) de Pb y 42 mg kg^{-1} (42%) de Cd (Figura 6.4).

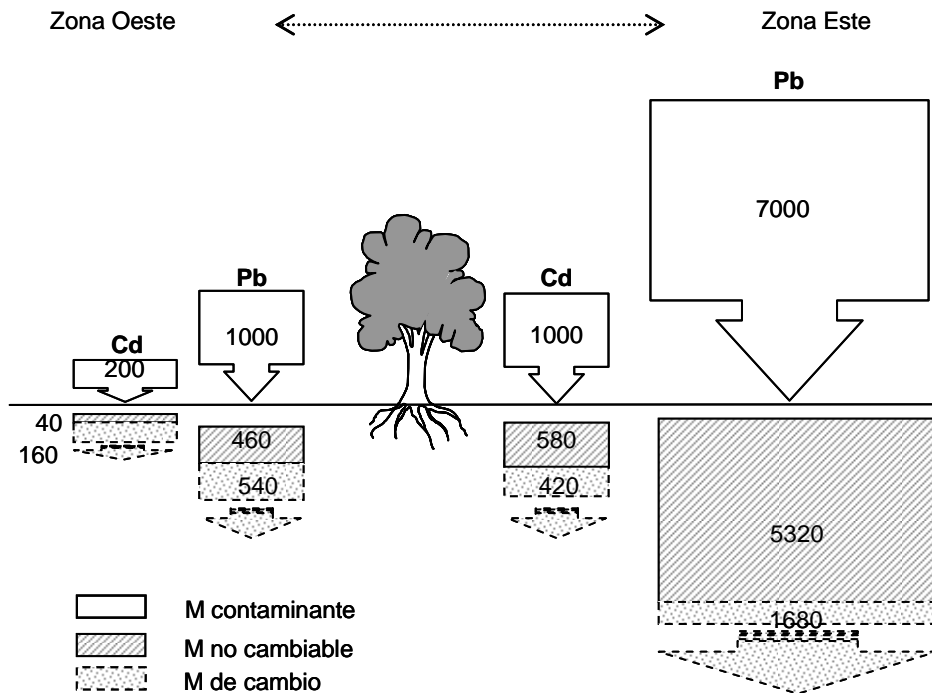


Figura 6.4: Máxima capacidad de amortiguación de la contaminación por Pb y por Cd en suelos del Oeste y del Este

Si comparamos la respuesta de los suelos frente a las mismas contaminaciones por Pb y Cd, 1000 mg kg^{-1} , se comprueba de nuevo que la respuesta de los suelos es diferente ante cada metal (Figura 6.5).

En el caso del Pb, a 1000 mg kg^{-1} se amortiguan los posibles efectos inmediatos de la contaminación porque se produce una sorción de la totalidad del metal añadido en todos los suelos. Sin embargo, la eficacia de la inmovilización varía dependiendo de los suelos, pues los del Oeste solo retienen con eficacia el 46% del metal inmovilizado, mientras que los del Este, mantienen casi la totalidad del metal inmovilizado. Esto significa que a medio/largo plazo los suelos del Este, aunque se mantendrían contaminados, no supondrían un riesgo para el medio. Los suelos del Oeste, sin embargo, a medio/largo plazo podrían convertirse en fuente contaminante de Pb.

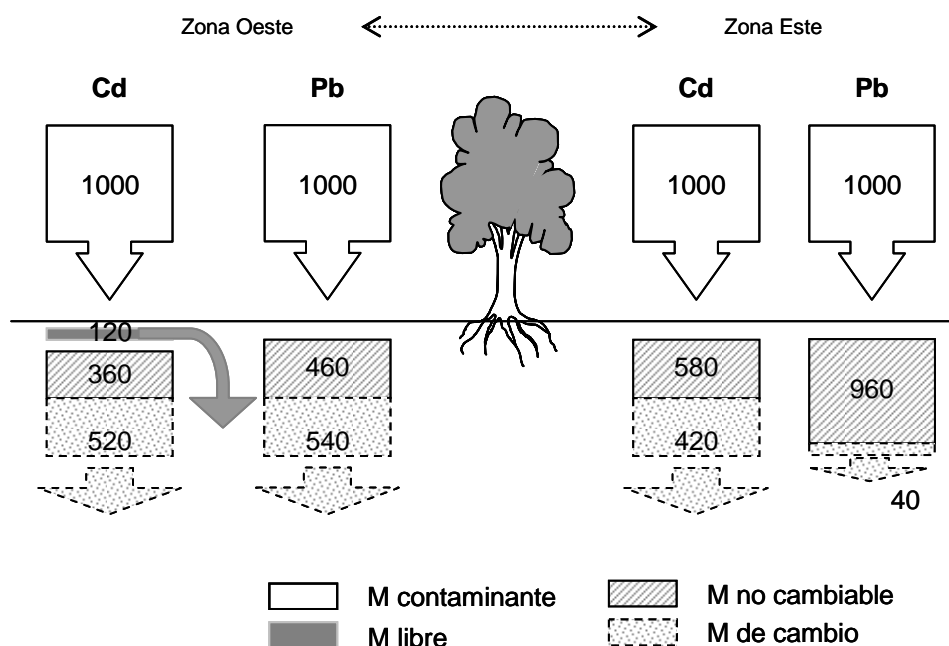


Figura 6.5: Respuesta de los suelos ante el mismo nivel de contaminación por Pb y por Cd (1000 mg kg^{-1})

Ante una contaminación con Cd de 1000 mg kg^{-1} , sólo los suelos del Este muestran capacidad para amortiguar la contaminación, y evitar efectos inmediatos, al sorber la totalidad de metal añadido, aunque a medio/largo plazo pueden llegar a convertirse en fuente contaminante por retener con eficacia sólo el 58% del metal inicial. Los suelos del Oeste verían superada su capacidad de amortiguación a este nivel de contaminación. Dejarían sin sorber el 12% del Cd contaminante, y por tanto con riesgo de que los 120 mg kg^{-1} no sorbidos generasen efectos inmediatos sobre agua o biota. Además, del metal sorbido, quedaría en posiciones lábiles el 57% por lo que estos suelos sólo amortiguarían eficazmente 360 mg kg^{-1} del Cd añadido, convirtiéndose en fuente contaminante a medio/largo plazo.

6.3.2 Aplicación a la gestión de la contaminación

La aplicación de los resultados al análisis de la capacidad y eficacia de los suelos para amortiguar los efectos de contaminaciones con Pb y Cd, permite posteriores enfoques dirigidos a la gestión de la contaminación de suelos y la prevención de riesgos en compartimentos ambientales adyacentes.

Como se ha indicado en el Capítulo 1, las normativas sobre suelos y metales pesados son recientes y escasas, y se limitan en su mayoría a establecer límites de concentraciones totales de metales en suelos. Los valores ambientales que se incluyen son en su mayoría de carácter generalista, y se emplean como umbrales para la identificación de riesgos. Así, se establecen diferentes concentraciones de metales dependiendo del uso del suelo, y sólo el Real Decreto sobre el uso de lodos de depuradora (RD 1310/1990) distingue valores según

sean para suelos con pH ácido o básico. Los valores indicativos para la protección de la salud humana, y dependiendo del uso del suelo, varían entre 120-1000 mg kg⁻¹ para Pb, y 5-50 mg kg⁻¹ para Cd, correspondiendo los más altos a suelos industriales (IHOBE, 2002). Si se analizan los valores máximos, se puede destacar que el valor es único, no diferencia tipo de suelo, y está establecido para concentraciones totales máximas de Pb (1000 mg kg⁻¹) y de Cd (50 mg kg⁻¹) en suelos.

De acuerdo a los resultados de este estudio y desde el punto de vista de contaminación de suelos, ante un episodio contaminante por metales, los suelos básicos, presentarían mayor nivel de contaminación (o concentración total de metal en suelo) que los suelos ácidos, aunque el metal estaría en forma "inactiva". Los suelos ácidos, por su baja capacidad de sorción, acumularían menor cantidad de metal y presentarían menor nivel de contaminación y el metal no sorbido sería transferido a aguas subterráneas y vegetación. Por ello, este comportamiento diferencial obliga a interpretar con precaución los valores de contenido total en los suelos y su uso en legislación. La legislación únicamente atiende a contenidos totales de metales en suelo, diferenciando o no según pH. Sin embargo, como se ha comprobado, un suelo básico podría parecer más contaminado como consecuencia de su acción de barrera a la contaminación, aunque presentaría bajo riesgo de efectos, mientras que un suelo ácido, menos contaminado, sería más peligroso para los compartimentos del ecosistema por no actuar de barrera.

Si aplicamos los resultados del estudio al análisis de la legislación vigente, y considerando sólo el metal en forma no cambiante como la fracción susceptible de mantenerse inmovilizada en los suelos, para que en los suelos se alcanzaran las concentraciones de legislación de 1000 mg kg⁻¹ de Pb y 50 mg kg⁻¹ de Cd (en metal en forma no cambiante) los niveles de contaminación serían diferentes dependiendo del tipo de suelo. En los suelos del Este, básicos, se alcanzarían las concentraciones de metal (en la fracción no cambiante) con las contaminaciones Pb100 y Cd10; en la zona Oeste, ácida, con las contaminaciones Pb200 y Cd20. Es decir, cumpliendo con la legislación, se podría aportar mayor cantidad de contaminantes en zonas ácidas que en zonas básicas, pues los suelos ácidos no almacenarían estos metales en concentraciones consideradas "de riesgo". Sin embargo, en estas situaciones los suelos ácidos estarían perdiendo su función de filtro y, por tanto, poniendo en riesgo otros compartimentos del ecosistema. El criterio de contenido total de metal sí evitaría que se almacenase en los suelos básicos más cantidad de la deseable, pero en los suelos ácidos no evitaría la contaminación y/o toxicidad en medios acuáticos y biológicos adyacentes. Sería importante, por consiguiente, incluir también la diferenciación por el criterio de pH al establecer los contenidos totales aceptables según el uso del suelo, de forma que se asegurase que en los suelos de menor capacidad y eficacia de sorción no se produjera riesgo de contaminación de otros compartimentos del ecosistema.

A nivel de cargas críticas, como se indicó en los Capítulos 4 y 5, los valores reflejarían mayores cargas o depósitos en zonas de carácter ácido y menores cargas en zonas de

carácter básico o con mayor capacidad de sorción de metales. Estos valores, de acuerdo a los resultados de este estudio, resultan inadecuados para la correcta gestión de la contaminación y prevención de efectos nocivos sobre el ecosistema, por lo que el desarrollo de los modelos de cargas debería ir encaminado a la aplicación de otros modelos de cálculo diferentes al SMB en estado estacionario. Sería más adecuado realizar el cálculo de cargas de acuerdo a modelos dinámicos que reflejaran la dinámica e interacción de los contaminantes con los componentes edáficos, es decir que reflejaran los procesos de amortiguación de la contaminación de los suelos hasta su saturación.

En base a los resultados, se puede concluir que a nivel de gestión de la contaminación de suelos, y para preservar la calidad de los mismos y sus funciones en el ecosistema, en suelos no contaminados se deberían establecer valores límites de aportes máximos de metal en base a que los suelos ácidos no perdieran la capacidad de filtro, y los básicos no acumularan el contaminante en exceso. En suelos contaminados, sería necesario conocer no solo la concentración del metal sino las formas en las que se encuentra, así como la estabilidad de las uniones suelo-contaminante, para conocer los riesgos y aplicar las medidas de gestión y descontaminación más adecuadas.

La gestión de la contaminación por Pb y Cd encaminada a la protección integrada de los ecosistemas requiere establecer los límites ambientales de metal en suelo en función del tipo de suelo para cada uso, siendo el pH el posible factor diferenciador. En los suelos no contaminados se debería limitar la posible entrada de metal en los suelos ácidos (controlar la presencia de industrias o actividades contaminantes en dichos emplazamientos) y limitar la cantidad de metal acumulado en los suelos básicos. En suelos contaminados se debería controlar la concentración del metal y analizar las formas en que se encuentra, para la correcta toma de decisiones, en función del uso del suelo, que conduzca a evitar riesgos en ecosistemas y salud humana.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De acuerdo a los objetivos marcados y a los resultados del estudio, y considerando la capacidad de amortiguación de un suelo frente a la contaminación por metales, como la cantidad de contaminante que el suelo es capaz de sorber sin que quede metal libre en el medio que genere efectos nocivos, y que la eficacia de la amortiguación se ha evaluado en función de la estabilidad de las uniones suelo-metal contaminante, que disminuirían la disponibilidad, se puede concluir que:

- La capacidad del suelo para amortiguar la contaminación por Pb y por Cd no equivale a su capacidad de sorción. Los suelos responden ante un incremento de contaminación aumentando la cantidad de metal sorbido, y puede seguir aumentando la sorción aunque se supere la capacidad de amortiguación, por no ser sorbida la totalidad del metal contaminante, pudiendo quedar metal libre en el medio edáfico.
- Los suelos presentan mayor capacidad de amortiguación de contaminación por Pb que por Cd. Para ambos metales, la amortiguación es más eficaz en los suelos básicos que en los ácidos. Con el Cd se manifiestan menores diferencias por tipo de suelo.
- El pH es el factor que determina la elevada capacidad de amortiguación de los suelos del Este, siendo el pH 7 el umbral por encima del cual se amortigua toda la contaminación tanto de Pb como de Cd. Por debajo de pH 7 la capacidad de amortiguación de los suelos ácidos es variable, influyendo además, la cantidad y naturaleza de los componentes edáficos.
- La eficacia de la amortiguación viene determinada por las características edáficas y por la naturaleza del metal, influyendo los componentes edáficos de manera fundamental para el Pb, siendo menos relevantes para el Cd.
- Los suelos del Oeste, ácidos, presentan baja capacidad de amortiguación, y poca eficacia de la misma, posiblemente por el carácter moderadamente ácido, textura arenosa y escasez en materia orgánica. Amortiguan contaminaciones de 1000 mg kg⁻¹ de Pb y de 200 mg kg⁻¹ de Cd, quedando en posiciones de cambio menor porcentaje de Pb (54%) que de Cd (78%).
- Los suelos del Este, básicos, presentan elevada capacidad de amortiguación de la contaminación por Pb y por Cd, y mayor eficacia en la amortiguación de la contaminación por Pb que por Cd. El Pb queda distribuido entre las fracciones de carbonatos, oxihidróxidos y materia orgánica, y apenas en la fracción cambiante. El Cd queda distribuido fundamentalmente en posiciones de cambio, pero también en fracción carbonatada y residual. Los suelos básicos presentan una capacidad de

amortiguación que llega a alcanzar los 7000 mg kg⁻¹ de Pb y 1000 mg kg⁻¹ de Cd, quedando en posiciones de cambio el 24% de Pb y el 63% de Cd.

- Los suelos del Oeste, ante contaminación por metales, presentan riesgos de toxicidad debido a su baja capacidad de amortiguación y la escasa eficacia de la misma. A nivel de gestión debería controlarse la cantidad de metal aportado por las fuentes contaminantes, de manera que se asegure la ausencia de metal en solución (es decir, que no se sature su capacidad de amortiguación) y se controle la cantidad de metal en posiciones lábiles.
- Los suelos del Este, ante contaminación por metales, presentan bajos riesgos de toxicidad por su elevada capacidad de amortiguación, pero sí presentan riesgo de acumulación excesiva de contaminantes debido a su elevada capacidad de sorción. A nivel de gestión debería controlarse la cantidad aceptable de metal acumulado.
- A nivel legislativo es adecuado establecer las medidas de gestión en base al pH del suelo, pero este criterio debe aplicarse a todos los usos del suelo, incluyendo los de uso industrial. En suelos contaminados, además, se tendría que evaluar las formas en las que el contaminante se encuentra unido a la matriz edáfica, y realizar las actuaciones en base a controlar la liberación del metal a la solución y prevenir los riesgos a medio/largo plazo.
- Los valores de cargas críticas, estimadas con el modelo en estado estacionario propuesto en el marco del Convenio de Ginebra, no reflejan la vulnerabilidad de los suelos a los depósitos de Pb y Cd. Las cargas críticas deberían estimarse incluyendo modelos dinámicos que consideraran la alta y eficaz capacidad de sorción de suelos básicos, y la menor capacidad de sorción y mayor movilidad de contaminantes en suelos ácidos, procesos que tienen lugar antes de alcanzar el estado estacionario.

Bibliografía

Bibliografía

- Adams, M.L., Zhao, F.J., McGrath, S.P., Nicholson, F.A., Chambers, B.J. (2004) Predicting cadmium concentrations in wheat and barley grain using soil properties. *J. Environ. Qual.* 33: 532-541.
- Adhikari, T., Singh, M.V. (2003) Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. *Geoderma* 114: 81-92.
- Adriano, D.C. (1986) Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, N.Y.
- Adriano, D.C., Wenzel, W.W., Vangronsveld, J., Bolan, N.S. (2004) Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122: 121-142.
- Ahnstrom, Z.S., Parker, D.R. (1999) Development and assessment of sequential extraction procedure for the fractionation of soil Cadmium. *Soil Science Society of America Journal* 63: 1650-1658.
- Akerblom, S. (2006) Anthropogenic heavy metals in organic forest soils. Swedish University of Agricultural Services, Uppsala.
- Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., Issa, A.A., Khraisheh, M.A., Walker, G.M. (2006) Sorption of Zn(II), Pb(II) and Co(II) using natural sorbents. *Water Research* 40: 2645-2658.
- Alexander, M. (2000) Aging, bioavailability and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 34: 4259-4265.
- Alloway, B.J. (1990) Heavy Metals in Soils. Blackie.
- Alvarez, A.M., Rodriguez, J., Guerra, A. (1985a) Estudio edafo-geoquímico de las series detrítica y evaporítica de la provincia de Madrid: III. Estudio comparativo de la dinámica de los elementos en distintos tipos de suelos. *An. Edafol. Agrobiol.* 44: 1555-1566.
- Álvarez, A.M., Rodríguez, J., Guerra, A. (1985b) Estudio edafo-geoquímico de las series detrítica y evaporítica de la provincia de Madrid: IV. Analisis de componentes principales aplicado a suelos de la provincia de Madrid. *An. Edafol. Agrobiol.* 44: 1567-1582.
- Álvarez González, A.M. (1985) Revisión bibliográfica sobre la adsorción de metales pesados a superficies coloidales. *An. Edafol. Agrobiol.* 44: 1583-1593.
- Amacher, M.C., Kotuby-Amacher, J., Selim, H.M., Iskandar, I.K. (1986) Retention and release of metals by soils. Evaluation of several models. *Geoderma* 38: 131-154.
- Andersen, M.K., Refsgaard, A., Raulund-Rasmussen, K., Strobel, B.W., Hansen, H.C.B. (2002) Content, distribution and solubility of cadmium in arable and forest soils. *Soil Science Society of America Journal* 66: 1829-1835.
- Anderson, P.R., Christensen, T.H. (1988) Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. *Journal of Soil Science* 39: 15-22.
- Anderson, P., Davidson, C., Duncan, A., Littlejohn, D., Ure, A., Garden, L. (2000) Column leaching and sorption experiments to assess the mobility of potentially toxic elements in industrially contaminated land. *Journal of environmental Monitoring* 2: 234-239.
- Andrade, M.L., Bao, M., Guitián, F. (1985) Adición de lodos residuales a un suelo ácido: influencia sobre el contenido total, disponibilidad y absorción por el cultivo de Zn, Pb, Cr y Cd. *An. Edafol. Agrobiol.* 44: 1141-1156.

Appel, C., Ma, L. (2002) Concentration, pH, surface charge effects on Cadmium and Lead sorption in three tropical soils. *J. Environ. Qual.* 31: 581-589.

Asami, T., Kubota, M., Orikasa, K. (1995) Distribution of different fractions of cadmium, zinc, lead, and copper in unpolluted and polluted soils. *Water Air and Soil Pollution* 83: 187-194.

Aucejo, A., Ferrer, J., Gabaldón, C., Marzal, P., Seco, A. (1997) Diagnosis of boron, fluorine, lead, nickel and zinc toxicity in citrus plantations in Villarreal, Spain. *Water Air and Soil Pollution* 94: 349-360.

Avila, A., Rodrigo, A. (2004) Trace metal fluxes in bulk deposition, throughfall and stemflow at two evergreen oak stands in NE Spain subject to different exposure to industrial environment. *Atmospheric Environment* 38: 171-180.

B.O.E. (717/1987) Real Decreto, 6 de junio, por el que se modifica parcialmente el Decreto 833/75 y se establecen nuevas normas de calidad del aire en lo referente a contaminación por dióxido de nitrógeno y plomo.

B.O.E. (226/1990) Real Decreto, de 14 de septiembre, por el que se aprueba la reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público.

B.O.E. (1310/1990) Real Decreto, de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario.

B.O.E. (1995) Resolución de 28 de abril de 1995, de la Secretaría de Estado de Medio Ambiente y Vivienda, por la que se dispone la publicación del acuerdo del Consejo de Ministros de 17 de febrero de 1995, por el que se aprueba el Plan Nacional de Recuperación de Suelos Contaminados. 114.

B.O.E. (10/1998) Ley de 21 de abril, de Residuos.

B.O.E. (1073/2002) Real Decreto, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono.

B.O.E. (140/2003) Real Decreto, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

Baath, E. (1989) Effects of heavy metals in soil on microbial processes and populations (a review). *Water Air and Soil Pollution* 47: 335-379.

Bachmann, G. (1999) Threshold values in the context of European Soil Protection Policies. p. 14. Kerstin Seidler, Umweltbundesamt, Berlin.

Badawy, S.H., Helal, M.I.D., Chaudri, A.M., Lawlor, K., McGrath, S.P. (2002) Soil solid-phase controls lead activity in soil solution. *J. Environ. Qual.* 31: 162-167.

Baker, S., Herrchen, M., Hund-Rinke, K., Klein, W., Kördel, W., Peijnenburg, W., Rensing, C. (2003) Underlying issues including approaches and information needs in risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56: 6-19.

Balsberg, A.-M. (1989) Toxicity of heavy metals (Zn, Cu, Cd, Pb) to vascular plants. A literature review. *Water Air and Soil Pollution* 47: 287-319.

Barceló, J., Poschenrieder, Ch. (1992) Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. *Suelo y Planta* 2: 345-361.

Barona, A., Romero, F. (1997) Relationships among metals in the solid phase of soils and in wild plants. *Water Air and Soil Pollution* 95: 59-74.

- Barona, A., Aranguiz, I., Elías, A. (2001) Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: implications for the effectiveness of further clean-up procedures. *Environ. Pollut.* 113: 79-85.
- Batjes, N.H. (2000) Soil vulnerability to diffuse pollution in central and eastern Europe (SOVER Project). p. 55. FAO and ISRIC.
- Bautista, A., Etchevers, J., del Castillo, R., Gutiérrez, C. (2004) La calidad del suelo y sus indicadores. *Ecosistemas* 2.
- Baveye, P., McBride, M., Bouldin, D., Hinesly, T., Dahdoh, M., Abdel-sabour, M.F. (1999) Mass balance and distribution of sludge-borne trace elements in a silt loam soil following long-term applications of sewage sludge. *The Science of the Total Environment* 227: 13-28.
- Bengtsson G., T., L. (1989) Critical metal concentrations for forest soil invertebrates. *Water Air and Soil Pollution* 47: 381-417.
- Bergbäck, B., Carlsson, M. (1995) Heritage of cadmium and lead. A case study of a Swedish accumulator factory. *The Science of the Total Environment* 166: 35-42.
- Bergkvist, B., Folkesson, L., Berggren, D. (1989) Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr and Ni in temperate forest ecosystems. *Water Air and Soil Pollution* 47: 217-286.
- Bhagwanani, B., Lett, R.E. (1993) The sequential extraction of copper, silver, molybdenum, iron and manganese from geochemical standards and selected samples. *British Columbia Geological Survey Branch, Geological Fieldwork* 1994-1: 207-212.
- Blaser, P., Zimmermann, S., Luster, J., Shotyk, W. (2000) Critical examination of trace element enrichments and depletion in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. *The Science of the Total Environment* 249: 257-280.
- Blum, W.E.H. (1997) Basic concepts: Degradation, resilience and rehabilitation. In *Methods for assessment of soil degradation*. Edited by R.Lal pp. 1-16. CRC Press, Boca Raton FL.
- Boekhold, A.E., Van der Zee, S.E.A.T.M., De Haan, F.A.M. (1991) Spatial patterns of Cd contents related to soil heterogeneity. *Water, Air and Soil Pollution* 57-58: 479-488.
- Bolton, K.A., Evans, L.J. (1996) Cadmium adsorption capacity of selected Ontario soils. *Canadian Journal of Soil Science*: 183-189.
- Boluda, R. (1988) Relaciones estadísticas de los valores de metales pesados (Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn) con el pH, contenido en materia orgánica, carbonatos totales y arcilla de los suelos de la comarca de La Plana de Requena-Utiel (Valencia). *An. Edafol. Agrobiol.* 47: 1503-1524.
- Boluda, R., Andreu, V., Pons, V., Sanchez, J. (1988) Contenido de metales pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) en suelos de la comarca La Plana de Requena-Utiel (Valencia). *An. Edafol. Agrobiol.* 47: 1485-1502.
- Borg, H., Johansson, K. (1989) Metal fluxes to Swedish forest lakes. *Water, Air and Soil Pollution* 47: 427-440.
- Borůvka, L., Drábek, O. (2004) Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils. *Plant, Soil and Environment* 50: 339-345.
- Böttcher, J. (1997) Use of scaling to quantify variability of heavy metal sorption isotherms. *European Journal of Soil Science* 48: 379-386.
- Bouma, J., Droogers, P. (2007) Translating soil science into environmental policy: A case study on implementing the EU soil protection strategy in the Netherlands. *Environmental Science and Policy* 10: 454-463.

- Bourg, A.C.M., Loch, J.P.G. (1995) Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions. In Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments. Edited by W. Salomons, W.M.S. pp. 87-101. Springer.
- Bradl, H.B. (2004) Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277: 1-18.
- Brady, N.C.W., Weil, R.R. (1996) The nature and properties of soils. Prentice Hall International Editions.
- Brown, S., Chaney, R., Hallfrisch, J., Ryan, J.A., Berti, W.R. (2004) In situ soil treatments to reduce phyto- and bioavailability of lead, zinc and cadmium. *J. Environ. Qual.* 33: 522-531.
- Bruemmer, G.W., Gerth, J., Tiller, G. (1988) Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *Journal of Soil Science* 39: 37-52.
- Brun, L.A., Maillet, J., Hinsinger, P., Pépin, M. (2001) Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. *Environ. Pollut.* 111: 293-302.
- Brus, D.J., Gruijter, J.J., Walvoort, D.J.J., de Vries, F., Bronswijk, J.J., Römkens, P.F.A.M., de Vries, W. (2002) Mapping the probability of exceeding critical thresholds for cadmium concentrations in soils in the Netherlands. *J. Environ. Qual.* 31: 1875-1884.
- Bur, T., Probst, A., Bianco, A., Gandois, L., Crouau, Y. (2010) Determining cadmium critical concentration in natural soils by assessing *Collembola* mortality, reproduction and growth. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73: 415-422.
- Businelli, D., Casciari, F., Gigliotti, G. (2004) Sorption mechanisms determining Ni(II) retention by calcareous soil. *Soil Science* 169: 355-362.
- C.A.M. (2006) Atlas. El Medio Ambiente en la Comunidad de Madrid. Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, Madrid.
- C.A.M. (2007) El Medio Ambiente en la Comunidad de Madrid. 2005. Dirección General de promoción y disciplina ambiental. Comunidad de Madrid.
- C.C.M.E. (1999a) Canadian Soil Quality Guidelines for the protection of environmental and human health: Cadmium. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- C.C.M.E. (1999b) Canadian Soil Quality Guidelines for the protection of environmental and human health: Lead. In Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- C.C.M.E. (2006) A protocol for the derivation of environmental and human health soil quality guidelines. Canadian Council of Ministers of Environment.
- C.E (466/2001) Reglamento por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios.
- Cabral, A., Lefebvre, G. (1998) Use of sequential extraction in the study of heavy metal retention by silty soils. *Water Air and Soil Pollution* 102: 329-144.
- Cala Rivero, V. Metodología analítica en el estudio de metales pesados en suelos. 171-194. XXXX
- Cala, V., Rodríguez, J., Guerra, A. (1985a) Contaminación por metales pesados en suelos de la vega de Aranjuez (I). Pb, Cd, Cu, Zn, Ni y Cr. *An. Edafol. Agrobiol.* 44: 1595-1608.
- Cala, V., Rodríguez, J., Guerra, A. (1985b) Contaminación por metales pesados en suelos de la vega de Aranjuez (II). Tratamiento estadístico. *An. Edafol. Agrobiol.* 44: 1609-1622.

- Cala, V., Rodríguez,J. (1985a) Estudio de la contaminación por metales pesados en diversas especies vegetales de la vega de Aranjuez. (I) Distribución en las partes constitutivas. An. Edafol. Agrobiol. 44: 1495-1504.
- Cala, V., Rodríguez,J. (1985b) Estudio de la contaminación por metales pesados en diversas especies vegetales de la vega de Aranjuez (II). Potencial toxicidad. An. Edafol. Agrobiol. 44: 1505-1511.
- Cala, V., Jimenez,R.,Rodríguez,J., Guerra,A. (1986) Contribución a la evaluación edáfica de suelos mediante el estudio del comportamiento de diversos metales pesados. An. Edafol. Agrobiol. 45: 681-696.
- Cala, V., Sanchidrián,J.R. (1989) Evaluación de diversas soluciones extractantes de metales pesados en suelos como indicadores de las formas asimilables para las plantas. An. Edafol. Agrobiol. 48: 11-21.
- Cala, V., Álvarez,A.M., Vigil de la Villa,R., Gasca,M. (1992) Especiación química de Zinc y Cadmio en suelos de cultivo. Suelo y Planta 2: 307-318.
- Cala, V., Kunimine,Y. (2003) Distribución de plomo en suelos contaminados en el entorno de una planta de reciclaje de baterías ácidas. Revista Internacional de Contaminación Ambiental 19: 109-115.
- Calvo de Anta, R. (1997) El conocimiento del suelo como principio básico de la gestión de los suelos contaminados. Sociedad española de la ciencia del suelo: 211-239.
- Calvo de Anta, R.M., Alvarez,E. (1988) Problemas de caracterización del complejo de cambio en suelos de Galicia. An. Edafol. Agrobiol. 46: 1021-1037.
- Cancès, B., Ponthieu,M., Castrec-Rouelle,M., Aubry,E., Benedetti,M.F. (2003) Metal ions speciation in a soil and its solution: experimental data and model results. Geoderma 113: 341-355.
- Canet, R., Pomares, F., Tarazona, F., Estela, M. (1998) Sequential fractionation and plant availability of heavy metals as affected by sewage sludge application to soil. Commun. Soil. Sci. Plant Anal. 29: 697-716.
- Cano, M.A., Moreno, A.M., González, J. (1997) Evaluación de la contaminación por metales pesados en suelos de cultivo. Ecología 11: 83-89.
- Cao, R.X., Ma, L.Q., Chen, M., Singh, S.P., Harris, W.G. (2003) Phosphate-induced metal immobilization in contaminated site. Environ. Pollut. 122: 19-28.
- Cappuyns, V., Swennen,R. (2006) Comparison of metal release from recent and aged Fe-rich sediments. Geoderma 137: 242-251.
- Cappuyns, V., Swennen,R., Niclaes,M. (2007) Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb-Zn mining: A combined geochemical and mineralogical approach. Journal of geochemical exploration 93: 78-90.
- Carlón, C., Dalla Valle,M., Marcomini,A. (2004) Regression model to predict water-soil heavy metals partition coefficients in risk assessment studies. Environ. Pollut. 127: 109-115.
- Carpaena, O., Ortuño,A., Abrisqueta,J.M.,Laencina,J.,Alonso-Allende,A. (1979) Isotermas de adsorción de DBCP en suelos. An. Edafol. Agrobiol. 38: 1357-1364.
- Casado, S., Ortega,A. (1991) El bosque mediterráneo. Encinares, Alcornocales, Quejigares.... Acción Divulgativa S.L.
- CEC (2006a) Estrategia temática para la protección del suelo. p. 13. COM/231.

CEC (2006b) Report from the Commission to the Council and the European Parliament on implementation of the Community waste legislation. COM(2006) 406 final.

Chen, B., Shand, C.A., Beckett, R. (2000) Determination of total and EDTA extractable metal distribution in the colloidal fraction of contaminated soils using SdFFF-ICP-HRMS. *Journal of environmental Monitoring* 3: 7-14.

Chen, M., Ma, L. (2001) Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Science Society of America Journal* 65: 491-499.

Chicharro Martín, A., Cala Rivero, V., Larrea Martín, M.T. (1998) Contamination by heavy metals in soils in the neighbourhood of a scrapyard of discarded vehicles. *The Science of the Total Environment* 212: 145-152.

Choi, J. (2006) Geochemical modeling of cadmium sorption to soil as a function of soil properties. *Chemosphere* 63: 1824-1834.

Chojnacka, K., Chojnacki, A., Górecka, H., Górecki, H. (2005) Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Science of the Total Environment* 337: 175-182.

Christensen, T.H. (1984) Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Water Air and Soil Pollution* 21: 105-114.

Christensen, T.H. (1987a) Cadmium soil sorption at low concentrations (V): Evidence of competition by other heavy metals. *Water Air and Soil Pollution* 34: 293-303.

Christensen, T.H. (1987b) Cadmium soil sorption at low concentrations (VI): A model for Zinc competition. *Water Air and Soil Pollution* 34: 305-314.

Christensen, T.H. (1989a) Cadmium soil sorption at low concentrations (VII): Effect of stable solid waste leachate complexes. *Water Air and Soil Pollution* 44: 43-56.

Christensen, T.H. (1989b) Cadmium soil sorption at low concentrations (VIII): Correlation with soil parameters. *Water Air and Soil Pollution* 44: 71-82.

Chuan, M.C., Shu, G.Y., Liu, J.C. (1996) Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH. *Water, air and soil pollution* 90: 543-556.

Coles, C.A., Yong, R.N. (2006) Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments. *Engineering Geology* 85: 19-25.

Conder, J.M., Lanno, R.P., Basta, N.T. (2001) Assessment of metal availability in smelter soil using earthworms and chemical extractions. *J. Environ. Qual.* 30: 1231-1237.

Cook, N., Hendershot, W.H. (1996) The problem of establishing ecologically based soil quality criteria: the case of lead. *Canadian Journal of Soil Science* 76: 335-342.

Covelo, E.F., Andrade, M.L., Vega, F.A. (2004) Heavy metal adsorption by humic umbrisols: selectivity sequences and competitive sorption kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science* 280: 1-8.

Covelo, E.F., Vega, F.A., Andrade, M.L. (2007a) Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *Journal of Hazardous Materials* 140: 308-315.

Covelo, E.F., Vega, F.A., Andrade, M.L. (2007b) Heavy metal sorption and desorption capacity of soils containing endogenous contaminants. *Journal of Hazardous Materials* 143: 419-430.

Covelo, E.F., Vega, F.A., Andrade, M.L. (2007c) Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in acid soils I. Selectivity sequences. *Journal of Hazardous Materials* 147: 852-861.

Covelo, E.F., Vega,F.A., Andrade,M.L. (2007d) Simultaneous sorption and desorption of Cd,Cr,Cu, Ni, Pb and Zn in acid soils II. Soil ranking and influence of soil characteristics. *Journal of Hazardous Materials* 147: 862-870.

Covelo, E.F., Vega,F.A., Andrade,M.L. (2008) Sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by a Fibric Histosol and its organo-mineral fraction. *Journal of Hazardous Materials in press*.

Cruz, R., Rodriguez,J., Cala,V. (1986) Distribución de Pb, Cd, Cu y Cr entre distintas fases sólidas en algunos tipos de suelos. *An. Edafol. Agrobiol.* 45: 613-630.

Davies, B.E. (1990) Lead. In *Heavy metals in soils*. Edited by Alloway, B.J. Halsted Press.

Davies, B.E. (1992) Inter-relationships between soil properties and the uptake of cadmium, cooper, lead and zinc from contaminated soils by radish (*Raphanus sativus* L.). *Water Air and Soil Pollution* 63: 331-342.

Davies, N.A., Hodson,M.E., Black,S. (2003) The influence of time on lead toxicity and bioaccumulation determined by the OECD earthworm toxicity test. *Environ. Pollut.* 212: 55-61.

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.

De Nicola, F., Maisto,G., Alfani,A. (2003) Assessment of nutritional status and trace element contamination of holm oak woodlands through analyses of leaves and surrounding soils. *The Science of the Total Environment* 311: 191-203.

de Vries, W., Bakker,D.J. (1996) Manual for calculating critical loads of heavy metals for soils and surface waters. In *Preliminary guidelines for environmental quality criteria, calculation methods and input data* p. 173. DLO Winand Staring Centre, Wageningen.

de Vries, W., Bakker,D.J., Groenenberg,J.E., Reinds,G.J., Bril,J., van Jaarsveld,J.A. (1998) Calculation and mapping of critical loads for heavy metals and persistent organic pollutants for Dutch forest soils. *Journal of Hazardous Materials* 61: 99-106.

de Vries, W., Bakker,D.J. (1998) Manual for calculating critical loads of heavy metals for terrestrial ecosystems. p. 144. DLO Winand Staring Centre, Wageningen (The Netherlands).

de Vries, W., Groenenberg,J.E. (2009) Evaluation of approaches to calculate critical metal loads for forest ecosystems. *Environ. Pollut.* 157: 3422-3432.

de Vries, W., Schütze, G., Römkens, P., Hetteling, J-P (2002) Guidance for the calculation of critical loads for cadmium and Lead in terrestrial and aquatic ecosystems. p. 18.

de Vries, W., . (2005) Calculation of critical loads for cadmium, lead and mercury. Edited by Schütze, G., Lofts, S., Tipping, E., Meili, M., Römkens, P.F.A.M., Groenenberg,J.E p. 143. Alterra.

Degryse, F., Broos,K., Smolders,E., Merckx,R. (2003) Soil solution concentration of Cd and Zn can be predicted with a CaCl₂ soil extract. *European Journal of Soil Science* 54: 149-157.

Díez Ortíz, M. (2006) Valores de fondo de elementos traza en la provincia de Granada. Editorial Universidad de Granada.

Dong, D., Nelson,Y.M., Lion,L.W., Shuler,M.L., Ghiorse,W.C. (2000) Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Research* 34: 427-436.

Donisa, C., Mocanu, R., Steinnes, E. (2003) Distribution of some major and minor elements between fulvic and humic fractions in natural soils. *Geoderma* 111: 75-84.

Dörr, H., Münnich, K.O. (1991) Lead and Cesium transport in european forest soils. *Water, Air and Soil Pollution* 57-58: 809-818.

Dorransoro, C., Martín, F., Ortiz, I., García, I., Simón, M., Fernández, E., Aguilar, J., Fernández, J. (2002) Migration of trace elements from pyrite tailings in carbonate soils. *J. Environ. Qual.* 31: 829-835.

Duchafour, P. (1975) *Manual de Edafología*. Ed. Toray-Masson S.A.

Dudka, S., Miller, W.P. (1999) Permissible concentrations of arsenic and lead in soils based on risk assessment. *Water Air and Soil Pollution* 113: 127-132.

E.E.A. (2003) *El Medio Ambiente en Europa: tercera evaluación (Resumen)*. Agencia Europea de Medio Ambiente, Copenhagen.

E.E.A. (2007) *Europe's environment: the fourth assessment*. p. 453. European Environment Agency, Copenhagen.

Echeverría, J.C., Morera, M.T., Mazkiarán, C., Garrido, J.J. (1998) Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environ. Pollut.* 101: 275-284.

Echeverría, J., Zarranz, I., Estella, J., Garrido, J. (2005) Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of lead on illite. *Applied Clay Science* 30: 103-115.

Edwards, S., Macleod, C., Lester, J. (1998) The bioavailability of copper and mercury to the common nettle (*Urtica dioica*) and the earthworm *Eisenia fetida* from contaminated dredge spoil. *Water Air and Soil Pollution* 102: 75-90.

Ekvall, L., Greger, M. (2003) Effects of environmental biomass-producing factors on Cd uptake in two Swedish ecotypes of *Pinus sylvestris*. *Environ. Pollut.* 121: 401-411.

Elkhatib, E.A., Elshebiny, G.M., Balba, A.M. (1991) Lead sorption in calcareous soils. *Environ. Pollut.* 69: 269-276.

Elzinga, E.J., Van Grinsven, J.M., Swartjes, F.A. (1999) General purpose Freundlich isotherms for cadmium, copper and zinc in soils. *European Journal of Soil Science* 50: 139-149.

EMEP (2003) *Heavy Metals: Transboundary pollution of the environment*. p. 42. Meteorological Synthesizing Centre-East.

Emmanuel, S., Erel, Y. (2002) Implications from concentrations and isotopic data for Pb partitioning processes in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 2517-2527.

Escrig, I., Morell, I. (1998) Effect of calcium on the soil adsorption of cadmium and zinc in some Spanish sandy soils. *Water Air and Soil Pollution* 105: 507-520.

Esnaola, M.V., Millán, E. (1998) Evaluation of heavy metal lability in polluted soils by a cation exchange batch procedure. *Environ. Pollut.* 99: 79-86.

Esser, K.B. (1996) Reference concentrations for heavy metals in mineral soils, oat and orchard grass (*Dáctylis glomerata*) from three agricultural regions in Norway. *Water, Air and Soil Pollution* 89: 375-397.

Estañ, M.T., Bolarin, M.C., Santa Cruz, F. (1984) Adsorción de Cadmio en suelos calizos. Aplicación de las isothermas de Freundlich y Langmuir. *An. Edafol. Agrobiol.* 43: 1651-1663.

Estañ, M.T., Bolarin, M.C., Romero, M. (1985) Adsorción de níquel por suelos calizos. Ajuste a las isothermas de Freundlich y Freundlich-Sibbesen. *An. Edafol. Agrobiol.* 44: 131-142.

Estévez, J., Andrade, L., Marcet, P., Montero, M. (1998) Influencia de las propiedades del suelo en la fijación y movilidad de Zn y Cd. *Edafología* 5: 19-27.

EUR (2004) Reports on the Technical Working Groups established under the thematic strategy for soil protection. Contamination and land management. p. 162. European Union, Luxembourg.

Evans, L.J. (1989) Chemistry of metal retention in soils. *Environ. Sci. Technol.* 23: 1046-1056.

FAO-PNUMA (1983) Directrices para el control de la degradación de suelos. Roma.

Fendorf, S., La Force, M.J., Li, G. (2004) Temporal changes in soil partitioning and bioaccessibility of arsenic, chromium and lead. *J. Environ. Qual.* 33: 2049-2055.

Fernández Covelo, E., Alonso Vega, F., Andrade, M.L. (2007) Heavy metal sorption and desorption capacity of soils containing endogenous contaminants. *Journal of Hazardous Materials* 143: 419-430.

Fernández, E., Jiménez, R., Lallena, A.M., Aguilar, J. (2004) Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils. *Environ. Pollut.* 131: 355-364.

Figueira, R., Sérgio, C., Sousa, A.J. (2002) Distribution of trace metals in moss biomonitors and assessment of contamination sources in Portugal. *Environ. Pollut.* 118: 153-163.

Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C. (2002) Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring* 4: 823-857.

Filius, A., Streck, T., Richter, J. (1998) Heavy metals in the environment. Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: isotherms and simulated leaching. *J. Environ. Qual.* 27: 12-18.

François, M., Dubouarguier, H-C., Li, D., Douay, F. (2004) Prediction of heavy metal solubility in agricultural topsoils around two smelters by the physico-chemical parameters. *Aquatic Sciences* 66: 78-85.

Freer-Smith, P.H., Kennedy, F. (2003) Base cation removal in harvesting and biological limit terms for use in the simple mass balance equation to calculate critical loads for forest soils. *Water Air and Soil Pollution* 145: 409-427.

Frische, T., Mebes, K-H, Filser, J. (2003) Assessing the bioavailability of contaminants in soils: a review on recent concepts. Federal Ministry of Environment of Germany, Bremen.

Gálvez-Cloutier, R., Dubé, J-S (1998) An evaluation of fresh water sediments contamination: The Lachine canal sediments case, Montreal, Canada. Part II: Heavy metal particulate speciation study. *Water Air and Soil Pollution* 102: 281-302.

Gandois, L., Probst, A., Dumat, C. (2010) Modelling trace metal extractability and solubility in French forest soils by using soil properties. *European Journal of Soil Science* (in press).

Gao, S., Walker, W.J., Dahlgren, R.A., Bold, J. (1997) Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant. *Water Air and Soil Pollution* 93: 331-345.

García, I., Simón, M., Gil de Carrasco, C. (1985) Contribución al estudio de los suelos desarrollados bajo encinares de la provincia de Granada. *An. Edafol. Agrobiol.* 44: 1381-1399.

García, I., Simón, M., Dorronsoro, C., Aguilar, J., Martín, F., Ortiz, I. (2000) Contaminación de suelos por oxidación de lodos piríticos. *Edafología* 7: 159-168.

Gerritse, R.G., Van Driel, W. (1984) The relationship between adsorption of trace metals, organic matter and pH in temperate soils. *J. Environ. Qual.* 13-2: 197-205.

Gil Hernández, F. (2005) Tratado de medicina del trabajo. Elsevier.

- Gillet, S., Ponge, J.F. (2002) Humus forms and metal pollution in soils. *European Journal of Soil Science* 53: 529-539.
- Gjengedal, E. (1996) Effects of soil acidification on foliar leaching and retranslocation of metals in vascular plants. *Water Air and Soil Pollution* 86: 221-234.
- Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M. (2002) Fractination studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry* 21: 451-467.
- Godelitsas, A., Astilleros, J.M., Hallam, K., Harissopoulos, S., Putnis, A. (2003) Interaction of calcium carbonates with lead in aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.* 37: 3351-3360.
- Gomes, P.C., Fontes, M.P.F., da Silva, A., Mendonça, E., Netto, A.R. (2001) Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metal by Brazilian soils. *Soil Science Society of America Journal* 65: 1115-1121.
- González, M.J., Ramos, L., Hernández, L.M. (1994a) Distribution of trace metals in sediments and relationship with their accumulation in earthworms. *Inten. J. Environ. Anal. Chem.* 57: 135-150.
- González, M.R., López, M., Serrano, M., Minaya, M.T. (1994b) Balance de entradas/salidas de cationes en una pequeña cuenca forestal de *Pinus sylvestris* en la sierra de Guadarrama. *Ecología* 8: 157-166.
- González, J., Moreno, A.M., Palomar, M.L., González, C., Pérez, L., Fernández, M.C., Alonso, E. (1995) Influencia de los componentes del suelo en la retención de metales. In *Degradación y conservación de suelos*. Edited by Farmacia, D.d.E.F.d., Madrid.
- González, J., Moreno, A.M., Pérez, L., Larrea, M. T., Prieto, P., De la Rosa, C., Mosso, A. (2000) Nivel de contaminación en suelos por elementos traza. Impacto sobre las comunidades microbianas. *Edafología, Boletín de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo* 73: 47-54.
- González, J., Moreno, A.M., Pérez, L., Larrea, M.T., Miranda, A., Prieto, M.P., de la Rosa, M.A., Mosso, M.A., Sánchez, M., Álvarez, A., Vázquez, A. (2002) Characterization of contaminated soils. Microbiological, physical and chemical studies. In *Third International Congress Man and Soil at the Third Millennium*. Edited by J.L. Rubio, R.P.C.M., S. Asins, V. Andreu. *Geoderma*, Logroño.
- González, C., Quintana, J.R., Moreno, L., Vázquez, A., Lafuente, A.L., Romero, A. (2007) Applying multivariate methods to soil-solution interactions in carbonate media. *Geoderma* 137: 352-359.
- Gray, C.W., McLaren, R.G., Roberts, A.H.C., Condon, L.M. (1999) Solubility, sorption and desorption of native and added cadmium in relation to properties of soils in New Zealand. *European Journal of Soil Science* 50: 127-137.
- Groot, A.C., Peijnenburg, W.J.G.M., Hoop, M.A.G.T., Ritseman, R., van Veen, R.P.M. (1998) Heavy metals in Dutch field soils: an experimental and theoretical study on equilibrium partitioning. p. 46. RIVM, Bilthoven, Holanda.
- Gutián Ojea, F., Carballas Fernández, T. (1976) *Técnicas de análisis de suelos*. Editorial Pico Sacro, Santiago de Compostela.
- Gupta, S.K., Vollmer, M.K., Krebs, R. (1996) The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *The Science of the Total Environment* 178: 11-20.
- Hagemeyer, J., Schäfer, H. (1995) Seasonal variations and radial distribution patterns of Cd, Pb and Zn in stem wood of beech trees (*Fagus sylvatica* L.). *The Science of the Total Environment* 166: 77-87.

Halim, M., Conte, P., Piccolo, A. (2003) Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances. *Chemosphere* 52: 265-275.

Han, F.X., Banin, A., Triplett, G.B. (2001) Redistribution of heavy metals in arid-zone soils under a wetting-drying cycle soil moisture regime. *Soil Science* 166: 18-27.

Hawkins, J.L., Sheppard, M.I., Jorgensen, S.S. (1995) Predicting soil lead migration: how can ancient church roofs help? *The Science of the Total Environment* 166: 43-53.

Hermle, S., Günthardt-Goerg, M., Schulin, R. (2006) Effects of metal-contaminated soil on the performance of young trees growing in model ecosystems under field conditions. *Environ. Pollut.* 144: 703-714.

Hernández, L., Probst, A., Probst, J.L., Ulrich, E. (2003) Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *The Science of the Total Environment* 312: 195-219.

Hernando Costa, J., López Lafuente, A. (2007) Degradación de suelo por contaminación y su repercusión en la salud humana. In *Contaminación y salud*. Edited by Villarejo, S.J.G.y.A.L.D. pp. 47-68. Real Academia Nacional de Farmacia.

Hersterberg, D. (1998) Biogeochemical cycles and processes leading to changes in mobility of chemicals in soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 67: 121-133.

Hettelingh, J.-P., Sliggers, J. Bolcher, M., van der Gon, H.D., Groenenberg, B.J. Ilyn, I., Reinds, G.J., Slootweg, J., Travnikov, O., de Vries, W. (2006) Heavy metal emissions, depositions, critical loads and exceedances in Europe. p. 93. Netherlands Environmental Assessment Agency.

Hettiarachchi, G.M., Ryan, J.A., Chaney, R.L., La Fleur, C.M. (2003) Sorption and desorption of cadmium by different fractions of biosolids-amended soils. *J. Environ. Qual.* 32: 1684-1693.

Hlavay, J., Prohaska, T., Weisz, M., Wenzel, W., Stingeder, G. (2004) Determination of trace elements bound to soils and sediments fractions. *Pure and Applied Chemistry* 76: 415-442.

Ho, Y.S., Porter, J.F., McKay, G. (2002) Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel, and lead single component system. *Water, Air and Soil Pollution* 141: 1-33.

Holm, P.E., Rootzén, H., Borggaard, O.K., Moberg, J.P., Christensen, T.H. (2003) Correlation of Cadmium distribution coefficients to soil characteristics. *J. Environ. Qual.* 32: 138-145.

Hooda, P.S., Alloway, B.J. (1998) Cadmium and Lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. *Geoderma* 84: 121-134.

<http://www.arc-cat.net/es/altres/sols/ngr.html> (2008) Niveles Genéricos de Referencia. Agencia de residuos de Cataluña.

IHOBE (2002a) Manual práctico para la investigación de la contaminación del suelo. Gobierno Vasco.

IHOBE (2002b) Programa Marco Ambiental de la Comunidad Autónoma del País Vasco (2002-2020). p. 94. Gobierno Vasco.

Illera, V., Walter, I., Souza, P., Cala, V. (2000) Short-term effects of biosolid and municipal solid waste applications on heavy metals distribution in a degraded soil under semi-arid environment. *The Science of the Total Environment* 255: 29-44.

INSHT (2001) Guía Técnica para la evaluación y prevención de los riesgos presentes en los lugares de trabajo relacionados con agentes químicos. In RD 374/2001 de 6 de abril. Edited by Trabajo, I.N.d.S.e.H.e.e. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales.

- ISRIC (1993) Procedures for Soil Analysis. Wageningen, The Netherlands.
- Izco, J. (1984) Madrid verde. Instituto de estudios agrarios, pesqueros y alimentarios, Madrid.
- Jalali, M., Moharrami, S. (2007) Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of western Iran. *Geoderma* 140: 156-163.
- Jalali, M., Khanlari, Z.V. (2008) Effect of aging process on fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran. *Geoderma* 143: 26-40.
- Janaki-Raman, D., Jonathan, M.P., Srinivasulu, S., Armstrong-Altrin, J.S., Mohan, S.P., Ram-Mohan, V. (2007) Trace metal enrichments in core sediments in Muthupet mangrove, SE coast of India: Application of acid leachable technique. *Environ. Pollut.* 145: 245-257.
- Jensen, A., Bro-Rasmussen, F. (1992) Environmental Cadmium in Europe. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 125: 101-181.
- Jensen, A. (1997) Historical deposition rates of Cd, Cu, Pb, and Zn in Norway and Sweden estimated by ²¹⁰Pb dating and measurement of trace elements in cores of peat bogs. *Water Air and Soil Pollution* 95: 205-220.
- Jiménez, R., Fernández, E., Fernández, J., Aguilar, J. (2000) Estudio comparativo de métodos para la determinación de elementos traza en suelos. *Edafología* 7: 177-184.
- Joffre, R., Rambal, S., Ratte, J.P. (1999) The dehesa system of southern Spain and Portugal as a natural ecosystem mimic. *Agroforestry Systems* 45: 57-79.
- Johansson, K., Bergbäck, B., Tyler, G. (2001) Impact of atmospheric long range transport of lead, mercury and cadmium on the Swedish forest environment. *Water Air and Soil Pollution* 1: 279-297.
- Jordan, R., Yonge, D., Hathhorn, W. (1997) Enhanced mobility of Pb in the presence of dissolved natural organic matter. *Journal of Contaminant Hydrology* 29: 59-80.
- Jordan, M.M., Mateu, J., Boix, A. (1998) A classification of sediment types based on statistical multivariate techniques. *Water Air and Soil Pollution* 107: 91-104.
- Jozefaciuk, G., Muranyi, A., Alekseeva, T. (2002) Effect of extreme acid and alkali treatment on soil variable charge. *Geoderma* 109: 225-243.
- Kaasalainen, M., Yli-Halla, M. (2003) Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environ. Pollut.* 126: 225-233.
- Kabala, C., Singh, B.R. (2001) Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *J. Environ. Qual.* 30: 485-492.
- Kabata-Pendias, A. (2004) Soil-plant transfer of trace elements - an environmental issue. *Geoderma* 122: 143-149.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1992) Trace elements in soil and plants. CRC Press.
- Kahle, M., Kleber, M., Jahn, R. (2002) Review of RDX-based quantitative analyser of clay mineral in soils: the suitability of mineral intensity factors. *Geoderma* 109: 191-205.
- Kalähne, R., Amin, M., Sobottka, J., Sauerbrey, R. (2000) Methods of multivariate data analysis applied to the investigation of fen soils. *Analytica Chimica Acta* 420: 205-216.
- Kaschl, A., Römheld, V., Chen, Y. (2002) The influence of soluble organic matter from municipal solid waste compost on trace metal leaching in calcareous soils. *The Science of the Total Environment* 291: 45-57.

- Keller, C., Védy, J.-C. (1994) Distribution of Copper and Cadmium fractions in two forest soils. *J. Environ. Qual.* 23: 987-999.
- Keller, A., von Steiger, B., van der Zee, S.E.A.T.M., Schulín, R. (2001) A stochastic empirical model for regional heavy-metal balances in agroecosystems. *J. Environ. Qual.* 30: 1976-1989.
- Keller, A., Abbaspour, K.C., Schulín, R. (2002) Assessment of uncertainty and risk in modeling regional heavy-metal accumulation in agricultural soils. *J. Environ. Qual.* 31: 175-187.
- Kim, B., McBride, M. (2006) A test of sequential extractions for determining metal speciation in sewage sludge-amended soils. *Environ. Pollut.* 144: 475-482.
- Kinniburgh, D.G. (1986) General purpose adsorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.* 20: 895-904.
- Kirkham, M.B. (2006) Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation and amendments. *Geoderma* 137: 19-32.
- Kocialkowski, W.Z., Diatta, J.B., Grzebisz, W. (1999) Assessment of lead sorption by acid agroforest soils. *Polish Journal of Environmental Studies* 8: 403-408.
- Krauss, M., Wilcke, W., Kobza, J., Zech, W. (2002) Predicting heavy metal transfer from soil to plant: potential use of Freundlich-type functions. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 165: 3-8.
- Krishnamurti, G.S.R., Naidu, R. (2003) Solid-solution equilibria of cadmium in soils. *Geoderma* 113: 17-30.
- Kuo, S., Jellum, E.J. (1991) Affinity constants and behaviour of Cd sorption in some acid soils. *Water Air and Soil Pollution* 57-58: 369-376.
- Kurz, D., Eggenberger, U., Rihm, B. (1995) Evaluating critical loads of acidity for Swiss forest soils: comparison of two calculation methods. *Water Air and Soil Pollution* 85: 2533-2538.
- Kuylénstierna, J., Rodhe, H., Cinderby, S., Hicks, K. (2001) Acidification in developing countries: Ecosystem sensitivity and the critical load approach on a global scale. *Ambio* 30: 20-28.
- Lacalle Pareja, B., Fernández del Pino Navarro, P., González García, P., Romero Limón, A. (2000) Diferencias en la biodisponibilidad de metales pesados entre suelos naturales y contaminados. *Edafología* 7: 251-265.
- Lacatusu, R., Dumitru, M., Risnoveanu, I., Ciobanu, C., Lungu, M. (1999) Soil pollution by acid rains and heavy metals in Zlatna Region, Romania. In 10th International Soil Conservation Organization Meeting. Edited by D.E. Stott, R.H.M.a.G.C.S. pp. 817-820, Purdue University.
- Lafuente, A.L., González, C., Quintana, J.R., Vázquez, A., Romero, A. (2008) Mobility of heavy metals in poorly developed carbonate soils in Mediterranean region. *Geoderma* 145: 238-244.
- Lal, R. (1997) Soil quality and sustainability. Edited by LLC, C.P.
- Lamb, D.T., Ming, H., Megharaj, M., Naidu, R. (2009) Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) partitioning bioaccessibility in uncontaminated and long-term contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 171: 1150-1158.
- Lanno, R.P., Conder, J.M., Seals, L. (1999) Critical limits for heavy metals in soils and surface waters. In Workshop on Effects-Based Approaches for Heavy Metals. Edited by Gregor, H.-D. p. 157. Federal Environmental Agency, Schwerin.
- Lee, J.H., Doolittle, J.J. (2002) Phosphate application impacts on cadmium sorption in acidic and calcareous soils. *Soil Science* 167: 390-400.

- Lee, S., Chang,L., Yang,H., Chen,C., Liu,M. (1998) Adsorption characteristics of lead onto soils. *Journal of Hazardous Materials A* 63: 37-49.
- Lee, S., Allen,H., Huang,C.P., Sparks,D.L., Sanders,P.F., Peijnenburg,W.J.G.M. (1996) Predicting soil-water partition coefficients for Cadmium. *Environ. Sci. Technol.* 30: 3418-3424.
- LEY (3/1998) Ley general de protección del medio ambiente del País Vasco.
- Li, B., Wang, Q., Huang, B., Li, S. (2001) Evaluation of the results from a quasi-Tessier's sequential extraction procedure for heavy metal speciation in soils and sediment by ICP-MS. *Analytical Sciences* 17: i1561-i1564.
- Li, Y., Yang, F., Dong, D., Lu, Yongzheng, Guo, S. (2006) Study on fractions of adsorbed Pb and Cd onto natural surface coatings. *Chemosphere* 62: 1709-1717.
- Liao, M., Luo,Y., Zhao,X, Huang,C. (2005) Toxicity of cadmium to soil microbial biomass and its activity: Effect of incubation time on Cd ecological dose in a paddy soil. *Journal of Zhejiang University* 6B: 324-330.
- Lin, C. (2002) Mapping soil lead and remediation needs in contaminated soils. *Environmental Geochemistry and Health* 24: 23-33.
- Lindsay, W.L. (1979) *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, Inc.
- Livens, F. (1991) Chemical reactions of metals with humic material. *Environ. Pollut.* 70: 183-208.
- López Arias, M., Grau Corbí,J.M. (2004) Metales pesados, materia orgánica y otros parámetros de la capa superficial de los suelos agrícolas y de pastos de la España Peninsular II: Resultados por provincias. INIA.
- Loska, K., Wiechula,D., Korus,I. (2004) Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International* 30: 159-165.
- Lu, A., Zhang,S., Shan,X. (2005) Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. *Geoderma* 125: 225-234.
- Ma, L.Q., Rao, G.N. (1997) Heavy metals in the environment. *J. Environ. Qual.* 26: 259-264.
- Ma, Y.B., Uren,N.C. (1998) Transformations of heavy metals added to soil - application of a new sequential extraction procedure. *Geoderma* 84: 157-168.
- Ma, Y., Dickinson,N.M., Wong,M.H. (2003) Interactions between earthworms, trees, soil nutrition and metal mobility in amended Pb/Zn tailings from Guangdong, China. *Soil Biology and Biochemistry* 35: 1369-1379.
- Macías, F., Calvo de Anta, R. (1994) Influencia del material geológico en el establecimiento de umbrales de referencia para los estudios de contaminación de metales pesados en suelos de Galicia. In *II Congreso internacional de suelos contaminados* pp. 117-120, Vitoria.
- Macías, F., Camps,M., Rodríguez,L., Barreal,E. (2003) Cargas críticas de contaminantes: Un criterio de evaluación de la sensibilidad de la naturaleza para la ordenación de las actividades humanas. In *Reflexions sobre o medio ambiente en Galicia*. Edited by Long, J.C. pp. 147-185. Conselleria de Medio Ambiente, Santiago de Compostela.
- Madany, I.M., Wahab, A.A.A., Al-Alawi, Z. (1996) Trace metals concentrations in marine organisms from the coastal areas of Bahrain, Arabian Gulf. *Water Air and Soil Pollution* 91: 233-248.
- Madrid, L., Diaz-Barrientos, E. (1992) Influence of carbonate on the reaction of heavy metals in soils. *Journal of Soil Science* 43: 709-721.

- Maíz, I., Arambarri, I., Garcia, R., Millán, E. (2000) Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environ. Pollut.* 110: 3-9.
- Manzoor, S., Shah, M.H., Shaheen, N., Khaliq, A., Jaffar, M. (2006) Multivariate analysis of trace metals in textile effluents in relation to soil and groundwater. *Journal of Hazardous Materials A137*: 31-37.
- Marsh, A.S., Siccama, T.G. (1997) Use of formerly plowed land in New England to monitor the vertical distribution of lead, zinc and copper in mineral soils. *Water Air and Soil Pollution* 95: 75-85.
- Martín, R., Sanchez, D.M., Gutierrez, A.M. (1998) Sequential extraction of U, Th, Ce, La and some heavy metals in sediments from Ortigas river, Spain. *Talanta* 46: 115-1121.
- Martínez, C.E., Motto, H.L. (2000) Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environ. Pollut.* 107: 153-158.
- Martínez, C.E., McBride, M. (2001) Cd, Cu, Pb and Zn coprecipitates in Fe oxide formed at different pH: aging effects on metal solubility and extractability by citrate. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20: 122-126.
- Martínez-Rueda, T., Cambra, K., Urzelai, A., González de Galdeano, L. (2000) Establecimiento de valores máximos admisibles en suelo para la protección de la salud con el modelo Lur. *Gaceta Sanitaria* 14: 449-457.
- Matos, A.T., Fontes, M.P.F., da Costa, L.M., Martínez, M.A. (2001) Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environ. Pollut.* 111: 429-435.
- Mbila, M.O., Thompson, M.L. (2004) Plant-available zinc and lead mine spoils and soils at the mines of Spain, Iowa. *J. Environ. Qual.* 33: 553-558.
- McBride, M. (1994) *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press.
- McBride, M., Sauvé, S., Hendershot, W. (1997) Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science* 48: 337-346.
- McGrath, D. (1996) Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils. *The Science of the Total Environment* 178: 37-44.
- McLaughlin, M. J., 2001, Ageing of metals in soils changes bioavailability, Fact Sheet 4: International Council on Metals and the Environment (ICME), Canada, p. 6.
- McLean, J., Bledsoe, B.E. (1992) Behaviour of metals in soils. p. 25. United States Environmental Protection Agency.
- Meers, E., Du Laing, G., Unamuno, V., Ruttens, A., Vangrosveld, J., Tack, F.M.G., Verloo, M.G. (200a7) Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols. *Geoderma*.
- Meers, E., Samson, R., Tack, F.M.G., Ruttens, A., Vandeghechuchte, M., Vangrosveld, J., Verloo, M.G. (2007b) Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environmental and Experimental Botany* 60: 385-396.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate systems buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals* 7: 317-327.
- Melamed, R., Cao, X., Chen, M., Ma, L.Q. (2003) Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. *The Science of the Total Environment* 305: 117-127.
- Mench, M.J. (1998) Cadmium availability to plants in relation to major long-term changes in agronomy systems. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 67: 175-187.

Meneses, M., Llobet, J.M., Granero, S., Schuhmacher, M., Domingo, J.L. (1999) Monitoring metals in the vicinity of a municipal waste incinerator: temporal variation in soils and vegetation. *The Science of the Total Environment* 226: 157-164.

Merrington, G. (2006) The development and use of soil quality indicator for assessing the role of soil in environmental interactions. p. 248. Environment Agency, Bristol, Gran Bretaña.

Meule-Smidt, G.R.B. (1995) Regional differences in potentials for delayed mobilization of chemicals in Europe. In *Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments*. Edited by Stigliani, W.S.W.M. p. 353. Springer.

Michel, K., Roose, M., Ludwig, B. (2007) Comparison of different approaches for modelling heavy metals transport in acidic soil. *Geoderma* 140: 207-214.

Micó, C., Recatalá, L., Peris, M., Sánchez, J. (2006) Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere* 65: 863-872.

Micó, C., Peris, M., Recatalá, L., Sánchez, J. (2007) Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean Region. *Science of the Total Environment* 378: 13-17.

Mimides, T., Perraki, T. (2000) Evaluation of the attenuating properties of selected Greek clays for toxic inorganic elements in landfill sites. *The Science of the Total Environment* 253: 1-13.

Minkina, T.M., Samokhin, A.P., Nazarenko, O.G. (2000) Influence of soil contamination by heavy metals on organic matter. In *Third International Congress Man and Soil at the Third Millenium*. Edited by J.L. Rubio, R.P.C.M., S. Asins & V. Andreu pp. 1859-1865. Geofoma Ediciones, Valencia.

MMA (2006) Memoria Medio Ambiente en España 2006. Ministerio de Medio Ambiente.

Montanarella, L. (2000) The european soil information system and its extension to the Mediterranean Basin. In *Third International Congress Man and Soil at the Third Millenium*. Edited by J.L. Rubio, R.P.C.M., S. Asins & V. Andreu pp. 207-213. Geoderma Ediciones, Valencia.

Moolenaar, S., Lexmond, T., van der Zee, S. (1997) Calculating heavy metal accumulation in soil: a comparison of methods illustrated by a case-study on compost application. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 66: 71-82.

Moral, R., Cortés, A., Gomez, I., Mataix-Beneyto, J. (2002) Assessing changes in Cd phytoavailability to tomato in amended calcareous soils. *Bioresource Technology* 85: 63-68.

Moreno, A.M., Pérez, L., González, J. (1992) Relaciones entre contenidos totales de Zn, Pb, Cu y Cd en suelos y plantas. *Suelo y Planta* 2: 757-771.

Moreno, A.M., Pérez, L., Cano, M.A., González, J. (1993) Contenido en metales pesados y relación con parámetros edáficos en suelos agrícolas de la comunidad de Madrid. *Ecología* 7: 27-35.

Moreno, A.M., Pérez, L., González, J. (1994) Soil parameters contributing to heavy metal dynamics in perimetropolitan farmland areas. *Geomicrobiology Journal* 11: 325-332.

Moreno, A.M., Pérez, L., González Parra, J. (1995) Exchangeable heavy metals in central Spanish soils. *Arid Soil Research and Rehabilitation* 9: 261-269.

Moreno, A.M., Quintana, J.R., Pérez, L., Parra, J.G. (2006) Factors influencing lead sorption-desorption at variable added metal concentrations in Rhodoxera ffs. *Chemosphere* 64: 758-763.

Morera, M.T., Echeverría, J.C., Mazkiarán, C., Garrido, J.J. (2001) Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environ. Pollut.* 113: 135-144.

- Mouni, L., Merabet,D., Robert,D., Bouzaza,A. (2009) Batch studies for the investigation of the sorption of the heavy metals Pb²⁺ and Zn²⁺ onto Amizour soil (Algeria). *Geoderma* 154: 30-35.
- MSyC (1999) Protocolo de Vigilancia Sanitaria Específica. Plomo. Ministerio de Sanidad y Consumo, Madrid.
- Munsell (1954) Munsell soil color charts. Munsell color. Company Baltimore. USA.
- Mustafa, G., Kookana,R.S., Singh,B. (2006) Desorption of cadmium from goethite: effects of pH, temperature and aging. *Chemosphere* 64: 856-865.
- Nagel, I., Lang,F., Kaupenjohann,M., Pfeffer,K-H., Cabrera,F., Clemente,L. (2003) Guadiamar toxic flood: factors that govern heavy metal distribution in soils. *Water Air and Soil Pollution* 143: 211-224.
- Naidu, R., Kookana, R.S., Summer, M.E., Harter, R.D., Tiller, K.G. (1997) Cadmium sorption and transport in variable charge soils: A review. *J. Environ. Qual.* 26: 602-617.
- Narwal, R.P., Singh, B.R. (1998) Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in an alum shale soil. *Water Air and Soil Pollution* 103: 405-421.
- Negra, C., Ross,D.S., Lanzirotti,A. (2005) Soil manganese oxides and trace elements: competitive sorption and microfocused synchrotron X-ray fluorescence mapping. *Soil Science Society of American Journal* 69: 353-361.
- Nieves, M., Gomez,V. (1992) Designación de los horizontes y capas del suelo. Evolución histórica y localización en la Comunidad de Madrid. Agencia de Medio Ambiente. Comunidad de Madrid.
- Nigam, R., Srivastava,S., Prakash,S., Srivastava,M. (2000) Effect of organic acids on the availability of cadmium in wheat. *Chemical Speciation and Bioavailability* 12: 125-132.
- Nowack, B., Obrecht,J-M., Schlupe,M., Schulin,R., Hansmann,W., Köppel,V. (2001) Elevated lead and zinc contents in remote Alpine soils of the Swiss National Park. *J. Environ. Qual.* 30: 919-926.
- Nursita, A. (2006) Evaluation of cadmium toxicity to *Collembola* (*Proisotoma minuta*) using electron microscopy. In *SuperSoil 2004:3rd Australian New Zealand Soil Conference* p. 8, Sydney, Australia.
- Olendrynski, K., Anderberg, S., Bartnicki, J., Pacyna, J., Stigliani, W. (1995) Atmospheric emissions and depositions of cadmium, lead and zinc in Europe during the period 1955-1987. p. 31. IIASA, Austria.
- Oliver, M.A. (1997) Soil and human health: a review. *European Journal of Soil Science* 48: 573-592.
- Olmos, T. (1996) Panorama edáfico de la Comunidad de Madrid. *Tierra y Tecnología* 13: 25-31.
- Ortiz, I., Sanz,J., Dorado,M., Villar,S. (2007) Técnicas de recuperación de suelos contaminados. Madrid.
- Outridge, P.M., Noller, B.N. (1991) Accumulation of toxic trace elements by freshwater vascular plants. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 121: 1-63.
- Paces, T. (1998) Critical loads of trace elements in soils: a method of calculation. *Water Air and Soil Pollution* 105: 451-458.
- Paces, T., Corcimarú, S., Emmanuel, S., Erel, Y., Novak, M., Plyusnin, A., Veron, A., Wickham, S. (2002) Critical loads of hazardous trace elements in soil-water system. *Journal of Field Science* 1: 15-22.
- Pacyna, E.G., Pacyna,J.M., Fudala,J., Strzelecka-Jastrzab,E., Hlawiczka,S., Panasiuk,D., Nitter,S., Pregger,T., Pfeiffer,H., Friedrich,R. (2007) Current and future emissions of selected metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment* 41: 8557-8566.

- Palacios, H., Iribarren, I., Olalla, M.J., Cala, V. (2002) Lead poisoning of horses in the vicinity of a battery recycling plant. *The Science of the Total Environment* 290: 81-89.
- Papadopoulos, P., Rowell, D.L. (1988) The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. *Journal of Soil Science* 39: 23-36.
- Papassiopi, N., Tambouris, S., Kontopoulos, A. (1999) Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching. *Water Air and Soil Pollution* 109: 1-15.
- Park, J.H., Shin, W.S. (2006) Immobilization of Pb contaminated soil using modified clay. *Water Practice & Technology* 1: 1-10.
- Pérez del Villar, L., Quejido, A., Crespo, M.T., Sánchez, M., Cózar, J., Galán, M.P., Fernández-Díaz, M. (2002) Sequential leaching methods: review, previous experience and proposed method for Fe(III)-U(VI)-rich fracture filling materials. *Trends in Geochemistry* 2: 19-42.
- Pérez González, G. (2005) Disponibilidad de metales tóxicos en sitios contaminados. Aplicaciones y limitaciones de la fraccionación en la determinación de gradientes de polución. In Departamento de Química p. 378. Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona.
- Pérez, L., Moreno, A.M., González, J. (2000) Valoración de la calidad de un suelo en función del contenido y disponibilidad de metales pesados. *Edafología* 7: 113-120.
- Perez Sirvent, C. (1996) Errores de evaluación de riesgos en la movilización de metales pesados en suelos carbonatados. In II Congreso de Medio Ambiente pp. 1057-1078, Madrid (España).
- Péris Mendoza, M. (2006) Estudio de metales pesados en suelos bajo cultivos hortícolas de la provincia de Castellón. Servei de Publicacions Universitat de Valencia, Valencia.
- Persicani, D. (1995) Analysis of leaching behaviour of sludge-applied metals in two field soils. *Water Air and Soil Pollution* 83: 1-21.
- Petit, M.D., Rucandio, M.I. (1999) Sequential extractions for determination of cadmium distribution in coal fly ash, soil and sediment samples. *Analytica Chimica Acta* 401: 283-291.
- Pichtel, J., Kuroiwa, K., Sawyerr, H.T. (2000) Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contaminated sites. *Environ. Pollut.* 110: 171-178.
- Pisonero, L., Hernando, J., Palomar, M.L., Hernando, I. (1984) Factores ecológicos y datos analíticos de suelos desarrollados sobre materiales carbonatados y no carbonatados de Madrid. *An. Edafol. Agrobiol.* 43: 1597-1621.
- Plassard, F., Winiarski, T., Petit-Ramel, M. (2000) Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. *Journal of Contaminant Hydrology* 42: 99-111.
- Ponizovsky, A., Tsadilas, C.D. (2003) Lead(II) retention by Alfisol and clinoptilolite: cation balance and pH effect. *Geoderma* 115: 303-312.
- Porta, J., López-Acevedo, M. y Roquero, C. (1994) *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. Ediciones Mundi-Prensa.
- Posch, M., de Smet, P., Hettelingh, J-P, Downing, R.J. (1995) Calculation and mapping of critical thresholds in Europe. RIVM, Bilthoven.
- Posch, M., Hettelingh, J-P., de Smet, P., Downing, R.J. (1997) Calculation and Mapping of Critical Thresholds in Europe. RIVM, Bilthoven, The Netherlands.
- Posch, M., de Smet, P., Hettelingh, J-P, Downing, R.J. (2001) Modelling and mapping of critical thresholds in Europe. p. 188. RIVM, Bilthoven (The Netherlands).

Posch, M. (2002) Impacts of climate change on critical loads and their exceedances in Europe. *Environmental Science and Policy* 5: 307-317.

Posch, M., de Vries, W. (2009) Dynamic modelling of metals - Time scales and target loads. *Environmental Modelling & Software* 24: 86-95.

Probst, A., Liu, H., Fanjul, M., Liao, B., Hollande, E. (2009) Response of *Vicia faba* to metal toxicity on mine tailing substrate: Geochemical and morphological changes in leaf and root. *Environmental and Experimental Botany* 66: 297-308.

Pueyo, M., Sastre, J., Hernández, E., Vidal, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G. (2003) Prediction of trace elements mobility in contaminated soils by sequential extractions. *J. Environ. Qual.* 32: 2054-2066.

Pueyo, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G. (2004) Assessment of CaCl₂, NaNO₃ and NH₄NO₃ extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Analytica Chimica Acta* 504: 217-226.

Puls, R.W., Powell, R.M., Clark, D., Eldred, C.J. (1991) Effects of pH, solid/solution ratio, ionic strength, and organic acids on Pb and Cd sorption on kaolinite. *Water Air and Soil Pollution* 57-58: 423-430.

Qian, J., Shan, X., Wang, Z., Tu, Q. (1996) Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fraction of soils. *Science of the Total Environment* 187: 131-141.

Quevauviller, P., Lachica, M., Barahona, E., Rauret, G., Ure, A., Gomez, A., Muntau, H. (1996) Interlaboratory comparison of EDTA and DTPA procedures prior to certification of extractable trace elements in calcareous soil. *The Science of the Total Environment* 178: 127-132.

Quevauviller, P. (1998) Operational defined extraction procedures for soil and sediment analysis. I. Standardization. *Trends in analytical chemistry* 17: 289-298.

Quevauviller, P., Balabanis, P., Fragakis, C., Weydert, M., Oliver, M., Kaschl, A., Arnold, G., Kroll, A., Galbiati, L., Zaldivar, J.M., Bidoglio, G. (2005) Science-policy integration needs in support of the implementation of the EU Water Framework Directive. *Environmental Science and Policy*.

R.D. (140/2003) de 7 de febrero por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. BOE 45/2003 de 21 de febrero.

Rábago, I., Schmid, T., Sousa, M. (2000) A practical evaluation of the critical loads of Cd and Pb for various soils in the Autonomous Region of Madrid. In *Ad Hoc International expert group on effect-based critical limits for heavy metals* pp. 59-67, Bratislava (Slovak Republic).

Rademacher, P. (2001) Atmospheric heavy metals and forest ecosystems. p. 75. United Nations Economic Commission for Europe, Geneva.

Rajaie, M., Karimian, N., Maftoun, M., Yasrebi, J., Assad, M.T. (2006) Chemical forms of cadmium in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium-enriched compost and incubation time. *Geoderma* 136: 533-541.

Ramos, L., Hernández, M., González, M.J. (1994) Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Doñana National Park. *J. Environ. Qual.* 23: 50-57.

Rauret, G. (1998) Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta* 46: 449-455.

Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, Ph. (1999) Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference material. *Journal of environmental Monitoring* 1: 57-61.

Reinerio, J., Garcia de Viedma, M., Llamas, M.R., Monturiol, F., de Nicolás, J.P., Notario, A., Pedraza, I., Ramos, A., Rivas, S., Valenzuela, M. (1987) La naturaleza en Madrid. Consejería de Agricultura y Ganadería de la Comunidad de Madrid.

Remon, E., Bouchardon, J-L., Cornier, B., Guy, B., Leclerc, J-C., Faure, O. (2005) Soil characteristics, heavy metal availability and vegetation recovery at a former metallurgical landfill: Implications in risk assessment and site restoration. *Environ. Pollut.* 137: 316-323.

Renella, G., Adamo, P., Bianco, M.R., Landi, L., Violante, P., Nannipieri, P. (2004) Availability and speciation of cadmium added to a calcareous soil under various managements. *European Journal of Soil Science* 55: 123-133.

Rieuwerts, J.S., Thornton, I., Farago, M.E., Ashmore, M.R. (1998a) Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical load approach for metals. *Chemical Speciation and Bioavailability* 10: 61-75.

Rieuwerts, J., Thornton, I., Farago, M., Ashmore, M. (1998b) Quantifying the influence of soil properties on the solubility of metals by predictive modelling of secondary data. *Chemical Speciation and Bioavailability* 10: 83-94.

Rieuwerts, J.S., Ashmore, M.R., Farago, M.E., Thornton, I. (2006) The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zinc in upland and moorland soils. *Science of the Total Environment* 366: 864-875.

Rivas-Martínez, S. (1987) Memoria del mapa de series de vegetación de España. ICONA.

Rivero, C., Rábago, I., Sousa, M., Lorente, M., Schmid, T. (1996) Cálculo y cartografía de cargas críticas para España. CIEMAT.

Rodríguez, J., Mariño, M. (1980) Estudio de la contaminación de suelos y plantas por metales pesados en los entornos de las autopistas que confluyen en Madrid. III. Contaminación de plantas. *An. Edafol. Agrobiol.* 39: 2117-2127.

Rodríguez Sanchidrián, J., Cala Rivero, V. (1987) Aplicación de modelos de regresión múltiple para evaluar la variabilidad estadística de contenidos de metales pesados en función de parámetros edáficos. *An. Edafol. Agrobiol.* 46: 549-557.

Rodríguez-Lado, L., Montanarella, L., Macías, F. (2007) Evaluation of the sensitivity of European Soils to the deposition of Acid Compounds: Different approaches provide different results. *Water Air and Soil Pollution* 185: 293-303.

Romero, F., Elejalde, C., Sabin, H. (1989) Efectos de la lluvia ácida: lixiviación de constituyentes en suelos contaminados. *An. Edafol. Agrobiol.* 48: 1-10.

Römken, P.F., Bril, J., Salomons, W. (1996) Interaction between Ca(2+) and dissolved organic carbon: implications for metal mobilization. *Applied geochemistry* 11: 109-115.

Römken, P., Salomons, W. (1998) Cd, Cu and Zn solubility in arable and forest soils: consequences of land use changes for metal mobility and risk assessment. *Soil Science* 163: 859-871.

Rooney, C.P., McLaren, R.G., Cresswell, R.J. (1999) Distribution and phytoavailability of lead in a soil contaminated with lead shot. *Water Air and Soil Pollution* 116: 535-548.

Rosa, E.V.C., Mater, L., Souza-Sierra, M.M., Rörig, L.R., Vieira, L.M., Radetski, M. (2007) Textile sludge application to non-productive soil: Physico-chemical and phytotoxicity aspects. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 68: 91-97.

Ross, S.M. (1994) Toxic Metals in soil-plant systems. John Wiley & Sons, Inc.

Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G. (2002) Comparison of leaching tests for the study of trace metals remobilisation in soils and sediments. *Journal of environmental Monitoring* 4: 1003-1009.

Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G. (2003) Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in analytical chemistry* 22: 152-159.

Salmasi, R., Tavassoli, A. (2005) Using different amendments to reduce heavy metals movement in soils. *International Journal of Environmental Science and Technology* 1: 295-300.

Salomons, W.S., W.M. (1995) *Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments*. Springer.

Sánchez, D.M., Quejido, A.J., Fernández, M., Hernández, C., Schmid, T., Millán, R., González, M., Aldea, M., Martín, R., Morante, R. (2005) Mercury and trace element fractionation in Almaden soils by application of different sequential extraction procedures. *Anal Bioanal Chem* 381: 1507-1513.

Sanchez Martín, M.J., Sánchez Camazano, M. (1996) Evaluación de la contaminación por cadmio y plomo en suelos urbanos u suburbanos de Salamanca y Valladolid. In *III Congreso de Medio Ambiente* pp. 1079-1089, Madrid.

Sanchez-Camazano, M., Sanchez-Martín, M.J., Lorenzo, L.F. (1998) Significance of soil properties for content and distribution of cadmium and lead in natural calcareous soils. *The science of the total environment* 218: 217-226.

Sánchez-Martín, M.J., Sánchez-Camazano, M. (1993) Adsorption and mobility of cadmium in natural, uncultivated soils. *J. Environ. Qual.* 22: 737-742.

Sanchidrián, I., Mariño, M. (1979) Estudio de la contaminación de suelos y plantas por metales pesados en los entornos de las autopistas que confluyen en Madrid. I. Autopistas de Barajas y Valencia. *An. Edafol. Agrobiol.* 38: 1377-1388.

Sanchidrián, J.R., Mariño, M. (1980) Estudio de la contaminación de suelos y plantas por metales pesados en los entornos de las autopistas que confluyen en Madrid. II. Contaminación de suelos. *An. Edafol. Agrobiol.* 39: 2101-2115.

Santa Cruz, F., Guillén, M.G., Fernández, F.G., Caro, M. (1984) Estimación de parámetros en isotermas de adsorción por el método simplex. Aplicación a la isoterma de Langmuir para la adsorción de fosfatos por suelos. *An. Edafol. Agrobiol.* 43: 361-376.

Sastre, J., Hernández, E., Rodríguez, R., Alcobé, X., Vidal, M., Rauret, G. (2004) Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident. *The Science of the Total Environment* 239: 261-281.

Sastre, J., Rauret, G., Vidal, M. (2007) Sorption-desorption tests to assess the risk derived from metal contamination in mineral and organic soils. *Environment International* 33: 246-256.

Sauerbeck, D.R. (1991) Plant, element and soil properties governing uptake and availability of heavy metals derived from sewage sludge. *Water Air and Soil Pollution* 57-58: 227-237.

Sauvé, S., McBride, M., Hendershot, W. (1997) Speciation of lead in contaminated soils. *Environ. Pollut.* 98: 149-155.

Sauvé, S., Dumestre, A., McBride, M., Hendershot, W. (1998) Derivation of soil quality criteria using predicted chemical speciation of Pb²⁺ and Cu²⁺. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17: 1481-1489.

Sauvé, S., Martínez, C.E., McBride, M., Hendershot, W. (2000a) Adsorption of free Lead (Pb²⁺) by pedogenic oxides, ferrihydrite and leaf compost. *Soil Science Society of America Journal* 64: 595-599.

- Sauvé, S., Norvell, W.A., McBride, M., Hendershot, W. (2000b) Speciation and complexation of cadmium in extracted soil solutions. *Environmental Science and Technology* 34: 291-296.
- Sauvé, S., Hendershot, W., Allen, H. (2000c) Soil solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden and organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34(7): 1125-1131.
- Sauvé, S., Manna, S., Turmel, M.C., Roy, A.G., Courchesne, F. (2003) Solid-solution partitioning of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in the organic horizons of a forest soil. *Environ. Sci. Technol.* 37: 5191-5196.
- Schulin, R., Geiger, G., Furrer, G. (1995) Heavy metal retention by soil organic matter under changing environmental conditions. In *Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments*. Edited by W. Salomons, W.M.S. Springer.
- Schulte, A., Beese, F. (1994) Isotherms of cadmium sorption density. *J. Environ. Qual.* 23: 712-718.
- Schwarz, A., Wilcke, W., Styk, J., Zech, W. (1999) Heavy metal release from soils in batch pHstat experiments. *Soil Science Society of America Journal* 63: 290-296.
- Semenzin, E., Temminghoff, E.J.M., Marcomini, A. (2007) Improving ecological risk assessment by including bioavailability into species sensitivity distributions: An example for plants exposed to nickel in soil. *Environ. Pollut.* 148: 642-647.
- Sena, M.M., Frighetto, R.T.S., Valarini, P.J., Tokeshi, H., Poppi, R.J. (2002) Discrimination of management effects on soil parameters by using principal component analysis: a multivariate analysis case study. *Soil & Tillage Research* 67: 171-181.
- Serrano, S., Garrido, F., Campbell, C.G., García-González, M.T. (2005) Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain. *Geoderma* 124: 91-104.
- Shaheen, S.M. (2009) Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. *Geoderma* 153: 61-68.
- Shaw, P.J.A. (2003) *Multivariate Statistics for the Environmental Sciences*. Oxford University Press.
- Shen, P., Huang, C., Ganguly, C., Gaboriault-Witcomb, S., Rabideau, A.J., Van Benschoten, J.E. (2001) Comparison of soluble and immobilized acetate for removing Pb from contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials B87*: 59-72.
- Sheppard, M., Thibault, D.H. (1990) Default soil solid/liquid partition coefficients, K_{ds}, for four major soil types: A compendium. *Health Physics* 59: 471-482.
- Shirvani, M., Shariatmadari, H., Kalbasi, M. (2007) Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: influence of organic ligands and aging. *Applied Clay Science* 37: 175-184.
- Shparyk, Y.S., Parpan, V.I. (2004) Heavy metal pollution and forest health in the Ukrainian Carpathians. *Environ. Pollut.* 130: 55-63.
- Sierra, M., Martínez, F.J., Aguilar, J. (2007) Baselines for trace elements and evaluation of environmental risk in soils of Almería (SE Spain). *Geoderma* 139: 209-219.
- Simón, M., Ortiz, I., García, I., Fernández, E., Fernández, J., Dorronsoro, C., Aguilar, J. (1998) El desastre ecológico de Doñana. *Edafología* 5: 153-161.
- Singh, B.R. (1997) Soil pollution and contamination. In *Methods for assessment of soil degradation*. Edited by R. Lal pp. 279-299. CRC Press, Boca Raton FL.
- Singh, S.P., Tack, F.M., Verloo, M.G. (1998) Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils. *Water Air and Soil Pollution* 102: 313-328.

- Sipos, P., Németh, T., Mohai, I., Dódy, I. (2005) Effect of soil composition on adsorption of lead as reflected by a study on a natural forest soil profile. *Geoderma* 124: 363-374.
- Sipos, P., Németh, K., Kis, V.K., Mohai, I. (2008) Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. *Chemosphere* 73: 461-469.
- Slootweg, J., Hettelingh, J.-P., Posch, M., Dutchak, S., Ilyin, J. (2005) Critical loads of cadmium, lead and mercury in Europe. p. 145. Netherlands Environmental Agency.
- Slootweg, J., Hettelingh, J.-P., Posch, M., Schütze, G., Spranger, T., deVries, W., Reinds, G.J., van 't Zelfde, M., Dutchak, S., Ilyin, J. (2007) European critical loads of cadmium, lead and mercury and their exceedances. *Water Air and Soil Pollution* 7: 371-377.
- Smolders, E., Brans, K., Földi, A., Merckx, R. (1999) Cadmium fixation in soils measured by isotopic dilution. *Soil Science Society of America Journal* 63: 78-85.
- Sonmez, O., Pierzynski, G.M. (2005) Phosphorus and manganese oxides effects on soil lead bioaccessibility: PBET and TCLP. *Water Air and Soil Pollution* 166: 3-16.
- Spark, K.M., Johnson, B.B., Wells, J.D. (1995a) Characterizing heavy-metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. *European Journal of Soil Science* 46: 621-631.
- Spark, K.M., Wells, J.D., Johnson, B.B. (1995b) Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. *European Journal of Soil Science* 46: 633-640.
- Sparks, D. (1995) *Environmental soil chemistry*. Academic Press, Inc., California.
- Sparks, D.L. (2001) Elucidating the fundamental chemistry of soils: past and recent achievements and future frontiers. *Geoderma* 100: 303-319.
- Sposito, G. (1989) *The chemistry of soils*. Oxford University Press.
- Stalikas, C., Pilidis, G., Tzouwara-Karayanni, S. (1999) Use of a sequential extraction scheme to assess the metal distribution in agricultural soils irrigated by lake water. *The Science of the Total Environment* 236: 7-18.
- Steinnes, E., Sjobakk, T.E., Donisa, C., Brännvall (2005) Quantification of pollutant lead in forest soils. *J. Environ. Qual.* 34: 1399-1404.
- Stigliani, W. (1995) Global perspectives and risk assessment. In *Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments*. Edited by W. Salomons, W.M.S. Springer.
- Strawn, D., Sparks, D.L. (2000) Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption in soil. *Soil Science Society of America Journal* 64: 144-156.
- Stuczynski, T.I., McCarty, G.W., Siebielec, G. (2003) Response of soil microbiological activities to cadmium, lead and zinc salt amendments. *J. Environ. Qual.* 32: 1346-1355.
- Sukreeyapongse, O., Holm, P.E., Strobel, B.W., Panichsakpatana, S., Magid, J., Bruun-Hansen, H.C. (2002) pH-dependent release of cadmium, copper and lead from natural and sludge-amended soils. *J. Environ. Qual.* 31: 1901-1909.
- Sun, B., Zhao, F.J., Lombi, E., McGrath, S.P. (2001a) Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environ. Pollut.* 113: 111-120.
- Sun, Y., Chi, P., Shiue, M. (2001b) Comparison of different digestion methods for total decomposition of siliceous and organic environmental samples. *Analytical Sciences* 17: 1395-1399.
- Sundqvist, G., Letell, M., Lidskog, R. (2002) Science and policy in air pollution abatement strategies. *Environmental Science and Policy* 5: 147-156.

- Tack, F., Verloo, M. (1999) Single extractions versus sequential extraction for the estimation of heavy metal fractions in reduced and oxidised dredged sediments. *Chemical Speciation and Bioavailability* 11: 43-50.
- Tack, F.M.G., Van Rast, E., Lievens, C., Vandenberghe, R.E. (2006) Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn. *Geoderma* 137: 83-89.
- Tariq, S.R., Shah, M.H., Shaheen, N., Khalique, A., Manzoor, S., Jaffar, M. (2006) Multivariate analysis of trace metals levels in tannery effluents in relation to soil and water: A case study from Peshawar, Pakistan. *Journal of Environmental Management* 79: 20-29.
- Temminghoff, E.J.M., Van der Zee, S.E.A.T.M., De Haan, F.A.M. (1995) Speciation and calcium competition effects on cadmium sorption by sandy soil at various pH. *European Journal of Soil Science* 46: 649-655.
- Templeton, D., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L., Muntau, H., Van Leeuwen, H., Lobinski, R. (2000) Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects and methodological approaches. *Pure and Applied Chemistry* 72: 1453-1470.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844-850.
- Teutsch, N., Erel, Y., Halicz, L., Banin, A. (2001) Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65: 2853-2864.
- Thakur, S.K., Tomar, N.K., Pandeya, S.B. (2006) Influence of phosphate on cadmium sorption by calcium carbonate. *Geoderma* 130: 240-249.
- Theodoratos, P., Papassiopi, N., Georgoudis, T., Kontopoulos, A. (2000) Selective removal of lead from calcareous polluted soils using the Ca-EDTA salt. *Water Air and Soil Pollution* 122: 351-368.
- Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M.R., Lofts, S., Hill, M.T.R., Farago, M.E., Thornton, I. (2003) The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environ. Pollut.* 125: 213-225.
- Tobías, E.J., Bech, J., Sánchez Algarra, P. (1997) Statistical approach to discriminate background and anthropogenic input of trace elements in soils of Catalonia, Spain. *Water Air and Soil Pollution* 100: 63-78.
- Tokahoglu, S., Kartal, S., Birol, G. (2003) Comparison of three sequential extraction procedures for partitioning of heavy metals in car park dusts. *Journal of Environmental Monitoring* 5: 468-476.
- Tóth, G., Montanarella, L., Rusco, E., ed. (2008) Threats to soil quality in Europe. European Communities, Italy.
- Tran, Y.T., Barry, D.A., Bajracharya, K. (2002) Cadmium sorption in sand. *Environment International* 28: 493-502.
- Tye, A., Young, S., Crout, N., Zhang, H., Preston, S., Barbosa-Jefferson, V., Davison, W., McGrath, S., Paton, G., Kilham, K., Resende, L. (2003) Predicting the activity of Cd²⁺ and Zn²⁺ in soil pore water from the radio-labile metal fraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 375-385.
- Tyler, G. (1989) Uptake, retention and toxicity of heavy metals in lichens. *Water Air and Soil Pollution* 47: 321-333.
- Tyler, G., Balsberg, A.M., Bengtsson, G., Baath, E., Tranvik, L. (1989) Heavy metal ecology of terrestrial plants, microorganisms and invertebrates. A review. *Water Air and Soil Pollution* 47: 189-215.

UBA (2004) Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads & levels and air pollution effects, risks and trends. UBA, Berlín.

UN-ECE (2004a) Clearing the air. 25 years of the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. United Nations Publication, Geneva.

UN-ECE (2004b) Handbook for the 1979 convention on long-range transboundary air pollution and its protocols. United Nations Publications.

Ure, A.M., Quevauviller, P.H., Muntau, H., Griepink, B. (1993) Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BRC of the Commission of the European Communities. *Inten. J. Environ. Anal. Chem.* 51: 135-151.

Ure, A.M. (1996) Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *The Science of the Total Environment* 178: 3-10.

Urzelai, A., Vega, M., Angulo, E. (2000) Deriving ecological risk-based soil quality values in the Basque Country. *The Science of the Total Environment* 247: 279-284.

USDA (1995) Soil survey laboratory information manual. p. 316. United States Department of Agriculture.

USEPA (1999) Understanding variation in partition coefficient, K_d values. Volume I: The K_d model, methods of measurements and application of chemical reaction code. p. 212. USEPA, Washington.

Van der Salm, C., de Vries, W. (2001) A review of the calculation procedure for critical acid loads for terrestrial ecosystems. *The Science of the Total Environment* 271: 11-25.

Vázquez Carranzo, I., Martín Rubí, J.A., Moreno García, A.M., González Parra, J. (2000) Calculation of reference values of trace elements in soils in the Community of Madrid (Spain). In *Third International Congress Man and Soil at the Third Millennium*. Edited by J.L. Rubio, R.P.C.M., S. Asins & V. Andreu pp. 1675-1684. Geoderma Ediciones, Valencia.

Vázquez, I., Martín, J.A., Moreno, A.M., González, J. (2000) Aplicación de fórmulas empíricas en el cálculo de valores de referencia de elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid. *Boletín Geológico y Minero* 111-5: 63-78.

Veeresh, H., Tripathy, S., Chaudhuri, D., Hart, B.R., Powell, M.A. (2003) Sorption and distribution of adsorbed metals in three soils of India. *Applied Geochemistry* 18: 1723-1731.

Vega, F.A., Covelo, E.F., Andrade, M.L. (2006) Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: influence of mine soils characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science* 298: 582-592.

Vega, F.A., Covelo, E.F., Andrade, M.L. (2009a) Hysteresis in the individual and competitive sorption of cadmium, copper and lead by various soil horizons. *Journal of Colloid and Interface Science* 331: 312-317.

Vega, F.A., Matías, J.M., Andrade, M.L., Reigosa, M.J., Covelo, E.F. (2009b) Classification and regression trees (CARTs) for modelling the sorption and retention of heavy metals by soil. *Journal of Hazardous Materials* 167: 615-624.

Vega, F.A., Covelo, E.F., Andrade, M.L. (2009c) The role of cation exchange in the sorption of cadmium, copper and lead by soils saturated with magnesium. *Journal of Hazardous Materials* 171: 262-267.

Vega, F.A., Andrade, M.L., Covelo, E.F. (2010) Influence of soil properties on the sorption and retention of cadmium, copper and lead, separately and together, by 20 soil horizons: Comparison of linear regression and tree regression analyses. *Journal of Hazardous Materials* 174: 522-533.

- Vera, J.A. (2004) Geología de España. Instituto Geológico y Minero de España.
- Vidal, J., Pérez-Sirvent,C., Martínez-Sanchez,M.J., Navarro,M.C. (2005) Origin and behaviour of heavy metals in agricultural Calcaric Fluvisols in semiarid conditions. *Geoderma* 121: 355-367.
- Vidal, M., Santos,M.J., Abrao,T., Rodríguez,J., Rigol,A. (2009) Modeling competitive metal sorption in mineral soil. *Geoderma* 149: 189-198.
- Vig, K., Mgharaj,M., Sethunathan,N., Naidu,R. (2003) Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: a review. *Advances in Environmental Research* 8: 121-135.
- Violante, A., Ricciardella,M., Pigna,M. (2003) Adsorption of heavy metals on mixed Fe-Al oxides in the absence or presence of organic ligands. *Water Air and Soil Pollution* 145: 289-306.
- Voegelin, A., Kretzschmar,R. (2003) Modelling sorption and mobility of cadmium and zinc in soils with scaled exchange coefficients. *European Journal of Soil Science* 54: 387-400.
- Voegelin, A., Bartmettler,K., Kretzschmar,R. (2003) Heavy metal release from contaminated soils: comparison of column leaching and batch extraction results. *J. Environ. Qual.* 32: 865-875.
- Wahba, M.M., Zaghoul,A.M. (2007) Adsorption characteristics of some heavy metals by some soil minerals. *Journal of Applied Science Research* 3: 421-426.
- Walker, D.J., Clemente, R., Roig, A., Bernal, M.P. (2003) The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils. *Environ. Pollut.* 122: 303-312.
- Walter, I., Cuevas, G. (1999) Chemical fractionation of heavy metals in a soil amended with repeated sewage sludge application. *The Science of the Total Environment* 226: 113-119.
- Wang, E., Benoit, G. (1997) Fate and transport of contaminant lead in spodosols: a simple box model analysis. *Water Air and Soil Pollution* 95: 381-397.
- Wang, Z., Shan,X., Zhang,S. (2002) Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rhizosphere and bulk soils. *Chemosphere* 46: 1163-1171.
- Wang, X., Shan,X., Zhang,S., Wen,B. (2004) A model for evaluation of the phytoavailability of trace elements to vegetables under field conditions. *Chemosphere* 55: 811-822.
- Watmough, S.A., Hutchinson,T.C. (2004) The quantification and distribution of pollution Pb at a woodland in rural south central Ontario, Canada. *Environ. Pollut.* 128: 419-428.
- Watmough, S.A., Dillon,P.J., Epova,E.N. (2005) Metal partitioning and uptake in central Ontario forests. *Environ. Pollut.* 134: 493-502.
- WHO (2007) Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution. p. 144. World Health Organization, Germany.
- Wilkins, B.J., Brummel,N., Loch,J.P.G. (1998) Influence of pH and zinc concentration on cadmium sorption in acid, sandy soils. *Water Air and Soil Pollution* 101: 349-362.
- Yanai, R.D., Ray,D.G., Siccama,T.G. (2004) Lead reduction and redistribution in the forest floor in New Hampshire Norther Hardwoods. *J. Environ. Qual.* 33: 141-148.
- Yaron, B.C., R.; Prost,R. (1996) Soil pollution. Processes and dynamics. Springer.
- Yelpatyevsky, P.V., Arghanova,V.S., Lutsenko,T.N. (1995) Heavy metals in polluted ecosystems of an oak forest. *The Science of the Total Environment* 162: 13-18.

- Yin, Y., Impellitteri, C.A., You, S., Allen, H.E. (2002) The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. *The Science of the Total Environment* 287: 107-119.
- Yong, R.N., Warkentin, B.P., Phadungchewit, Y., Galvez, R. (1990) Buffer capacity and lead retention in some clay materials. *Water Air and Soil Pollution* 53: 53-67.
- Yongming, H., Peixuan, D., Junji, C., Posmentier, E.S. (2006) Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *Science of the Total Environment* 355: 176-186.
- You, S.-J., Yin, Y., Allen, H.E. (1999) Partitioning of organic matter in soils: effects of pH and water/soil ratio. *The Science of the Total Environment* 227: 155-160.
- Zalidis, G.S., S., Takavakoglou, V., Eskridge, K., Misopolinos, N. (2002) Impacts of agricultural practices on soil and water quality in the Mediterranean region and proposed assessment methodology. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 88: 137-146.
- Zaman, M.I., Mustafa, S., Khan, S., Xing, B. (2009) Heavy metal desorption kinetic as affected by anions complexation onto manganese dioxide surfaces. *Chemosphere* 77: 747-755.
- Zhang, Y. (2003) 100 years of Pb deposition and transport in soils in Champaign, Illinois, U.S.A. *Water Air and Soil Pollution* 146: 197-210.
- Zheng, C., Bennet, G.D. (1995) *Applied contaminant transport modeling*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Zhenghua, W., Jun, L., Hongyan, G., Xiaorong, W., Chunseng, Y. (2001) Adsorption isothermas of lanthanum to soil constituents and effects of pH, EDTA and fulvic acids on adsorption of lanthanum onto goethite and humic acid. *Chemical Speciation and Bioavailability* 13: 75-81.
- Zhu, C. (2003) A case against K_d-based transport models: natural attenuation at a mill tailings site. *Computers and Geosciences* 29: 351-359.
- Zwonitzer, J., Pierzynski, G., Hettiarachchi, G.M. (2003) Effects of phosphorous additions on lead, cadmium and zinc bioavailabilities in a metal-contaminated soil. *Water Air and Soil Pollution* 143: 193-209.

ANEXOS

Anexo I

Tabla I-1a: Resultados analíticos de las características edáficas por muestra de suelo (Id)

Identificador (Id)	Localización	Zona	Término Municipal	Color		FeAmrf 0/00	FeCrst 0/00	MnAmrf 0/00	MnCrst 0/00
				Campo	Seco				
5	Oeste CAM	1	Chapinería	10 YR 5/3	10 YR 6/3	0,069	0,449	0,014	0,001
27	Oeste CAM	1	Sevilla la Nueva	10 YR 4/3	10 YR 5/3	0,035	0,169	0,006	0,001
37	Oeste CAM	1	Villamanta	10 YR 4/3	10 YR 6/4	0,083	0,096	0,013	0,001
46	Oeste CAM	1	Aldea del Fresno	10 YR 4/6	10 YR 5/3	0,117	0,158	0,010	0,001
47	Oeste CAM	1	San Martín de Valdeiglesias	7,5 YR 4/4	10 YR 5/3	0,140	0,776	0,029	0,002
48	Oeste CAM	1	Cenicientos	10 YR 5/3	10 YR 6/3	0,124	0,262	0,006	0,001
49	Oeste CAM	1	Cenicientos	10 YR 3/6	10 YR 4/3	0,108	0,132	0,023	0,001
51	Oeste CAM	1	San Martín de Valdeiglesias	10 YR 5/3	10 YR 5/3	0,087	0,926	0,014	0,002
52	Oeste CAM	1	Pelayos de la Presa	10 YR 4/3	10 YR 4/3	0,110	0,581	0,017	0,002
53	Oeste CAM	1	Chapinería	10 YR 5/3	10 YR 5/3	0,089	0,143	0,006	0,001
54	Oeste CAM	1	Navas del Rey	10 YR 5/3	10 YR 5/3	0,063	0,478	0,008	0,001
55	Oeste CAM	1	Navas del Rey	10 YR 5/4	10 YR 5/4	0,060	0,734	0,007	0,001
103	Este CAM	2	Perales de Tajuña	10 YR 4/3	10 YR 4/2	0,072	0,169	0,009	0,002
105	Este CAM	2	Carabaña	5 YR 4/6	5 YR 4/6	0,106	0,947	0,028	0,004
107	Este CAM	2	Carabaña	5 YR 4/4	5 YR 4/4	0,136	2,318	0,060	0,007
109	Este CAM	2	Carabaña	7,5 YR 4/6	7,5 YR 3/4	0,124	1,129	0,031	0,004
113	Este CAM	2	Nuevo Baztán	5 YR 4/4	5 YR 4/6	0,087	1,146	0,027	0,004
117	Este CAM	2	Nuevo Baztán	10 YR 4/4	10 YR 4/3	0,022	0,169	0,009	0,002
119	Este CAM	2	Villar del Olmo	10 YR 5/3	10 YR 6/2	0,063	0,163	0,006	0,002
121	Este CAM	2	Ambite	10 YR 4/4	10 YR 4/3	0,094	0,465	0,022	0,003
123	Este CAM	2	Ambite	10 YR 3/4	10 YR 4/3	0,063	0,223	0,012	0,003
131	Este CAM	2	Valdaracete	7,5 YR 4/4	7,5 YR 4/4	0,058	1,095	0,013	0,004
132	Este CAM	2	Brea de Tajo	7,5 YR 4/4	7,5 YR 4/4	0,059	0,983	0,022	0,004
133	Este CAM	2	Carabaña	7,5 YR 4/4	7,5 YR 4/6	0,084	1,768	0,063	0,007

Tabla I-1b: Resultados analíticos de las características edáficas por muestra de suelo (Id)

Identificador (Id)	pH	pH	Arcilla	Limo	Arena			C	Na	K	Mg	Ca	∑ cat	CIC	Saturac	Carbonat	CalAct		
	H ₂ O	KCl	%	%	Total	Gruesa	Fina	%	-----cmol.kg ⁻¹ -----										
					%	%	%	%							%	%	%		
5	6,46	5,72	3,6	6,2	90,2	67,3	22,8	1,9	0,36	0,90	1,05	4,20	6,51	8,68	74,9	0,0	0,0		
27	5,67	4,35	14,9	4,9	80,2	65,1	15,2	0,4	0,13	0,38	3,38	9,42	13,31	18,71	71,2	0,0	0,0		
37	6,16	5,08	7,9	8,5	83,6	59,5	24,2	1,2	0,09	0,16	0,55	2,41	3,22	5,17	62,2	0,0	0,0		
46	5,63	4,27	6,2	8,0	85,8	56,8	29,0	0,8	0,30	0,13	1,33	3,69	5,45	9,83	55,5	0,0	0,0		
47	5,86	4,58	9,9	3,1	87,0	64,9	22,0	1,1	0,40	0,27	0,56	3,12	4,34	9,57	45,4	0,0	0,0		
48	5,53	4,16	5,8	9,1	85,0	60,5	24,6	1,1	0,44	0,21	0,88	3,16	4,69	11,13	42,1	0,0	0,0		
49	5,56	4,33	5,1	5,5	89,4	65,7	23,7	2,7	0,51	0,36	0,43	2,65	3,95	10,63	37,2	0,0	0,0		
51	6,12	4,6	2,0	4,6	93,4	66,8	26,6	1,2	0,18	0,23	0,81	3,66	4,88	9,93	49,2	0,0	0,0		
52	5,78	4,72	6,0	6,9	87,1	48,5	38,5	4,5	0,23	0,29	0,95	6,08	7,55	14,23	53,1	0,0	0,0		
53	5,89	4,45	8,0	11,3	80,8	49,7	31,0	1,6	0,19	0,17	0,35	1,47	2,17	5,01	43,3	0,0	0,0		
54	6,68	4,92	2,4	6,3	91,3	70,6	20,7	0,4	0,07	0,17	0,55	2,83	3,63	5,37	67,5	0,0	0,0		
55	5,99	4,31	3,3	6,2	90,4	60,3	30,1	0,6	0,08	0,30	0,31	1,48	2,17	5,77	37,6	0,0	0,0		
103	8,24	7,77	14,1	5,3	80,6	60,9	19,7	1,8	0,60	0,25	0,34	14,53	15,72	15,72	100,0	33,4	8,8		
105	7,58	6,39	32,5	11,3	56,3	1,4	54,9	1,5	0,90	0,39	1,43	23,23	25,96	25,96	100,0	0,0	0,0		
107	7,74	6,93	51,6	6,1	42,3	5,9	36,4	4,8	0,79	1,42	0,99	32,76	35,96	35,96	100,0	2,4	0,0		
109	7,92	7,2	32,8	9,1	58,0	6,7	51,3	3,2	0,85	1,09	0,88	31,23	34,06	34,06	100,0	1,2	0,0		
113	7,59	7,32	40,3	13,1	46,6	14,8	31,8	2,4	0,53	1,53	0,77	23,52	26,35	26,35	100,0	21,9	8,3		
117	7,71	7,41	29,5	13,9	56,6	17,4	39,2	2,6	0,81	0,58	1,17	23,21	25,77	25,77	100,0	63,4	14,9		
119	7,73	7,49	33,3	19,4	47,3	25,2	22,1	0,4	0,80	0,66	3,84	14,60	19,91	19,91	100,0	54,6	5,6		
121	7,6	7,25	41,3	18,8	39,9	12,0	27,9	3,2	0,79	1,28	1,50	27,86	31,43	31,43	100,0	27,6	7,4		
123	7,6	7,41	26,5	19,2	54,3	12,7	41,6	3,9	0,81	0,69	1,38	22,30	25,18	25,18	100,0	59,3	24,4		
131	8,43	7,53	28,1	15,7	56,1	28,6	27,6	2,0	0,07	0,97	0,81	19,64	21,49	21,49	100,0	35,3	11,0		
132	8,23	7,31	34,5	14,2	51,3	21,7	29,6	2,2	0,08	1,23	0,85	25,30	27,46	27,46	100,0	17,2	4,1		
133	8,31	7,44	31,1	13,8	55,1	19,9	35,2	2,3	0,08	1,30	0,66	21,84	23,88	23,88	100,0	15,4	2,5		

Tabla I-2: Estadísticos descriptivos totales y por zonas

Estadísticos descriptivos	24 muestras					12 muestras Zona Este					12 muestras Zona Oeste				
	n	Min	Max	Media	Error	n	Min	Max	Media	Error	n	Min	Max	Media	Error
pH (H ₂ O)	24	5,5	8,4	6,9	0,2	12	7,6	8,4	7,9	0,1	12	5,5	6,7	5,9	0,1
pH (KCl)	24	4,2	7,8	6,0	0,3	12	6,4	7,8	7,3	0,1	12	4,2	5,7	4,6	0,1
Materia orgánica (%)	24	0,7	8,3	3,4	0,4	12	0,8	8,3	4,3	0,6	12	0,7	7,7	2,5	0,6
Arena gruesa (%)	24	1,4	70,5	40,1	5,0	12	1,4	61,0	18,9	4,5	12	48,5	70,6	61,3	2,0
Arena fina (%)	24	15,1	54,8	30,2	2,0	12	19,7	54,9	34,8	3,1	12	15,2	38,5	25,7	1,7
Arena (%)	24	39,8	93,3	70,3	3,8	12	39,9	80,6	53,7	3,0	12	80,2	93,4	87,0	1,2
Limo (%)	24	3,1	19,4	10,0	1,0	12	5,3	19,4	13,3	1,4	12	3,1	11,3	6,7	0,6
Arcilla (%)	24	2,0	51,5	19,6	3,1	12	14,1	51,6	33,0	2,6	12	2,0	14,9	6,3	1,0
Na (cmol.kg ⁻¹)	24	0,1	0,9	0,4	0,1	12	0,1	0,9	0,6	0,1	12	0,1	0,5	0,2	0,0
K (cmol.kg ⁻¹)	24	0,1	1,5	0,6	0,1	12	0,3	1,5	1,0	0,1	12	0,1	0,9	0,3	0,1
Mg (cmol.kg ⁻¹)	24	0,3	3,8	1,1	0,2	12	0,3	3,8	1,2	0,3	12	0,3	3,4	0,9	0,2
Ca (cmol.kg ⁻¹)	12	1,5	9,4	3,7	0,6						12	1,5	9,4	3,7	0,6
Suma cationes (cmol.kg ⁻¹)	12	2,2	13,3	5,2	0,9						12	2,2	13,3	5,2	0,9
CIC (cmol.kg ⁻¹)	24	5,0	35,9	17,8	2,0	12	15,7	36,0	26,1	1,7	12	5,0	18,7	9,5	1,2
Saturación (%)	24	37,2	100	76,6	5,2	12	100	100	100	0,0	12	37,2	74,9	53,3	3,8
Carbonatos (%)	12	0,0	63,3	13,8	4,3	12	0,0	63,4	27,6	6,5					
Caliza activa (%)	12	0,0	24,3	3,6	1,3	12	0,0	24,4	7,3	2,1					
Fe amorfo (0/00)	24	0,0	0,1	0,1	0,0	12	0,0	0,1	0,1	0,0	12	0,0	0,1	0,1	0,0
Fe cristalino (0/00)	24	0,1	2,3	0,6	0,1	12	0,2	2,3	0,9	0,2	12	0,1	0,9	0,4	0,1
Mn amorfo (0/00)	24	0,0	0,1	0,0	0,0	12	0,0	0,1	0,0	0,0	12	0,0	0,0	0,0	0,0
Mn cristalino (0/00)	24	0,0	0,0	0,0	0,0	12	0,0	0,0	0,0	0,0	12	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla I-3: Correlaciones significativas entre características edáficas de las 24 muestras (Oeste+Este)

Oeste +Este	pH KCl	Carbono	Arena G	Arena F	Limo	Arcilla	Arena	Na	K	Mg	Ca	Σ cati	CIC	Saturac	Fe amrf	Fe crst	Mn amrf	Mn crst
pH H ₂ O	,969(**)	0,349	-,758(**)	0,373	,608(**)	,792(**)	-,806(**)	0,373	,703(**)	0,057	,846(**)	,835(**)	,750(**)	,933(**)	-0,262	,467(*)	,408(*)	,731(**)
pH KCl		,426(*)	-,778(**)	0,353	,671(**)	,816(**)	-,842(**)	,492(*)	,726(**)	0,142	,856(**)	,855(**)	,779(**)	,951(**)	-0,267	0,36	0,358	,679(**)
Carbono			-,564(**)	,535(**)	0,211	,503(*)	-,466(*)	,434(*)	,534(**)	-0,206	,592(**)	,573(**)	,617(**)	0,372	0,272	,420(*)	,518(**)	,580(**)
Arena G				-,735(**)	-,699(**)	-,922(**)	,936(**)	-,611(**)	-,725(**)	-0,184	-,924(**)	-,925(**)	-,902(**)	-,800(**)	-0,031	-,502(*)	-,511(*)	-,753(**)
Arena F					0,295	,457(*)	-,450(*)	,498(*)	0,286	-0,14	,575(**)	,553(**)	,557(**)	0,38	0,241	0,393	0,4	,505(*)
% Limo						,617(**)	-,768(**)	0,338	,489(*)	0,341	,557(**)	,575(**)	,517(**)	,625(**)	-0,329	-0,018	0,004	0,299
% Arcilla							-,978(**)	,561(**)	,831(**)	0,276	,948(**)	,957(**)	,937(**)	,849(**)	0,004	,569(**)	,570(**)	,799(**)
% Arena								-,547(**)	-,807(**)	-0,315	-,920(**)	-,932(**)	-,900(**)	-,857(**)	0,084	-,458(*)	-,465(*)	-,730(**)
Na									0,271	0,28	,582(**)	,603(**)	,611(**)	,494(*)	0,223	0,025	0,178	0,264
K										0,064	,811(**)	,812(**)	,796(**)	,717(**)	-0,003	,670(**)	,642(**)	,808(**)
Mg											0,164	0,238	0,263	0,293	-0,305	-0,218	-0,21	-0,11
Ca												,997(**)	,980(**)	,891(**)	-0,026	,564(**)	,557(**)	,811(**)
Σ cationes													,986(**)	,898(**)	-0,041	,540(**)	,537(**)	,791(**)
CIC														,831(**)	0,032	,548(**)	,556(**)	,783(**)
Saturacion															-0,286	0,375	0,364	,672(**)
Fe amrf																0,335	,465(*)	0,238
Fe crst																	,857(**)	,885(**)
Mn amrf																		,879(**)

***: La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral)

** : La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral)

* : La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral)

Tabla I-4: Correlaciones significativas entre características edáficas de las 12 muestras de la zona Oeste

Oeste	pH KCl	Carbono	Arena G	Arena F	Limo	Arcilla	Arena	Na	K	Mg	Ca	∑ cat	CIC	Sat	Fe amrf	Fe crst	Mn amrf	Mn crst
pH H ₂ O	,776(**)	-0,215	0,438	-0,175	-0,109	-0,479	0,477	-0,492	0,283	-0,266	-0,224	-0,24	-0,546	0,553	-0,462	0,328	-0,102	-0,099
pH KCl		0,164	0,269	-0,12	-0,09	-0,26	0,276	-0,126	,646(*)	-0,119	0,003	0,007	-0,275	,683(*)	-0,271	0,112	0,159	0,049
% C			-0,496	,632(*)	0,053	-0,129	0,084	0,342	0,218	-0,206	0,129	0,069	0,253	-0,17	0,347	0,03	0,424	0,536
Arena G				-,801(**)	-,649(*)	-0,185	0,511	0,08	0,334	0,131	0,06	0,107	-0,002	0,327	-0,297	0,241	0,179	-0,176
Arena F					0,41	-0,373	0,105	-0,042	-0,224	-0,473	-0,293	-0,36	-0,189	-0,447	0,366	0,198	0,006	0,49
Limo						-0,056	-0,489	-0,119	-0,296	-0,237	-0,359	-0,351	-0,387	-0,12	0,058	-,597(*)	-,588(*)	-0,501
Arcilla							-,843(**)	-0,009	-0,086	,674(*)	,588(*)	,605(*)	0,554	0,188	-0,073	-0,418	0,011	-0,164
Arena								0,072	0,234	-0,461	-0,321	-0,34	-0,275	-0,1	0,032	,686(*)	0,307	0,413
Na									0,295	-0,136	-0,078	-0,024	0,237	-0,346	,696(*)	-0,134	0,562	0,261
K										0,195	0,266	0,329	0,19	0,433	-0,295	0,101	0,169	0,048
Mg											,919(**)	,947(**)	,809(**)	0,553	-0,445	-0,259	-0,31	-0,248
Ca												,991(**)	,908(**)	0,55	-0,335	-0,084	-0,099	0,042
∑ cationes													,905(**)	0,563	-0,35	-0,132	-0,118	-0,022
CIC														0,195	-0,042	-0,059	0,066	0,178
Saturacion															-0,547	-0,172	-0,237	-0,257
Fa amrf																0,066	,588(*)	0,555
Fe crst																	0,315	,682(*)
Mn amrf																		,703(*)

***: La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral)

**: La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral)

*: La correlación es significante al nivel 0,05 (bilateral)

Tabla I-5: Correlaciones significativas entre características edáficas de las 12 muestras de la zona Este

Este	pH KCl	C	Arena G	Arena F	Limo	Arcilla	Arena	Na	K	Mg	Ca	∑ cat	CIC	Carbonatos	Caliza Activa	Fe amrf	Fe crst	Mn amrf	Mn crst		
pH H2O	0,497	-0,254	,595(*)	-0,384	-0,221	-0,444	0,49	-,828(**)	0,026	-0,422	-0,293	-0,397	-0,397	-0,116	-0,151	-0,208	0,214	0,103	0,26		
pH KCl		-0,17	,755(**)	-,733(**)	0,186	-0,516	0,367	-0,396	-0,048	-0,053	-0,53	-0,551	-0,551	,611(*)	0,487	-0,571	-0,395	-0,388	-0,296		
Carbono			-0,424	0,317	-0,235	0,471	-0,305	0,229	0,446	-0,424	,776(**)	,736(**)	,736(**)	-0,202	0,14	0,428	0,429	0,458	0,46		
Arena G				-,744(**)	-0,209	-,716(**)	,722(**)	-0,346	-0,419	-0,157	-,731(**)	-,788(**)	-,788(**)	0,355	0,216	-0,439	-0,402	-0,417	-0,348		
Arena F					-0,167	0,172	-0,074	0,401	-0,057	-0,158	0,548	0,529	0,529	-0,407	-0,172	0,39	0,25	0,305	0,224		
Limo						0,032	-0,485	-0,082	0,068	0,571	-0,246	-0,15	-0,15	,580(*)	0,494	-0,489	-0,438	-0,397	-0,407		
Arcilla							-,890(**)	0,157	,746(**)	0,156	,727(**)	,797(**)	,797(**)	-0,427	-0,423	0,544	,619(*)	0,556	0,54		
Arena								-0,1	-,684(*)	-0,397	-0,524	-,629(*)	-,629(*)	0,108	0,144	-0,252	-0,342	-0,305	-0,287		
Na									-0,363	0,395	0,211	0,298	0,298	0,1	0,062	0,291	-0,325	-0,198	-0,368		
K										-0,22	,615(*)	,619(*)	,619(*)	-0,421	-0,302	0,395	,678(*)	,611(*)	,683(*)		
Mg											-0,314	-0,144	-0,144	0,401	0,016	-0,14	-0,382	-0,351	-0,439		
Ca														,984(**)	,984(**)	-,579(*)	-0,351	,622(*)	,592(*)	,577(*)	0,558
∑ cationes														1,000(**)	-0,528	-0,359	,631(*)	0,549	0,542	0,505	
CIC															-0,528	-0,359	,631(*)	0,549	0,542	0,505	
Carbonatos															,836(**)	-,830(**)	-,748(**)	-,707(*)	-,702(*)		
CalizaActiva																-,669(*)	-,608(*)	-,587(*)	-0,545		
Fe amrf																	,657(*)	,669(*)	,620(*)		
Fe crst																		,910(**)	,975(**)		
Mn amrf																			,960(**)		

***: La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral)

**: La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral)

*: La correlación es significante al nivel 0,05 (bilateral)

Anexo II

Tabla II-1: Sorción de Pb añadido por muestra de suelo (Id) en peso y porcentaje

Id	Sorción de Pb añadido (mg kg ⁻¹)							Sorción de Pb añadido (%)						
	Pb50	Pb100	Pb200	Pb400	Pb500	Pb600	Pb700	Pb50	Pb100	Pb200	Pb400	Pb500	Pb600	Pb700
5					4886	5838	6761					98	97	97
27					4126	5343	6162					83	89	88
37	500	997	1909	2902	3072	3570	3575	100	100	95	73	61	60	51
46	500	997	1936	3408	3765	4641	5084	100	100	97	85	75	77	73
47	500	1000	1979	3481	3851	3993	4366	100	100	99	87	77	67	62
48	500	996	1925	3244	3423	4020	4485	100	100	96	81	68	67	64
49	500	1000	1989	3329	3423	3957	4246	100	100	99	83	68	66	61
51	500	999	1981	3500	4145	5019	4892	100	100	99	88	83	84	70
52	500	1000	1998	3954	4858	5892	6832	100	100	100	99	97	98	98
53	500	993	1746	2166	2540	2832	2617	100	99	87	54	51	47	37
54					2777	3732	4054					56	62	58
55					3414	3075	3072					68	51	44
103	500	1000	2000	3994	4998	5999	6998	100	100	100	100	100	100	100
105	500	1000	2000	3991	4997	5990	6993	100	100	100	100	100	100	100
107	500	1000	2000	3996	4999	6000	7000	100	100	100	100	100	100	100
109	500	1000	2000	3992	4998	5999	7000	100	100	100	100	100	100	100
113	500	1000	2000	3998	4998	5998	7000	100	100	100	100	100	100	100
117	500	1000	2000	3997	4998	5999	7000	100	100	100	100	100	100	100
119					4998	6000	6997					100	100	100
121	500	1000	2000	4000	4998	5999	7000	100	100	100	100	100	100	100
123	500	1000	2000	4000	4998	5999	7000	100	100	100	100	100	100	100
131					4998	5999	6996					100	100	100
132					4999	5999	7000					100	100	100
133					4999	5998	6999					100	100	100

Tabla II-2: Distribución de Pb sorbido (mg kg^{-1}) entre las fracciones de la extracción secuencial (F1, F2, F3, F4 y Residual) para las contaminaciones Pb50, Pb100, Pb200, Pb400, Pb500, Pb600 y Pb700

Id	Pb50					Pb100					Pb200					Pb400					Pb500	Pb600	Pb700
	F1	F2	F3	F4	Res	F1	F2	F3	F4	Res	F1	F2	F3	F4	Res	F1	F2	F3	F4	Res	F1	F1	F1
5																					3405	3355	4407
27																					4089	4248	5097
37	324	100	50	8	18	622	129	49	7	189	1512	235	76	13	73	2367	522	269	24	2538	1699	2740	
46	380	68	30	6	16	643	98	37	6	214	1480	199	51	11	195	2776	457	188	24	3557	3398	4330	
47	261	116	83	17	22	470	155	94	17	265	1307	395	173	30	74	2432	780	390	57	2812	2074	2644	
48	307	92	53	10	38	514	130	62	10	280	1372	292	171	28	63	2399	565	269	36	3146	2520	3391	
49	285	108	78	13	17	503	152	93	11	240	961	315	147	22	544	2539	694	323	45	2751	2376	3008	
51	251	123	66	17	43	514	162	78	18	227	1231	410	150	30	159	2539	780	309	59	2842	2506	3315	
52	214	126	91	26	43	445	165	128	32	230	1166	423	217	51	141	2378	985	484	125	3344	3514	4618	
53	335	87	43	6	29	610	125	53	6	200	1328	264	84	11	60	1689	382	148	16	2250	1454	2146	
54																					2630	2074	2912
55																					2280	1915	2280
103	10	286	152	22	6	32	545	203	32	189	111	1069	678	54	88	312	2744	968	282	730	893	1150	
105	54	186	159	93	2	150	319	210	97	224	818	614	452	192	0	1899	1560	780	498	2478	2772	3813	
107	10	136	198	142	3	37	299	318	147	199	126	703	853	316	1	732	1743	1574	726	1224	1411	2117	
109	9	181	181	115	3	31	328	283	169	189	122	762	740	316	59	662	1894	1453	834	1034	1238	1820	
113	5	156	183	57	20	19	390	301	81	208	67	800	879	153	102	317	2502	1318	484	608	619	1150	
117	10	221	166	17	17	26	455	268	32	219	100	925	841	59	75	301	2394	1372	269	684	742	1130	
119																					1003	979	1600
121	11	191	167	47	17	31	390	286	75	218	116	838	853	122	72	516	2303	1278	377	920	850	1427	
123	10	186	167	17	24	30	441	289	23	217	90	840	941	45	83	382	2174	1506	215	585	770	1092	
131																					904	864	1427
132																					1072	1073	1945
133																					605	922	1447

Tabla II-3a: Valores medios de Pb sorbido (mg kg^{-1}) y distribución entre las fracciones de la extracción secuencial, para las contaminaciones Pb50, Pb100, Pb200 y Pb400

Plomo mg/kg	Pb50				Pb100				Pb200				Pb400			
	Oeste		Este		Oeste		Este		Oeste		Este		Oeste		Este	
	Pb	Error	Pb	Error	Pb	Error	Pb	Error	Pb	Error	Pb	Error	Pb	Error	Pb	Error
Sorción	500	0,0	500	0,0	998	0,9	1.000	0,0	1.933	29,1	2.000	0,0	3.382	186,0	4.000	0,0
F1	295	18,7	15	5,7	540	26,4	44	15,1	1.295	62,7	194	89,5	2.390	110,8	640	189,1
F2	103	7,0	193	16,0	139	8,2	396	29,2	317	30,0	819	48,9	646	70,7	2.164	142,5
F3	62	7,5	172	5,2	74	10,6	270	14,8	134	20,2	780	55,1	298	37,8	1.281	96,7
F4	13	2,4	64	16,9	13	3,1	82	19,1	24	4,8	157	39,2	48	12,3	461	78,8

Tabla II-3b: Valores medios de Pb sorbido y obtenido en la etapa F1 para las contaminaciones Pb500, Pb600 y Pb700

Plomo	Pb500				Pb600				Pb700			
	Oeste		Este		Oeste		Este		Oeste		Este	
	Pb	Error	Pb	Error	Pb	Error	Pb	Error	Pb	Error	Pb	Error
Sorción	3.690	212,9	4.998	0,1	4.326	294,1	5.998	0,8	4.679	390,6	6.998	0,7
F1	2.970	159,1	987	148,4	2.594	245,7	1.094	164,9	3.407	281,7	1.677	217,2

Tabla II-4: Correlaciones entre Pb sorbido y características edáficas (Oeste+Este)

SORCIÓN	Zona Oeste + Zona Este						
	Pb 50	Pb 100	Pb 200	Pb 400	Pb 500	Pb 600	Pb 700
pH-H ₂ O	.(a)	,555(*)	0,492	,633(**)	,744(**)	,731(**)	,739(**)
pH-KCl	.(a)	,582(*)	,518(*)	,656(**)	,808(***)	,792(***)	,802(***)
Mat Org	.(a)	,513(*)	0,426	,510(*)	,528(**)	,508(*)	,512(*)
Arena Gruesa	.(a)	-0,418	-0,367	-,513(*)	-,695(***)	-,667(***)	-,680(***)
Arena Fina	.(a)	0,276	0,241	0,359	,412(*)	0,366	0,364
Limo	.(a)	0,035	0,022	0,138	,451(*)	,449(*)	,463(*)
Arcilla	.(a)	0,487	0,43	,556(*)	,715(**)	,699(**)	,717(**)
Arena	.(a)	-0,422	-0,371	-,506(*)	-,702(***)	-,688(***)	-,707(***)
Na	.(a)	,598(*)	,572(*)	,657(**)	,508(*)	,481(*)	,497(*)
K	.(a)	0,477	0,432	,522(*)	,687(***)	,660(***)	,671(***)
Mg	.(a)	0,3	0,409	0,48	0,301	0,372	0,379
Ca	.(a)	0,576(*)	0,538(*)	,670(**)	,786(***)	,780(***)	,793(***)
Σ cationes	.(a)	0,578(*)	0,543(*)	,673(**)	,800(***)	,797(***)	,811(***)
CIC	.(a)	,614(*)	,594(*)	,710(**)	,799(***)	,798(***)	,811(***)
Saturación	.(a)	,562(*)	,524(*)	,670(**)	,814(***)	,844(***)	,858(***)
Carbonatos	.(a)	0,354	0,324	0,41	,536(**)	,521(**)	,529(**)
Caliza activa	.(a)	0,331	0,303	0,383	,477(*)	,463(*)	,471(*)
Fe amorfo	.(a)	-0,06	-0,02	-0,089	-0,119	-0,158	-0,156
Fe cristalino	.(a)	0,38	0,36	0,408	,417(*)	0,367	0,357
Mn amorfo	.(a)	0,496	0,42	0,436	0,394	0,355	0,359
Mn cristalino	.(a)	,564(*)	,517(*)	,616(*)	,657(***)	,618(**)	,623(**)

*** La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral).

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

a No se puede calcular porque al menos una variable es constante.

Tabla II-5: Correlaciones entre Pb sorbido y características edáficas. Zona Oeste y Zona Este

SORCIÓN	Zona Oeste							Zona Este						
	Pb50	Pb100	Pb200	Pb400	Pb500	Pb600	Pb700	Pb50	Pb100	Pb200	Pb400	Pb500	Pb600	Pb700
pH-H ₂ O	.(a)	-0,03	-0,147	-0,119	-0,067	-0,003	-0,031	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	0,43	0,238	-0,092
pH-KCl	.(a)	0,222	0,067	0,103	0,334	0,364	0,356	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	0,466	,772(**)	0,395
Mat Org	.(a)	0,445	0,315	0,395	0,466	0,419	0,424	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	0,222	0,321	,646(*)
Arena Gruesa	.(a)	0,452	0,505	0,37	0,035	0,093	0,085	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	0,246	0,362	-0,087
Arena Fina	.(a)	-0,079	-0,109	0,048	0,123	-0,006	-0,04	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	-0,444	-0,612(*)	-0,143
Limo	.(a)	-,883(**)	-,810(*)	-,777(*)	-0,487	-0,394	-0,376	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	-0,232	0,106	0,032
Arcilla	.(a)	-0,172	-0,343	-0,335	0,03	0,077	0,135	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	0,227	0,051	0,301
Arena	.(a)	,726(*)	,781(*)	,753(*)	0,236	0,145	0,084	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	-0,092	-0,093	-0,278
Na	.(a)	0,321	0,363	0,276	0,253	0,18	0,222	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	-0,449	-0,19	-0,024
K	.(a)	,739(*)	0,597	0,558	,635(*)	0,551	,578(*)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	0,568	0,343	0,567
Mg	.(a)	0,11	0,372	0,448	0,403	0,561	,586(*)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	-0,157	0,017	-0,259
Ca	.(a)	0,594	0,673	,784(*)	,617(*)	,759(**)	,783(**)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	0,148	0,004	0,477
Suma cationes	.(a)	0,588	0,705	,804(*)	,613(*)	,750(**)	,779(**)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	0,136	0,021	0,465
CIC	.(a)	0,644	,753(*)	,803(*)	,627(*)	,704(*)	,729(**)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	0,136	0,021	0,465
Saturación	.(a)	0,006	0,057	0,13	0,33	0,544	0,563	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)
Carbonatos								.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	-0,141	0,419	0,147
Caliza activa								.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	-0,242	0,319	0,257
Fe amorfo	.(a)	0,353	0,401	0,392	0,027	-0,072	-0,063	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	0,118	-0,219	-0,025
Fe cristalino	.(a)	0,527	0,503	0,552	0,373	0,177	0,108	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	0,436	-0,052	0,089
Mn amorfo	.(a)	,838(**)	0,639	0,598	0,308	0,155	0,15	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	0,439	-0,074	0,159
Mn cristalino	.(a)	,773(*)	0,686	,770(*)	,580(*)	0,382	0,353	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	0,494	0,008	0,166

*** La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral).

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

a No se puede calcular porque al menos una variable es constante.

Tabla II-6: Correlaciones entre Pb obtenido en F1 y características edáficas (Zona Oeste + Zona Este)

Pb en F1	Zona Oeste + Zona Este						
	Pb50	Pb100	Pb200	Pb400	Pb500	Pb600	Pb700
pH-H ₂ O	-,953(***)	-,949(***)	-,916(***)	-,907(***)	-,884(***)	-,748(***)	-,725(***)
pH-KCl	-,961(***)	-,963(***)	-,950(***)	-,948(***)	-,900(***)	-,758(***)	-,740(***)
Mat Org	-,582(*)	-,566(*)	-,613(*)	-,507(*)	-,414(*)	-0,284	-0,27
Arena Gruesa	,805(***)	,803(***)	,743(**)	,705(**)	,731(***)	,581(**)	,545(**)
Arena Fina	-0,493	-0,465	-0,365	-0,301	-0,338	-0,204	-0,179
Limo	-0,471	-0,49	-0,494	-,579(*)	-,679(***)	-,633(**)	-,597(**)
Arcilla	-,842(***)	-,850(***)	-,816(***)	-,771(***)	-,746(***)	-,604(**)	-,574(**)
Arena	,833(***)	,845(***)	,817(***)	,801(***)	,788(***)	,660(***)	,626(**)
Na	-,842(***)	-,868(***)	-,815(***)	-,703(**)	-,415(*)	-0,308	-0,322
K	-,738(**)	-,751(**)	-,778(***)	-,711(**)	-,658(***)	-,527(**)	-,495(*)
Mg	-0,375	-0,382	-0,292	-0,208	0,077	0,206	0,199
Ca	-0,923(***)	-0,927(***)	-0,892(***)	-,824(***)	-,760(***)	-,581(**)	-,560(**)
Suma cationes	-0,919(***)	-0,924(***)	-,888(***)	-,817(***)	-,744(***)	-,559(**)	-,539(**)
CIC	-,892(***)	-,898(***)	-,862(***)	-,758(**)	-,664(***)	-,467(*)	-,453(*)
Saturación	-,938(***)	-,937(***)	-,890(***)	-,876(***)	-,767(***)	-,584(**)	-,557(**)
Carbonatos	-,620(*)	-,642(**)	-,680(**)	-,737(**)	-,723(***)	-,658(***)	-,682(***)
Caliza activa	-,580(*)	-,600(*)	-,638(**)	-,690(**)	-,667(***)	-,605(**)	-,637(**)
Fe amorfo	0,322	0,309	0,361	0,473	0,214	0,17	0,195
Fe cristalino	-0,431	-0,407	-0,35	-0,233	-0,354	-0,252	-0,225
Mn amorfo	-0,423	-0,412	-0,377	-0,22	-0,35	-0,248	-0,224
Mn cristalino	-,741(**)	-,733(**)	-,690(**)	-,581(*)	-,643(**)	-,491(*)	-,466(*)

*** La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral).

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

Tabla II-7: Correlaciones entre Pb obtenido en F1 y características edáficas (Zona Oeste y Zona Este)

Pb en F1	Zona Oeste							Zona Este						
	Pb 50	Pb 100	Pb 200	Pb 400	Pb 500	Pb 600	Pb 700	Pb 50	Pb 100	Pb 200	Pb 400	Pb 500	Pb 600	Pb 700
pH-H ₂ O	-0,178	0,188	0,31	-0,238	-0,304	-0,258	-0,187	-0,282	-0,253	-0,263	-0,29	-0,253	-0,222	-0,202
pH-KCl	-0,296	0,043	0,217	-0,125	0,013	0,038	0,149	-,808(*)	-,830(*)	-,826(*)	-,920(**)	-,875(***)	-,881(***)	-,901(***)
Mat Org	-0,643	-0,577	-0,648	-0,086	0,071	0,193	0,247	-0,498	-0,467	-0,507	-0,312	-0,198	-0,13	-0,15
Arena G	-0,112	-0,204	-0,21	0,532	0,088	0,044	0,001	-0,318	-0,322	-0,326	-0,471	-0,416	-0,418	-0,476
Arena F	-0,248	-0,105	-0,106	-0,245	-0,281	-0,142	-0,106	0,582	0,589	0,593	0,669	0,53	,623(*)	,585(*)
Limo	0,594	0,626	0,437	-0,582	-0,26	-0,304	-0,21	-0,042	-0,106	-0,095	-0,153	-0,22	-0,315	-0,25
Arcilla	0,229	0,142	0,376	-0,371	0,456	0,338	0,303	-0,056	-0,026	-0,029	0,161	0,196	0,141	0,25
Arena	-0,559	-0,527	-0,539	0,638	-0,258	-0,132	-0,151	0,067	0,066	0,065	-0,078	-0,071	0,021	-0,105
Na	-0,06	-0,438	-0,505	0,319	0,201	0,127	0,106	0,517	0,507	0,489	0,58	0,309	0,313	0,225
K	-,735(*)	-,820(*)	-,929(**)	0,164	0,344	0,415	0,406	-0,466	-0,436	-0,428	-0,254	-0,283	-0,304	-0,177
Mg	0,167	0,1	0,34	0,651	,863(**)	,825(**)	,787(**)	0,431	0,39	0,385	0,416	0,165	0,075	0,109
Ca	-0,596	-0,563	-0,216	0,465	,883(**)	,891(**)	,873(**)	-0,105	-0,07	-0,078	0,161	0,179	0,198	0,25
Σ cationes	-0,509	-0,534	-0,203	0,561	,911(***)	,907(***)	,882(***)	-0,094	-,0063	-0,07	0,165	0,197	0,2	0,261
CIC	-0,595	-,743(*)	-0,504	0,532	,850(***)	,852(***)	,802(**)	-0,094	-0,063	-0,07	0,165	0,197	0,2	0,261
Saturación	0,175	0,433	0,664	0,233	0,545	0,515	,597(*)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)
Carbonatos								-0,385	-0,451	-0,449	-0,616	-0,535	-,584(*)	-,627(*)
Caliza activa								-0,353	-0,409	-0,416	-0,559	-0,536	-0,543	-,606(*)
Fe amorfo	-0,104	-0,449	-0,071	0,359	-0,107	-0,203	-0,178	0,18	0,253	0,233	0,45	0,418	0,478	0,477
Fe cristalino	-,734(*)	-0,651	-0,227	0,2	-0,195	-0,091	-0,147	0,037	0,108	0,091	0,302	0,176	0,247	0,308
Mn amorfo	-0,535	-0,596	-0,499	0,337	-0,085	-0,096	-0,111	0,064	0,133	0,111	0,335	0,12	0,241	0,271
Mn cristalino	-,722(*)	-0,705	-0,316	0,368	0,04	0,12	0,102	-0,05	0,023	0,003	0,223	0,052	0,154	0,2

*** La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral).

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* La correlación es significante al nivel 0,05 (bilateral).

a No se puede calcular porque al menos una variable es constante.

Tabla II-8: Correlaciones significativas entre Pb obtenido en F2, F3 y F4 de la extracción secuencial y características edáficas (Oeste+Este)

Pb	Zona Oeste + Zona Este											
	F2				F3				F4			
	Pb 50	Pb 100	Pb 200	Pb 400	Pb 50	Pb 100	Pb 200	Pb 400	Pb 50	Pb 100	Pb 200	Pb 400
pH-H ₂ O	,861(***)	,926(***)	,935(***)	,929(***)	,924(***)	,899(***)	,910(***)	,897(***)	,600(*)	,671(**)	,649(**)	,795(***)
pH-KCl	,860(***)	,955(***)	,958(***)	,967(***)	,928(***)	,923(***)	,952(***)	,928(***)	,508(*)	,598(*)	,571(*)	,737(**)
Mat org	0,285	0,39	0,464	0,459	,633(**)	,679(**)	,613(*)	,676(**)	,513(*)	,522(*)	,523(*)	,539(*)
Arena G	-0,448	-605(*)	-629(**)	-662(**)	-847(***)	-874(***)	-810(***)	-844(***)	-737(***)	-776(***)	-767(***)	-828(***)
Arena F	0,246	0,282	0,3	0,295	,526(*)	,519(*)	0,41	0,494	,617(*)	,636(**)	,629(**)	,639(**)
Limo	0,304	0,488	0,433	0,486	0,429	,529(*)	,590(*)	,523(*)	0,017	0,115	0,08	0,203
Arcilla	0,474	,649(**)	,692(**)	,732(**)	,901(***)	,918(***)	,868(***)	,889(***)	,788(***)	,810(***)	,810(***)	,864(***)
Arena	-0,479	-674(**)	-697(**)	-744(**)	-873(***)	-913(***)	-885(***)	-886(***)	-673(**)	-716(**)	-707(**)	-784(***)
Na	,667(**)	,744(**)	,757(**)	,745(**)	,862(***)	,844(***)	,818(***)	,829(***)	,630(**)	,669(**)	,662(**)	,753(**)
K	0,312	,520(*)	,593(*)	,658(**)	,808(***)	,855(***)	,806(***)	,826(***)	,706(**)	,769(**)	,756(**)	,798(***)
Mg	0,153	0,261	0,26	0,296	0,373	0,436	0,416	0,426	0,281	0,291	0,278	0,306
Ca	-,801(*)	-,852(**)	-0,659	-0,645	,805(*)	,723(*)	0,238	0,604	,707(*)	,812(*)	,811(*)	,770(*)
∑ cationes	-,820(*)	-,855(**)	-0,672	-0,643	,795(*)	,738(*)	0,256	0,603	,745(*)	,748(*)	,782(*)	,737(*)
CIC	,557(*)	,687(**)	,749(**)	,766(**)	,934(***)	,948(***)	,891(***)	,931(***)	,807(***)	,860(***)	,847(***)	,910(***)
Saturación	,787(***)	,889(***)	,890(***)	,910(***)	,921(***)	,914(***)	,918(***)	,911(***)	,608(*)	,674(**)	,654(**)	,794(***)
Carbonatos	,685(**)	,792(***)	,742(**)	,736(**)	,534(*)	,585(*)	,710(**)	,632(**)	-0,157	-0,065	-0,086	0,113
Caliza act	,589(*)	,734(**)	,673(**)	,677(**)	,503(*)	,566(*)	,688(**)	,612(*)	-0,168	-0,088	-0,105	0,083
Fa amorfo	-,523(*)	-,549(*)	-0,468	-0,464	-0,207	-0,238	-0,357	-0,27	0,382	0,299	0,325	0,145
Fe cristalino	0,028	0,113	0,227	0,229	,539(*)	,510(*)	0,382	0,475	,866(***)	,787(***)	,823(***)	,729(**)
Mn amorfo	0,032	0,115	0,211	0,223	,561(*)	,525(*)	0,384	0,488	,862(***)	,777(***)	,812(***)	,718(**)
Mn cristalino	0,357	0,481	,567(*)	,583(*)	,828(***)	,811(***)	,714(**)	,784(***)	,925(***)	,896(***)	,915(***)	,907(***)

*** La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral).

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

a No se puede calcular porque al menos una variable es constante.

Tabla II-9: Correlaciones Pb obtenido en F2, F3 y F4 de la extracción secuencial y características edáficas. Zona Oeste

Pb	Zona Oeste											
	F2				F3				F4			
	Pb 50	Pb 100	Pb 200	Pb 400	Pb 50	Pb 100	Pb 200	Pb 400	Pb 50	Pb 100	Pb 200	Pb 400
pH-H ₂ O	0,366	0,234	0,181	0,054	0,004	-0,09	-0,194	0,012	0,059	0,092	-0,068	-0,015
pH-KCl	0,456	0,304	0,176	0,251	0,237	0,162	-0,032	0,325	0,231	0,279	0,126	0,235
Mat Org	0,538	0,568	0,502	0,666	0,674	,814(*)	0,602	0,681	,713(*)	,741(*)	0,705	,813(*)
Arena Gruesa	0,239	0,263	0,181	0,133	0,187	-0,029	0,091	0,082	-0,025	-0,158	-0,101	-0,215
Arena Fina	0,105	0,085	0,201	0,283	0,109	0,355	0,192	0,232	0,424	0,538	0,455	0,588
Limo	-0,651	-0,641	-0,672	-,707(*)	-0,68	-0,557	-0,492	-0,652	-0,604	-0,495	-0,454	-0,444
Arcilla	-0,218	-0,255	-0,239	-0,246	-0,04	-0,093	-0,154	-0,036	-0,21	-0,197	-0,224	-0,2
Arena	0,592	0,608	0,62	0,648	0,502	0,449	0,441	0,48	0,554	0,47	0,457	0,435
Na	-0,046	0,097	0,095	0,134	0,289	0,248	0,37	0,169	0,068	-0,043	0,117	0,009
K	0,706	,802(*)	0,678	,727(*)	,880(**)	,841(**)	,738(*)	,713(*)	0,67	0,568	0,6	0,591
Mg	-0,29	-0,348	-0,116	0,097	-0,268	-0,128	-0,046	0,043	0,1	0,167	0,187	0,215
Ca	0,463	0,411	0,557	,779(*)	0,512	0,654	0,607	,747(*)	,801(*)	,850(**)	,835(**)	,888(**)
Σ cationes	0,361	0,323	0,487	,724(*)	0,446	0,588	0,572	0,688	,734(*)	,774(*)	,782(*)	,822(*)
CIC	0,423	0,464	0,584	,759(*)	0,596	0,704	,755(*)	,715(*)	,750(*)	,734(*)	,815(*)	,786(*)
Saturación	-0,091	-0,276	-0,245	-0,041	-0,283	-0,258	-0,377	0,014	-0,052	0,055	-0,077	0,055
Carbonatos												
Caliza activa												
Fe amorfo	-0,032	0,016	0,189	0,252	0,284	0,272	0,409	0,34	0,233	0,176	0,29	0,197
Fe cristalino	,733(*)	0,698	,866(**)	,721(*)	0,585	0,549	0,608	0,591	,733(*)	0,693	0,653	0,586
Mn amorfo	0,597	0,603	0,548	0,619	,752(*)	0,621	0,452	0,668	0,527	0,417	0,361	0,397
Mn cristalino	0,663	0,619	,783(*)	,862(**)	,729(*)	,762(*)	0,647	,828(*)	,869(**)	,848(**)	,772(*)	,820(*)

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* La correlación es significante al nivel 0,05 (bilateral).

a No se puede calcular porque al menos una variable es constante.

Tabla II-10: Correlaciones entre Pb extraído en F2, F3 y F4 de la extracción secuencial y características edáficas. Zona Este

Pb	Zona Este											
	F2				F3				F4			
	Pb 50	Pb 100	Pb 200	Pb 400	Pb 50	Pb 100	Pb 200	Pb 400	Pb 50	Pb 100	Pb 200	Pb 400
pH-H ₂ O	,707(*)	0,512	0,637	0,4	-0,262	-0,463	-0,22	-0,192	-0,067	-0,012	-0,024	0,057
pH-KCl	0,575	,825(*)	,929(**)	,898(**)	-0,21	0,044	0,563	0,281	-0,659	-0,529	-0,559	-0,467
Mat Org	-0,584	-0,37	-0,205	-0,278	,736(*)	,828(*)	0,688	,882(**)	0,37	0,333	0,384	0,318
Arena G	,859(**)	,868(**)	,881(**)	,776(*)	-0,527	-0,535	-0,051	-0,333	-0,544	-0,534	-0,541	-0,474
Arena F	-0,441	-0,658	-,750(*)	-,816(*)	0,137	0,01	-0,392	-0,008	0,459	0,458	0,463	0,44
Limo	-0,185	0,068	-0,047	0,108	-0,194	0,295	0,437	0,207	-0,506	-0,437	-0,482	-0,505
Arcilla	-,890(**)	-,797(*)	-0,67	-0,497	,828(*)	,746(*)	0,29	0,469	0,668	0,619	0,646	0,571
Arena	,860(**)	0,675	0,609	0,393	-0,65	-,779(*)	-0,436	-0,498	-0,38	-0,365	-0,37	-0,295
Na	-0,23	-0,51	-0,542	-,772(*)	-0,029	-0,021	-0,293	0,044	0,331	0,299	0,302	0,229
K	-,776(*)	-0,549	-0,363	-0,107	,845(**)	,865(**)	0,562	0,627	0,472	0,543	0,531	0,528
Mg	-0,424	-0,425	-0,54	-0,516	-0,041	0,212	0,037	0,077	0,007	-0,038	-0,045	-0,142
Ca	-,801(*)	-,852(**)	-0,659	-0,645	,805(*)	,723(*)	0,238	0,604	,770(*)	,812(*)	,811(*)	,770(*)
Σ cationes	-,820(*)	-,855(*)	-0,672	-0,643	,795(*)	,738(*)	0,256	0,603	,745(*)	,784(*)	,782(*)	,737(*)
CIC	-,820(*)	-,855(**)	-0,672	-0,643	,795(*)	,738(*)	0,256	0,603	,745(*)	,784(*)	,782(*)	,737(*)
Saturación	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)
Carbonatos	0,437	,742(*)	0,662	0,625	-0,416	0,008	0,524	0,214	-,888(**)	-,869(**)	-,862(**)	-,851(**)
Caliza activa	0,277	0,648	0,518	0,523	-0,346	0,095	0,572	0,268	-,833(*)	-,829(*)	-,816(*)	-,814(*)
Fe amorfo	-0,562	-,761(*)	-0,646	-0,635	0,572	0,239	-0,248	0,068	,903(**)	,877(**)	,881(**)	,851(**)
Fe cristalino	-,756(*)	-,796(*)	-0,666	-0,608	,859(**)	0,498	-0,009	0,32	,917(**)	,818(*)	,878(**)	,821(*)
Mn amorfo	-,755(*)	-,822(*)	-0,685	-0,656	,833(*)	0,501	-0,011	0,322	,928(**)	,825(*)	,881(**)	,810(*)
Mn cristalino	-,751(*)	-,763(*)	-0,616	-0,567	,883(**)	0,551	0,072	0,39	,898(**)	,807(*)	,866(**)	,810(*)

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

a No se puede calcular porque al menos una variable es constante.

Anexo III

Tabla III-1: Sorción de Cd añadido por muestra de suelo (Id) en peso y porcentaje

Id	Sorción de Cd añadido (mg kg ⁻¹)					Sorción de Cd añadido (%)				
	Cd10	Cd20	Cd40	Cd80	Cd100	Cd10	Cd20	Cd40	Cd80	Cd100
5					980					98
27					964					96
37	100	199	383	751	836	100	100	98	94	84
46	100	199	387	766	886	100	100	98	96	89
47	100	198	392	768	893	100	100	99	96	89
48	100	198	382	754	854	100	100	98	94	85
49	100	199	393	761	854	100	100	99	95	85
51	100	199	393	772	901	100	100	99	97	90
52	100	199	398	793	979	100	100	100	99	98
53	100	199	375	698	723	100	100	97	87	72
54					898					90
55					830					83
103	100	200	400	800	1000	100	100	100	100	100
105	100	200	400	800	996	100	100	100	100	100
107	100	200	400	800	999	100	100	100	100	100
109	100	200	400	800	999	100	100	100	100	100
113	100	200	400	800	1000	100	100	100	100	100
117	100	200	400	800	1000	100	100	100	100	100
119					999					100
121	100	200	400	800	1000	100	100	100	100	100
123	100	200	400	800	1000	100	100	100	100	100
131					999					100
132					998					100
133					999					100

Tabla III-2: Distribución de Cd sorbido (mg kg^{-1}) entre las fracciones de la extracción secuencial (F1, F2, F3, F4 y Residual) por muestra y contaminaciones Cd10, Cd20, Cd40, Cd80 y Cd100

Id	Cd10					Cd20					Cd40					Cd80					Cd100	
	F1	F2	F3	F4	Res	F1	F2	F3	F4	Res	F1	F2	F3	F4	Res	F1	F2	F3	F4	Res	F1	
5																						674
27																						677
37	61	2	0	0	37	172	4	6	0	17	282	7	2	0	93	541	6	1	0	203		513
46	62	1	0	0	37	150	3	5	0	40	289	5	1	0	92	621	4	1	0	140		584
47	60	3	1	0	37	154	8	6	0	30	283	12	3	0	94	547	11	4	0	205		524
48	61	3	1	0	36	151	7	6	0	35	260	10	3	0	109	539	8	2	0	205		505
49	59	2	1	0	37	167	7	6	0	20	281	10	3	0	100	532	8	3	0	218		441
51	57	3	1	0	40	149	7	6	0	37	277	11	3	0	101	511	10	3	0	248		520
52	61	2	1	0	37	152	6	6	0	35	290	11	3	0	93	603	11	5	0	174		634
53	57	2	1	0	40	160	5	6	0	27	272	9	2	0	92	443	10	2	0	243		401
54																						526
55																						427
103	42	22	2	0	34	112	48	7	5	28	239	131	9	1	20	357	148	17	1	278		347
105	57	5	2	0	35	156	13	8	5	17	283	31	8	1	77	540	25	12	0	222		541
107	51	10	5	0	34	128	28	13	5	26	266	58	21	1	53	457	45	39	1	258		492
109	50	11	6	0	34	140	25	15	5	15	241	62	24	2	71	481	59	45	1	214		395
113	47	19	4	0	31	121	40	9	5	24	253	105	14	1	28	417	84	25	1	273		420
117	42	20	3	0	35	118	42	8	5	27	242	113	13	1	31	355	131	27	1	286		395
119																						376
121	47	16	3	0	33	125	37	8	5	25	260	90	12	1	37	455	79	24	1	241		420
123	44	19	4	0	33	115	39	8	5	32	245	108	15	1	32	419	105	29	1	246		400
131																						406
132																						403
133																						431

Tabla III-3a: Valores medios de Cd sorbido (mg kg^{-1}) y distribución entre las fracciones de la extracción secuencial para contaminaciones Cd10 y Cd20

Cadmio mg kg^{-1}	Cd10				Cd20			
	Oeste		Este		Oeste		Este	
	Cd	Error	Cd 10	Error	Cd	Error	Cd	Error
Sorción	99,97	0	100	0	198,81	0,15	199,98	0,01
F1	59,71	0,65	47,28	1,8	156,82	3,04	126,9	5,16
F2	2,17	0,24	15,12	2,08	6,04	0,56	33,8	3,94
F3	0,61	0,07	3,66	0,43	5,87	0,11	9,66	1
F4	0	0	0,2	0,03	0	0	5,36	0,02
Residual	37,5		33,6		30,1		24,2	

Tabla III-3b: Valores medios de Cd sorbido (mg kg^{-1}) y distribución entre las fracciones de la extracción secuencial para contaminaciones Cd40 y Cd80

Cadmio mg kg^{-1}	Cd40				Cd80			
	Oeste		Este		Oeste		Este	
	Cd	Error	Cd	Error	Cd	Error	Cd	Error
Sorción	387,83	2,65	399,96	0	757,84	9,7	799,92	0,03
F1	279,29	3,46	253,48	5,43	542,15	19,31	435,27	21,99
F2	9,36	0,85	87,32	11,99	8,42	0,94	84,65	14,84
F3	2,45	0,29	14,52	1,92	2,7	0,5	27,15	3,78
F4	0	0	1,01	0,14	0,19	0,01	0,81	0,09
Residual	96,7		43,6		204,5		252,2	

Tabla III-3c: Sorción de Cd (mg kg^{-1}) y extracción en F1 para contaminación Cd100

Cadmio mg kg^{-1}	Cd100			
	Oeste		Este	
	Cd	Error	Cd	Error
Sorción	883,24	20,95	999,02	0,28
F1	535,43	26,44	418,7	14,89

Tabla III-4: Correlaciones entre características edáficas y valores de sorción de Cd (Oeste + Este)

SORCIÓN	Zona Oeste + Zona Este				
	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80	Cd 100
pH(H ₂ O)	,788(***)	,878(***)	,750(**)	,729(**)	,746(***)
pH(KCl)	,806(***)	,878(***)	,765(**)	,749(**)	,790(***)
Mat Org	0,417	,594(*)	,599(*)	,531(*)	,445(*)
Arena Gruesa	-,654(**)	-,769(***)	-,626(**)	-,612(*)	-,628(**)
Arena Fina	0,376	,537(*)	0,446	0,427	0,309
Limo	0,336	0,459	0,223	0,24	0,399
Arcilla	,712(**)	,758(**)	,658(**)	,641(**)	,689(***)
Arena	-,689(**)	-,760(**)	-,614(*)	-,604(*)	-,667(***)
Na	,749(**)	,783(***)	,731(**)	,704(**)	,455(*)
K	,597(*)	,674(**)	,604(*)	,576(*)	,653(**)
Mg	0,433	0,413	0,439	,534(*)	0,366
Ca	0,494	0,372	,769(*)	,849(**)	,743(**)
Suma cationes	0,494	0,345	,760(*)	,865(**)	,728(**)
CIC	,777(***)	,834(***)	,785(***)	,777(***)	,782(***)
Saturación	,818(***)	,877(***)	,763(**)	,776(***)	,853(***)
Carbonatos	,500(*)	,560(*)	0,478	0,469	,517(**)
Caliza activa	0,467	,523(*)	0,447	0,438	,460(*)
Fe amorfo	-0,146	-0,389	-0,17	-0,147	-0,197
Fe cristalino	0,392	0,355	0,439	0,416	0,388
Mn amorfo	0,402	0,366	0,476	0,421	0,365
Mn cristalino	,647(**)	,666(**)	,688(**)	,664(**)	,614(**)

*** La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral).

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* La correlación es significante al nivel 0,05 (bilateral).

Tabla III-5: Correlaciones entre características edáficas y valores de sorción de Cd en la zona Oeste y zona Este

SORCIÓN	Zona Oeste					Zona Este				
	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80	Cd 100	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80	Cd 100
pH(H ₂ O)	-0,011	0,011	-0,051	-0,09	0,151	.(a)	-0,629	-0,254	0,248	0,013
pH(KCl)	0,246	0,052	0,153	0,15	0,4	.(a)	-0,13	0,323	,844(**)	,704(*)
Mat Org	0,087	0,594	0,554	0,397	0,263	.(a)	-0,292	0,384	0,525	0,443
Arena Gruesa	0,313	0,011	0,268	0,258	0,328	.(a)	-0,469	-0,068	0,339	0,294
Arena Fina	-0,219	0,405	0,187	0,143	-0,19	.(a)	0,343	-0,506	-0,575	-0,42
Limo	-0,456	-0,228	-,814(*)	-0,685	-,605(*)	.(a)	,732(*)	0,17	0,146	-0,019
Arcilla	0,082	-0,702	-0,306	-0,323	0,062	.(a)	0,084	0,562	-0,035	0,006
Arena	0,269	0,594	,761(*)	0,68	0,272	.(a)	-0,376	-0,565	-0,03	0,004
Na	0,185	-0,055	0,227	0,17	0,082	.(a)	0,122	-0,464	-0,434	0,023
K	0,24	0,502	0,684	0,439	0,537	.(a)	0,189	,715(*)	0,338	0,312
Mg	0,242	0,061	0,285	0,552	0,542	.(a)	0,506	-0,073	-0,332	-0,186
Ca	0,494	0,372	,769(*)	,849(**)	,743(**)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)
Suma cationes	0,494	0,345	,760(*)	,865(**)	,728(**)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)
CIC	0,486	0,368	,768(*)	,801(*)	,648(*)	.(a)	0,123	0,316	0,019	0,068
Saturación	0,214	-0,063	0,041	0,261	,609(*)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)
Carbonatos						.(a)	0,192	0,213	0,549	0,389
Caliza activa						.(a)	0,214	0,098	0,521	0,404
Fe amorfo	0,464	-0,429	0,309	0,359	-0,16	.(a)	-0,293	-0,139	-0,317	-0,134
Fe cristalino	0,386	0,111	0,611	0,523	0,286	.(a)	-0,35	0,229	-0,163	-0,093
Mn amorfo	0,375	0,126	0,698	0,491	0,216	.(a)	-0,367	0,205	-0,178	-0,022
Mn cristalino	0,454	0,204	,862(**)	,760(*)	0,393	.(a)	-0,39	0,259	-0,072	0,005

*** La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral).

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

a No se puede calcular porque al menos una variable es constante.

Tabla III-6: Correlaciones entre Características edáficas y Cd extraído en F1 (Oeste + Este)

F1	Zona Oeste + Zona Este					
	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80	Cd 100	Cd 120
pH(H ₂ O)	-,884(***)	-,792(***)	-,751(**)	-,742(**)	-,613(**)	,759(***)
pH(KCl)	-,928(***)	-,847(***)	-,790(***)	-,771(***)	-,607(**)	,741(***)
Mat Org	-0,419	-0,432	-0,275	-0,244	-0,159	0,293
Arena Gruesa	,576(*)	,523(*)	0,452	0,398	,462(*)	-,622(**)
Arena Fina	-0,21	-0,133	-0,164	-0,035	-0,188	0,299
Limo	-,516(*)	-0,468	-0,453	-0,421	-,549(**)	0,391
Arcilla	-,640(**)	-,618(*)	-0,489	-0,494	-,448(*)	,688(***)
Arena	,673(**)	,642(**)	,529(*)	,525(*)	,511(*)	-,664(***)
Na	-,678(**)	-,619(*)	-,604(*)	-0,489	-0,31	0,343
K	-,571(*)	-,579(*)	-0,476	-0,426	-0,312	,698(***)
Mg	-0,202	-0,329	-0,051	0,097	0,197	0,339
Ca	0,272	-0,524	0,493	,735(*)	,823(**)	0,558
Suma cationes	0,335	-0,587	0,462	,796(*)	,827(**)	,577(*)
CIC	-,668(**)	-,659(**)	-,559(*)	-0,44	-0,35	,723(***)
Saturación	-,833(***)	-,777(***)	-,677(**)	-,639(**)	-,406(*)	,843(***)
Carbonatos	-,840(***)	-,797(***)	-,717(**)	-,755(**)	-,597(**)	0,364
Caliza activa	-,776(***)	-,756(**)	-,668(**)	-,672(**)	-,518(**)	0,315
Fe amorfo	,603(*)	0,454	0,484	,658(**)	0,148	-0,355
Fe cristalino	-0,116	-0,194	-0,022	-0,028	-0,085	,433(*)
Mn amorfo	-0,088	-0,108	0,04	0,016	-0,086	0,351
Mn cristalino	-0,457	-,500(*)	-0,315	-0,286	-0,322	,580(**)

*** La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral).

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* La correlación es significante al nivel 0,05 (bilateral).

Tabla III-7: Correlaciones entre Características edáficas y Cd extraído en F1. Zona Oeste y zona Este

F1	Zona Oeste					Zona Este				
	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80	Cd 100	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80	Cd 100
pH(H ₂ O)	-0,389	0,239	0,164	-0,329	0,108	-0,393	-0,29	-0,542	-0,432	-0,36
pH(KCl)	0,027	0,485	0,419	-0,001	0,435	-,952(***)	-,901(**)	-,909(**)	-,885(**)	-,931(***)
Mat Org	0,024	0,077	0,398	0,245	0,151	-0,044	-0,229	-0,079	0,032	0,225
Arena Gruesa	-0,19	0,027	-0,183	-0,066	0,141	-0,669	-0,623	-0,551	-0,714(*)	-0,693(*)
Arena Fina	0,01	-0,286	0,376	0,242	-0,22	0,666	,787(*)	0,377	0,693	,612(*)
Limo	0,169	0,217	-0,374	-0,288	-0,325	-0,165	-0,155	-0,012	0,02	-0,192
Arcilla	0,353	0,326	0,113	-0,031	0,294	0,501	0,292	0,533	0,462	0,557
Arena	-0,337	-0,354	0,193	0,221	-0,082	-0,373	-0,193	-0,465	-0,416	-0,4
Na	0,145	-0,147	-0,228	0,15	-0,005	0,498	0,609	0,372	0,58	0,194
K	-0,233	0,103	0,133	0,031	0,51	0,175	-0,019	0,114	0,203	0,161
Mg	0,505	-0,672	0,297	,791(*)	,713(**)	0,385	0,377	0,512	0,499	-0,057
Ca	0,272	-0,524	0,493	,735(*)	,823(**)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)
Suma cationes	0,335	-0,587	0,462	,796(*)	,827(**)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)
CIC	0,19	-0,575	0,214	0,626	,647(*)	0,501	0,412	0,32	0,552	0,479
Saturación	0,46	0,106	0,521	0,46	,785(**)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)
Carbonatos						-,826(*)	-,745(*)	-0,586	-,764(*)	-,606(*)
Caliza activa						-,719(*)	-0,699	-0,524	-0,612	-0,453
Fe amorfo	0,383	-0,44	0,022	0,455	-0,226	,734(*)	0,581	0,497	,737(*)	0,551
Fe cristalino	-0,483	-0,599	0,121	0,05	0,006	0,613	0,408	0,49	0,5	,576(*)
Mn amorfo	-0,032	0,145	0,452	0,209	-0,007	0,642	0,429	0,539	0,553	0,564
Mn cristalino	-0,025	-0,474	0,584	0,504	0,172	0,552	0,332	0,43	0,458	0,502

*** La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral).

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

a No se puede calcular porque al menos una variable es constante.

Tabla III-8: Correlaciones entre Características edáficas y Cd extraído en F2, F3, F4 y Residual (Oeste+Este)

Oeste + Este	F2				F3			
	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80
pH(H ₂ O)	,858(***)	,885(***)	,873(***)	,833(***)	,855(***)	,699(**)	,839(***)	,846(***)
pH(KCl)	,922(***)	,940(***)	,932(***)	,889(***)	,845(***)	,653(**)	,829(***)	,851(***)
Mat Org	0,376	0,423	0,39	0,328	,633(**)	,580(*)	,640(**)	,661(**)
Arena Gruesa	-,545(*)	-,578(*)	-,553(*)	-0,457	-,854(***)	-,771(***)	-,831(***)	-,824(***)
Arena Fina	0,143	0,155	0,161	0,127	,574(*)	,614(*)	,565(*)	,547(*)
Limo	,544(*)	,514(*)	,528(*)	0,466	0,39	0,172	0,369	0,407
Arcilla	,625(**)	,678(**)	,631(**)	,516(*)	,893(***)	,797(***)	,868(***)	,856(***)
Arena	-,668(**)	-,705(**)	-,669(**)	-,555(*)	-,856(***)	-,720(**)	-,830(***)	-,829(***)
Na	,655(**)	,684(**)	,660(**)	,617(*)	,822(***)	,702(**)	,796(***)	,794(***)
K	,572(*)	,621(*)	,567(*)	0,421	,838(***)	,774(***)	,833(***)	,819(***)
Mg	0,214	0,224	0,22	0,162	0,352	0,254	0,324	0,339
Ca	-0,139	0,056	0,342	0,216	0,11	0,264	0,234	0,546
Suma cationes	-0,141	0,038	0,281	0,12	0,099	0,234	0,188	0,472
CIC	,637(**)	,687(**)	,645(**)	,551(*)	,944(***)	,868(***)	,931(***)	,923(***)
Saturación	,829(***)	,854(***)	,845(***)	,787(***)	,852(***)	,689(**)	,830(***)	,841(***)
Carbonatos	,850(***)	,817(***)	,844(***)	,874(***)	0,417	0,113	0,394	0,469
Caliza activa	,799(***)	,759(**)	,790(***)	,792(***)	0,4	0,101	0,377	0,448
Fe amorfo	-,586(*)	-,535(*)	-,583(*)	-,655(**)	-0,074	0,184	-0,056	-0,124
Fe cristalino	0,056	0,138	0,069	-0,045	,614(*)	,723(**)	,608(*)	,549(*)
Mn amorfo	0,048	0,134	0,062	-0,052	,611(*)	,715(**)	,602(*)	,552(*)
Mn cristalino	0,422	0,497	0,44	0,326	,856(***)	,864(***)	,843(***)	,810(***)

Oeste + Este	F4				Residual			
	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80
pH(H ₂ O)	,795(***)	,975(***)	,876(***)	,859(***)	-,737(**)	-0,422	-,876(***)	,677(**)
pH(KCl)	,796(***)	,970(***)	,849(***)	,857(***)	-,803(***)	-0,381	-,935(***)	,680(**)
Mat Org	,595(*)	0,479	,574(*)	,655(**)	-0,429	-0,144	-0,423	0,223
Arena Gruesa	-,959(***)	-,853(***)	-,861(***)	-,857(***)	,679(**)	0,438	,606(*)	-0,371
Arena Fina	,676(**)	,524(*)	,621(*)	,536(*)	-0,278	-0,366	-0,172	0,016
Limo	,575(*)	,541(*)	0,391	0,435	-0,495	-0,133	-,556(*)	0,293
Arcilla	,941(***)	,878(***)	,874(***)	,908(***)	-,768(**)	-0,432	-,700(**)	,501(*)
Arena	-,944(***)	-,882(***)	-,841(***)	-,880(***)	,777(***)	0,4	,735(**)	-,499(*)
Na	,836(***)	,879(***)	,835(***)	,789(***)	-,689(**)	-0,403	-,640(**)	0,436
K	,854(***)	,725(**)	,795(***)	,873(***)	-,764(**)	-0,349	-,617(*)	0,449
Mg	,558(*)	0,437	0,375	0,373	-0,361	0,143	-0,266	-0,137
Ca	.(a)	.(a)	.(a)	0,481	-0,269	0,544	-0,012	-0,518
Suma cationes	.(a)	.(a)	.(a)	0,335	-0,34	0,614	0,057	-0,59
CIC	,958(***)	,894(***)	,939(***)	,950(***)	-,758(**)	-0,369	-,663(**)	0,423
Saturación	,847(***)	,979(***)	,873(***)	,865(***)	-,801(***)	-0,391	-,872(**)	,562(*)
Carbonatos	0,435	,613(*)	0,361	0,408	-,504(*)	0,061	-,811(***)	,607(*)
Caliza activa	0,425	,574(*)	0,34	0,381	-,523(*)	0,098	-,764(**)	,526(*)
Fe amorfo	-0,133	-0,326	-0,048	-0,083	0,106	0,012	,554(*)	-,580(*)
Fe cristalino	,565(*)	0,386	,568(*)	,582(*)	-0,305	-0,177	-0,129	0,21
Mn amorfo	,576(*)	0,395	,578(*)	,596(*)	-0,364	-0,389	-0,143	0,131
Mn cristalino	,806(***)	,726(**)	,829(***)	,843(***)	-,636(**)	-0,319	-,503(*)	0,352

*** La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral).

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

a No se puede calcular porque al menos una variable es constante.

Tabla III-9: Correlaciones entre Características edáficas y Cd extraído en F2, F3, F4 y Residual. Zona Oeste

Zona Oeste	F2				F3			
	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80
pH(H ₂ O)	-0,096	0,002	0,084	0,172	-0,152	0,005	0,01	0,005
pH(KCl)	-0,259	-0,13	0,064	0,126	-0,245	-0,04	-0,069	0,151
Mat Org	-0,052	0,088	0,392	0,469	0,185	0,192	0,325	0,659
Arena Gruesa	0,472	0,514	0,23	-0,127	0,371	0,305	0,282	-0,05
Arena Fina	-0,41	-0,321	0,027	0,275	-0,203	-0,125	-0,043	0,307
Limo	-0,401	-0,612	-0,613	-0,318	-0,503	-0,653	-0,507	-0,545
Arcilla	-0,018	-0,107	-0,053	0,11	-0,077	0,115	-0,172	0,063
Arena	0,292	0,496	0,463	0,155	0,4	0,386	0,462	0,343
Na	0,491	0,434	0,255	0,038	0,508	0,365	0,321	0,199
K	0,513	0,645	0,694	0,535	0,659	0,584	0,681	,722(*)
Mg	-0,458	-0,393	-0,31	-0,451	-0,353	-0,244	-0,35	-0,205
Ca	-0,139	0,056	0,342	0,216	0,11	0,264	0,234	0,546
Suma cationes	-0,141	0,038	0,281	0,12	0,099	0,234	0,188	0,472
CIC	0,194	0,331	0,471	0,249	0,416	0,43	0,443	0,584
Saturación	-,720(*)	-0,628	-0,448	-0,419	-0,705	-0,459	-0,579	-0,303
Carbonatos								
Caliza activa								
Fe amorfo	0,362	0,35	0,314	0,13	0,423	0,526	0,256	0,344
Fe cristalino	0,504	0,689	,781(*)	0,631	0,617	,777(*)	0,704	0,674
Mn amorfo	0,355	0,528	0,572	0,386	0,452	0,615	0,432	0,603
Mn cristalino	0,178	0,416	0,659	0,537	0,402	0,668	0,48	,787(*)

Zona Oeste	F4				Residual			
	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80
pH(H ₂ O)	.(a)	.(a)	.(a)	0,444	0,516	-0,249	-0,356	0,428
pH(KCl)	.(a)	.(a)	.(a)	,771(*)	0,111	-0,476	-0,495	0,103
Mat Org	.(a)	.(a)	.(a)	,755(*)	-0,028	-0,074	-0,154	-0,134
Arena Gruesa	.(a)	.(a)	.(a)	-0,41	-0,022	-0,138	0,489	0,315
Arena Fina	.(a)	.(a)	.(a)	0,546	0,186	0,385	-0,374	-0,297
Limo	.(a)	.(a)	.(a)	-0,104	0,031	-0,096	-0,09	-0,042
Arcilla	.(a)	.(a)	.(a)	0,094	-0,396	-0,359	-0,507	-0,215
Arena	.(a)	.(a)	.(a)	0,015	0,223	0,29	0,377	0,162
Na	.(a)	.(a)	.(a)	-0,476	-0,44	0,053	0,496	-0,111
K	.(a)	.(a)	.(a)	0,338	-0,025	-0,227	0,259	0,225
Mg	.(a)	.(a)	.(a)	-0,215	-0,351	,788(*)	0,044	-,757(*)
Ca	.(a)	.(a)	.(a)	0,481	-0,269	0,544	-0,012	-0,518
Suma cationes	.(a)	.(a)	.(a)	0,335	-0,34	0,614	0,057	-0,59
CIC	.(a)	.(a)	.(a)	0,157	-0,353	0,538	0,351	-0,391
Saturación	.(a)	.(a)	.(a)	0,396	-0,143	0,024	-0,525	-0,468
Carbonatos								
Caliza activa								
Fe amorfo	.(a)	.(a)	.(a)	-0,33	-0,652	0,349	0,184	-0,45
Fe cristalino	.(a)	.(a)	.(a)	0,198	0,278	0,469	0,151	0,255
Mn amorfo	.(a)	.(a)	.(a)	0,275	-0,166	-0,269	-0,149	0,005
Mn cristalino	.(a)	.(a)	.(a)	0,437	-0,091	0,4	-0,2	-0,262

*** La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral).

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

a No se puede calcular porque al menos una variable es constante.

Tabla III-10: Correlaciones entre Características edáficas y Cd extraído en F2, F3, F4 y Residual. Zona Este

Zona Este	F2				F3			
	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80
pH H ₂ O	0,314	0,358	0,361	0,491	-0,027	0,055	0,041	0,056
pH KCl	,937(**)	,945(***)	,940(**)	,908(**)	-0,089	-0,271	-0,026	0,111
Mat org	-0,09	0,008	-0,101	-0,194	,766(*)	0,577	,736(*)	,771(*)
Arena Gruesa	0,696	,714(*)	,736(*)	,793(*)	-0,481	-0,495	-0,426	-0,363
Arena Fina	-,740(*)	-,819(*)	-,752(*)	-0,653	0,33	0,455	0,301	0,232
Limo	0,233	0,15	0,181	0,077	-0,206	-0,369	-0,209	-0,124
Arcilla	-0,501	-0,41	-0,53	-0,68	0,556	0,526	0,496	0,424
Arena	0,345	0,3	0,393	0,568	-0,405	-0,311	-0,351	-0,322
Na	-0,654	-0,678	-0,658	-0,499	0,238	0,312	0,219	0,202
K	-0,131	-0,055	-0,172	-0,401	0,622	0,537	0,602	0,562
Mg	-0,397	-0,441	-0,433	-0,438	-0,05	-0,091	-0,092	-0,083
Ca	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)
Suma cationes	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)
CIC	-0,598	-0,529	-0,629	-0,698	,801(*)	,797(*)	,774(*)	,718(*)
Saturación	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)
Carbonatos	,795(*)	,742(*)	,787(*)	,810(*)	-0,346	-0,593	-0,339	-0,163
Caliza activa	,727(*)	0,656	,714(*)	0,678	-0,283	-0,542	-0,281	-0,125
Fe amorfo	-,730(*)	-0,652	-,726(*)	-,797(*)	0,533	0,697	0,525	0,372
Fe cristalino	-0,644	-0,539	-0,639	-,724(*)	0,665	,731(*)	0,61	0,486
Mn amorfo	-0,684	-0,571	-0,68	-,758(*)	0,659	,725(*)	0,606	0,484
Mn cristalino	-0,59	-0,476	-0,585	-0,682	0,704	,747(*)	0,654	0,54

Zona Este	F4				Residual			
	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80	Cd 10	Cd 20	Cd 40	Cd 80
pH H ₂ O	-0,636	-0,253	0,09	-0,035	0,176	0,016	-0,198	0,219
pH KCl	-0,452	-0,28	-0,195	-0,024	-0,376	0,602	-,837(**)	0,607
Mat Org	0,639	,826(*)	0,58	,760(*)	-0,176	0,28	0,019	-0,085
Arena Gruesa	-,904(**)	-0,622	-0,464	-0,452	-0,016	0,451	-0,661	0,581
Arena Fina	0,577	0,283	0,443	0,18	0,37	-0,648	,845(**)	-0,698
Limo	0,285	0,056	-0,27	-0,107	-0,221	0,29	-0,222	-0,119
Arcilla	,777(*)	,718(*)	0,439	0,619	-0,255	-0,214	0,328	-0,187
Arena	-,802(*)	-0,655	-0,275	-0,501	0,316	0,069	-0,197	0,214
Na	0,483	0,411	0,367	0,191	,712(*)	-0,394	,721(*)	-0,666
K	0,672	0,691	0,494	,734(*)	-0,685	-0,114	0,03	-0,073
Mg	0,522	0,304	-0,042	-0,006	0,286	-0,06	0,347	-0,451
Ca	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)
Suma cationes	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)
CIC	,915(**)	,920(**)	,782(*)	,853(**)	-0,069	-0,428	0,562	-0,495
Saturación	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)	.(a)
Carbonatos	-0,251	-0,438	-0,535	-0,362	-0,023	,763(*)	-,740(*)	0,591
Caliza activa	-0,182	-0,327	-0,474	-0,326	-0,185	,784(*)	-0,683	0,423
Fe amorfo	0,375	0,688	0,669	0,562	-0,094	-0,569	0,656	-0,633
Fe cristalino	0,56	0,646	0,604	0,61	-0,142	-0,362	0,5	-0,233
Mn amorfo	0,578	,717(*)	0,617	0,632	-0,07	-0,353	0,532	-0,304
Mn cristalino	0,56	0,697	0,632	0,661	-0,184	-0,299	0,446	-0,222

*** La correlación es significativa al nivel 0,001 (bilateral).

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

a No se puede calcular porque al menos una variable es constante.